

# Interferenzlithographisch strukturierte Oberflächen für lichtemittierende Bauelemente

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTOR-INGENIEURS

von der Fakultät für  
Elektrotechnik und Informationstechnik  
der Universität Karlsruhe (TH)  
genehmigte

DISSERTATION

von  
Dipl.-Phys. Ulf Geyer  
geb. in Mainz

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Juni 2009

Hauptreferent: Prof. Dr. Ulrich Lemmer  
Korreferent: Prof. Dr. Michael Siegel



# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1 Optoelektronische Bauelemente</b>	<b>3</b>
1.1 Organische Leuchtdioden . . . . .	3
1.1.1 Aufbau . . . . .	3
1.1.2 Verlustmechanismen einer OLED . . . . .	6
1.2 Organische Laser . . . . .	12
1.2.1 DFB-Gitter . . . . .	12
1.2.2 Lasermaterial . . . . .	13
1.3 Plasmonisch verbesserte anorganische Leuchtdioden . . . . .	15
1.3.1 Plasmonik . . . . .	15
1.3.2 Anorganische Leuchtdioden . . . . .	18
1.3.3 Anwendung der Plasmonik bei Leuchtdioden . . . . .	20
<b>2 Grundlagen der Interferenzlithographie</b>	<b>23</b>
2.1 Strukturierungsmethoden . . . . .	23
2.2 Interferenz . . . . .	24
2.3 Methoden der Interferenzbelichtung . . . . .	27
2.3.1 Zweistrahl-Interferometer . . . . .	27
2.3.2 Lloyds-Interferometer . . . . .	28
2.3.3 Gitter-Interferometer . . . . .	28
<b>3 Verwendete Technologien und Messtechnik</b>	<b>31</b>
3.1 Ätzprozesse . . . . .	31
3.1.1 Nasschemisches Ätzen . . . . .	31
3.1.2 Plasma-unterstütztes Ätzen . . . . .	32
3.1.2.1 Physikalisches Plasmaätzen . . . . .	33
3.1.2.2 Reaktives Ionenätzen . . . . .	33
3.2 Lift-off-Prozess . . . . .	34
3.3 Messplatz zur Bestimmung der Periodizität . . . . .	35
3.4 Transmissionsmessplatz . . . . .	36
<b>4 Aufbauten für die Interferenzlithographie</b>	<b>39</b>
4.1 Laboraufbau zur Interferenzbelichtung . . . . .	39
4.1.1 Laser . . . . .	39
4.1.2 Mechanische Störungen . . . . .	41
4.1.3 Thermische Störungen . . . . .	42
4.1.4 Erreichte Parameter . . . . .	43

4.2	Interferenzbelichtung in der Anwendung . . . . .	44
4.2.1	Arbeitsschritte . . . . .	44
4.2.2	Lackgitter . . . . .	46
4.2.2.1	AR-P 3170 . . . . .	46
4.2.2.2	AR-P 3120 . . . . .	46
4.2.2.3	AR-P 3840 . . . . .	48
4.2.2.4	TI-09 XR . . . . .	48
4.2.3	Vertikal stehende Wellen . . . . .	48
4.2.4	Zweidimensionale Gitter . . . . .	50
<b>5</b>	<b>Erhöhung der Auskoppelung in OLEDs</b>	<b>51</b>
5.1	Gitter in 'Small molecule'-OLEDs . . . . .	51
5.1.1	Strukturierung von Indiumzinnoxid . . . . .	53
5.1.1.1	Chemische Ätzverfahren für ITO . . . . .	53
5.1.1.2	Physikalisches Ätzen von ITO . . . . .	53
5.1.1.3	Strukturieren der Ätzmaske . . . . .	56
5.1.1.4	Herstellung von Gittern in ITO . . . . .	60
5.1.1.5	Variation des Tastverhältnisses . . . . .	63
5.1.1.6	Charakterisierung der Gitter . . . . .	68
5.1.1.7	Elektrische Eigenschaften von geätztem ITO . . . . .	71
5.1.2	Messungen . . . . .	72
5.2	Gitter in Polymer-OLEDs . . . . .	80
5.2.1	Strukturierung von Tantalpentoxid . . . . .	81
5.2.1.1	Chemische Ätzverfahren für Tantalpentoxid . . . . .	83
5.2.1.2	Physikalisches Ätzen von Tantalpentoxid . . . . .	83
5.2.1.3	Herstellung von Gittern in Tantalpentoxid . . . . .	83
5.2.2	Messungen . . . . .	85
5.3	Ergebnis . . . . .	88
<b>6</b>	<b>Resonatoren für Organische Laser</b>	<b>91</b>
6.1	Strukturierung von Glas . . . . .	91
6.1.1	Physikalisches Ätzen von Glas . . . . .	91
6.1.2	Chemische Ätzverfahren für Glas . . . . .	91
6.1.3	Herstellung von Gittern in Glas . . . . .	92
6.2	Großflächige Resonatoren . . . . .	94
<b>7</b>	<b>Metallgitter für plasmonische Anwendungen</b>	<b>97</b>
7.1	Einfluss von metallischen Gittern auf die Transmission . . . . .	97
7.1.1	S-Matrix Simulationen . . . . .	97
7.1.2	Herstellung . . . . .	100
7.1.3	Messung . . . . .	103
7.2	Plasmonisch optimierte LED . . . . .	106
7.2.1	FDTD-Simulationen . . . . .	106
7.2.2	Herstellung . . . . .	109
7.2.2.1	Mesa-Herstellung . . . . .	109
7.2.2.2	Isolatorschicht . . . . .	111
7.2.2.3	Metallgitter . . . . .	113

---

---

7.2.2.4	Ringelektrode . . . . .	115
7.2.3	Messung . . . . .	116
7.2.3.1	Spektrum der Referenz-LED . . . . .	117
7.2.3.2	Spektrum der Gitter-LED . . . . .	118
7.2.3.3	Winkelaufgelöste Messung . . . . .	122
7.2.3.4	Elektrische Eigenschaften . . . . .	122
7.2.3.5	Ergebnis . . . . .	123
<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>		<b>127</b>
<b>Anhang</b>		<b>131</b>
	Rezepte . . . . .	131
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>		<b>133</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>		<b>143</b>
<b>Publikationen</b>		<b>145</b>
<b>Danksagung</b>		<b>147</b>

---



# Einleitung

Die Erzeugung von künstlichem Licht war schon immer von großem Interesse für die Menschheit. Beginnend mit der Nutzung des Feuers bestand für viele Jahrtausende die einzige Möglichkeit der Lichterzeugung in der Verbrennung organischer Materie. Erst mit der industriellen Revolution und der sich anschließenden Erforschung der Elektrizität begann eine neue Ära der künstlichen Beleuchtung. So wurden seit der Erfindung der Glühlampe im 19. Jahrhundert eine Vielzahl von künstlichen elektrischen Lichtquellen entwickelt. Heute gibt es für nahezu jede Anwendung die passende Lichtquelle, von den Glühlampen über Gasentladungslampen bis hin zu Leuchtdioden.

Die große Verbreitung der künstlichen Beleuchtung hat jedoch auch ihre Schattenseiten. So trägt die elektrische Lichterzeugung ihren Teil zum hohen Energieverbrauch der Menschen bei. Steigende Energiepreise, aber auch ein allgemein wachsendes Umweltbewusstsein, haben dazu geführt, dass immer mehr Anstrengungen unternommen werden, sparsam mit den verfügbaren Ressourcen umzugehen. Ein Beitrag des Lichttechnischen Instituts der Universität Karlsruhe liegt darin, die Energieeffizienz von Lichtquellen zu erhöhen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Verbesserung von Leuchtdioden. Schon heute ist es möglich, mit Halbleitern sehr effizient Licht zu erzeugen. Aber sowohl bei den weit verbreiteten anorganischen Leuchtdioden als auch bei den seit etwa 10 Jahren kommerziell hergestellten organischen Leuchtdioden besteht ein großes Problem darin, das erzeugte Licht aus der Leuchtdiode zu extrahieren. Der Aspekt der Lichtauskoppelung aus Leuchtdioden ist somit wichtig für eine hohe Energieeffizienz dieser Lichtquellen.

Eine Möglichkeit zur Erhöhung der Lichtauskoppelung besteht in der Verwendung von diffraktiven Gittern, die in Leuchtdioden integriert werden können. Geeignete Gitter für diese Aufgabe müssen jedoch sehr kleine Strukturgrößen aufweisen, denn nur wenn die Gitterperiodizitäten in der Größenordnung der Wellenlänge des ausgesandten Lichtes liegen, kommt es zu dem gewünschten Effekt der Bragg-Streuung. In dieser Arbeit wird ein Verfahren zur Herstellung diffraktiver Gitter und deren Verwendung für die Lichtauskoppelung in organischen Leuchtdioden vorgestellt.

Auch die Anwendung von Metallgittern bietet interessante Möglichkeiten zur Veränderung der Eigenschaften von Leuchtdioden. Bei der Kombination von Halbleitern und Metallen bilden sich Oberflächenplasmonen, die diesem Arbeitsgebiet den Namen *Plasmonik* eingebracht haben. In dieser Arbeit wird gezeigt, wie durch gezieltes Beeinflussen der Oberflächenplasmonen maßgeschneiderte optische Eigenschaften von Leuchtdioden, wie eine erhöhte Polarisation des emittierten Lichtes oder ein geändertes winkelabhängiges Abstrahlverhalten, erreicht werden können.

Die Herstellung der für die obigen Anwendungen benötigten nanoskaligen Gitter ist jedoch alles andere als trivial. Für Forschungszwecke wird zur Herstellung dieser Gitter häufig Elektronenstrahl-Lithographie verwendet. Diese kommt jedoch wegen sehr hoher Kosten nicht für einen industriellen Produktionsprozess in Frage. Als Alternative wird in der vorliegenden Arbeit die Laser-Interferenzlithographie vorgestellt, die die Herstellung großflächiger Gitter mit kleinsten Gitterperiodizitäten erlaubt. Aufgrund der wesentlich günstigeren Herstellungskosten könnte diese Technologie in Zukunft Einzug in die Herstellung von Leuchtdioden finden.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt: Die ersten drei Kapitel behandeln die physikalischen und technologischen Grundlagen. Kapitel 1 gibt einen Überblick über die in dieser Arbeit verwendeten optoelektronischen Bauelemente. Kapitel 2 und 3 erklären die grundlegenden Funktionsprinzipien der Laser-Interferenzlithographie und der verwendeten Technologien.

In Kapitel 4 werden die im Rahmen dieser Arbeit errichteten Aufbauten und die damit erreichten allgemeinen Ergebnisse gezeigt.

Kapitel 5 und 6 beschreiben die Herstellung von diffraktiven Gittern und ihren Einsatz in organischen Leuchtdioden bzw. organischen Lasern.

Kapitel 7 beschreibt die Herstellung von metallischen Gittern und deren Einsatz als Topoelektrode auf anorganischen Leuchtdioden. Die damit erreichten Ergebnisse zeigen einen Weg für zukünftig maßgeschneiderte Eigenschaften von Leuchtdioden für spezielle Anforderungen.

---



# 1 Optoelektronische Bauelemente

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde der Einsatz von Gitterstrukturen in verschiedenen optoelektronischen Bauelementen untersucht. Zur Anwendung kamen dabei sowohl organische als auch anorganische Halbleiter-Bauelemente, deren Funktionsprinzip im Folgenden erläutert wird. Neben einer kurzen Einführung liegt der Fokus dabei insbesondere auf dem Nutzen der hier verwendeten Gitterstrukturen.

## 1.1 Organische Leuchtdioden

Organische Halbleiter-Bauelemente haben in den vergangenen 20 Jahren enorm an Bedeutung gewonnen. Beispiele sind Anwendungen wie organische Leuchtdioden (OLEDs<sup>1</sup>), die mittlerweile in kommerziellen Produkten wie Displays erhältlich sind, oder die sogenannte Plastikelektronik, mit der einfache elektronische Bauteile hergestellt werden können. Das große Interesse an dieser neuen Bauartklasse ist dadurch erklärbar, dass der Ersatz von konventionellen anorganischen Halbleitern durch organische Halbleitermaterialien Vorteile wie kostengünstige Herstellung, einfachere Prozessierbarkeit oder neuartige Anwendungsgebiete verspricht.

Organische Leuchtdioden bieten für die Allgemeinbeleuchtung gegenüber anderen Lichtquellen einige Vorteile: So ist es beispielsweise möglich, sie großflächig herzustellen. Gezeigt wurden hierbei bereits Flächen von 275 cm<sup>2</sup> [1]. Dieses kann sogar auf flexiblen Substraten geschehen, was ganz neue Leuchtendesigns ermöglicht. Durch gezieltes Synthetisieren der organischen Halbleitermaterialien ist die Farbe je nach Anwendung einstellbar. Weiterhin werden für die Herstellung neben Standardmaterialien wie Glas und Metall aufgrund der kleinen Schichtdicken nur geringe Mengen an organischen Halbleitern benötigt, was in der Massenproduktion zu geringen Kosten führen wird.

Sofern in Zukunft aktuell noch vorhandene Probleme, wie z.B. die begrenzte Lebensdauer der organischen Materialien aufgrund von Oxidationsprozessen oder geringe Produktionsausbeuten in der Fertigung, gelöst sind, werden OLEDs als Lichtquelle stark an Bedeutung gewinnen.

### 1.1.1 Aufbau

OLEDs basieren auf organischen Halbleitermaterialien, die eine starke Elektrolumineszenz zeigen. Die dabei eingesetzten organischen Moleküle bestehen aus Kohlenstoffverbindungen mit konjugierten Doppelbindungen<sup>2</sup>. Diese ausgedehnten Doppelbindungssysteme, die auch

---

<sup>1</sup>Organic Light Emitting Diode

<sup>2</sup>Abwechselnde Einfach- und Doppelbindungen entlang von Kohlenstoffketten bzw. aromatischen Ringen

aromatische Ringe einschließen können, haben über den ganzen Konjugationsbereich delokalisierte  $\pi$ -Molekülorbitale. Jedem der bindenden  $\pi$ -Molekülorbitale ist ein antibindendes  $\pi^*$ -Orbital zuzuordnen. Die  $\pi$ -Molekülorbitale sind mit Elektronen voll besetzt, das höchste dieser Niveaus wird als *Highest Occupied Molecular Orbital* (HOMO) bezeichnet. Die  $\pi^*$ -Orbitale liegen energetisch höher und sind unbesetzt. Das  $\pi^*$ -Orbital mit der niedrigsten Energie wird deshalb *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (LUMO) genannt. Die besetzten Orbitale bilden Banden erlaubter Energieniveaus aus, die vergleichbar mit den Bändern in anorganischen Halbleitern sind. Entsprechend gilt dies für die unbesetzten Orbitale, dazwischen existiert eine Bandlücke, in der keine möglichen Zustände für Elektronen bestehen. In den HOMO-Zuständen können durch Energiezufuhr (z.B. durch Licht) Löcher<sup>3</sup> erzeugt werden, die sich innerhalb des Konjugationsbereiches bewegen können. Die bei diesem Prozess entstehenden Elektronen bewegen sich entsprechend in den LUMO-Zuständen. Dieser Ladungstransport ist für die Leitfähigkeit der organischen Halbleiter verantwortlich.

Im Gegensatz zu anorganischen Halbleitern, deren elektrische Eigenschaften durch die kristalline Struktur bestimmt werden, liegen organische Halbleiter in der Regel amorph vor. Die Zustände können somit nicht wie bei kristallinen Halbleitern durch Blochelektronen beschrieben werden, was dazu führt, dass der Ladungstransport entlang der Molekülketten erfolgen muss. Zwischen benachbarten Molekülen hüpfen die Elektronen von einem Molekül zum nächsten, was als *Hopping*-Transport bezeichnet wird [2]. Dieser Transport ist eine Kombination aus Tunnelprozessen und thermisch aktivierter Anregung und führt zu einer wesentlich geringeren Ladungsträgermobilität im Vergleich zu anorganischen Halbleitern, was eine geringe elektrische Leitfähigkeit bzw. einen hohen Widerstand von organischen Schichten zur Folge hat.

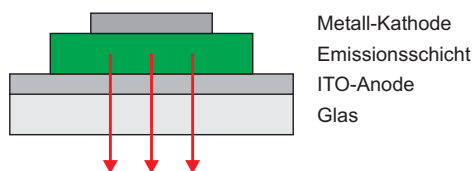


Abbildung 1.1: Aufbau einer OLED. Die lichtemittierende Schicht aus organischen Halbleitern befindet sich zwischen einer Metallkathode und einer transparenten Anode. Die Emission erfolgt durch das Glassubstrat.

Für den in Abb. 1.1 schematisch dargestellten Aufbau einer OLED bedeutet die schlechte elektrische Leitfähigkeit, dass die Schichtdicke der organischen Halbleiter sehr gering sein muss, wenn das Bauteil mit handhabbaren elektrischen Spannungen betrieben werden soll. Die Dicke der organischen Schichten beträgt deswegen 100 bis 200 nm, was erstmals am Beispiel einer Dünnschicht-OLED von Tang und VanSlyke gezeigt wurde [3]. In einer OLED wird die Organikschicht von zwei Elektroden eingefasst, die für den elektrischen Betrieb benötigt werden. Als Kathode dient, wie in Abb. 1.1 zu sehen, typischerweise ein Metall, während die Anode transparent sein muss, da das Licht die OLED in dieser Rich-

<sup>3</sup>Löcher haben eine positive Ladung und bezeichnen unbesetzte Zustände in einem besetzten Band, die beim Entfernen von Elektronen entstehen

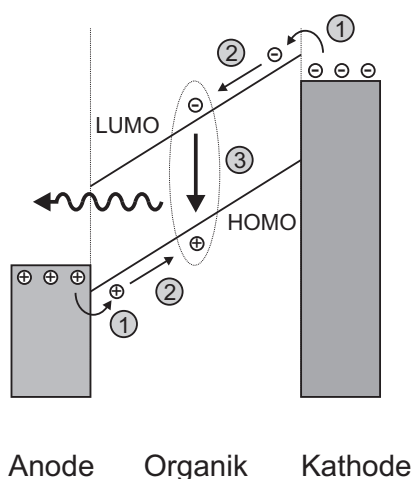


Abbildung 1.2: Bandschema einer OLED im Betrieb. Die Funktion beruht auf Ladungsträgerinjektion (1), Ladungsträgertransport (2) und Rekombination des Exziton (3) unter Emission eines Photons.

tion verlässt. Als transparente leitfähige Anode wird üblicherweise Indiumzinnoxid (ITO<sup>4</sup>) verwendet.

Die Funktion einer OLED im Betrieb lässt sich am Besten in einem Energiediagramm verdeutlichen, das in Abb. 1.2 gezeigt ist. Aufgetragen sind hier die Energien vom HOMO und LUMO gegenüber dem Ort. Da die OLED mit einer externen Spannung betrieben wird, ergibt sich durch das zusätzliche elektrische Feld eine ortsabhängige potenzielle Energie. Diese führt zu einer Steigung der HOMO- und LUMO-Niveaus in der Ortsdarstellung, wodurch ein Stromfluss hervorgerufen wird. In einem Energiediagramm bewegen sich Elektronen im LUMO-Niveau abwärts und Löcher im HOMO-Niveau aufwärts, da in beiden Fällen Energie frei wird. Damit es zu einem Stromfluss kommt, müssen an der Kathode Elektronen und an der Anode Löcher injiziert werden (Schritt 1). Diese Ladungsträger bewegen sich im elektrischen Feld aufeinander zu (Schritt 2). Treffen Loch und Elektron aufeinander, so ziehen sie sich aufgrund ihrer unterschiedlichen elektrischen Ladung an und bilden ein Elektronen-Loch-Paar, das Exziton genannt wird. Dieses Exziton rekombiniert indem Elektron und Loch vernichtet werden, wobei die bei diesem Zerfall frei werdende Energie als Photon abgegeben wird (Schritt 3). Dabei ist zu beachten, dass die am Exziton beteiligten Ladungsträger einen Spin von  $S=1/2$  aufweisen. Deswegen kann ein Exziton einen Spin von  $S=0$  bzw.  $S=1$  haben. Der Zustand  $S=0$  wird Singulett-Exziton genannt, da es nur einen Zustand dieser Art gibt. Der Zustand  $S=1$  wird Triplett-Exziton genannt, da es drei mögliche Zustände dieser Art gibt. Aufgrund der Spinerhaltung können nur die Singulett-Exzitonen direkt unter Abgabe eines Photons zerfallen. Triplett-Exzitonen benötigen für einen optischen Zerfall in den Grundzustand ( $S=0$ ) eine Spin-Bahn-Koppelung, die in Gegenwart von schweren Atomen gegeben ist [4].

<sup>4</sup>Indium Tin Oxide

Es gibt zwei unterschiedliche Gruppen von organischen Halbleitern, die Elektrolumineszenz zeigen und in OLEDs verwendet werden können. Zum einen die Gruppe der *kleinen Moleküle*, auch *small molecules* genannt. Zum anderen die Gruppe der *Polymere*. Beide Gruppen zeigen ähnliche physikalische Eigenschaften bezüglich der Elektrolumineszenz, unterscheiden sich jedoch durch ihre Verarbeitung. Polymer-OLEDs werden durch Spincoating aus einer Polymerlösung aufgebracht, während kleine Moleküle durch thermisches Aufdampfen im Vakuum aufgetragen werden.

### 1.1.2 Verlustmechanismen einer OLED

Der Begriff Effizienz einer Leuchtdiode kann auf verschiedene Arten definiert werden. So bezeichnet die Leistungseffizienz das Verhältnis zwischen der erhaltenen optischen Leistung und der investierten elektrischen Leistung. In der Leistungseffizienz sind alle optischen und elektrischen Effekte enthalten. Deswegen ist sie besonders geeignet, die Wirkungsgrade von verschiedenen Lichtquellen miteinander zu vergleichen.

Die in dieser Arbeit betrachtete Auskoppelung von Photonen lässt sich am besten durch die externe Quanteneffizienz  $\eta_{ext}$  beschreiben. Diese bezeichnet das Verhältnis zwischen der Anzahl aus einer OLED emittierten Photonen zu der Anzahl der injizierten Elektronen. Die externe Quanteneffizienz setzt sich aus der internen Quanteneffizienz  $\eta_{int}$  und der Auskoppelleffizienz  $\eta_{aus}$  zusammen, es gilt

$$\eta_{ext} = \eta_{int} \cdot \eta_{aus}. \quad (1.1)$$

Die interne Quanteneffizienz, das ist die Umwandlungseffizienz von injizierten Elektronen in Photonen, wird durch Faktoren wie Zerfallseffizienzen der beteiligten Übergänge und dem Verhältnis von Exzitonen zu eingebrachten Elektronen bestimmt. Durch Verwendung geeigneter Materialien erreicht man eine interne Quanteneffizienz von nahezu 100 % [5]. Eine genaue Zusammenfassung findet sich in [6]. Die vorliegende Arbeit konzentriert sich auf die Auskoppelleffizienz  $\eta_{aus}$  und die daraus resultierende Verbesserung der externen Quanteneffizienz.

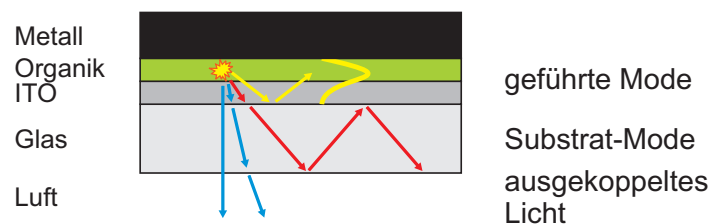


Abbildung 1.3: Verlustmechanismen in einer planaren OLED. 50 % des Lichtes gehen in geführte Moden in der ITO/Organik-Schicht, 30 % werden im Glassubstrat geführt und nur 20 % verlassen das Bauteil.

Die Auskoppelleffizienz beschreibt die Wahrscheinlichkeit, dass ein erzeugtes Photon auch die OLED verlassen kann. Abb. 1.3 verdeutlicht die Verlustmechanismen, die die Auskoppelung verhindern. Wie zu sehen ist, gibt es für ein Photon drei verschiedene Wege, die es in der OLED einschlagen kann [7]:

Mode	effektiver Brechungsindex $n_{\text{eff}}$	Absorptionslänge / $\mu\text{m}$
TM <sub>0</sub> /SPP	2,09 + 0,38 i	0,25
TE <sub>0</sub>	1,60	11

Tabelle 1.1: Mit der Transfermatrix-Methode berechnete Moden einer planaren OLED. Die TM-Mode weist eine sehr hohe Absorption auf und kann deswegen nur schwer aus dem Bauteil ausgekoppelt werden.

- 50 % des Lichtes werden in geführte Moden in der ITO/Organik-Schicht emittiert. Darin enthalten sind auch Moden von Oberflächenplasmon-Polaritonen (SPP), die an der Grenzfläche der Organik- und Metallschicht verlaufen.
- 30 % des Lichtes werden in Substratmoden emittiert.
- 20 % des Lichtes verlassen die OLED als nutzbares Licht.

Zum Verständnis dieses Verhaltens ist es hilfreich, sich die OLED als eine Schichtstruktur aus Materialien mit verschiedenen Brechungsindizes vorzustellen. Die Organik hat dabei einen Brechungsindex von etwa  $n=1,6 - 1,7$ , das ITO ein  $n=1,9$  und das Glas ein  $n=1,5$ . Die ITO- und Organikschicht ist jeweils etwa nur 150 nm dick, und damit in der Größenordnung der Wellenlänge des emittierten Lichtes. Diese Schichtstruktur wird auf der einen Seite von der Metallelektrode und auf der anderen Seite vom Glas eingefasst. Aufgrund der geringen Schichtdicken kann die ITO/Organik-Schicht nicht mehr mit geometrischer Optik beschrieben werden. Es existieren nur noch bestimmte diskrete Moden<sup>5</sup> in dieser Schicht. Die Feldverteilung dieser Moden lässt sich durch analytisches Lösen der Helmholtzgleichung oder durch numerische Methoden wie z.B. der Transfermatrix-Methode berechnen [8]. Für die in dieser Arbeit verwendete Schichtstruktur ergibt sich, dass es jeweils eine transversal elektrische Mode<sup>6</sup> (TE<sub>0</sub>) und eine transversal magnetische Mode<sup>7</sup> (TM<sub>0</sub>) gibt, deren Eigenschaften in Tabelle 1.1 aufgelistet sind. In Abb. 1.4 ist die Intensitätsverteilung für die beiden Moden innerhalb der OLED dargestellt. Die TE<sub>0</sub>-Mode hat für die Auskopplung eine größere Bedeutung, da sie eine geringe Absorption aufweist und somit längere Strecken in der OLED zurücklegen kann. Die Energie der Photonen, welche in die in der ITO/Organik-Schicht verlaufenden Moden eingekoppelt werden, geht durch Absorption im Metall und ITO verloren und ist nicht nutzbar.

Die restlichen Photonen verlassen die ITO/Organik-Schicht und treffen auf den Übergang von Glas zu Luft. Aufgrund des Sprunges von hohem Brechungsindex zu niedrigem, kommt

<sup>5</sup>Bei einer Mode handelt es sich um eine stationäre Lösung der Maxwellgleichungen unter Berücksichtigung der Randbedingungen, die durch das Schichtsystem vorgegeben werden.

<sup>6</sup>Transversal Elektrisch bedeutet, dass die elektrische Feldkomponente senkrecht zu der Ebene steht, die aus Ausbreitungsrichtung und Oberflächenlot gebildet wird, während die magnetische Feldkomponente in dieser Ebene verläuft.

<sup>7</sup>Transversal Magnetisch bedeutet, dass die magnetische Feldkomponente senkrecht zu der Ebene steht, die aus Ausbreitungsrichtung und Oberflächenlot gebildet wird, während die elektrische Feldkomponente in dieser Ebene verläuft.

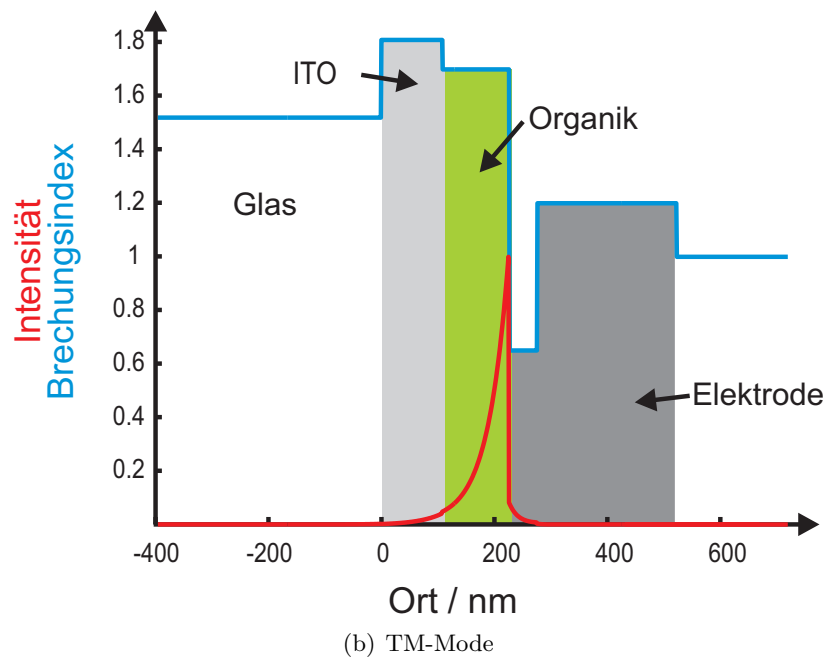
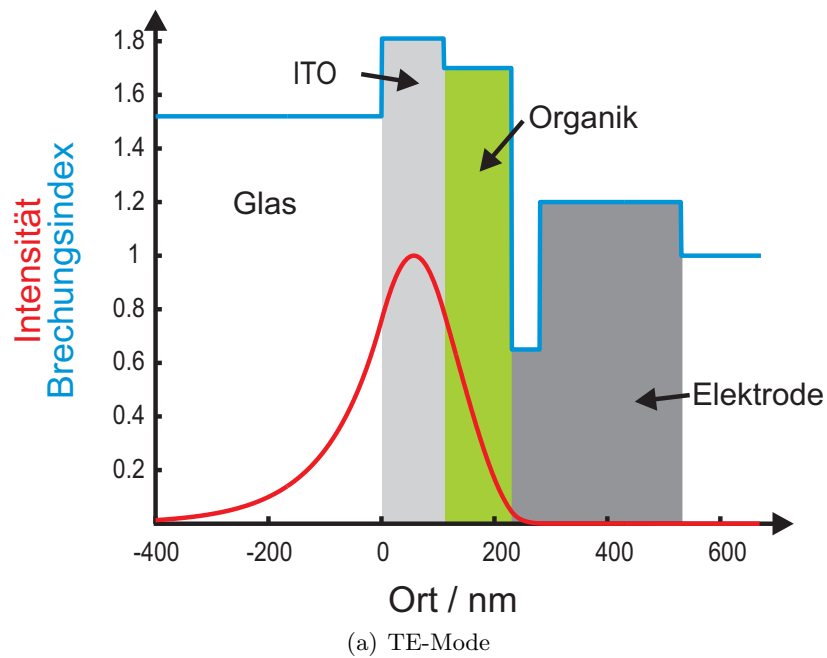


Abbildung 1.4: Intensitätsprofil der TE<sub>0</sub>- und TM<sub>0</sub>-Mode in der OLED. Man erkennt, dass die TE<sub>0</sub>-Mode in der ITO-Schicht verläuft. Bei der TM<sub>0</sub>/SPP-Mode handelt es sich um ein Oberflächenplasmon-Polariton (siehe Kap. 1.3.1).

es je nach Winkel zur Totalreflexion der Photonen. Insgesamt betrifft das etwa 30 % der erzeugten Photonen. Die reflektierten Photonen werden im Glassubstrat geführt und verlassen die OLED über die Glaskanten oder sie gehen durch Absorption im Bauteil verloren. Nur 20 % der ursprünglich erzeugten Photonen schaffen es, die OLED auch in Abstrahlrichtung zu verlassen.

Hohe Auskoppelverluste sind nebenbei bemerkt nicht nur ein Problem von organischen Leuchtdioden. Bei anorganischen Leuchtdioden ist der Brechungsindexsprung vom Halbleitermaterial zur Luft noch wesentlich größer, was wie in Kapitel 1.3.2 gezeigt ebenfalls zu hohen Auskoppelverlusten führt.

Da nur 20 % des erzeugten Lichtes die OLED verlassen können, gibt es ein enormes Optimierungspotenzial der Gesamteffizienz einer OLED durch Verbesserung der Auskoppel-effizienz. Ein Ansatz beschäftigt sich mit den im Glassubstrat geführten Anteilen. In [7] findet sich eine gute Zusammenfassung der Möglichkeiten für die Nutzung dieses Lichtes. So kann durch Modifikation der Oberfläche Glas-Luft die Totalreflexion unterdrückt werden. Mögliche und schon gezeigte Strukturen sind nebeneinander angeordnete, kleine Pyramiden oder Mikrolinsen. Diese optischen Elemente bewirken, dass sich der Winkel, unter dem das Licht auf die Grenzfläche trifft, verändert und so der Grenzwinkel der Totalreflexion unterschritten wird. Gezeigt wurde eine Verbesserung der Auskoppel-effizienz um maximal den Faktor 2 [7]. Einen ähnlichen Effekt erreicht man auch durch Aufrauen der Glasoberfläche. Die Methoden zur Auskoppelung der Substratmoden benötigen Strukturen im  $\mu\text{m}$ -Bereich, weshalb sie technologisch leichter realisierbar sind. Solche Strukturen lassen sich durch Replikationstechniken kostengünstig herstellen, was für eine industrielle Nutzung von großer Bedeutung ist.

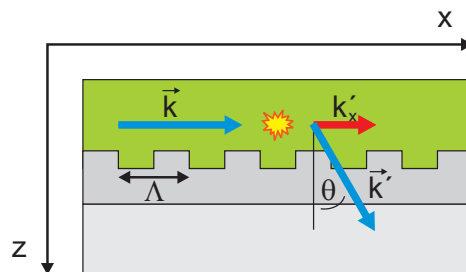


Abbildung 1.5: Wechselwirkung von Photonen in einer geführten Mode mit einem Gitter.

Der zweite Ansatz zur Erhöhung der Auskoppel-effizienz zielt auf die in der ITO/Organik-Schicht geführten Moden ab. Diese in einer Ebene parallel zur Oberfläche verlaufenden Moden können durch Wechselwirkung mit Gitterstrukturen aus dieser Ebene herausgestreut werden. Dieses wird verständlich, wenn man die Bragg-Streuung an einem Gitter betrachtet. So kann durch die Streuung der in der Ebene verlaufende Wellenvektor  $\vec{k}_{||}$  mit einem ganzzahligen Vielfachen  $m$  des reziproken Gittervektors  $\vec{G} = \frac{2\pi}{\Lambda} \cdot \vec{e}_x$  des in x-Richtung verlaufenden Gitters addiert bzw. subtrahiert werden. Es gilt

$$\vec{k}'_{||} = \vec{k}_{||} \pm m \cdot \vec{G}. \quad (1.2)$$

Hierbei sind  $\vec{k}_{||}$  und  $\vec{k}'_{||}$  die Wellenvektoren vor und nach der Streuung. Betrachtet man

den in Abb. 1.5 gezeigten Spezialfall, in dem ein Photon in dem Wellenleiter in x-Richtung verläuft, so ergibt sich durch die Streuung

$$\vec{k}_{||} = \begin{pmatrix} k_x \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \vec{k}'_{||} = \begin{pmatrix} k_x - m \cdot \frac{2\pi}{\Lambda} \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (1.3)$$

Da es sich in diesem Fall um ein 1-dimensionales Gitter handelt, wird  $k_y$  durch die Streuung nicht beeinflusst. Um Impuls- und Energieerhaltung bei diesem elastischen Streuprozess zu gewährleisten, muss  $|\vec{k}'| = |\vec{k}|$  gelten. Der fehlende Impulsanteil wird somit durch  $k'_z$  aufgenommen. Diese Komponente  $k'_z$  führt dazu, dass das Photon die Ebene des Wellenleiters verlassen kann und aus der OLED ausgekoppelt wird.

Nach dem Streuereignis bleibt der  $k'_x$ -Anteil der Welle beim Durchgang durch die weiteren Schichten der OLED erhalten. Der Auskoppelwinkel  $\theta$  in Luft ergibt sich somit durch das Verhältnis zwischen  $k'_x$  und dem Betrag des Wellenvektors in Luft. Es gilt

$$\sin \theta = \frac{k'_x}{|\vec{k}_0|} = \frac{k_x}{|\vec{k}_0|} - m \frac{\frac{2\pi}{\Lambda}}{|\vec{k}_0|}. \quad (1.4)$$

Für eine Mode in einem Dünnschichtwellenleiter kann man einen effektiven Brechungsindex definieren, der dem Verhältnis der Wellenzahl in Ausbreitungsrichtung zur Wellenzahl im Vakuum entspricht [8]. Es gilt somit

$$n_{\text{eff}} = \frac{k_x}{|\vec{k}_0|}. \quad (1.5)$$

Berücksichtigt man jetzt noch, dass für die Wellenzahl eines Photons  $|\vec{k}_0| = \frac{2\pi}{\lambda_0}$  gilt, so folgt für den Auskoppelwinkel  $\theta_{\text{aus}}$  der Gitter-OLED

$$\sin \theta = n_{\text{eff}} - m \frac{\lambda_0}{\Lambda}. \quad (1.6)$$

Hierbei ist  $\lambda_0$  die Wellenlänge des emittierten Lichtes in Luft. Durch Verwendung von 2-dimensionalen Gittern kann auch das in die andere Richtung verlaufende Licht ( $k_y$ -Anteil) aus dem Wellenleiter ausgekoppelt werden.

Generell gibt es mehrere mögliche vertikale Positionen innerhalb der OLED, an denen das Gitter integriert werden kann. So kann das Gitter zwischen dem Substrat und der ITO-Elektrode, zwischen der ITO-Elektrode und der Organik oder zwischen der Organik und der Metall-Elektrode eingebracht werden. Wie in [9] gezeigt ist, eignet sich die Position zwischen der ITO-Elektrode und der Organik besonders, was dadurch erklärbar ist, dass die in der ITO/Organik-Schicht geführte Mode so einen besonders großen Überlapp mit dem Gitter hat (siehe Ortsverteilung der TE-Mode in Abb. 1.4) und deswegen die Wechselwirkung maximiert ist.

Für die Verwendung von Gitterstrukturen zur Auskoppelung der in OLEDs geführten Moden finden sich in der Literatur zahlreiche Beispiele. So ist in [10–14] zwischen dem Glassubstrat und der ITO-Schicht ein 2-dimensionales Gitter eingebaut. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist, dass nach der Nano-Strukturierung noch die ITO-Elektrode aufgebracht



---

werden muss, was die Verwendung von kommerziell erhältlichen Glas/ITO-Substraten verhindert. Gerade im Hinblick auf ein kostengünstiges Verfahren ist das nicht wünschenswert. In [15] ist das Gitter in die ITO-Elektrode integriert. Dies hat zur Folge, dass sich das Gitter bei aufgedampften OLEDs in die organischen Schichten und die Metall-Kathode überträgt, was zu veränderten elektrischen Eigenschaften des Bauteils führt [16].

Der Ansatz der in dieser Arbeit vorgestellten Experimente folgt dem in [9,15,16] veröffentlichten Aufbau einer mit einem Gitter modifizierten OLED. Die oben genannten Veröffentlichungen verwenden jedoch Elektronenstrahl-Lithographie zur Strukturierung der ITO-Elektrode, womit zum einen aus technischen Gründen die strukturierte Fläche der OLED beschränkt ist und zum anderen das Verfahren keine kostengünstige Massenherstellung erlaubt. Durch den Einsatz der in dieser Arbeit verwendeten Interferenzlithographie zur Gitterherstellung können beide Probleme behoben werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Gitter sowohl in 'small molecule'-OLEDs als auch in Polymer-OLEDs integriert. Die Herstellung der Gitter und die mit diesen erzielten Verbesserungen der Auskoppelung finden sich im Kapitel 5.

---

## 1.2 Organische Laser

Eine zweite Gruppe der organischen Bauelemente bilden Halbleiterlaser. So ist es seit etwa 10 Jahren möglich [17] optisch betriebene organische Laser herzustellen. Die Vorteile dieser Laser liegen darin, dass sich aufgrund der Vielzahl an organischen Halbleitern prinzipiell ein großer Wellenlängenbereich für die Laseremission abdecken lässt. In Kombination mit einer kostengünstigen Herstellung eignen sich organische Laser deswegen als Lichtquelle in einfachen optischen Messsystemen, womit sich ihnen ein großes Anwendungsfeld erschließt. Bisherige Versuche, organische Laser elektrisch zu betreiben, sind aus verschiedenen Gründen noch nicht erfolgreich gewesen [18].

Für diese Arbeit sind organische Laser vor allem deswegen von Interesse, da deren Resonatorstruktur auf dem Mechanismus der verteilten Rückkoppelung (DFB<sup>8</sup>) beruhen kann. Dabei kommen 1- oder 2-dimensionale Gitter zum Einsatz, die mit Laser-Interferenzlithographie herstellbar sind. Im Folgenden werden kurz die notwendigen Grundlagen von organischen Lasern gezeigt, eine detaillierte Einführung findet sich beispielsweise in [18].

### 1.2.1 DFB-Gitter

Während in Leuchtdioden Licht durch den spontanen Zerfall angeregter Zustände erzeugt wird, beruhen Laser auf der stimulierten Emission. Hierbei wird ein möglicher strahlender Übergang durch ein schon vorhandenes Photon passender Energie angeregt, wobei durch den Zerfall des angeregten Zustandes ein zweites Photon gleicher Energie und Phase entsteht.

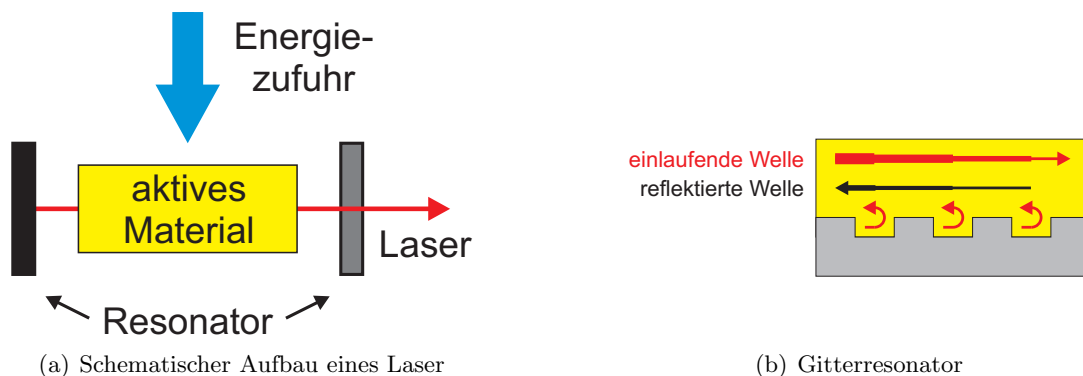


Abbildung 1.6: (a) Für einen Laser benötigt man ein optisch aktives Material und einen Resonator. (b) Funktionsprinzip der verteilten Rückkoppelung durch ein Gitter. Die einlaufende Welle wird sukzessive reflektiert.

Damit dieser Prozess in einem Laser genutzt werden kann, sind, wie in Abb. 1.6(a) gezeigt, zwei Bestandteile notwendig. Man benötigt zum einen ein optisch aktives Material, in dem die stimulierte Emission stattfindet. Die Energiezufuhr kann dabei sowohl optisch als auch elektrisch erfolgen. Auf das für diese Arbeit verwendete aktive Material geht der folgende Abschnitt ein. Damit es zum Laserprozess kommt, bedarf es außerdem einer Rückkoppelung, die durch einen Resonator erzeugt wird. Als Resonator kommen im einfachsten Fall

<sup>8</sup>Distributed Feedback

zwei parallele Spiegel zum Einsatz. Bei integrierten anorganischen und organischen Lasern gibt es eine Vielzahl an Rückkoppelungsmechanismen wie z.B. Fabry-Perot-, Microcavity-, DBR- oder DFB-Resonatoren.

DFB-Laser wurden erstmals zu Beginn der 1970er Jahre entwickelt und waren die erste Anwendung der Laser-Interferenzlithographie [19, 20]. Das Prinzip basiert auf einer periodischen Modulation des Brechungsindex bzw. der Verstärkung innerhalb des aktiven Mediums. An der periodischen Struktur kommt es zu Bragg-Streuung von Licht in geführten Moden. Ist die Gitterperiodizität geeignet gewählt, trägt wie in Abb. 1.6(b) gezeigt jeder Gittersteg einen Teil zu der Rückstreuung bei, weswegen das ganze als verteilte Rückkoppelung bezeichnet wird. Diese Rückkoppelung tritt ein, wenn folgende Bedingung erfüllt ist [18]

$$m\lambda = 2n_{\text{eff}}\Lambda. \quad (1.7)$$

Hierbei ist  $\lambda$  die Wellenlänge des Lichtes im Vakuum,  $\Lambda$  die Periodizität des Gitters und  $n_{\text{eff}}$  entspricht, wie in Gleichung 1.5 gezeigt, dem effektiven Brechungsindex der geführten Mode. Je nach Beugungsordnung  $m$  erfolgt die Auskoppelung des Lasers unter verschiedenen Winkeln. Erfolgt die Rückkoppelung in 1. Ordnung, so erhält man einen kantenemittierenden Laser. Bei  $m=2$  erfolgt die Auskoppelung senkrecht zur Oberfläche.

Neben dem einfachen Aufbau liegt der größte Vorteil von DFB-Lasern in einer äußerst geringen spektralen Bandbreite. Während bei externen Resonatoren immer eine Vielzahl von longitudinalen Moden die Randbedingungen erfüllen kann, zeigen die hier verwendeten Laser einen monomodigen Betrieb.

### 1.2.2 Lasermaterial

Das optisch aktive Material benötigt für eine Lasertätigkeit einen strahlenden Übergang mit einer zum DFB-Gitter passenden Wellenlänge. Damit es zu stimulierter Emission kommt, ist es notwendig, dass das angeregte Niveau dieses Übergangs eine höhere Besetzung aufweist als das Zielniveau. Andernfalls kommt es zur sofortigen Reabsorption der emittierten Photonen. Für einen Laser benötigt man deswegen mindestens drei Energieniveaus, damit die Elektronen des Zielniveaus des Laserübergangs schnell in den tiefer gelegenen Grundzustand relaxieren können.

Organische Laser verwenden, wie anhand eines vereinfachten Termschemas in Abb. 1.7 gezeigt, vier Energieniveaus. Dabei wird ein Elektron des Grundzustandes durch optische Anregung in einen vibronisch angeregten Zustand des ersten angeregten Singulett-Zustandes gehoben (Schritt 1). Anschließend relaxiert das Elektron schnell in den energetisch niedrigsten vibronischen Zustand des angeregten Singulett-Zustandes (Schritt 2). Die stimulierte Emission erfolgt durch einen Übergang auf einen vibronisch angeregten Zustand des Grundzustandes (Schritt 3). Aus diesem Zustand kann das Elektron schnell in den vibronischen Grundzustand relaxieren (Schritt 4). Für eine hohe Besetzungsinversion mit anschließender Lasertätigkeit ist es notwendig, dass zum einen der Übergang in Schritt 3 eine hinreichend hohe Lebensdauer aufweist und zum anderen der Übergang in Schritt 4 sehr schnell stattfindet.

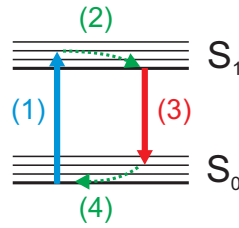


Abbildung 1.7: Energielevel für einen organischen Laser. Schritt 1 entspricht der Anregung durch den Pumplaser, Schritt 3 der stimulierten Emission, Schritt 2 und 4 sind thermische Relaxationsprozesse.

Als Lasermaterial für den hier untersuchten optisch angeregten organischen Laser wird das Gast-Wirtssystem  $\text{Alq}_3$ :DCM verwendet. Die Anregung erfolgt dabei durch einen Laser mit einer Wellenlänge von 355 nm. Das  $\text{Alq}_3$ <sup>9</sup> absorbiert die von außen zugeführte Anregungsenergie und gibt sie durch einen Förstertransfer an das DCM<sup>10</sup> weiter [21]. Beim Förstertransfer handelt es sich um eine strahlungslose Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen zwei verschiedenen Molekülen. Voraussetzung ist, dass das Emissionsspektrum des Donator-Moleküls einen Überlapp zu dem Absorptionsspektrum des Akzeptor-Moleküls aufweist. Im DCM kommt es anschließend zu der Lasertätigkeit. Für eine optimale Verstärkung der stimulierten Emission beträgt die Konzentration von DCM in  $\text{Alq}_3$  etwa 3 mol% [21]. Die Absorptions- und Photolumineszenzspektren für diese Kombination sind in Abb. 1.8 gezeigt. Durch Anregung bei einer Wellenlänge von 355 nm erreicht man damit Lasertätigkeit in einem spektralen Bereich zwischen 590 und 700 nm.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Laserresonatoren in Glas hergestellt und deren Eignung für eine großflächige Lasertätigkeit untersucht. Die experimentellen Ergebnisse finden sich in Kapitel 6.

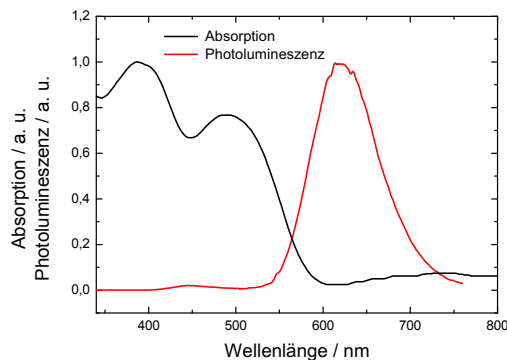


Abbildung 1.8: Absorptions- und Emissionsspektrum von  $\text{Alq}_3$  mit einer Dotierung von 3 mol% DCM.

<sup>9</sup>Tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum

<sup>10</sup>4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran

## 1.3 Plasmonisch verbesserte anorganische Leuchtdioden

Bei den oben vorgestellten optoelektronischen Bauelementen steht die Nutzung interferenzlithographisch hergestellter Gitter durch Bragg-Streuung im Vordergrund. Für die Effizienzsteigerung von anorganischen LEDs werden in dieser Arbeit metallische Gitter untersucht, die ganz neue Möglichkeiten für einen Einsatz in optoelektronischen Bauelementen bieten. In Metallen existieren Schwingungen freier Elektronen, deren Quanten Plasmonen genannt werden. Die Wechselwirkung von Plasmonen und Licht hat dem Forschungsfeld den Namen *Plasmonik* gebracht.

Die folgenden drei Abschnitte gehen auf die Grundlagen der Plasmonik, auf anorganische Leuchtdioden und auf die Kombination beider ein.

### 1.3.1 Plasmonik

Die optischen Eigenschaften von Metallen können in einem großen Frequenzbereich durch das Freie-Elektronen-Gas-Modell beschrieben werden, in dem sich delokalisierte Elektronen um ein Kristallgitter aus positiv geladenen Ionen bewegen [22]. Die Plasmafrequenz

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m}}, \quad (1.8)$$

(mit  $n$  = Elektronendichte,  $e$  = Elementarladung,  $\epsilon_0$  = Dielektrizitätskonstante und  $m$  = Masse des Elektrons) kann als Eigenfrequenz der freien Oszillation der Elektronen im Elektronengas verstanden werden, wobei die Quanten dieser longitudinalen Schwingung Plasmonen genannt werden.

Für die dielektrische Funktion  $\epsilon$  des Metalls folgt gemäß dem Drudemodell [22]

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}, \quad (1.9)$$

wobei  $\gamma$  die Dämpfung der Schwingung durch Streuprozesse berücksichtigt. In Abb. 1.9 sind Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion bei kleiner Dämpfung  $\gamma$  aufgetragen. Für Frequenzen kleiner der Plasmafrequenz weisen Metalle einen negativen Realteil der dielektrischen Funktion auf. Deswegen wird Licht in diesem Frequenzbereich an Metallen reflektiert. Das geschieht typischerweise bei Wellenlängen im optischen und infraroten Bereich. Oberhalb der Plasmafrequenz sind Metalle hingegen für Licht transparent.

Neben diesen Volumen-Plasmonen unterscheidet man die Oberflächenplasmon-Polaritonen und die lokalisierten Plasmonen.

Als Oberflächenplasmon-Polariton (SPP<sup>11</sup>) bezeichnet man die kollektive elektromagnetische Anregung von freien Elektronen an der Grenzschicht zwischen einem Metall und einem Dielektrikum oder Halbleiter. Diese Anregung bewegt sich, wie in Abb. 1.10(a) gezeigt, entlang der Grenzfläche, wobei sie senkrecht zur Ausbreitungsrichtung evaneszent eingeschlossen ist (Abb. 1.10(b)).

Der Realteil der dielektrischen Funktion  $\epsilon_d$  des Dielektrikums ist dabei positiv, wohingegen der Realteil der dielektrischen Funktion  $\epsilon_m$  des Metalls wie oben gezeigt negativ ist. Löst

---

<sup>11</sup>Surface Plasmon Polariton

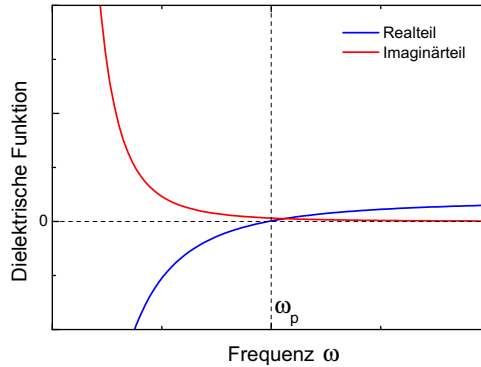


Abbildung 1.9: Dielektrische Funktion  $\epsilon$  von Metallen nach dem Drude Modell. Der Realteil von  $\epsilon$  ist für Frequenzen  $\omega < \omega_p$  negativ.

man die Maxwellgleichungen unter diesen Bedingungen, so zeigt sich, dass die propagierenden Moden eine TM-Polarisation aufweisen müssen und die TE-Polarisation nicht erlaubt ist. Dieses hat zur Folge, dass nur p-polarisiertes Licht mit SPPs wechselwirken kann.

Das elektrische Feld senkrecht zur Oberfläche fällt, wie in Abb. 1.10(b) gezeigt, in beide Richtungen exponentiell ab. Die Eindringtiefe des SPPs in das Dielektrikum beträgt dabei etwa die halbe Wellenlänge des Lichtes, welches das SPP angeregt hat. Die Eindringtiefe in das Metall wird durch den Skineneffekt des Metalls bestimmt [23] und beträgt im sichtbaren Wellenlängenbereich bei Silber und Gold etwa 30 bzw. 50 nm [24]. In Ausbreitungsrichtung erfährt das SPP eine Abschwächung durch Absorption, wobei typische Absorptionslängen bei 10 bis 100  $\mu\text{m}$  liegen.

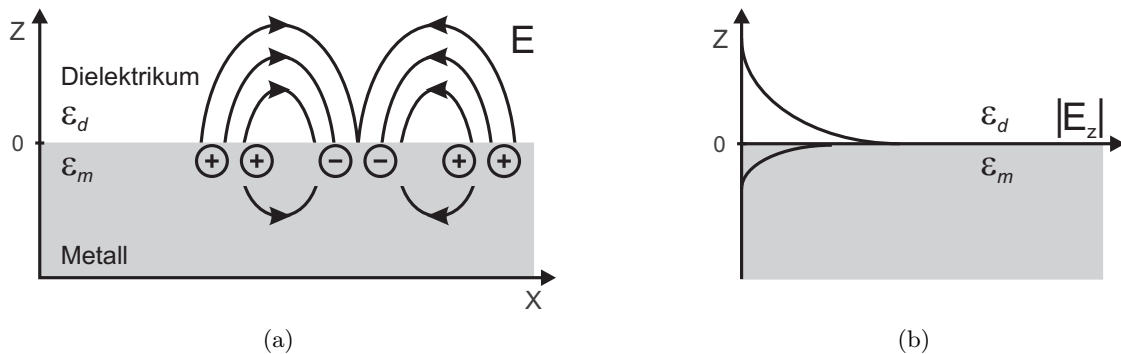


Abbildung 1.10: (a) An der Grenzschicht zwischen Metall und Dielektrikum bilden sich gebundene Zustände aus, die sich parallel zur Oberfläche bewegen und Oberflächenplasmon-Polaritonen genannt werden. (b) Das elektrische Feld dringt wesentlich stärker ins Dielektrikum als in das Metall ein.

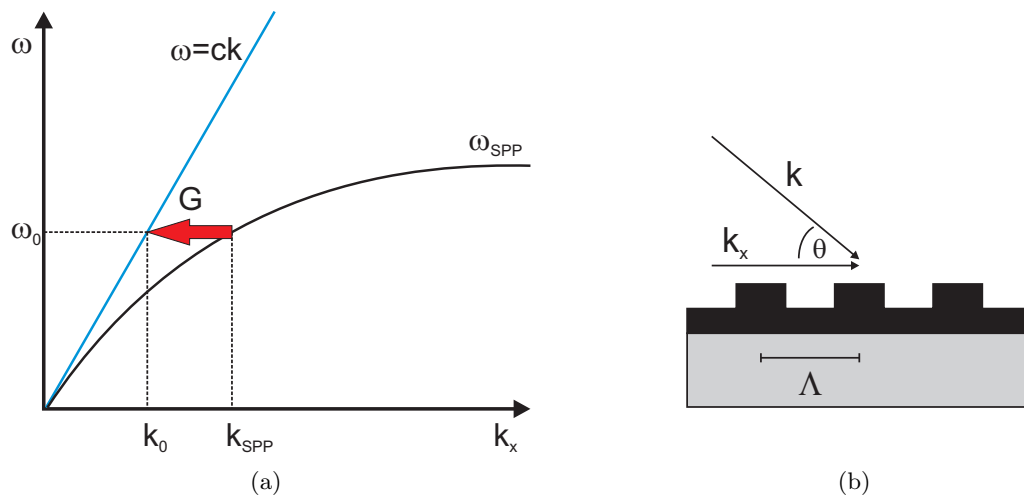


Abbildung 1.11: (a) Dispersionsrelation von Licht und SPP. Aufgrund der Impulsdifferenz kann eine direkte Wechselwirkung nicht stattfinden. (b) Diese Differenz kann bei einem metallischen Gitter der reziproke Gittervektor  $G = \frac{2\pi}{\Lambda}$  ausgleichen.

Durch Lösung der Maxwellgleichungen erhält man für den Wellenvektor des SPP in Ausbreitungsrichtung

$$k_{SPP} = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_d \epsilon_m}{\epsilon_d + \epsilon_m}}, \quad (1.10)$$

wobei hier  $k_0$  der Wellenvektor von Licht im Vakuum ist. Trägt man wie in Abb. 1.11(a) die Dispersionsrelationen für Photonen ( $\omega = c \cdot k$ ) und SPPs ( $\omega_{SPP} = c \cdot k_{SPP}$ ) gegenüber dem Wellenvektor auf, so sieht man, dass das Oberflächenplasmon-Polariton immer einen höheren Impuls aufweist als das Photon. Eine direkte Koppelung ist somit aus Gründen der Impulserhaltung nicht möglich. Für die Anregung von Oberflächenplasmon-Polaritonen gibt es verschiedene Möglichkeiten:

- Bei Verwendung eines Prismas kann totalreflektiertes Licht evaneszent an SPPs koppeln. Dabei wird ausgenutzt, dass das im Prisma verlaufende Licht einer anderen Dispersionsrelation unterliegt als in Luft. Häufig verwendet werden die Kretschmann- und die Otto-Konfiguration [25, 26].
- Durch die Spitze eines Nahfeldmikroskops können lokal SPPs angeregt werden [27]. Diese Methode ist für Anwendungen von Bedeutung, in denen ein SPP an einer bestimmten Stelle erzeugt werden soll und dann beispielsweise in einem Bauteil propagiert.
- Wie schon im Fall der Bragg-Streuung (siehe Gleichung 1.2 auf Seite 9) kann eine periodische Struktur durch Addition des reziproken Gittervektors den fehlenden Impuls zur Koppelung beitragen.
- An rauen Oberflächen bzw. lokalen Defekten kann es ebenfalls zur Koppelung zwischen Photonen und SPPs kommen. Die Phasenanpassung geschieht hierbei durch die

auftretenden Streukomponenten, wobei die Streuleistung proportional dem Quadrat der Rauigkeit ist [28].

Fällt Licht, wie in Abb. 1.11(b) gezeigt, unter einem Winkel  $\theta$  auf eine periodisch strukturierte Metallfläche, dann kann es zur Streuung am Gitter kommen. Hierbei wird zu dem in der Ebene verlaufenden Wellenvektor ein ganzzahliges Vielfaches  $m$  des reziproken Gittervektors  $G = \frac{2\pi}{\Lambda}$  addiert bzw. subtrahiert. Es kommt zur Phasenanpassung, wenn gilt

$$k_{\text{SPP}} = k_0 \cdot \sin \theta \pm m \cdot G. \quad (1.11)$$

Anschaulich wird dieser Vorgang in Abb. 1.11(a) dargestellt. Der fehlende Impuls zwischen dem Photon und SPP wird durch den reziproken Gittervektor  $G$  geliefert. Dabei ist zu beachten, dass es sich um eine elastische Streuung handelt und die Energie beim Prozess erhalten bleibt. Diese Streuung ist reversibel, d.h. ein an einer periodisch strukturierten Metallfläche laufendes SPP kann mit dem Gitter wechselwirken und wird dann als Photon ausgekoppelt.

Eine weitere plasmonische Anregungsart sind die lokalisierten Oberflächenplasmonen. Diese treten bei Metallstrukturen mit sehr kleinen Dimensionen auf und führen zu sich nicht ausbreitenden Anregungszuständen der Leitungsbandelektronen des Metalls. Ein Beispiel sind Farbeffekte von Metallnanopartikeln, die zur erhöhten Absorption bzw. Streuung von Licht im sichtbaren Bereich führen.

Auf lokalisierte Plasmonen soll hier nicht weiter eingegangen werden. Es ist allerdings Gegenstand der aktuellen Forschung, inwieweit die in dieser Arbeit verwendeten Metallgitter aufgrund ihrer Strukturgröße im Sub-Wellenlängen-Bereich des Lichtes stark lokalisierte Moden von SPPs oder lokalisierte Oberflächenplasmonen hervorrufen. Für ein weiteres Verständnis dieses Grenzbereiches wird deshalb auf S-Matrix- und FDTD-Simulationen zurückgegriffen, welche die Maxwellgleichungen numerisch lösen. Da das Resultat der Simulationen nicht zwischen lokalisierten Oberflächenplasmonen und Oberflächenplasmon-Polaritonen differenziert, wird im Folgenden nur noch der Begriff Oberflächenplasmonen (SP) verwendet.

### 1.3.2 Anorganische Leuchtdioden

Anorganische Leuchtdioden (LEDs<sup>12</sup>) haben in den letzten Jahrzehnten enorm an Bedeutung gewonnen. Sie haben gegenüber anderen Lichtquellen erhebliche Vorteile, wie etwa eine hohe Energieeffizienz, lange Lebensdauer und geringe Bauteilgröße. In naher Zukunft werden LEDs konventionelle Glühlampen komplett verdrängen. Auch bei Gasentladungslampen ist dieser Trend in einigen Anwendungsgebieten schon sichtbar.

Die Funktion von anorganischen LEDs beruht auf der strahlenden Rekombination von Ladungsträgern in kristallinen Halbleitermaterialien. Da eine weitgehende Einführung in die zugrunde liegende Halbleiterphysik den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde, sei an dieser Stelle auf gängige Lehrbücher wie beispielsweise [29] verwiesen.

In dieser Arbeit wird eine anorganische Leuchtdiode auf der Basis von GaAs und InGaAs Heterostrukturen verwendet. Es handelt sich hierbei um eine mittels Molekularstrahlepitax-

---

<sup>12</sup>Light Emitting Diode



Schicht	Typ	Dotant	Dotierungsgrad $1/\text{cm}^3$	Schichtdicke
GaAs	p-dotiert	Be	$1,5 \cdot 10^{19}$	40 nm
GaAs	intrinsisch			20 nm
InGaAs-QW mit In $\sim 21\%$				7 nm
GaAs	intrinsisch			20 nm
GaAs	n-dotiert	Si	$5,5 \cdot 10^{18}$	320 nm
AlAs	n-dotiert	Si	$3,3 \cdot 10^{18}$	1000 nm
GaAs-Substrat	$n^+$	Si		330 $\mu\text{m}$

Tabelle 1.2: Schichtfolge und Dotierung der InGaAs-Quantumwell-LED.

ie<sup>13</sup> hergestellte PIN-Struktur<sup>14</sup>, wie sie in Abb. 1.12 gezeigt ist. Die Basis bildet ein mit Silizium n-dotierter GaAs-Wafer, auf den eine dicke AlAs-Schicht folgt. Diese AlAs-Schicht wirkt aufgrund ihres geringeren Brechungsindex ( $n=2,9$  im Vergleich zu  $n=3,4$  von GaAs) als Wellenleiterstruktur. Dadurch werden die Wellenleiter-Moden nahe der Oberfläche verstärkt. Auf die AlAs-Schicht folgt eine Schicht n-dotiertes GaAs. Der intrinsische Bereich der LED besteht aus einem Quantentrog aus InGaAs, der in undotiertes GaAs eingebettet ist. Der Vorteil der beiden intrinsischen GaAs-Schichten liegt darin, dass die Rekombination der Elektronen auf den Quantentrog beschränkt ist und damit die Effizienz der LED erhöht wird. Die Dicke des Quantentroges und dessen Gehalt an Indium bestimmen in diesem Aufbau die Wellenlänge des emittierten Lichtes. Das Maximum der Emission liegt bei den hier verwendeten LEDs bei etwa 970 nm. Die letzte Schicht der LED besteht aus p-dotiertem GaAs. Die Schichtdicken und Dotierungsgrade finden sich in Tab. 1.2.

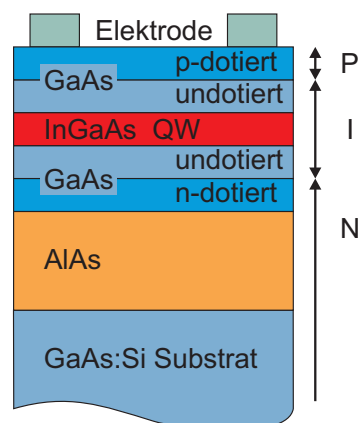


Abbildung 1.12: Aufbau der InGaAs-Quantumwell-LED.

<sup>13</sup>Bezugsquelle: Arbeitsgruppe Dr. Schaadt, Universität Karlsruhe (TH)

<sup>14</sup>PIN: p-dotiert - undotiert (intrinsisch) - n-dotiert

Die Kontaktierung erfolgt auf der einen Seite über das Substrat. Die Gegenelektrode wird in Form einer Ringelektrode oben auf die LED angebracht, weswegen sie auch im Folgenden Topelektrode genannt wird. Die Emission des Lichtes erfolgt senkrecht zum Substrat durch die Bereiche, die nicht von der Topelektrode abgedeckt sind.

Wie bei organischen Leuchtdioden wird die Effizienz der LED durch die interne Quanteneffizienz und die Auskoppelleffizienz bestimmt. Die interne Quanteneffizienz wird primär durch die Herstellung der LED-Schichtstruktur bestimmt und ist nicht Teil der vorliegenden Arbeit. Anorganische Halbleiter weisen fast immer einen sehr hohen Brechungsindex von  $n > 3$  auf. Deswegen kommt es beim Übergang der erzeugten Photonen vom Substrat zur Luft vermehrt zu Totalreflexion, die eine Auskoppelung von Licht aus der LED verhindert. Aus diesem Grund ist die externe Quanteneffizienz ohne weitere Maßnahmen mit 2 - 4 % relativ gering [30]. Zur Erhöhung der Lichtauskoppelung verwendet man ähnliche Methoden, wie sie schon bei OLEDs erläutert wurden.

Durch Eingießen der LED in eine halbkugelförmige Epoxidharz-Verkapselung kann der Sprung des Brechungsindex reduziert werden. Dadurch vergrößert sich zum einen der Winkel der Totalreflexion an der LED-Oberfläche und zum anderen tritt durch die Kugelform keine Totalreflexion beim Übergang vom Kunststoff zur Luft auf. Mit dieser einfachen und kostengünstigen Methode lässt sich die Effizienz der LED schon um den Faktor 2 - 3 erhöhen [29].

Um die Reflexion am Übergang Halbleiter-Kunststoff zu reduzieren, sind diverse Ansätze realisiert worden. So kann die Oberfläche des Wafer mit Mikrostrukturen wie z.B. Pyramiden [31] versehen werden. Eine andere Methode ist das Aufbringen von Antireflex-Schichten mit einer Dicke von  $\lambda/4$ , um die Fresnel-Reflexion zu reduzieren. Auch eine Aufrauung der Oberfläche führt zu einer gesteigerten Auskoppelung [30], da das Licht unter veränderten Winkeln auf die Oberfläche trifft.

Analog den organischen Leuchtdioden führen periodische Strukturen mit Abmessungen vergleichbar der Wellenlänge des Lichtes ebenfalls zu erhöhter Auskoppelung. In [32,33] finden sich Beispiele für die Anwendung von Photonischen Kristallen (PC) bei anorganischen LEDs. In [33] wird berichtet, dass die Auskoppelleffizienz mit 73 % aufgrund des Gitters sogar die von aufgerauten Oberflächen (65 %) übersteigt.

Eine weitere Idee zur Erhöhung der Auskoppelleffizienz nutzt metallische Strukturen unter Verwendung von Oberflächenplasmonen. Diese Methode wird im folgenden Abschnitt genauer erläutert.

### 1.3.3 Anwendung der Plasmonik bei Leuchtdioden

Die Nutzung von plasmonischen Effekten für die Auskoppelung von Licht aus Leuchtdioden war in den letzten Jahren Gegenstand einiger Veröffentlichungen. Man kann sie in zwei Gruppen unterteilen: Zum einen werden Plasmonen an rauen Metallflächen oder Metallnanopartikeln genutzt, die an verschiedenen Stellen in die LED integriert sind [24,34,35]. Vorteil ist hierbei, dass der Herstellungsprozess nicht wesentlich schwieriger wird. Zum anderen können periodische Metallstrukturen genutzt werden, um neben einer erhöhten Auskoppelung auch optische Eigenschaften wie die Abstrahlcharakteristik und die Polarisierung zu beeinflussen [36–41]. Nachteilig ist hierbei die aufwendige Herstellung von periodischen Strukturen, die üblicherweise mit Elektronenstrahlolithographie erfolgt. Die Nutzung der Plasmonik ist

nicht auf anorganische LEDs beschränkt. Auch bei OLEDs konnte durch Metallstrukturen ein Einfluss auf die Auskoppelung gezeigt werden [42].

Unabhängig von der Position der Metallschicht ist die Funktionsweise ähnlich. Durch räumliche Überlappung der Zustände der SPs mit der lichtemittierenden Schicht kommt es zu einem zusätzlichen Zerfallspfad für angeregte Elektron-Loch-Paare [43]. Diese geben ihre Energie direkt an SPs ab, die anschließend strahlend zerfallen.

In dieser Arbeit soll die Nutzung eines Metallgitters als Topelektrode einer LED gezeigt werden. Dieses bietet potenziell, wie schematisch in Abb. 1.13 im Vergleich zu einer konventionellen LED zu sehen, Vorteile durch ein verändertes Abstrahlverhalten. So ist die Abstrahlung wesentlich gerichteter und weist durch das Metallgitter auch noch eine erhöhte Polarisierung auf. Die Effizienz der LED wird zum einen durch die oben beschriebene Kopplung der plasmonischen Zustände des Metallgitters mit dem Quantentrog und zum anderen durch eine verbesserte Strominjektion aufgrund der flächigen Topelektrode erhöht.

Da es sich bei der Herstellung einer solchen LED um ein komplexes Projekt handelt, ist es notwendig, die verschiedenen Problemstellungen voneinander zu separieren. Aus diesem Grund wird im ersten Schritt (Kap. 7.1) der Einfluss eines Metallgitters auf die Transmission von Licht untersucht. Dieses bietet die Möglichkeit, die aufgrund von Simulationen erwarteten Effekte mit den experimentell gefundenen Ergebnissen zu vergleichen. Insbesondere erlaubt es eine Aussage, wo die technologischen Grenzen der mit Interferenzlithographie hergestellten Metallgitter liegen. Im zweiten Schritt (Kap. 7.2) werden diese Erkenntnisse auf die Herstellung der plasmonisch verbesserten LEDs angewendet.

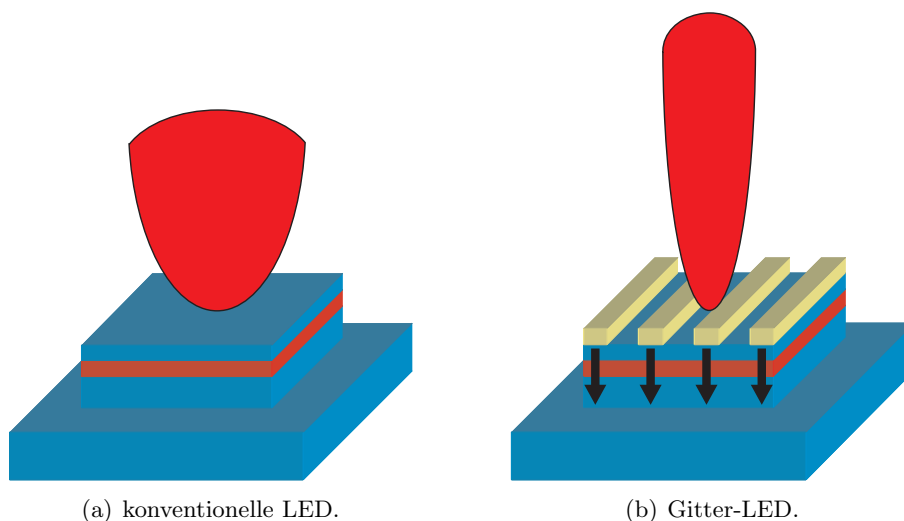


Abbildung 1.13: Veränderung des Abstrahlverhaltens einer LED aufgrund einer Gitterelektrode. Die Gitter-LED strahlt potenziell gerichteter ab und zeigt einen erhöhten Polarisationsgrad. Die Strominjektion wird aufgrund der flächigen Elektrode verbessert.



## 2 Grundlagen der Interferenzlithographie

Ein großer Teil des Erfolges der Mikroelektronik in den letzten Jahrzehnten beruht darauf, dass man in der Lage war, Halbleiterbauelemente mit immer kleineren Strukturgrößen<sup>1</sup> herzustellen. Somit konnte man auf gleicher Fläche mehr Funktionen integrieren, die Rechengeschwindigkeit der Bauteile erhöhen und die Leistungsaufnahmen und Herstellungskosten reduzieren.

Der folgende Abschnitt gibt einen kurzen Überblick über die gängigen Strukturierungsmethoden der Mikro- und Nanotechnologie mit ihren spezifischen Vor- und Nachteilen.

### 2.1 Strukturierungsmethoden

Für die Strukturierung in der Mikroelektronik verwendet man hauptsächlich die Fotolithographie. Bei diesem Verfahren wird eine lichtempfindliche Fotolackschicht hinter einer strukturierten, teilweise lichtundurchlässigen Maske belichtet, wodurch die belichteten Teile ihre chemischen Eigenschaften ändern. Durch nachfolgende Entwicklungsschritte bleiben entweder die belichteten oder unbelichteten Flächen erhalten und man erhält ein direktes oder inverses Abbild der ursprünglichen Maske, welches für weitere Arbeitsschritte verwendet werden kann. Durch Einsatz von geeigneten Projektionsoptiken kann das Schattenbild der Lithographiemaske zusätzlich um den Faktor 5 bis 10 verkleinert werden, was noch kleinere Strukturgrößen der Halbleiterbauelemente ermöglicht. Der Vorteil der optischen Lithographie ist, dass es sich um ein paralleles Verfahren handelt, d.h. eine Ebene eines komplexen Bauteils (z.B. eines Prozessors) wird in einem Belichtungsschritt erzeugt. Dieses führt zu einer hohen Herstellungsgeschwindigkeit des Bauteils und damit bei hohen Stückzahlen zu niedrigen Stückkosten. Nachteilig ist, dass die Investitionskosten für solche Projektionsbelichtungsanlagen sehr hoch sind und außerdem teure Lithographiemasken verwendet werden müssen, die für jede Bauteilserie aufwendig herzustellen sind. Da bei optischer Lithographie zur Abbildung der Strukturen Laserlicht verwendet wird, ist man aufgrund von Beugungs- und Interferenzeffekten immer in der Auflösung und damit in der kleinsten herstellbaren Strukturgröße limitiert. Aktueller Stand der Technik sind minimale Strukturgrößen von 45 nm bei Verwendung von ArF-Excimerlasern mit 193 nm Wellenlänge als Lichtquelle und Immersionsoptiken [44].

Um wesentlich kleinere Strukturen herzustellen, verwendet man typischerweise Elektronenstrahl-Lithographie. Hierbei wird ein fokussierter Elektronenstrahl über die zu strukturierende Oberfläche geführt, der lokal zur Belichtung eines Elektronenstrahllackes führt. Herstellbar sind damit minimale Strukturgrößen von 5-10 nm [45], wobei Beugungseffekte wegen der hohen Elektronenmasse nicht begrenzend wirken. Aufgrund des seriellen und damit langsamen Schreibvorgangs ist Elektronenstrahl-Lithographie nicht für eine Massenproduktion

---

<sup>1</sup>Als Strukturgröße bezeichnet man die laterale Auflösung der kleinsten Struktur, die in einem Bauteil vorkommt.

tauglich und wird hauptsächlich für die Herstellung von Lithographiemasken oder Prototypen verwendet.

Neben diesen beiden Standardverfahren gibt es weitere Methoden für die Strukturierung. Genügen geringere Auflösungen als mit den beschriebenen Verfahren erzielt werden, beispielsweise für Prototypen oder Lithographiemasken für Kontaktbelichtung, kann man direktes Laserschreiben verwenden. Dazu wird ein fokussierter Laserstrahl über die Probe geführt und belichtet die gewünschten Stellen. Die erreichbare Strukturgröße ist durch den Durchmesser des Laserfokus begrenzt und liegt im Bereich von 500 nm [46]. Diese Anlagen sind im Vergleich zu Projektionsbelichtern kostengünstig, aber durch die serielle Arbeitsweise auch entsprechend langsam und somit nicht massenproduktionstauglich.

Für die Herstellung von kleinsten Strukturen wird im Forschungsbereich heute häufig Focused-Ion-Beam-Lithographie verwendet. Dabei wird ein fokussierter Ionenstrahl mit hoher Energie auf die Probe geleitet. Aufgrund der hohen Ionenmasse können an den gewünschten Stellen Metalle oder Halbleiter direkt abgetragen werden, so dass im Vergleich zu den anderen Lithographieverfahren viele oft aufwändige Prozessschritte wegfallen. Diese Methode erlaubt Strukturgrößen von unter 50 nm [47], der Preis dafür ist eine geringe Geschwindigkeit bei sehr hohen Kosten.

Die hier vorliegende Arbeit konzentriert sich auf eine seltener genutzte Methode, die Interferenzlithographie. Mit diesem Verfahren ist es möglich, unter Verwendung von Lasern periodische Strukturen mit kleinsten Strukturgrößen von 100 nm herzustellen [48]. Dabei können ganze Wafer auf einmal belichtet werden, was zu einer hohen Herstellungsgeschwindigkeit und damit zu niedrigen Kosten führt. Nachteilig ist, dass die Methode auf ein- oder zweidimensionale periodische Gitter beschränkt ist. Dennoch ist Interferenzlithographie für die Herstellung von sub- $\mu\text{m}$ -Gittern erste Wahl, da kein anderes Verfahren so qualitativ hochwertige Gitter auf großen Flächen ermöglicht.

In Tabelle 2.1 sind die Vor- und Nachteile der verschiedenen Strukturierungsmethoden mit ihren Eigenschaften vergleichend aufgelistet.

## 2.2 Interferenz

Wie aber funktioniert Interferenzlithographie? Und warum kann man ohne eine abbildende Maske Strukturen herstellen?

Das Prinzip der Interferenzbelichtung basiert auf der Überlagerung zweier kohärenter La-

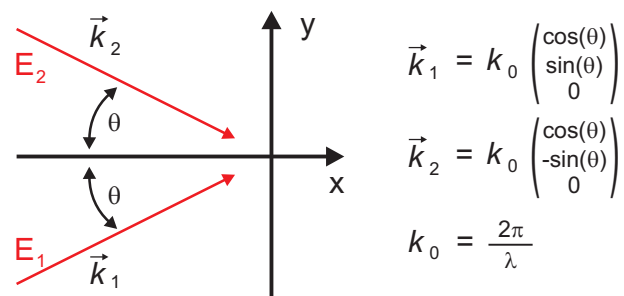


Abbildung 2.1: Überlagerung zweier ebener Wellen mit gleicher Polarisation.

	Optische Lithographie	Elektronenstrahl Lithographie	Laser Lithographie	Focused-Ion-Beam Lithographie	Interferenz Lithographie
minimale Strukturgröße	45 nm	10 nm	500 nm	50 nm	100 nm
Belichtung	parallel	seriell	seriell	seriell	parallel
Vorteile	großflächig	sehr hohe Auflösung	kostengünstig	direkte Strukturierung von Materialien	großflächig
	schnell	für Prototypen geeignet	für Prototypen geeignet	hohe Auflösung	schnell
	kostengünstig bei hoher Stückzahl	keine Maske erforderlich	keine Maske erforderlich	drei-dimensionale Strukturierung	kostengünstig
Nachteile	teure Masken	langsam	langsam	langsam	nur Gitter möglich
	und Geräte	teuer	geringe Auflösung	sehr teuer	

Tabelle 2.1: Vergleich verschiedener Strukturierungsmethoden von Halbleiteroberflächen.

serstrahlen mit gleicher Polarisation. In erster Näherung kann man diese Teilstrahlen als zwei ebene Wellen verstehen, die auf der Probe konstruktiv und destruktiv interferieren. Mathematisch lassen sich die ebenen Wellen  $E_1$  und  $E_2$  folgenderweise beschreiben

$$\begin{aligned} E_1(\vec{r}, t) &= A_1 \cos(\vec{k}_1 \vec{r} - \omega t) \\ E_2(\vec{r}, t) &= A_2 \cos(\vec{k}_2 \vec{r} + \Delta\varphi - \omega t), \end{aligned} \quad (2.1)$$

mit  $\omega$  der Kreisfrequenz und  $\Delta\varphi$  einer relativen Phasenverschiebung zwischen den beiden Teilstrahlen. Wie in Abb. 2.1 zu sehen, breiten sich die Wellen mit einem Winkel  $\pm\theta$  zur Normalen aus. Deswegen ergibt sich für die Impulsvektoren

$$\vec{k}_1 = k_0 \begin{pmatrix} \cos(\theta) \\ \sin(\theta) \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \vec{k}_2 = k_0 \begin{pmatrix} \cos(\theta) \\ -\sin(\theta) \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad k_0 = \frac{2\pi}{\lambda},$$

wobei  $k_0$  der Wellenvektor ist, der von der Wellenlänge  $\lambda$  abhängt. Zur Vereinfachung sollen beide Teilstrahlen die gleiche Intensität haben, d.h.  $A_1 = A_2 = A$  gelten.

Werden die Wellen  $E_1$  und  $E_2$  überlagert, so folgt daraus für die Intensität

$$\begin{aligned} I &= (E_1 + E_2)^2 = \left( A \cos(\vec{k}_1 \vec{r} - \omega t) + A \cos(\vec{k}_2 \vec{r} + \Delta\varphi - \omega t) \right)^2 \\ &= \left( 2A \cos \left( \frac{(\vec{k}_1 \vec{r} - \omega t) - (\vec{k}_2 \vec{r} + \Delta\varphi - \omega t)}{2} \right) \cos \left( \frac{(\vec{k}_1 \vec{r} - \omega t) + (\vec{k}_2 \vec{r} + \Delta\varphi - \omega t)}{2} \right) \right)^2 \end{aligned}$$

$$= \left( 2A \cos \left( \frac{(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \vec{r} - \Delta\varphi}{2} \right) \cos \left( \frac{(\vec{k}_1 + \vec{k}_2) \vec{r} + \Delta\varphi}{2} - \omega t \right) \right)^2. \quad (2.2)$$

Für eine Interferenzbelichtung steht die Probe senkrecht zur Ausbreitungsrichtung. Interessant ist die Intensitätsverteilung entlang der  $y$ -Achse bei den Werten  $x = z = 0$ . Somit ist folgender Vektor  $\vec{r}$  in Gleichung 2.2 einzusetzen

$$\vec{r} = \begin{pmatrix} 0 \\ y \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Für die Intensität folgt damit

$$I(y, t) = 4A^2 \cos^2(k_0 y \sin(\theta) - \Delta\varphi/2) \cos^2(\Delta\varphi/2 + \omega t). \quad (2.3)$$

Diese Gleichung zeigt zum einen eine zeitabhängige Komponente. Einmal pro Halbperiode  $T/2$  kommt keine Intensität auf der Probe an. Unabhängig davon gibt es zum anderen Punkte in denen eine stationäre destruktive bzw. konstruktive Interferenz auftritt. Die Intensität ist für alle  $y$ -Werte maximal, an denen das Produkt des ersten Kosinus ein Vielfaches von  $\pi$  ist

$$\begin{aligned} k_0 y \sin(\theta) - \Delta\varphi/2 &= n \pi \\ y &= n \frac{\lambda}{2 \sin(\theta)} + (\text{const.}) \cdot \Delta\varphi. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Das entspricht einer Periodizität des Gitters von

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2 \sin(\theta)}. \quad (2.5)$$

Zur Veranschaulichung ist in Abb. 2.2 die Überlagerung zweier ebener Wellen nochmals gezeigt. Man erkennt in der Ortsdarstellung die Überlagerung der Intensitätsmaxima der beiden Teilwellen. Rechts ist die Intensitätsdarstellung auf der Probenoberfläche gezeigt. Konstruktive Interferenz tritt genau dann auf, wenn auf der Probe Maxima oder Minima beider Teilwellen aufeinander treffen. Trifft ein Maximum auf ein Minimum, so entsteht destruktive Interferenz.

Weiterhin ist in Gleichung 2.4 die Wirkung der relativen Phasenbeziehung  $\Delta\varphi$  beider Teilstrahlen von Bedeutung. Eine Veränderung dieser Phasenbeziehung führt zu einer Verschiebung des Interferenzgitters auf der Probe. Geschieht dieses während der Belichtung, so verändert sich der Kontrast zwischen unbelichteten und belichteten Stellen, was dazu führen kann, dass die Belichtung unbrauchbar ist.



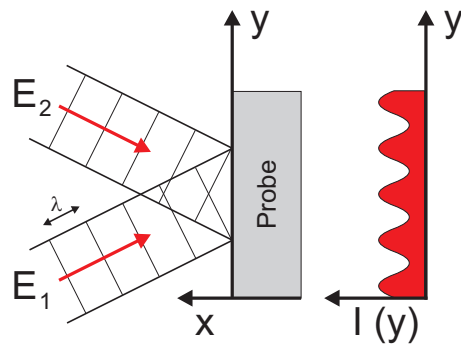


Abbildung 2.2: Überlagerung zweier ebener Wellen. Konstruktive Interferenz tritt auf, wenn sich Maxima bzw. Minima der Teilwellen treffen. In der Intensitätsverteilung  $I(y)$  ergibt sich ein Helligkeitsgitter mit der Periodizität  $\Lambda = \frac{\lambda}{2 \sin(\theta)}$ .

## 2.3 Methoden der Interferenzbelichtung

Der erste Schritt zur Bearbeitung der Ziele dieser Arbeit bestand darin, einen Aufbau für Interferenzbelichtung zu erstellen, der folgende Anforderungen erfüllen sollte:

- Gitterperiode einstellbar zwischen 300 und 600 nm
- Großflächige Belichtung mit einem Durchmesser von mindestens 5 cm

Für die Interferenzlithographie werden in der Literatur drei unterschiedliche Verfahren beschrieben. Jedes dieser Verfahren basiert auf der Interferenz zweier ebener Wellen, doch gibt es spezifische Vor- und Nachteile. In den folgenden Unterkapiteln werden diese Methoden jeweils kurz erläutert.

### 2.3.1 Zweistrahl-Interferometer

Die ersten Aufbauten für Interferenzbelichtung [49, 50] nutzten, wie in Abb. 2.3 gezeigt, die einfache Überlagerung zweier Laserstrahlen. Um die Kohärenz und konstante Phasenlage dieser Teilstrahlen zu gewährleisten, wird ein Laser mit einem Strahlteiler in zwei gleich starke Teile aufspaltet. Diese werden mit Objektiven aufgeweitet und auf der Probe überlagert.

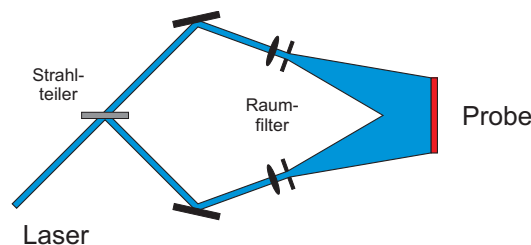


Abbildung 2.3: Verwendung eines Zweistrahl-Interferometers für Interferenzbelichtung.

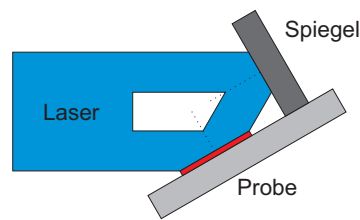


Abbildung 2.4: Verwendung eines Lloyds-Interferometers für Interferenzbelichtung.

Die Vorteile eines Zweistrahl-Interferometers liegen im einfachen Aufbau. Die Periodizität des Interferenzgitters ist über die Winkel der Teilstrahlen leicht einstellbar. Durch Aufweitung der Laserstrahlen lassen sich sehr große Flächen belichten. In der Literatur werden Probenflächen bis  $4 \text{ m}^2$  [51] beschrieben.

Nachteilig ist, dass dieser Aufbau viel Raum benötigt, was ihn anfällig für Störungen wie Luftturbulenzen, Vibrationen und Temperaturschwankungen macht. Dies ist dadurch bedingt, dass beide Teilstrahlen lange Strecken getrennt zurücklegen und durch die Störungen eine Phasenverschiebung zueinander erleiden, die im Extremfall das Interferenzgitter komplett zerstört. Die kleinste erreichbare Gitterperiodizität  $\Lambda$  liegt beim Freistrahlaufbau bei  $\Lambda = \lambda/2$ . Durch Verwendung eines Einkoppelprismas und Immersionsöl für einen angepassten Übergang des Brechungsindex, kann eine kleinste Periodizität von  $\Lambda = \lambda/2n$  hergestellt werden, wobei  $n$  der Brechungsindex des Fotolackes (typischerweise im Bereich 1,5 - 1,6) ist [52].

### 2.3.2 Lloyds-Interferometer

Die zweite Konfiguration für Interferenzbelichtung verwendet ein sogenanntes Lloyds-Interferometer [53]. Bei diesem werden, wie in Abb. 2.4 gezeigt, die Probe und ein Spiegel im rechten Winkel zueinander angeordnet. Diese Geometrie bewirkt, dass der direkt auf die Probe fallende Strahlteil den gleichen Winkel zur Normalen hat wie der vom Spiegel reflektierte. Die Periodizität des Interferenzgitters wird durch Drehung der Halterung in Bezug zum Laserstrahl eingestellt.

Vorteilhaft an diesem Aufbau ist, dass die Gitterperiodizität ohne große Justage eingestellt werden kann. Aufgrund der kleinen Abmessungen ist dieser Aufbau auch weniger empfindlich gegenüber Störungen. Da außer Spiegeln keine weiteren optischen Elemente verwendet werden, ist ein Lloyds-Interferometer auch für die Belichtung mit kurzwelligem UV-Licht bzw. weicher Röntgenstrahlung [54] geeignet.

Die Verwendung eines Spiegels bringt aber auch Nachteile. Sollen größere Flächen belichtet werden, so benötigt man entsprechend große Spiegel, die aufgrund von Herstellungsdefekten bzw. Verunreinigungen auch bei diesem Verfahren Störungen hervorrufen können. Diese führen zu Beugungsringen auf dem Substrat, die die Qualität der Belichtung reduzieren.

### 2.3.3 Gitter-Interferometer

Eine dritte Methode zur Interferenzbelichtung verwendet Transmissionsgitter zur Erzeugung der interferierenden Teilstrahlen. In der Literatur wurden zwei Konfigurationen mit ein [55] bzw. zwei Gittern [56] beschrieben. Die Funktion ist ähnlich, so dass hier nur auf die Zwei-Gitter-Geometrie eingegangen wird. Wie in Abb. 2.5 gezeigt, fällt ein Laserstrahl auf ein

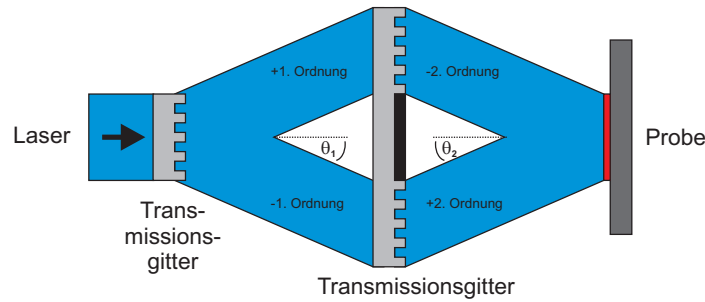


Abbildung 2.5: Verwendung eines Gitter-Interferometers für Interferenzbelichtung.

Transmissionsgitter, welches das Licht in seine verschiedenen Beugungsordnungen aufteilt. Sowohl die -1. als auch die +1. Beugungsordnung fällt jeweils auf ein zweites Transmissionsgitter mit gleicher Periodizität. Vom oberen Teilgitter fällt die -2. Beugungsordnung auf die zu belichtende Probe, vom unteren die +2. Beugungsordnung. Diese Teilstrahlen interferieren und bilden das Interferenzgitter, das in den Fotolack übertragen wird.

Für die Winkel der Beugungsordnungen  $m_1$  am ersten Transmissionsgitter mit einer Periodizität  $P$  gilt [57]

$$\sin\theta_1 = m_1 \frac{\lambda}{P}. \quad (2.6)$$

Damit überhaupt eine Beugungsordnung auftritt muss jedoch  $\lambda < P$  gelten. Da der Beugungswinkel  $\theta_1$  gleichzeitig auch der Einfallswinkel für das zweite Transmissionsgitter ist, gilt für die Beugungsordnung  $m_2$  am zweiten Transmissionsgitter

$$\sin\theta_2 = (m_2 - m_1) \frac{\lambda}{P}. \quad (2.7)$$

Verwendet man vom ersten Gitter die 1. Beugungsordnung und vom zweiten Gitter die 2., so folgt gemäß Gleichung 2.5 für die Periodizität  $\Lambda$  des Interferenzgitters

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin\theta_2} = \frac{P}{2}. \quad (2.8)$$

Die Periodizität ist somit unabhängig von der Wellenlänge der verwendeten Lichtquelle. Man bezeichnet diese Konfiguration deswegen auch als Weißlicht-Interferometer. Ein großer Vorteil ist, dass neben der Unabhängigkeit von der Wellenlänge zusätzlich auch inkohärentes Licht verwendet werden kann, da an einem Punkt auf der Probe jeweils die Teilwellen überlagert werden, die von einem Punkt des ersten Transmissionsgitters ausgehen. Damit können auch sehr kurzwellige Laser mit schlechter Kohärenzlänge wie ArF-Laser und sogar inkohärente Quecksilberlampen eingesetzt werden [56], die für ein Zweistrahl-Interferometer ungeeignet wären. Deswegen werden Gitter-Interferometer hauptsächlich dann verwendet, wenn die Anwendung kleinste Gitterperiodizitäten erfordert.

Aufgrund der kleinen Abmessungen ist dieser Aufbau wesentlich unempfindlicher gegenüber Bewegungen und Schwingungen. Ein großer Nachteil ist jedoch, dass für jede herzustellende Gitterperiodizität ein passendes Transmissionsgitter benötigt wird. Die Anforderungen an die Qualität dieses Gitters sind so hoch, dass es aufwändig mit Elektronenstrahl-Lithographie hergestellt werden muss. Neben hohen Kosten ist vor allem die Fläche des

	Zweistrahl- Interferometer	Lloyds-Interferometer	Gitter-Interferometer
Vorteile	großflächig  einfacher Aufbau	einfacher Aufbau  weniger anfällig für Störungen	Periodizität nicht von Wellenlänge abhängig  weniger anfällig für Störungen
Nachteile	anfällig für Störungen	nur für kleine Probenflächen einsetzbar	nur für sehr kleine Probenflächen einsetzbar pro Periodizität passende Transmissionsgitter notwendig

Tabelle 2.2: Vergleich verschiedener Aufbauten für Interferenzlithographie.

Transmissionsgitters beschränkt, was letztendlich dazu führt, dass mit einem Gitter-Interferometer nur Interferenzgitter mit kleineren Flächen hergestellt werden können.

In Tabelle 2.2 sind die verschiedenen Aufbauten für Interferenzlithographie noch mal im Vergleich gezeigt. Im Hinblick auf die Anforderungen, die für die vorliegende Arbeit gestellt wurden, ist vor allem die großflächige Belichtung entscheidend. Für diese eignet sich am besten ein Zweistrahl-Interferometer, welches im Folgenden realisiert wurde.

## 3 Verwendete Technologien und Messtechnik

Mit Laser-Interferenzlithographie lassen sich Gitter in fotoempfindlichen Materialien herstellen. Für eine Anwendung in Bauelementen ist es jedoch i.d.R. notwendig, die Gitter vom Fotolack in andere Materialien zu übertragen. Dazu gibt es zwei verschiedene Prozesse, die beide im Rahmen dieser Arbeit zur Anwendung kommen.

Zum einen ist es möglich durch die Lackmaske hindurch die darunter liegende Schicht zu strukturieren. Diesen Prozess bezeichnet man als Ätzen. Die andere Option besteht darin, auf die Lackmaske weitere Materialien aufzutragen und anschließend den Fotolack zu lösen. Damit lösen sich auch die Schichten, die den Fotolack bedecken, weswegen dieser Prozess Lift-off genannt wird.

Die letzten beiden Abschnitte befassen sich mit zwei verwendeten Aufbauten zur optischen Charakterisierung von Gitterstrukturen.

### 3.1 Ätzprozesse

Strukturierung bedeutet in diesem Zusammenhang, dass von der Oberfläche an einigen Stellen Material abgetragen wird, während andere Stellen unverändert bleiben. In der Halbleitertechnologie hat sich für das Abtragen von Material der Begriff „Ätzen“ durchgesetzt, der auch in dieser Arbeit verwendet wird.

Für die Bestimmung eines geeigneten Ätzverfahrens sind zwei Punkte von Bedeutung [6]. Zum einen benötigt man für die Strukturierung eine hohe Selektivität. Selektivität bedeutet hierbei, dass in einem Materialsystem die gewählte Substanz schneller abgetragen wird als andere. Ein Beispiel dafür ist das Entwickeln von Fotolack, wo die belichteten Stellen einen anderen Abtrag erfahren als die unbelichteten. Der zweite Punkt ist die Isotropie. Dieser Begriff bezeichnet hier die Richtwirkung einer Ätze. Wird ein Material in alle Raumrichtungen gleich schnell abgetragen, so ist die Ätze isotrop. Erfolgt der Abtrag in eine Richtung, z.B. senkrecht zur Oberfläche, schneller, so wirkt die Ätze anisotrop.

Man unterscheidet zwischen nasschemischem Ätzen, bei dem in einer flüssigen Umgebung eine chemische Reaktion stattfindet, und Plasmaätzen, das in der Gasphase durchgeführt wird. Die Plasma-unterstützten Ätzverfahren unterteilen sich wiederum in physikalisches Plasmaätzen, bei dem der Abtrag durch Stoß zwischen dem Ätzgas und dem Substrat erfolgt, sowie reaktives Plasmaätzen, bei dem das Plasma chemisch mit dem Substratmaterial reagiert.

#### 3.1.1 Nasschemisches Ätzen

Beim nasschemischen Ätzen wird die zu strukturierende Probe, wie in Abb. 3.1(a) gezeigt, in die Ätzlösung gegeben. Die Stellen der Probenoberfläche, die nicht durch den Fotolack geschützt sind, können mit der Ätze eine chemische Reaktion eingehen, bei der in der Ätze

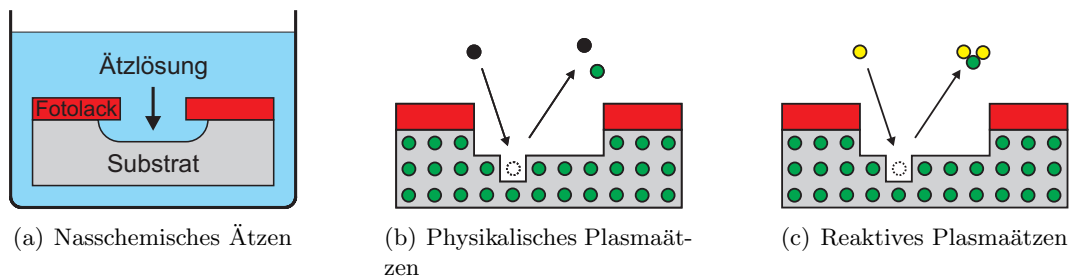


Abbildung 3.1: Vergleich verschiedener Ätzverfahren. (a) Nasschemische Ätzen sind normalerweise isotrop, so dass es zu einem Unterätzen unter der Lackmaske kommt. (b) Beim physikalischen Plasmaätzen werden Atome aus dem Substrat durch Impulsübertrag herausgeschlagen. (c) Beim reaktiven Plasmaätzen kommt es zu einer chemischen Reaktion zwischen dem Plasma und dem Substrat, wodurch flüchtige Produkte entstehen.

lösliche Produkte entstehen.

Nasschemisches Ätzen ist weit verbreitet, da es eine Vielzahl an Vorteilen bietet. So findet sich in der Literatur eine große Menge an Ätzrezepten für fast jedes Material. Aus diesen lässt sich je nach Anforderung ein Rezept mit hoher Selektivität auswählen. Der experimentelle Aufwand für nasschemisches Ätzen ist vergleichsweise gering, da im Gegensatz zum Plasma-unterstützten Ätzen keine Anlagen gebraucht werden. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Ätze chemisch wirkt und so kein weiterer Schaden z.B. durch thermische oder physikalische Belastung am geätzten Substrat auftritt.

Nachteilig ist, dass nasschemische Ätzen oft isotrop wirken. Dieses führt, wie in Abb. 3.1(a) zu erkennen, zu einem starken Unterätzen unter der Lackmaske. Ist die Ätztiefe in der gleichen Größenordnung wie die laterale Strukturgröße, so führt das Unterätzen zu einem großen relativen Fehler in der erzeugten Struktur. Nasschemische Ätzen sind deswegen für kleine Strukturen ungeeignet. Eine Ausnahme bildet hier nur das Ätzen von kristallinen Substanzen, das auch anisotrop erfolgen kann.

### 3.1.2 Plasma-unterstütztes Ätzen

Plasma-unterstütztes Ätzen - auch Trockenätzen genannt - verwendet ionisiertes Gas in einer Umgebung mit niedrigem Druck. Der Prozess findet deswegen, wie in Abb. 3.2 gezeigt, in einem Vakuumreaktor statt, in dem das zu ätzende Substrat direkten Kontakt mit dem Plasma hat. Typischerweise wird die Energie durch einen Hochfrequenzgenerator kapazitiv in das Plasma eingekoppelt. Da die durch Ionisierung freigesetzten Elektronen aufgrund ihrer geringen Masse eine wesentlich höhere Mobilität im Vergleich zu den Ionen aufweisen, können sie die Elektrode, auf der die Probe liegt, negativ aufladen bzw. werden über die Reaktorwände und die geerdete Gegenelektrode abgeleitet. Es entsteht eine Potenzialdifferenz im Reaktor, die die positiv geladenen Ionen auf das Substrat beschleunigt.

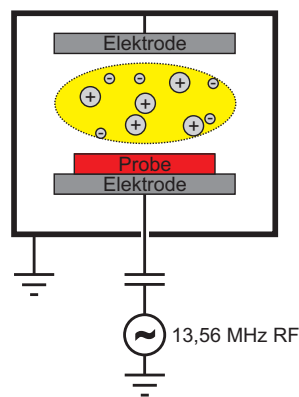


Abbildung 3.2: Aufbau eines Parallelplattenreaktors für reaktives Plasmaätzen.

### 3.1.2.1 Physikalisches Plasmaätzen

Verwendet man für das Plasma ein inertes Gas, so kann es nicht zu einer chemischen Reaktion der Ionen mit dem Substrat kommen. Wie in Abb. 3.1(b) gezeigt, beruht die Ätzwirkung vielmehr darauf, dass die Ionen so schnell beschleunigt werden, dass sie beim Auftreffen auf das Substrat Atome durch Impulsübertrag aus der Oberfläche herausschlagen. Durch die Beschleunigung der Ionen in Richtung der Probe weist dieser Ätzprozess eine hohe Anisotropie auf. Da es jedoch zu keiner Reaktion kommt, besteht eine geringe Selektivität, die nur darauf beruht, dass einige Materialien deutlich widerstandsfähiger gegen Ionenbeschuss sind. Ein beliebtes Gas für physikalisches Plasmaätzen ist aufgrund seiner hohen atomaren Masse das Edelgas Argon.

Ein Nachteil des physikalischen Plasmaätzens ist, dass die hohe Energie der auftreffenden Ionen neben dem gewünschten Abtrag auch zu Beschädigungen an der Substratoberfläche führen kann. Werden die Ionen in die kristalline Struktur des Substratmaterials eingebracht, wirken sie beispielsweise in Halbleitern als Störstellen, was einen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit haben kann.

### 3.1.2.2 Reaktives Ionenätzen

Besteht das Plasma hingegen aus reaktiven Gasen wie Fluor, Chlor, Brom oder Sauerstoff, so spricht man vom reaktiven Ionenätzen (RIE<sup>1</sup>). Wie in in Abb. 3.1(c) gezeigt, kommt es beim Auftreffen der Ionen auf das Substrat zu einer Reaktion, bei der im optimalen Fall ein gasförmiges Reaktionsprodukt entsteht. Durch geeignete Wahl des Ätzgases kann eine hohe Selektivität erreicht werden, wobei zu beachten ist, dass es auch beim RIE immer einen physikalischen Anteil an der Ätzwirkung gibt. Wie physikalisches Plasmaätzen weist auch RIE eine hohe Anisotropie auf.

In Tabelle 3.1 sind die Eigenschaften der verschiedenen Ätzmethoden nochmals mit ihren Vor- und Nachteilen aufgeführt.

<sup>1</sup>Reactive Ion Etching

	Nasschemisches Ätzen	Reaktives Plasmaätzen	Physikalisches Plasmaätzen
Vorteile	viele Materialien viele Ätzrezepte hohe Selektivität keine Beschädigung des Substrates keine Anlage notwendig	viele Materialien viele Ätzrezepte hohe Selektivität Anisotrop kleine Strukturen möglich	alle Materialien Anisotrop kleine Strukturen möglich
Nachteile	Isotrop kleine Strukturen nicht möglich	Beschädigung des Substrates	Beschädigung des Substrates geringe Selektivität

Tabelle 3.1: Vergleich verschiedener Ätzverfahren zur Strukturierung.

### 3.2 Lift-off-Prozess

Eine weitere Strukturierungsmethode für Oberflächen stellt der Lift-off-Prozess dar. In diesem Fall wird nicht Material von einem Substrat abgetragen sondern neues hinzugefügt. Die grundlegende Prozessfolge ist in Abb. 3.3 gezeigt. Auf eine bestehende Fotolackmaske (Schritt a) wird durch Verdampfen oder andere Beschichtungsmethoden ein neues Material aufgetragen (Schritt b). Dabei kann es sich sowohl um Metalle als auch um Dielektrika handeln. Zu beachten ist dabei, dass die Schichtdicke des aufgetragenen Materials deutlich kleiner sein muss als die Schichtdicke des Fotolackes. Andernfalls kann es zu Problemen beim nachfolgenden Lösen des Fotolackes kommen. Die Probe wird dafür in ein Lösungsmittel gegeben (Schritt c). Dabei handelt es sich typischerweise um Aceton, das den Fotolack schnell löst. Die aufgedampften Schichten, die den Fotolack bedecken, verlieren dadurch ihren Halt und werden von der Oberfläche entfernt. Nur an den Stellen, die vorher nicht durch Fotolack geschützt waren, kann das aufgetragene Material haften. Durch den Lift-off-Prozess wird die Struktur invertiert, d.h. man erhält ein negatives Abbild der Fotolackmaske.

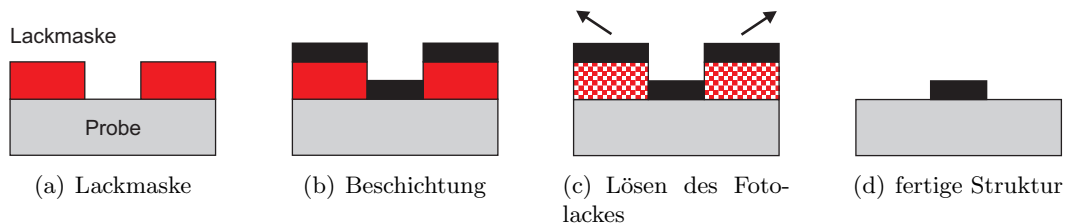


Abbildung 3.3: Prozessfolge beim Lift-off. Auf eine bestehende Lackmaske (a) wird ein Material (z.B. ein Metall) aufgedampft (b). Der Lack wird durch ein Lösungsmittel gelöst (c). Es entsteht ein inverses Abbild der ursprünglichen Lackmaske (d).



### 3.3 Messplatz zur Bestimmung der Periodizität

Für die Vermessung der Periodizität eines Gitters gibt es mehrere Möglichkeiten. So könnte man die Periodizität mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops oder Rasterkraftmikroskops direkt messen. Beide Verfahren sind zum einen recht zeitaufwendig und weisen zum anderen nicht die höchste Genauigkeit auf.

Wesentlich einfacher lässt sich die Periodizität von Gittern optisch durch Bestimmung der Beugungsordnungen messen. Dafür wurde ein kleiner Messaufbau erstellt, der im Folgenden beschrieben wird.

Für Beugungsgitter gilt allgemein die Gittergleichung [57]

$$m \cdot \lambda = \Lambda (\sin\alpha + \sin\beta), \quad (3.1)$$

wobei  $\alpha$  und  $\beta$  die Winkel des einfallenden bzw. reflektierten Strahles zur Gitternormalen sind,  $m$  ist die Beugungsordnung und  $\Lambda$  die Gitterperiodizität.

Für einen senkrechten Strahleinfall ergibt sich eine Verteilung der Beugungsordnungen wie in Abb. 3.4 (a) gezeigt. Da sich in dieser Konfiguration die Winkel der Beugungsordnungen nur schwierig messen lassen, verwendet man im Allgemeinen die Littrow-Geometrie (siehe Abb. 3.4 (b)), bei der die -1. Beugungsordnung im einfallenden Strahl zurückläuft. Aus Gleichung 3.1 folgt damit für die Gitterperiodizität

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2 \sin\alpha}. \quad (3.2)$$

Die Gitterperiodizität hängt somit nur noch vom Winkel der -1. Ordnung zur Gitternormalen ab, der sich durch Drehung der Probe leicht bestimmen lässt.

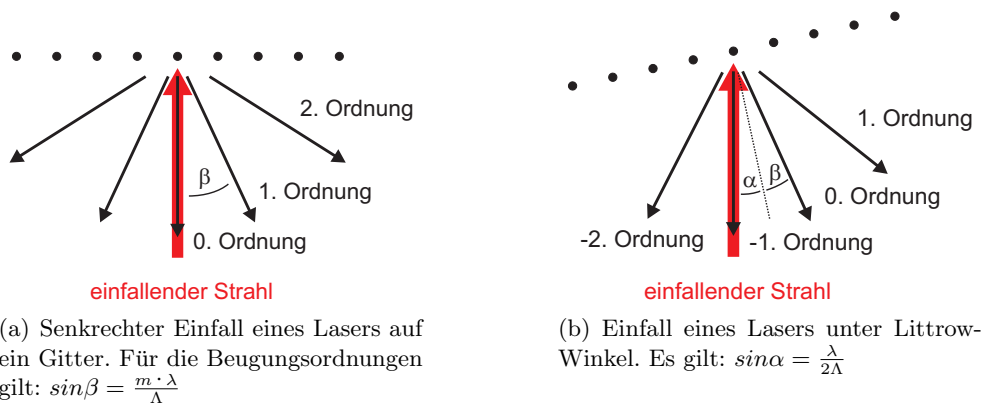


Abbildung 3.4: Verwendung von Gitterbeugung zur Bestimmung der Periodizität. In der Littrow-Anordnung lässt sich die Periodizität einfacher messen.

Experimentell lässt sich die Bestimmung der Beugungswinkel einfach realisieren. Man benötigt, wie in Abb. 3.5 gezeigt, einen Laser und eine drehbare Probenhalterung. Die Probenhalterung ist mit einer Skala versehen, so dass sich der Drehwinkel auf  $1/60^\circ$  genau messen lässt. Die in dieser Arbeit verwendeten Gitter haben Periodizitäten zwischen 300 und 800 nm. Um einen Messaufbau für diesen Bereich zu ermöglichen, ist es notwendig,

einen Laser mit passender Wellenlänge zu verwenden. Ist die Wellenlänge des Lasers größer als die doppelte Gitterperiode, so ist keine Beugung in Littrow-Anordnung möglich. Ist die Wellenlänge zu klein, so ergeben sich sehr kleine Winkel, was zu einem hohen relativen Messfehler führt. Für diesen Gittermessplatz wird ein frequenzverdoppelter Nd:YAG Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm verwendet, was zu Winkeln zwischen 20 (bei 800 nm Periode) und 60 Grad (bei 300 nm Periode) in Littrow-Anordnung führt.

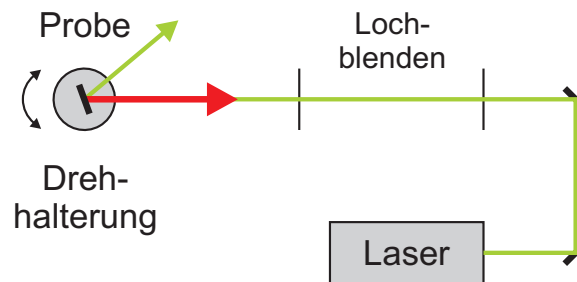


Abbildung 3.5: Messplatz zur Bestimmung der Gitterperiodizität. Die Probe wird dabei in Littrow-Geometrie gemessen.

### 3.4 Transmissionsmessplatz

Die in dieser Arbeit hergestellten Gitter in transparenten Materialien dienen der Beeinflussung von Licht in großflächigen Bauelementen. Deswegen ist es wichtig, die Gitterqualität auf der dafür notwendigen Fläche von mehreren  $\text{cm}^2$  zu bestimmen. Eine Charakterisierung mit Hilfe eines AFM ist dafür nur eingeschränkt geeignet, da eine Messung nur auf einer Fläche etwa der Größe von  $100 \mu\text{m}^2$  durchführbar ist. Eine großflächige Charakterisierung durch ein AFM wäre zeitlich nicht machbar.

Deswegen wird in dieser Arbeit eine optische Messmethode angewendet, die in [58] vorgestellt wurde. Diese Methode ist immer dann anwendbar, wenn eine planare Wellenleiterstruktur untersucht wird, d.h. ein Schichtsystem bestehend aus Materialien mit unterschiedlichem Brechungsindex. In diesem Dünnschichtsystem kann Licht parallel zu der Oberfläche geführt werden, in der das Gitter eingebracht ist.

Die Idee dieser Messanordnung besteht darin, dass die Transmission von Licht durch ein transparentes Gitter gemessen wird. Da ein großer Teil des Lichtes direkt durch die zu vermessende Probe geht und nur ein kleiner Anteil eine Wechselwirkung mit dem Gitter erfährt, ist es schwierig, das Signal vom Untergrund zu trennen. Der Vorteil dieser Methode besteht nun darin, durch Verwendung zweier senkrecht zueinander stehender Polarisatoren den Untergrund weitgehend zu unterdrücken. Ein schematischer Messaufbau dafür ist in Abb. 3.6 gezeigt. Als Lichtquelle dient eine Halogenlampe, die ein breitbandiges, unpolarisiertes Spektrum emittiert. Dieses Licht wird durch einen Polarisator linear polarisiert. Steht das zu untersuchende Gitter in einem Winkel von  $45^\circ$  zur Lichtpolarisation (siehe Abb. 3.7(b)), so gibt es einen Anteil des Lichtes, der eine Polarisation senkrecht zum Gitter hat und mit diesem wechselwirken kann. Es kommt wie in einem Gitterkoppler zur Koppelung zwischen im Wellenleiter geführten Moden und dem einfallenden Licht, was in Abb. 3.7(a)

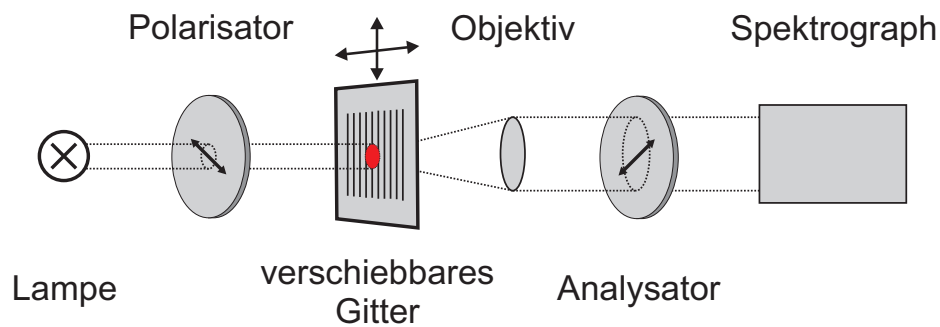


Abbildung 3.6: Messaufbau zur Bestimmung der Gitterqualität. Durch die gekreuzten Polarisatoren wird nur Licht detektiert, das in geführte Moden ein- und wieder ausgekoppelt wird. Zur Bestimmung der großflächigen Qualität ist die Probe verschiebbar.

gezeigt ist. Das in den Wellenleiter eingekoppelte Licht, das ebenfalls eine Polarisation senkrecht zu den Gitterlinien hat, kann erneut mit dem Gitter wechselwirken. Es wird nach unten ausgekoppelt, wobei die Polarisation senkrecht zum Gitter erhalten bleibt. Da der zweite Polarisator (Analysator) einen Winkel von  $90^\circ$  zum ersten Polarisator hat, ergibt sich ein Winkel zur Gitterorientierung von ebenfalls  $45^\circ$ . Das Licht, das aus dem Gitter ausgekoppelt wird, kann somit zum Teil den Analysator passieren und wird in einem Spektrometer (Jobin Yvon, Triax 320 und Symphony) gemessen. Hingegen kann der Anteil des Lichtes, der nicht mit dem Gitter wechselwirkt, den Analysator nicht passieren, da er senkrecht zu diesem polarisiert ist. Man erhält mit dieser Methode also genau den Anteil des Lichtes, der mit dem Gitter interagiert hat. Der Untergrund ist je nach Polarisationsgrad des verwendeten Polarisators weitgehend unterdrückt.

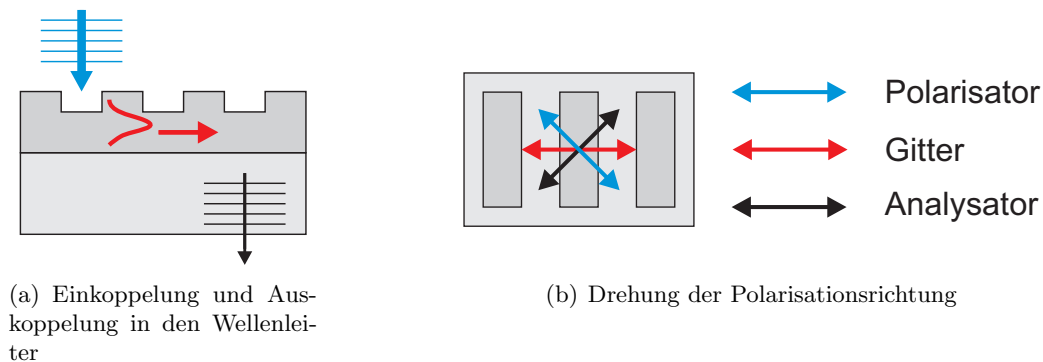


Abbildung 3.7: Messprinzip der Transmissionsmessung an Gittern. Wegen der gekreuzten Polarisatoren kann nur Licht, das mit dem Gitter wechselwirkt, den Analysator passieren.



## 4 Aufbauten für die Interferenzlithographie

In dieser Arbeit wurde ein Laboraufbau zur Interferenzbelichtung erstellt, der im nachfolgenden Abschnitt beschrieben wird. Dabei wird insbesondere auf die technischen Hindernisse eingegangen, die bei einem solchen Laborplatz zu beachten sind.

Im zweiten Abschnitt werden die notwendigen Arbeitsschritte der Interferenzbelichtung beschrieben und verschiedene herstellbare Lackgitter vorgestellt.

### 4.1 Laboraufbau zur Interferenzbelichtung

Der in dieser Arbeit erstellte und benutzte optische Aufbau zur Interferenzbelichtung ist in Abb. 4.1 mit allen verwendeten Elementen skizziert. Die Grundlage des Aufbaus bildet ein UV-Laser, dessen Licht über für die Emissionswellenlänge optimierte dielektrische Spiegel zur Probe geleitet wird. Über ein Quarzplättchen wird ein Teil des Strahles abgezweigt und mit Hilfe eines Spektrumanalysators überwacht. Anschließend folgt eine computergesteuerte Blende (Newport 846 HP Shutter) für die Belichtungsregelung. Da die Austrittshöhe des Lasers nicht der Strahlhöhe der anderen optischen Elemente entspricht, wird der Strahl mit einem parallel verschiebenden Spiegelsatz angehoben (Newport Beamsteering Instr. Model 675).

Mit einem dielektrischen 50 % Strahlteiler wird der Laserstrahl in zwei gleichstarke Teilstrahlen gespalten. Diese werden über weitere Spiegel auf zwei elektronisch gesteuerte Drehspiegel der Firma Microcontrol gegeben, die eine Einstellgenauigkeit von  $1/1000^\circ$  haben. Um eine optimale Strahlqualität zu gewährleisten [59], werden die Teilstrahlen jeweils mit Hilfe eines Raumfilters der Firma Jordan, bestückt mit einem 20fach Mikroskopobjektiv und einem  $10\ \mu\text{m}$  Pinhole, räumlich gefiltert. Die durch den Raumfilter aufgeweiteten Teilstrahlen überlappen sich auf der Probenhalterung, welche auf einer motorisierten Verschiebestufe der Firma Microcontrol montiert ist. Die Probenhalterung enthält eine manuell justierbare Rotationseinheit, so dass mit einer gedrehten zweiten Belichtung auch zweidimensionale Gitter hergestellt werden können. Neben der Probenhalterung befindet sich eine Photodiode, mit der die Computersteuerung während der Belichtung permanent die Leistung des Lasers überwacht und dazu passend die Belichtungszeit mit der oben erwähnten Blende steuert. In den nachfolgenden Abschnitten werden einzelne Aspekte des Aufbaus genauer erläutert.

#### 4.1.1 Laser

Die Wahl des Lasers ist entscheidend für das resultierende Interferenzgitter. So sollte der Laser eine hohe Kohärenzlänge aufweisen und somit spektral sehr schmalbandig sein. Eine möglichst hohe Leistung ist wünschenswert, damit die Belichtungszeit und damit der Einfluss von Störungen reduziert wird. Die Wellenlänge muss kompatibel zum verwendeten Fotolack sein, darf aber auch nicht zu sehr von den gewünschten Gitterperioden abweichen, damit die einzustellenden Winkel nicht extrem werden und experimentell realisierbar bleiben.

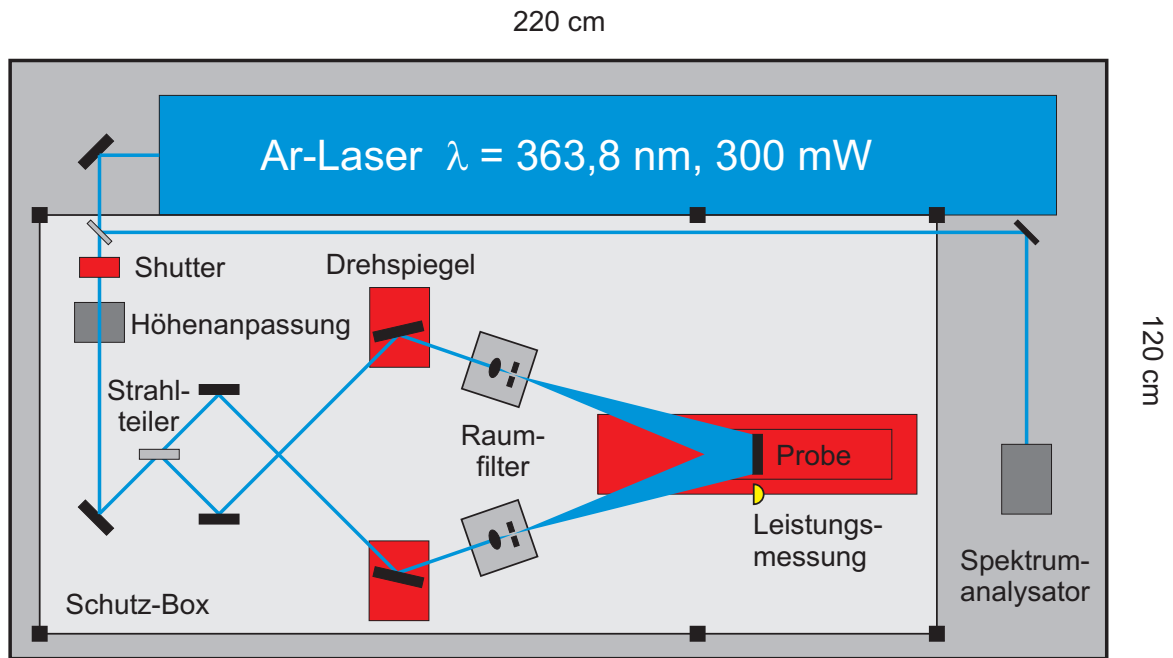


Abbildung 4.1: Aufbau des Laborplatzes für Interferenzbelichtung. Die roten Elemente sind elektronisch gesteuert.

In dieser Arbeit wurde zuerst ein GaN-Diodenlaser mit externem Resonator und einer Wellenlänge von 395 nm verwendet (Sacher Laser TEC 100). Der Vorteil dieses Lasers ist eine geringe Energieaufnahme bzw. hohe Energieeffizienz und niedrige Anschaffungskosten. Die Kohärenzlänge und spektrale Bandbreite (besser als 5 MHz) waren ausreichend, die Strahlintensität mit 15 mW eher zu gering. Leider zeigte der Laser zwei erhebliche Schwächen. Zum einen war die Strahlqualität des Lasers schlecht, da in der Laser-Mode mehrere konzentrische Ringe sichtbar waren, was laut Hersteller an der Qualität von intern verbauten Linsen liegt. Zum anderen betrug die Lebensdauer der Laserdioden wenige Monate, was schließlich zum Austausch dieses Lasers führte.

Als Ersatz wurde ein Argon-Ionen-Laser der Firma Coherent angeschafft (Innova Sabre TSM 5). Dieser zeichnet sich durch eine sehr hohe Kohärenzlänge und optimale Strahlqualität aus. Die Ausgangsleistung beträgt bei neuer Laserröhre über 500 mW bei einer Wellenlänge von 363,8 nm. Die spektrale Bandbreite liegt aufgrund einer Modenselektion durch ein Etalon bei unter 3 MHz. Wie in Abb. 4.1 gezeigt, wird ein Teil des Strahles mit Hilfe eines Spektralanalysators überwacht. Dabei handelt es sich um ein Scanning-Fabry-Perot-Interferometer (Modell 240) der Firma Coherent, welches die Laserlinie mit einer Genauigkeit von 75 MHz auflöst. Sollte sich der Laser nicht im Einmodenbetrieb befinden (der Modenabstand beträgt 80 MHz), sind hier mehrere Moden sichtbar und der Laser kann entsprechend nachgestellt werden.

Die Nachteile von Argon-Ionen-Lasern sind neben hohen Anschaffungskosten eine extrem geringe Energieeffizienz. So beträgt die elektrische Leistung 55 kW bei einer nutzbaren Lichtleistung von 0,5 W. Außerdem nimmt die Leistungsfähigkeit der Röhre durch den Betrieb ab, wie in Abb. 4.2 gezeigt. Zusammengenommen führen diese Punkte zu Betriebskosten von etwa 30 EUR / Stunde.

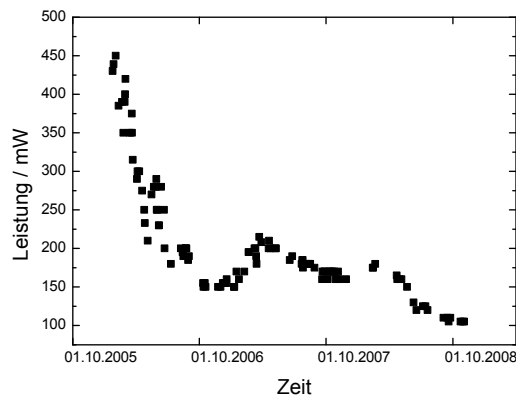


Abbildung 4.2: Abnahme der Laserleistung durch Degradation der Laserröhre. Es fällt auf, dass während der Sommermonate die Leistung geringer als in den Wintermonaten ist. Das könnte an einer geringeren Kühlleistung aufgrund wärmeren Leitungswassers liegen.

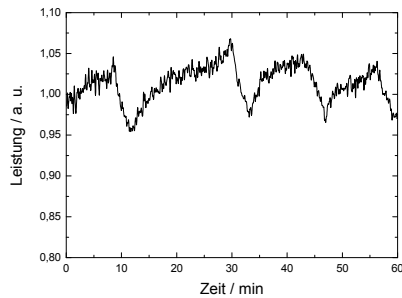
#### 4.1.2 Mechanische Störungen

Aufgrund der kleinen Strukturgrößen der hergestellten Gitter ist Interferenzbelichtung anfällig für Störungen. So führt während der Belichtung eine Verschiebung der Probe um die halbe Periodizität zum Auslöschung des Interferenzmusters. Aus diesem Grund müssen mechanische Schwingungen möglichst gut unterdrückt werden. Ziel ist, dass sich die optischen Elemente, der Laser und die Probe nicht zueinander bewegen können. Erreicht wird das in oben beschriebenen Aufbau durch die Verwendung eines geeigneten Lasertisches. Der Lasertisch besteht aus einer massiven, 20 cm dicken Granitplatte mit einem Gewicht von 1500 kg, die auf passiv gedämpften, luftgefederten Füßen steht. Aufgrund der hohen Masse reagiert der Aufbau sehr träge auf externe Vibrationen. Leider lässt sich der Aufbau nicht komplett von der Umgebung entkoppeln, da die Laserröhre mit Kühlwasser versorgt werden muss, was aufgrund des Wasserflusses eine permanente Störquelle darstellt. Die Kühlung der Laserröhre sollte deswegen so weit wie möglich reduziert werden, brauchbar sind Werte von 15 - 20 Liter pro Minute.

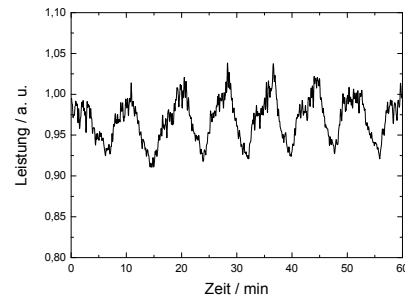
Eine weitere Störquelle bilden Luftbewegungen. Da der Brechungsindex von Luft dichteabhängig ist, führen Dichteschwankungen aufgrund von Luftbewegungen zu zeitlich veränderlichen Brechungsindexvariationen, die eine Phasenverschiebung der interferierenden Teilstrahlen hervorrufen können. Gemäß Gleichung 2.4 verschiebt sich dann das Interferenzmuster im Raum, was die Qualität der Belichtung stark reduzieren kann. Aus diesem Grund wurde der Aufbau, wie in Abb. 4.1 gezeigt, durch eine Schutzbox bestehend aus 3 mm dicken PMMA-Platten komplett gekapselt. Nur durch den Einlass für den Laser kann noch ein minimaler Luftaustausch stattfinden. Nach dem Einbau einer Probe benötigt das System bis zur Belichtung mehrere Minuten Zeit, in der sich mechanische Schwingungen und Luftbewegungen abbauen.

### 4.1.3 Thermische Störungen

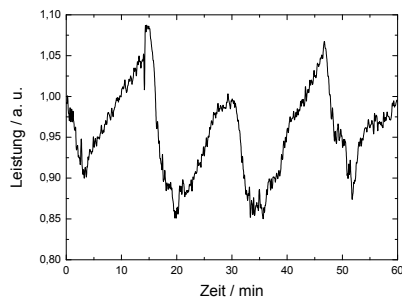
Eine Veränderung der Raumtemperatur bewirkt ebenfalls eine Störung der Interferenzbelichtung. Dies liegt daran, dass sich die verwendeten Aufbauten in Abhängigkeit von der Temperatur ausdehnen. So führt eine Temperaturdifferenz von einem Kelvin bei einer zwei Meter langen Granitplatte zu einer Ausdehnung von  $10 \mu\text{m}^1$ , einem Vielfachen der belichteten Gitterperiodizität. Dieses Beispiel zeigt, wie wichtig eine Temperaturstabilisierung ist. Weiterhin hat die Raumtemperatur großen Einfluss auf die Stabilität des Argon Lasers. So zeigt sich, dass bei Verwendung der im Labor eingebauten Klimaanlage die Ausgangsleistung des Lasers erheblich schwankt. Dieser in Abb. 4.3 gezeigte Effekt ist dadurch erklärbar, dass die Klimaanlage zum Erreichen der gewünschten Raumtemperatur in kurzen Intervallen mit voller Leistung nachkühlt. Ohne Klimaanlage bleibt der Laser bis auf einen kleinen Drift weitgehend stabil (Abb. 4.3 (d)). Aus diesem Grund wurde für alle Belichtungen auf eine Kühlung des Raumes verzichtet.



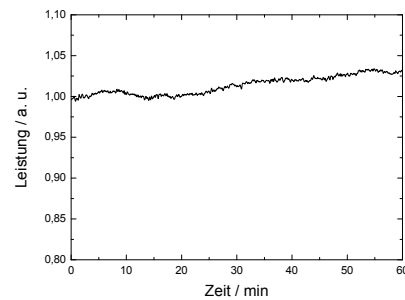
(a) Klimaanlage 16°C



(b) Klimaanlage 18°C



(c) Klimaanlage 24°C



(d) Klimaanlage aus

Abbildung 4.3: Einfluss der Klimaanlage auf die Laserstabilität. Nur bei abgeschalteter Klimaanlage lässt sich der Laser für Interferenzlithographie nutzen.

<sup>1</sup>bei einem Längenausdehnungskoeffizienten  $\alpha = 5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  unter Verwendung von  $\Delta L = L_0 \cdot \alpha \cdot \Delta T$  [60]



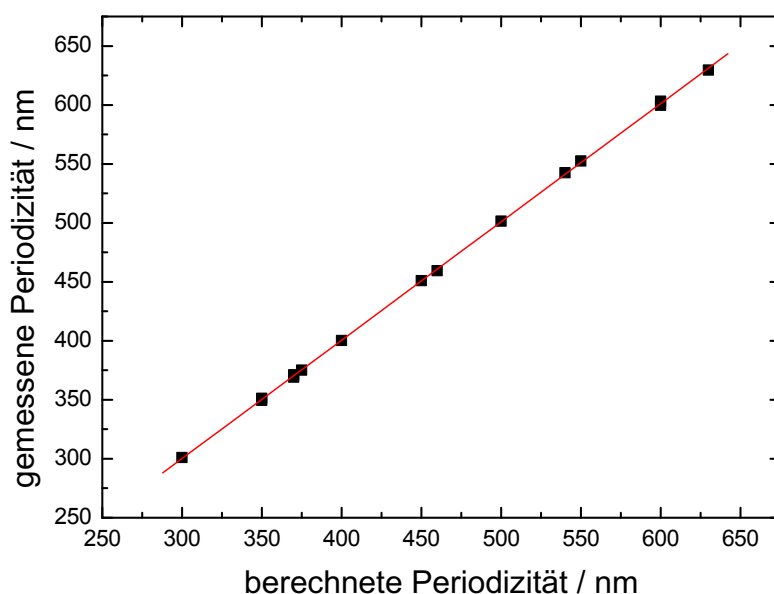


Abbildung 4.4: Vergleich der berechneten Periodizität mit der gemessenen Periodizität. Die relative Genauigkeit der Werte ist besser als 0,3 %.

#### 4.1.4 Erreichte Parameter

Mit oben beschriebenem Aufbau lassen sich die Anforderungen, die in Kapitel 2.3 definiert sind, erfüllen. Die Gitterperiodizität kann wie in Abb. 4.4 gezeigt zwischen 300 und 600 nm variiert werden. Aufgetragen ist die optisch gemessene Gitterperiodizität (Messmethode siehe Kapitel 3.3) im Vergleich zur über den Einfallswinkel berechneten Gitterperiodizität. Die dabei erreichbare Genauigkeit ist sehr hoch. Aufgrund der sehr präzise justierbaren Drehspiegel beträgt die relative Einstellgenauigkeit der Gitterperiodizität 0,3 %. Die kleinste Gitterperiodizität, die mit dem Aufbau belichtet wurde, ist 270 nm. Begrenzend wirkt hierbei, dass konstruktionsbedingt der Abstand zwischen den Raumfiltern und der Probe immer kleiner wird. Der Strahl ist somit weniger aufgeweitet, was zu einer inhomogenen Belichtung führt. Die maximal herstellbare Gitterperiodizität liegt bei etwa 800 nm. Für größere Periodizitäten müsste der Abstand zwischen den Raumfiltern und der Probe erhöht werden, was aufgrund der räumlichen Gegebenheiten nicht möglich ist.

Zur Überprüfung der Homogenität der Belichtung wurde im Rahmen eines Projektes mit der Firma ULM-Photonics ein 3 Zoll-Wafer belichtet und von dieser Firma mit einem Rasterelektronenmikroskop vermessen. Wie in Abb. 4.5 (a) gezeigt, befinden sich auf dem Wafer neun Messpunkte im Abstand von etwa einem Zentimeter. Abb. 4.5 (b) zeigt die gemessene Stegbreite und Gittertiefe. Die Stegbreite schwankt dabei 5 % um den Mittelwert. Da der verwendete Fotolack eine Dicke von etwa 220 - 230 nm hat, geht aus der Messung der Gittertiefe hervor, dass der Fotolack wie gewünscht großflächig durchstrukturiert ist.

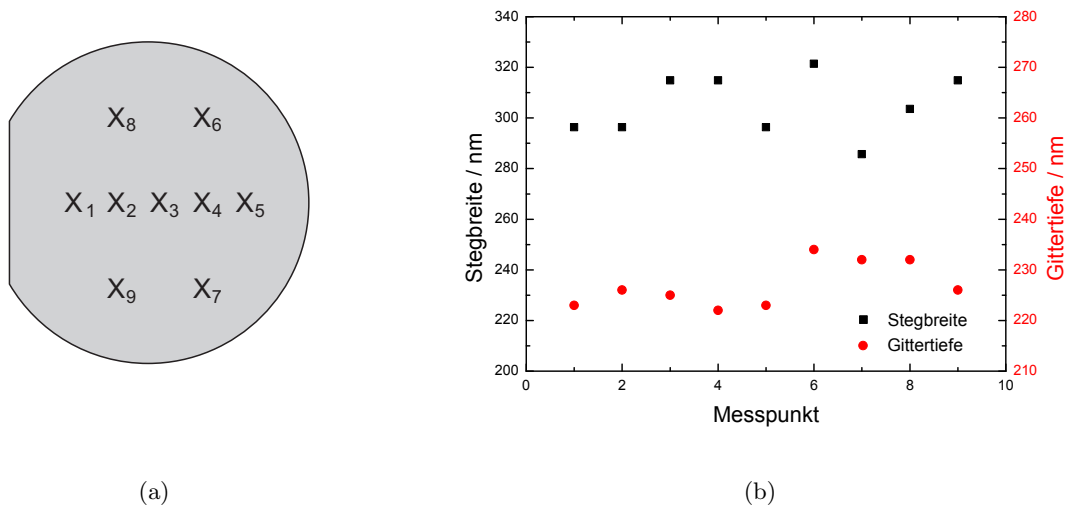


Abbildung 4.5: Messung der Homogenität einer Interferenzbelichtung mit einer Periodizität von 500 nm. (a) Verteilung der Messpunkte auf einem 3"-Wafer. (b) Gemessene Stegbreite und Gittertiefe. Die Stegbreite variiert etwa 5 % um den Mittelwert. Aus der Gittertiefe geht hervor, dass der Fotolack auf dem ganzen Wafer durchstrukturiert ist.

## 4.2 Interferenzbelichtung in der Anwendung

Im folgenden Abschnitt wird kurz auf die notwendigen Arbeitsschritte der Interferenzlithographie eingegangen. Anschließend werden die verwendeten Fotolacke und die damit erzielten Ergebnisse vorgestellt. Dieses soll einen Überblick geben, was mit Interferenzbelichtung möglich ist.

### 4.2.1 Arbeitsschritte

Die Grundlage der Lithographie bilden die so genannten Fotolacke. Grundsätzlich unterscheidet man zwischen positiv und negativ arbeitenden Fotolacken. Bei den Positivlacken werden während des Prozesses die Bereiche entfernt, die mit Licht bestrahlt werden, bei Negativlacken bleiben die belichteten Stellen hingegen bestehen. Fotolacke bestehen typischerweise aus einer Lösung von Harz und Fotoinitiatoren in einem Lösungsmittel. Das Harz bildet das Grundgerüst des Lackes und muss je nach Nutzung des Fotolackes die passenden Eigenschaften aufweisen, z. B. ätzbeständig gegen die in weiteren Schritten verwendeten Chemikalien sein oder eine hohe Temperaturstabilität aufweisen. Der Fotoinitiator ist für die Lichtempfindlichkeit verantwortlich. Bei unbelichteten, positiven Fotolacken führt der Fotoinitiator zu einer herabgesetzten Löslichkeit im Entwickler. Wird der Fotoinitiator hingegen durch Licht passender Wellenlänge bestrahlt, geht er eine chemische Reaktion ein, was die Löslichkeit des Lackes im Entwickler wesentlich erhöht. Bei negativen Fotolacken bewirkt der Fotoinitiator unter Belichtung eine Quervernetzung des Harzes, was die Löslichkeit der belichteten Stellen im Entwickler stark herabsetzt. Die dem Lack zugesetzten Lösungsmittel stellen sicher, dass der Lack flüssig ist. Der prozentuale Anteil des Lösungsmittels bestimmt

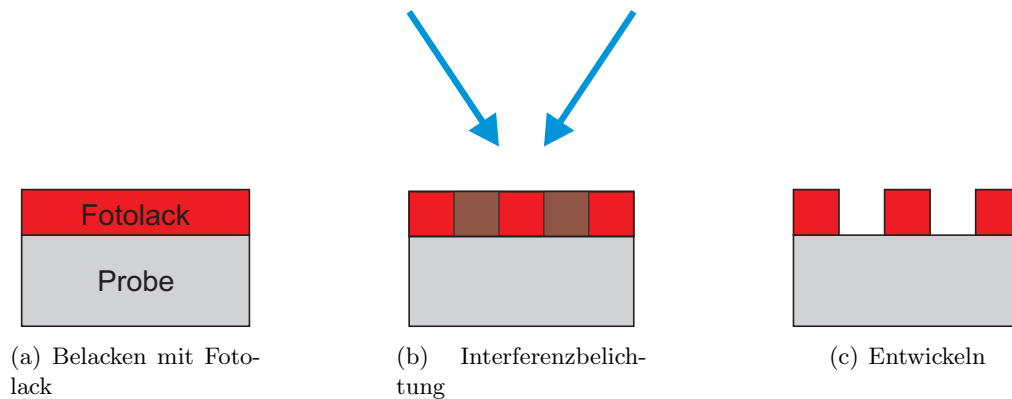


Abbildung 4.6: Arbeitsschritte der Interferenzlithographie.

dabei die Viskosität des Lackes und damit die resultierende Schichtdicke, wenn der Lack auf ein Substrat aufgeschleudert wird.

In Abb. 4.6 sind die notwendigen Arbeitsschritte gezeigt. Im ersten Schritt werden die Proben ausgiebig gereinigt. Das Reinigungsverfahren ist abhängig von der Empfindlichkeit des Substratmaterials und basiert auf Laugen, Säuren bzw. organischen Lösungsmitteln. Nach der Reinigung wird das Substrat gegebenenfalls mit einem Haftvermittler und anschließend mit dem Fotolack beschichtet (Abb. 4.6(a)). Der Haftvermittler ist in manchen Fällen notwendig, da die sehr schmalen, aber hohen Lackstrukturen auf einigen Materialien eine sehr schlechte Haftungsfähigkeit zeigen. Die Beschichtung mit Fotolack erfolgt auf einem Spincoater, d.h. der Fotolack wird auf das Substrat aufgebracht und dieses anschließend mit einer konstanten Drehzahl geschleudert. Die sich ergebende Lackdicke hängt von der Drehzahl und dem verwendeten Fotolack ab. Nach dem Schleudern wird das restliche im Lack verbliebene Lösungsmittel auf einer Heizplatte verdampft und es ergibt sich eine feste Fotolackschicht.

Den nächsten Arbeitsschritt bildet die Interferenzbelichtung (Abb. 4.6(b)). Die Probe wird dazu in den in Kapitel 4.1 beschriebenen Aufbau eingebaut und mit einer festzulegenden Belichtungsdosis belichtet. Dieser Parameter beschreibt die Energie pro Fläche und ist entscheidend für das resultierende Lackprofil.

Der letzte Arbeitsschritt ist die Entwicklung (Abb. 4.6(c)). Dabei wird die Probe in den zum Fotolack gehörenden Entwickler getaucht und die belichteten (Positivlack) bzw. unbelichteten (Negativlack) Stellen werden gelöst. Die freien Parameter sind die Entwicklungszeit und die Konzentration des Entwicklers.

Nach dem Entwickeln erhält man ein Gitter, dessen Charakterisierung durch mehrere Parameter erfolgt. Der wichtigste Parameter ist dabei die Gitterperiodizität  $\Lambda$ . Wie in Abb. 4.7 gezeigt, kann man aus der Breite (B) der Gitterstege einen neuen Parameter definieren, der im Folgenden Tastverhältnis (TV) genannt wird. Das Tastverhältnis ist das Verhältnis von Stegbreite zu Gitterperiodizität. Ein weiterer Parameter ist das Aspektverhältnis (A), das sich durch das Verhältnis von Gittertiefe (T) zur Stegbreite (B) ergibt.

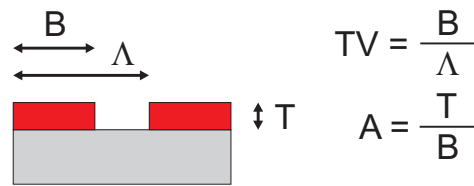


Abbildung 4.7: Definition der Parameter eines Gitters: B bezeichnet die Stegbreite,  $\Lambda$  die Gitterperiodizität, T die Gittertiefe, TV das Tastverhältnis und A das Aspektverhältnis.

## 4.2.2 Lackgitter

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Fotolacke verwendet. Je nach Einsatz müssen Lacke mit passenden Eigenschaften gewählt werden. Dabei muss unterschieden werden, ob der Fotolack in den Gittertälern bis zur Substratoberfläche entfernt werden soll oder das Ziel in einer oberflächlichen Modulation des Fotolackes besteht. Ein weiteres Unterscheidungskriterium ist die Lackdicke. Soll der Lack für einen Lift-off-Prozess (siehe Kap. 3.2) verwendet werden, muss die Lackdicke zur gewünschten Metalldicke passen. Für einen Plasmaätzprozess (siehe Kap. 3.1) hingegen muss die Lackdicke so gewählt werden, dass die erforderliche Ätztiefe ohne kompletten Abtrag der Lackmaske erreicht wird. Im Folgenden werden vier erfolgreich verwendete Lacke für unterschiedliche Einsatzgebiete vorgestellt.

### 4.2.2.1 AR-P 3170

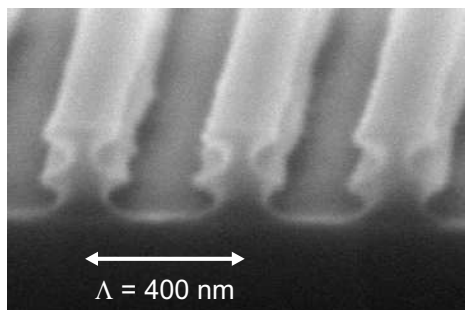
Bei diesem Lack handelt es sich um eine positiv arbeitende Novolak<sup>2</sup>-Naphthochinondiazid-Kombination, die aufgrund ihres geringen Feststoffgehaltes von 7 % eine sehr geringe Lackdicke von 180 - 220 nm ausbildet. Der Lack zeigt ein hohes Auflösungsvermögen und ist hervorragend für die Interferenzlithographie geeignet, da die Ergebnisse reproduzierbar sind. In Abb. 4.8(a) ist eine REM<sup>3</sup>-Aufnahme eines Querschnittsprofil eines Gitters mit einer Periodizität von 400 nm gezeigt. Da sich dieser Fotolack bis zur Substratoberfläche entwickeln lässt, bietet er sich für folgende Anwendungen an: Lift-off von Metallen mit Schichtdicken bis ca. 60 nm, reaktives Ionenätzen mit Gasen, gegen die er widerstandsfähig ist (z.B. SF<sub>6</sub>).

### 4.2.2.2 AR-P 3120

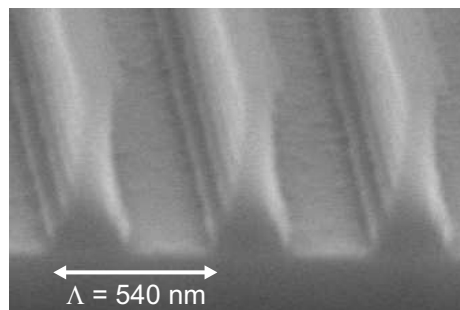
Dieser Lack ist bis auf den Feststoffanteil identisch zum vorher besprochenen AR-P 3170. Der AR-P 3120 weist einen Feststoffgehalt von 20 % auf und ergibt nach dem Aufbringen eine Schichtdicke von 600 - 1000 nm. Wie in Abb. 4.8(b) gezeigt ist es möglich, auch diesen Lack bis zur Substratoberfläche zu entwickeln. Leider zeigt sich, dass dieses nur mit geringer Reproduzierbarkeit möglich ist und es aufgrund schlechter Haftung häufig zum Umklappen der Gitterstege kommt, was gut in der REM-Aufnahme in Abb. 4.8(f) erkennbar ist. Deswegen muss dieser Fotolack in Kombination mit einem Haftvermittler verwendet werden. Mögliche Anwendungen sind: Lift-off von Metallen mit Schichtdicken über 60 nm, reaktives Ionenätzen.

<sup>2</sup>Novolak ist ein Phenolharz, das aus Formaldehyd und Phenol hergestellt wird.

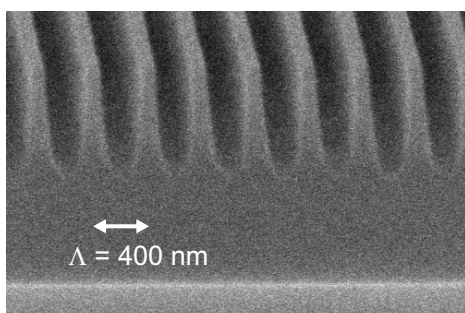
<sup>3</sup>Raster-Elektronen-Mikroskop



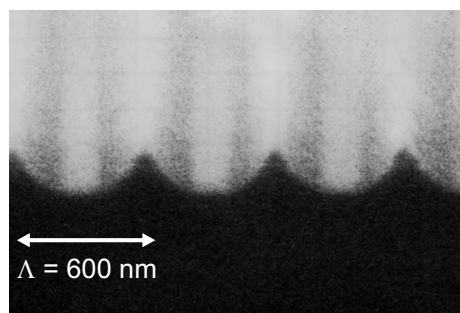
(a) Fotolack AR-P 3170



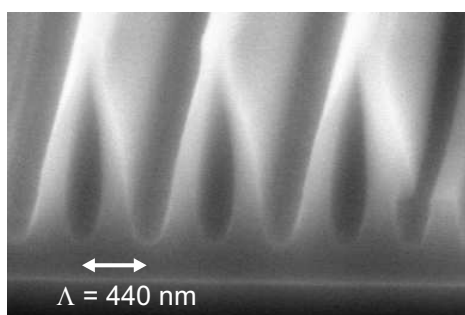
(b) Fotolack AR-P 3120



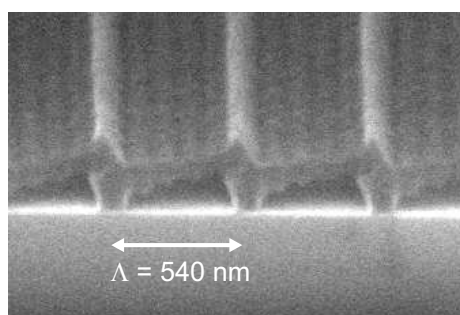
(c) Fotolack AR-P 3840



(d) Fotolack TI 09 XR



(e) Mangelnde Stabilität von Lackgittern



(f) Mangelnde Haftung von Lackgittern

Abbildung 4.8: REM-Aufnahmen von Lackgittern in verschiedenen Fotolacken. Die Beschreibung der Fotolacke findet sich im Text.

### 4.2.2.3 AR-P 3840

Der AR-P 3840 ist ebenfalls ein positiv arbeitender Novolak-Naphthochinondiazid-Lack, der für größere Lackdicken von 1,4  $\mu\text{m}$  ausgelegt ist und ein hohes Auflösungsvermögen zeigt. Aufgrund der hohen Schichtdicke ist es jedoch nicht möglich, ein bis auf das Substrat entwickeltes Interferenzgitter herzustellen. Wie in Abb. 4.8(c) gezeigt, kann man Lackgitter mit einer Tiefe von 800 nm herstellen, was einem Aspektverhältnis von etwa 4 entspricht. Ein höheres Aspektverhältnis ist nicht erreichbar, da der Fotolack nicht die dafür erforderliche Stabilität aufweist und es zu einer Verformung der Gitterstege kommt. Diese Verformung ist in Abb. 4.8(e) gezeigt. Mögliche Anwendungen des AR-P 3840 sind: Abformung von Interferenzgittern mit hohem Aspektverhältnis in andere Materialien (z.B. durch Nutzung als Stempel für Heißprägeverfahren in thermoplastischen Kunststoffen oder UV-Vernetzung in lichtempfindlichen Lacken [61]).

### 4.2.2.4 TI-09 XR

Bei diesem Fotolack handelt es sich um einen sog. Umkehrlack, d.h. der Lack kann sowohl positiv als auch negativ arbeitend verwendet werden. Da nur wenige Negativlacke verfügbar sind, die sowohl von der Strukturauflösung als auch von der Wellenlängenempfindlichkeit und Schichtdicke für Interferenzbelichtung in Frage kommen, bieten Umkehrlacke eine interessante Alternative. Die Verarbeitung des TI-09 XR ist aufgrund der zusätzlichen Umkehrschritte kompliziert, dennoch lassen sich, in Abb. 4.8(d) gezeigt, Interferenzgitter herstellen, die bis zur Substratoberfläche durchentwickelt sind. Wegen mangelnder Reproduzierbarkeit der vielen Prozessparameter wurde dieser Lack jedoch nicht weiter verwendet.

	AR-P 3170	AR-P 3120	AR-P 3840	Ti09 XR
Lacktyp	positiv	positiv	positiv	positiv/negativ
Schichtdicke	170 - 220 nm	600 - 1000 nm	1,2 - 1,6 $\mu\text{m}$	0,8 - 1,2 $\mu\text{m}$
Anwendung	Lift-off RIE	Lift-off RIE	Nanoimprint	Nanoimprint

Tabelle 4.1: Vergleich der verwendeten Fotolacke für verschiedene Anwendungen.

### 4.2.3 Vertikal stehende Wellen

Eine Eigenschaft der Interferenzbelichtung ist, dass sich im Fotolack ein Gitter senkrecht zur Oberfläche ausbildet. Dieses ist deutlich in den Abb. 4.8(a) und (b) zu sehen. Dieses Gitter wird durch eine teilweise Rückreflexion der einfallenden Laserstrahlen an der Substratoberfläche hervorgerufen. Es kommt, wie in Abb. 4.9 gezeigt, zur Interferenz zwischen der einfallenden und reflektierten Welle. Mit dem Einfallswinkel  $\theta_{Lack}$  des Strahles im Fotolack ergibt sich gemäß Gleichung 2.5 für die Periodizität  $\Lambda_z$  der vertikal stehenden Welle

$$\Lambda_z = \frac{\lambda}{2n \sin(90^\circ - \theta_{Lack})} = \frac{\lambda}{2n \cos\theta_{Lack}}. \quad (4.1)$$

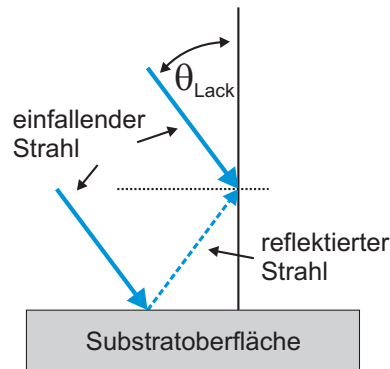


Abbildung 4.9: Die Rückreflexion an der Substratoberfläche führt zu einem vertikal stehenden Interferenzgitter.

Diese Gleichung lässt sich umformen [62] zu

$$\Lambda_z = \Lambda_x \left\{ 4n^2 \left( \frac{\Lambda_x}{\lambda} \right)^2 - 1 \right\}^{-1/2}. \quad (4.2)$$

Für eine Gitterperiodizität von 400 nm und einem Brechungsindex von 1,6 für Fotolack ergibt sich somit ein vertikales Gitter mit einer Periodizität von 120 nm, was etwa der halben Schichtdicke in Abb. 4.8(a) entspricht.

Bleibt die Frage, ob die durch die vertikal stehenden Wellen erzeugten Strukturen im Lack vorteilhaft oder nachteilig sind. Für einen Lift-off-Prozess bedeuten diese zusätzlichen Strukturen einerseits, dass das Lösungsmittel einfacher die Lackstrukturen erreichen kann und somit der Lift-off-Prozess beschleunigt wird. Andererseits hat sich gezeigt, dass sich auf den zusätzlichen Kanten Metall abscheidet, und dieses den Lift-off durch eine zusätzliche Haftung erschwert (siehe Kap. 7). Für RIE-Prozesse bedeuten die vertikal stehenden Wellen, dass die Gitterstege weniger massiv sind und schneller durch das Ätzen abgetragen werden. Zur Unterdrückung der stehenden Wellen muss die Rückreflexion an der Substratoberfläche reduziert werden. Dazu verwendet man eine auf das Substrat aufgetragene Antireflexionschicht (BARC<sup>4</sup>). Die Wirkung beruht zum einen darauf, dass diese Materialien stark absorbierend bei der verwendeten Belichtungswellenlänge sind. Zum anderen wird die Schichtdicke so gewählt, dass es durch Phasen Anpassung zu destruktiver Interferenz zwischen den am Übergang Fotolack-BARC und BARC-Substrat reflektierten Teilwellen kommt. In dieser Arbeit wurden zwei BARC untersucht, die sich in ihrer Verarbeitung unterscheiden: BARLi-II von Clariant wird mit einer Schichtdicke von 200 nm auf das Substrat aufgetragen. Dieses Material ist nicht fotoempfindlich und widersteht den Entwicklern des Fotolackes. Nach dem Entwickeln des Fotolackes besteht das Problem, dass die Absorptionsschicht unter Anwendung eines auf SF<sub>6</sub>basierenden RIE-Prozesses strukturiert werden muss. Es zeigte sich, dass die zusätzlichen Arbeitsschritte mehr Probleme hervorrufen, als durch das BARLi-II vermieden werden. So muss der RIE-Prozess am Übergang zwischen BARLi-II und dem Substrat gestoppt werden, damit das Substrat keinen Schaden nimmt.

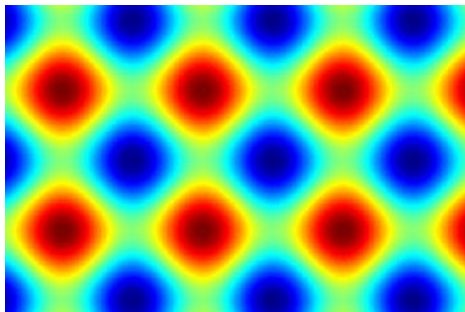
<sup>4</sup>Bottom Anti-Reflective Coating

XLT von Brewer Science wird mit einer Schichtdicke von 130 nm verwendet. Dieses Material hat die Eigenschaft, dass es sich in den gängigen Entwicklern löst und während des Entwicklungsprozesses abgetragen wird. Dieser nasschemische Prozess ist isotrop, weshalb es zum Unterätzen der Lackstruktur kommt. Alternativ kann XLT wie BARLi-II mit RIE strukturiert werden, wobei die dabei auftretenden Probleme ähnlich sind.

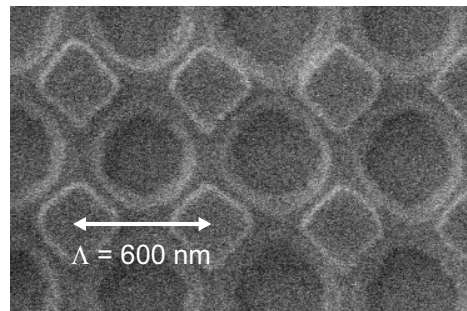
Insgesamt führte der Einsatz von BARC-Schichten zur Unterdrückung der Rückreflexion zu neuen Problemen, so dass nach Abwägung der Vor- und Nachteile auf ihren Einsatz verzichtet wurde.

#### 4.2.4 Zweidimensionale Gitter

Neben den oben gezeigten eindimensionalen können auch zweidimensionale Gitter hergestellt werden. Dazu wird die Probe im ersten Schritt mit halber Belichtungs-dosis bestrahlt, die für eine vollständige Belichtung nötig wäre. Danach wird der Probenhalter um einen gewünschten Winkel, z.B.  $60^\circ$  oder  $90^\circ$ , gedreht. Anschließend wird die Probe ein zweites Mal erneut mit halber Dosis belichtet. Durch Überlagerung der zwei Einzelbelichtungen ergibt sich eine Intensitätsverteilung, wie in einer Simulation in Abb. 4.10(a) gezeigt. Es entsteht ein quadratisches Gitter, das je nach gewählten Belichtungs- und Entwicklungsparametern und dem davon abhängigen Tastverhältnis aus Löchern in der Lackschicht oder aus Säulen auf dem Substrat besteht. In Abb. 4.10(b) ist ein solches Gitter in dem Fotolack AR-P 3170 gezeigt.



(a) Berechnete Intensitätsverteilung einer Doppelbelichtung mit um  $90^\circ$  gedrehter Probe.



(b) REM-Aufnahme eines zweidimensionalen Gitters in 200 nm dickem Fotolack AR-P 3170.

Abbildung 4.10: Vergleich zwischen berechnetem und hergestelltem Gitter.



## 5 Erhöhung der Auskoppelung in OLEDs

Ziel der Experimente dieses Kapitels war die Erhöhung der Auskoppel-effizienz sowohl von 'Small molecule'- als auch von Polymer-OLEDs. Die Gitterstrukturen wurden bei den 'Small molecule'-OLEDs in die Oberfläche der ITO-Elektrode integriert. Der erste Abschnitt beschreibt die Herstellungsmethoden und Ergebnisse, die an diesen OLEDs erzielt wurden. Zur Erhöhung der Auskoppelung von ITO-freien Polymer-OLEDs wurden Substrate mit einer zusätzlichen hochbrechenden Tantalpentoxid-Schicht gewählt, in die eine Gitterstruktur eingebracht wurde. Der zweite Abschnitt zeigt die Ergebnisse bezüglich der Auskoppel-effizienz, die durch die Strukturierung von Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> erzielt wurden.<sup>1</sup>

### 5.1 Gitter in 'Small molecule'-OLEDs

Für die in dieser Arbeit verwendete OLED aus kleinen Molekülen wurde ein auf hohe Effizienz optimiertes Schichtdesign gewählt. Wie in Abb. 5.1 gezeigt ist, baut die OLED auf ein Glassubstrat auf, das mit einer transparenten Elektrode aus Indiumzinnoxid (ITO) beschichtet ist. Auf diese folgt ein Schichtsystem aus mehreren organischen Halbleitern. Es handelt sich dabei um eine Multiheterostruktur, da es mehrere Übergänge zwischen Halbleitern mit verschiedenen Eigenschaften gibt. Auf die ITO-Anode ist eine Lochtransportschicht (HTL<sup>2</sup>)

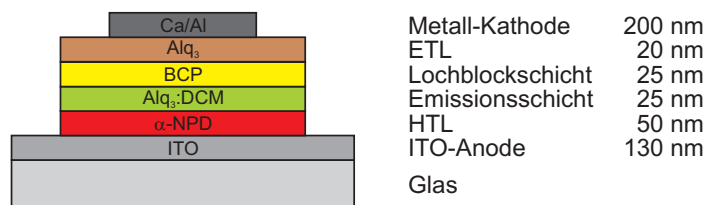


Abbildung 5.1: Aufbau der verwendeten 'Small molecule'-OLED bestehend aus einer Lochtransportschicht (HTL), Emissionsschicht und einer Elektronentransportschicht (ETL).

aufgedampft, die einerseits Löcher sehr gut leitet und andererseits Elektronen blockt. In diesem Fall handelt es sich um  $\alpha$ -NPD<sup>3</sup> mit einer Dicke von 50 nm. Dann folgt eine Emissionsschicht, in der die Löcher auf die Elektronen treffen und Exzitonen bilden, die unter Lichtabgabe zerfallen. Hierfür wird eine 25 nm dicke Schicht bestehend aus Alq<sub>3</sub><sup>4</sup> mit einer Dotierung von 3 mol% DCM<sup>5</sup> verwendet. DCM ist ein Farbstoff, dessen Dotierungsverhält-

<sup>1</sup>Teile dieses Kapitels wurden in folgender Publikation veröffentlicht:

U. Geyer et. al., *Large-scale patterning of indium tin oxide electrodes for guided mode extraction from organic light-emitting diodes*, J. Appl. Phys. 104, 093111 (2008).

<sup>2</sup>Hole Transport Layer

<sup>3</sup>N,N'-Di(naphth-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidine

<sup>4</sup>Tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum

<sup>5</sup>4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran

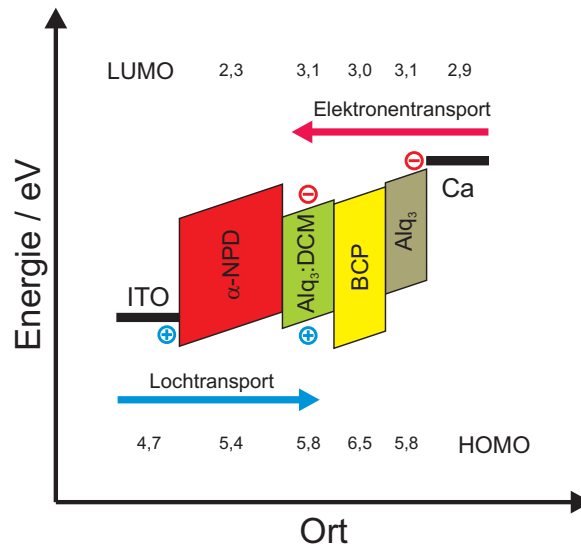


Abbildung 5.2: Banddiagramm einer auf  $\text{Alq}_3$  basierenden OLED im Betrieb. Sowohl die Löcher als auch die Elektronen können sich nur bis zur  $\text{Alq}_3$ :DCM-Schicht bewegen, da sie danach von Energiebarrieren gestoppt werden. In der  $\text{Alq}_3$ :DCM-Schicht kommt es zur Emission des Lichtes. Die Energieniveaus für die organischen Halbleiter, das Calcium und ITO sind den Quellen [64–66] entnommen.

nis die Emissionswellenlänge der OLED bestimmt [63]. Über der Emissionsschicht befindet sich eine 25 nm dicke Lochblockschicht bestehend aus BCP<sup>6</sup>, die verhindert, dass sich die Löcher weiter in Richtung Kathode bewegen können. Als letztes folgt eine Elektronentransportschicht (ETL<sup>7</sup>) bestehend aus 20 nm  $\text{Alq}_3$ , die zusätzlich den Abstand der Emissionsschicht zur lichtabsorbierenden Kathode erhöht. Die HTL- und ETL-Schichten sorgen dafür, dass sich Exzitonen nur in der Emissionsschicht bilden können, was die Effizienz der OLED erhöht. Die metallische Kathode besteht in diesem Fall aus Calcium gefolgt von Aluminium.

Im Energiediagramm in Abb. 5.2 wird die Funktion der verschiedenen Schichten verdeutlicht. Die Löcher, die von der ITO-Anode in das HOMO-Niveau der Lochtransportschicht injiziert werden, bewegen sich im elektrischen Feld durch die HTL-Schicht bis zur Emissionsschicht. Weiter können sie nicht kommen, da das HOMO-Niveau der Lochblockschicht 0,7 eV tiefer liegt. Die Elektronen werden von der Calcium-Kathode in das LUMO der ETL-Schicht injiziert und bewegen sich im elektrischen Feld ebenfalls bis zur Emissionsschicht. Sie werden von der HTL-Schicht geblockt, da hier das LUMO-Niveau 0,8 eV höher liegt. Die in der Emissionsschicht angesammelten Elektronen und Löcher bilden Exzitonen, die unter Lichtabgabe zerfallen.

Im Rahmen der hier gezeigten Experimente bestand eine wesentliche Aufgabe darin, Gitterstrukturen in die ITO-Elektrode zu übertragen, was im Folgenden gezeigt wird.

<sup>6</sup>2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline

<sup>7</sup>Electron Transport Layer

### 5.1.1 Strukturierung von Indiumzinnoxid

Indiumzinnoxid ist ein Mischoxid und besteht zu 90 % aus  $\text{In}_2\text{O}_3$  und zu 10 % aus  $\text{SnO}_2$ . Es zeichnet sich dadurch aus, dass es als Halbleiter einerseits eine fast metallische Leitfähigkeit aufweist [67], andererseits im sichtbaren Bereich weitgehend transparent ist. Durch diese Eigenschaften eignet sich ITO als transparente Elektrode und hat eine Vielzahl von Anwendungen. Es wird in Flüssigkristalldisplays, Solarzellen oder als Topelektrode in Photodetektoren und Leuchtdioden verwendet. Neuere Anwendungen liegen im Bereich der organischen Bauelemente, wo ITO sowohl bei OLEDs als auch organischen Solarzellen als transparente Elektrode verwendet wird.

#### 5.1.1.1 Chemische Ätzverfahren für ITO

Die einfachste und wohl am häufigsten verwendete Methode zur Strukturierung von ITO beruht auf nasschemischem Ätzen unter Verwendung von konzentrierter Salzsäure [68], wobei die Ätzgeschwindigkeit durch Zugabe von  $\text{I}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  oder  $\text{Zn}$  erhöht werden kann. Diese Ätze ist isotrop, was bei den hier benötigten Strukturgrößen von 200 nm im Verhältnis zur ITO-Schichtdicke von 130 nm problematisch ist. Ein erhebliches Unterätzen der Lackmaske ist unter diesen Voraussetzungen nicht zu verhindern und senkrechte Ätzflanken sind nicht zu erwarten. Entsprechende eigene Versuche mit Lackgittern einer Periodizität von 600 nm verliefen nicht erfolgreich.

In [69] wird berichtet, dass beim nasschemischen Ätzen von ITO mit Salzsäure amorphes ITO wesentlich höhere Ätzraten aufweist als polykristallines ITO. Da die mikrokristalline Struktur und die internen Verspannungen des hier verwendeten kommerziell erhältlichen ITOs nicht bekannt und möglicherweise auch bei verschiedenen Chargen nicht konstant sind, kann dieses zu erheblichen Störungen führen.

Als Alternative zum nasschemischen Ätzen bietet sich RIE an. In der Literatur finden sich dafür zahlreiche Methoden. So ist es unter anderem möglich, ITO mit  $\text{HBr}$  [70],  $\text{Cl}_2 + \text{Ar}$  [71] und  $\text{SiCl}_4 + \text{CF}_4$  [72] zu ätzen. Als besonders vorteilhaft hat sich eine Kombination aus  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  und  $\text{Ar}$  erwiesen [73]. Leider stand im Rahmen dieser Experimente nur eine RIE-Anlage mit den Ätzgasen  $\text{SF}_6$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{Ar}$  zur Verfügung. Ein eigener Testversuch mit  $\text{SF}_6$  ergab keinen Abtrag von ITO, was die Ergebnisse von [73] reproduziert.

Wie in Kap. 3.1 beschrieben ist, bietet sich weiterhin die Möglichkeit, ITO mit physikalischem Ätzen zu strukturieren. In [74] wird im Zusammenhang von reaktivem ITO-Ätzen mit den Gasen Methanol und Argon gezeigt, dass auch bei physikalischem Abtrag mit reinem Argon Ätzraten von bis zu 150 nm pro Minute möglich sind.

#### 5.1.1.2 Physikalisches Ätzen von ITO

Der Versuch, ITO mit Hilfe einer Fotolackmaske im Argon-Plasma zu strukturieren, war leider nicht erfolgreich, da der Abtrag des Fotolackes wesentlich schneller erfolgte als der des ITO. Während eine 200 nm dicke Lackschicht in wenigen Sekunden abgetragen war, konnte in der gleichen Zeit kein Abtrag von ITO nachgewiesen werden. Um dieses Problem zu umgehen, bietet sich die Option an, die Ätzmaske aus Fotolack durch eine aus Metall zu ersetzen. Versuche mit Silber, das sich durch Vakuumverdampfung leicht auftragen lässt, waren nicht erfolgreich, da die Silberschicht den beim Ätzen auftretenden hohen Energien

Reaktordruck	1 Pa
Elektrodentemperatur	23°C
Gasfluss Argon	20 sccm
HF-Leistung	600 W

Tabelle 5.1: Rezept zum physikalischen Plasmaätzen von ITO. Die HF-Leistung entspricht einer Flächenleistung von  $1,3 \text{ W/cm}^2$ . Daraus ergibt sich ein HF-Bias von  $-860 \text{ V}$  zwischen Top- und Substratelektrode.

nicht standhält und sich von der Oberfläche ablöst. Wesentlich bessere Ergebnisse zeigten mittels Lift-off-Verfahren strukturierte Ätzmasken aus Chrom. Eine weitere Option wäre die Verwendung von Titan, die aber aufgrund der guten Resultate mit Chrom nicht weiter untersucht wurde. Zu beachten ist bei dieser Methode außerdem, dass durch den Lift-off-Prozess ein negatives Abbild der ursprünglichen Lackmaske entsteht.

Für das physikalische Ätzen stand eine RIE-Anlage SI 220 der Firma Sentech Instruments zur Verfügung. Zur Bestimmung der Ätzrate wurde eine Messreihe mit ITO-Substraten, bestehend aus einem Glasträger und einer  $130 \text{ nm}$  dicken ITO-Schicht<sup>8</sup>, durchgeführt. Die einzelnen Proben wurden mit Hilfe von optischer Lithographie und Lift-off mit einer strukturierten Chrommaske einer Dicke von ca.  $60 \text{ nm}$  versehen. Anschließend wurde die Ätzzeit bei konstant bleibenden anderen Ätzparametern (siehe Tabelle 5.1) variiert. Nach dem physikalischen Ätzen wurde die Chrommaske mit einer selektiven nasschemischen Ätze<sup>9</sup> für Chrom abgetragen, um die Abtragstiefe des ITO mit Hilfe eines Profilometers messen zu können. Wichtig ist in diesem Zusammenhang, dass die Chromätze, die aus Ammonium-Cer-Nitrat ( $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ ) und Perchlorsäure ( $\text{HClO}_4$ ) besteht, eine hohe Selektivität zu ITO aufweist, so dass sich während der typischen Ätzzeiten für das Chrom von  $90 \text{ s}$  kein Abtrag des ITO nachweisen ließ.

Das Ergebnis dieser Messreihe ist in Abb. 5.3 zu sehen. Bis zu einer Ätzzeit von  $4 \text{ min}$  steigt der ITO-Abtrag exponentiell an. Zu erwarten wäre an dieser Stelle eher ein linearer Anstieg. Vielleicht lässt sich dieses Phänomen durch thermische Erwärmung der Probe während des Ätzprozesses erklären. Ab einer Abtragstiefe von  $130 \text{ nm}$  ist die ITO-Schicht komplett entfernt. Mit längerer Prozesszeit ergibt sich anschließend ein linearer Abtrag im Glas. Weiterhin sind in Abb. 5.3 Messergebnisse für zwei weitere ITO-Chargen (blaue und rote Punkte) zu sehen, die deutlich von der ersten Messreihe abweichen. Dieses zeigt, welche Streuung Ätzvorgänge beim Plasma-unterstützten Ätzen bei unterschiedlichen Proben aufweisen.

Parallel zu den ITO-Messungen wurde der Abtrag des Chroms durch das Argonplasma bestimmt. Wie in Abb. 5.4 gezeigt, ist die Ätzrate des Chroms relativ klein und liegt bei etwa  $3 \text{ nm pro Minute}$ . Dieser Wert ist so gering, dass selbst für eine komplette Strukturierung der  $130 \text{ nm}$  dicken ITO-Schicht eine Chromschicht von  $25 \text{ nm}$  völlig ausreicht, da diese in der Ätzzeit nur zur Hälfte abgetragen wird.

<sup>8</sup>bezogen von Merck KGaA, Darmstadt

<sup>9</sup>Microposit Chrometch 18

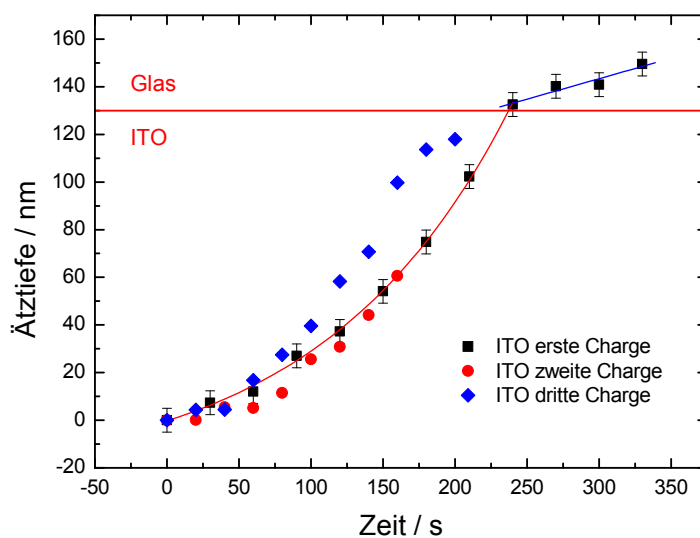


Abbildung 5.3: Abtrag einer 130 nm dicken ITO-Schicht durch physikalisches Plasmaätzen mit Argon. Verschiedene Herstellungsladungen zeigen deutlich unterschiedliches Ätzverhalten. Ab einer Tiefe von 130 nm ist das ITO strukturiert und der Abtrag des Glassubstrates erfolgt wesentlich langsamer.

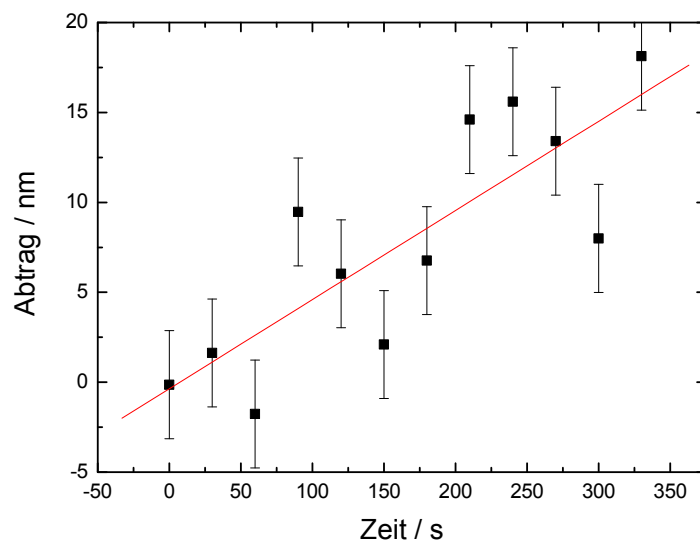


Abbildung 5.4: Abtrag von Chrom durch physikalisches Plasmaätzen mit Argon. Die Rate liegt bei den verwendeten Parametern (siehe Tab. 5.1) bei etwa 3 nm/min.

### 5.1.1.3 Strukturieren der Ätzmaske

Für das oben beschriebene physikalische Ätzen von ITO benötigt man eine Ätzmaske aus Chrom. Zur Herstellung dieser Ätzmaske müssen die mit Interferenzbelichtung in Fotolack hergestellten Gitter in Chromgitter mit einer Dicke von etwa 30 nm und einer Periodizität zwischen 300 und 600 nm überführt werden.

Prinzipiell gibt es, wie in Kap. 3 beschrieben, zwei verschiedene Methoden, diese Aufgabe zu lösen: Strukturierung durch nasschemisches Ätzen oder Lift-off.

In den Abb. 5.5 und 5.6 sind beide Verfahren mit ihren Arbeitsschritten einander gegenüber gestellt. Um herauszufinden, welche Methode hier besser geeignet ist, wurden beide Verfahren durchgeführt und die Vor- und Nachteile zusammengestellt:

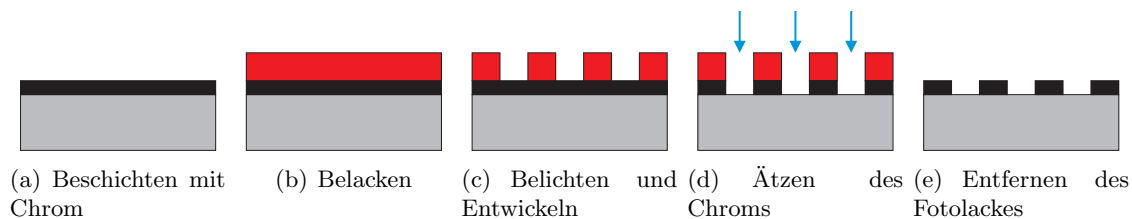


Abbildung 5.5: Herstellungsprozess von Chromgittern mit einem nasschemischen Ätzverfahren.

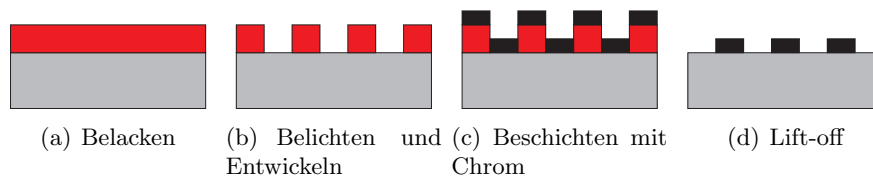


Abbildung 5.6: Herstellungsprozess von Chromgittern mit einem Lift-off-Prozess.

**Nasschemisches Ätzverfahren** Die Beschichtung des ITO-Glasträgers mit Chrom ist unproblematisch, da die Chromschicht sehr gut auf dem ITO haftet. Das anschließende Belacken funktioniert ebenfalls ausgezeichnet, da der hier verwendete Fotolack AR-P 3170 (siehe Seite 46) speziell für die Chrommaskenherstellung entwickelt ist und somit auch gut auf Chrom haftet. Für die Belichtung sind aufgrund der starken Reflexion des Lichtes durch die Chromschicht angepasste Belichtungsparameter erforderlich. Um gute Resultate zu erhalten, ist es notwendig, die Belichtungs dosis um etwa 15 % zu reduzieren. Nach dem Entwickeln haftet das Fotolackgitter gut und kann ohne Zwischenschritte als Ätzmaske für die Chromstrukturierung verwendet werden. Die Qualität der Lackgitter ist beim Betrachten hoch, insbesondere treten aufgrund der teilweise intransparenten Chromschicht kaum Störungen auf, die durch Mehrfachreflexionen in der ITO-Schicht bzw. dem Glassubstrat hervorgerufen werden.

Der nasschemische Strukturierungsschritt mit Microposit Chrometch 18 stellt die größte Herausforderung dieses Prozesses dar. Problematisch ist vor allem ein Unterätzen der Lackmaske, was zu schmalere Gitterstegen in der Chrommaske und damit nach dem Plasmaätzen auch in ITO führt. Die Ätzzeiten betragen bei einer Chromschicht von 30 nm etwa 15 Sekunden, wobei der Bereich von *nicht durchgeätzt* zu *starkem Unterätzen* etwa zwei Sekunden beträgt. Insgesamt ist diese Methode wenig reproduzierbar und die Ausbeute an brauchbaren Proben relativ gering. In Abb. 5.7 ist ein auf diese Weise hergestelltes Gitter in ITO mit einer Periodizität von 600 nm zu sehen. Es zeigt sich, dass aufgrund des Unterätzens das Tastverhältnis der Chromätzmaske nicht dem Tastverhältnis des Fotolackgitters (etwa 1:1) entspricht. Dieser Effekt wird bei der notwendigen Verkleinerung der Strukturgrößen noch dominierender. So war es nicht möglich, bei einer Gitterperiodizität von 300 nm eine Chromätzmaske für das physikalische Ätzen zu erzeugen. Zwar war nach dem nasschemischen Ätzen eine strukturierte Chromschicht erkennbar, doch diese Strukturen waren aufgrund des Unterätzens so dünn, dass sie im Argonplasma abgetragen wurden. Die hier vorgestellte Aufgabe ähnelt in vielen Schritten der Herstellung von Masken für die optische Lithographie. Dabei wird ebenfalls eine Chromschicht mit Fotolack versehen, der mit Hilfe von Elektronenstrahl-Lithographie strukturiert wird. Der aktuelle Stand der Technik erlaubt Strukturgrößen der Masken von 200 nm. Die Chromschicht wird dabei jedoch nicht nasschemisch strukturiert, sondern mit Hilfe von RIE mit Ätzgasen basierend auf Chlor und Chlorverbindungen [75].

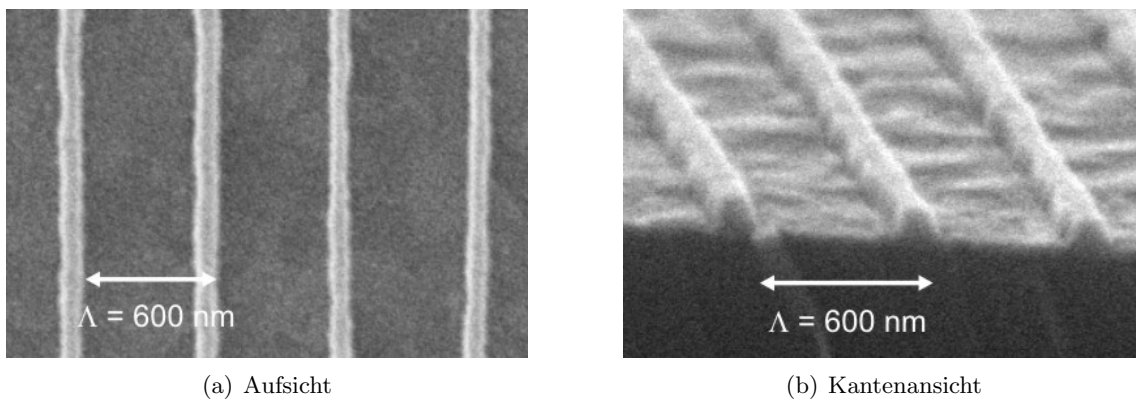


Abbildung 5.7: REM-Aufnahmen von Gittern in ITO, hergestellt im Argonplasma mit einer nasschemisch geätzten Chrommaske. Durch Unterätzen verändert sich das Tastverhältnis der Chrommaske, welches anschließend in das ITO übertragen wird.

**Lift-off Verfahren** Bei diesem Verfahren wird, wie in Abb. 5.6 gezeigt, auf die ITO-Schicht zuerst der Fotolack aufgetragen. Die Haftfähigkeit des Lackes auf ITO ist bei den kleinen Strukturen mittelmäßig, weshalb die Proben zur Haftverbesserung zuvor bei  $160^\circ\text{C}$  ausgeheizt und anschließend mit dem Haftvermittler HMDS<sup>10</sup> behandelt werden müssen. Nach der Belichtung und Entwicklung zeigen sich störende Interferenzmuster, die durch Rück-

<sup>10</sup>Hexamethyldisilazan

reflexionen an der Substratrückwand und der ITO-Schicht hervorgerufen werden. Dennoch ist es möglich, die gewünschte Lackmaske herzustellen. Bei der anschließenden Beschichtung mit Chrom werden nicht nur die freiliegende Substratfläche und die Oberseite des Fotolackes bedeckt, sondern auch teilweise die Flanken der Lackmaske. Nach einem konventionellen Lift-off in Aceton mit Ultraschallunterstützung bleibt ein Teil dieser Flankenschicht zwischen den Gitterstegen haften und ist auch mit hohen Ultraschallleistungen nicht zu entfernen. Auch andere organische Lösungsmittel wie Isopropanol und Ethanol ändern nichts an diesem Verhalten. Die zwischen den Gittern verbleibenden Chromreste werden beim anschließenden physikalischen Plasmätzen in das ITO übertragen, was zu einem Ergebnis wie in Abb. 5.8 führt.

Es ist anzunehmen, dass diese Verunreinigungen eine Veränderung der optischen Gitterei-

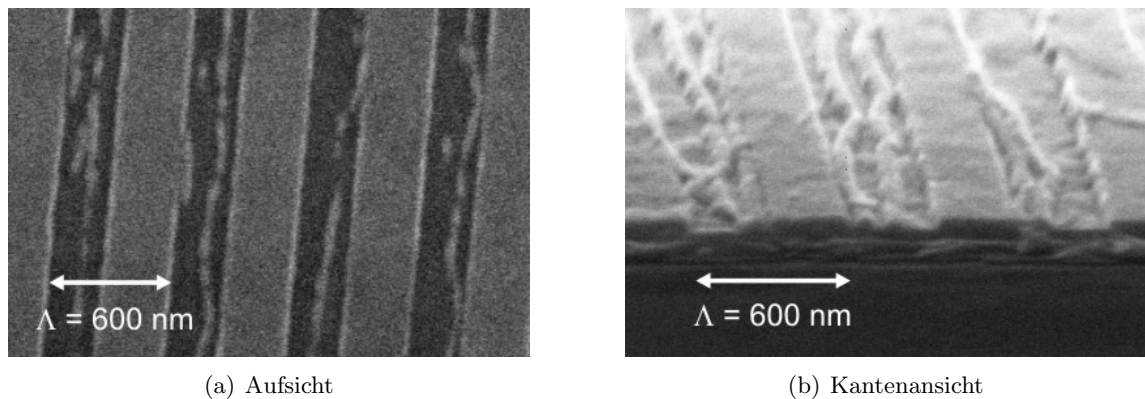


Abbildung 5.8: REM-Aufnahmen von Fehlern in der Chrommaske. Diese werden durch haftende Metallreste während des Lift-off-Prozesses hervorgerufen und übertragen sich in das ITO.

genschaften bewirken. Eine Interpretation dieses Ergebnisses ist, dass sich die Lift-off-Maske aufgrund ihrer kleinen Dimensionen sehr schnell in den organischen Lösungsmitteln auflöst. Danach werden, wie in Abb. 5.9 dargestellt, die Chromschichten an den Flanken des Lackes nicht mehr gehalten und sinken auf die Probe, an der sie sehr gut haften und sich anschließend nicht mehr lösen lassen.

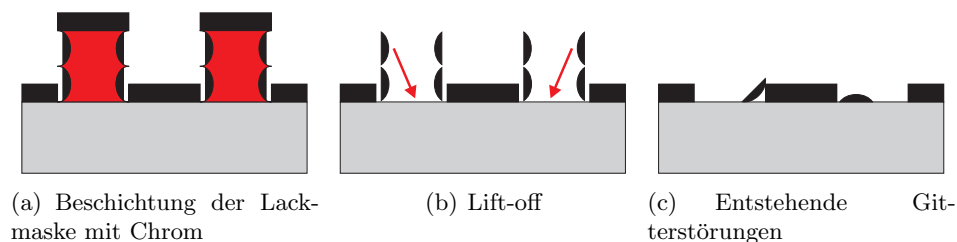


Abbildung 5.9: Beim Lift-off von Lackgittern entstehen durch beschichtete Flanken Störungen im Chromgitter.



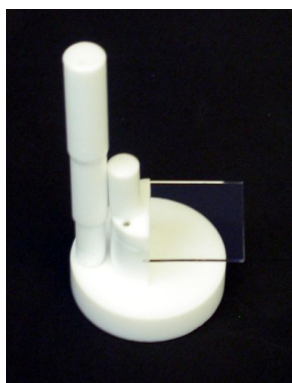


Abbildung 5.10: Probenhalterung für den Lift-off-Prozess. Die Proben werden über Kopf hängend in Entwickler gegeben.

Ein erster Lösungsversuch bestand darin, die Proben über Kopf hängend in das Lösungsmittel zu geben. Dazu wurde ein Probenhalter verwendet, der in Abb. 5.10 gezeigt ist. Dieser Schritt bringt aber nur eine geringe Verbesserung, was daran liegen kann, dass der Fotolack direkt beim Eintauchen gelöst wird und die abzulösende Chromschicht durch die Bewegung auf das Substrat gedrückt wird, wo sie gut haftet.

Ein neuartiger Ansatz bestand darin, ein Lösungsmittel zu verwenden, welches den Lack nur ganz langsam abtragen kann. Hierfür bietet es sich an, statt des gewöhnlich genutzten Acetons den zu dem Lack passenden Entwickler zu verwenden. Bei einer Schichtdicke von ca. 200 nm braucht der Entwickler mindestens 30 s zum vollständigen Auflösen der Lackmaske. Diese Methode hat sich für den Lift-off von Chromgittern bewährt. Dazu werden die Proben über Kopf hängend in den Entwickler gegeben und für 10 Minuten Ultraschall bei maximaler Leistung ausgesetzt. Nach ca. einer Minute ist ein Ablösen der Lackschicht klar erkennbar, da sich die Transparenz der Substrate an diesen Stellen ändert. Mögliche Probleme, wie z.B. ein Ablösen der Chromgitter vom ITO durch die hohe Ultraschalleistung sind bei den für diese Arbeit hergestellten Proben nie aufgetreten.

Diese Ergebnisse für die Strukturierung der Chromätzmaske lassen sich wie in Tab. 5.2 gezeigt zusammenfassen:

nasschemisches Ätzen		Lift-off	
⊕	gute Lackhaftung	⊖	mittelmäßige Lackhaftung
⊕	gute Gitterqualität des Fotolackes	⊖	Gitter mit geringen Störungen
⊖	Unterätzen beim Chrom	⊖	Schwierigkeiten beim Lift-off
⊖	zu schmale Gitterstege	⊕	direktes Abbilden der Lackmaske in Chrom
⊕	gute Gitterqualität in ITO	⊕	gute Gitterqualität in ITO
⊖	kleine Gitterperioden schwierig	⊕	kleine Gitterperioden herstellbar

Tabelle 5.2: Vergleich von nasschemischem Ätzen und Lift-off für die Herstellung der Chrommaske.

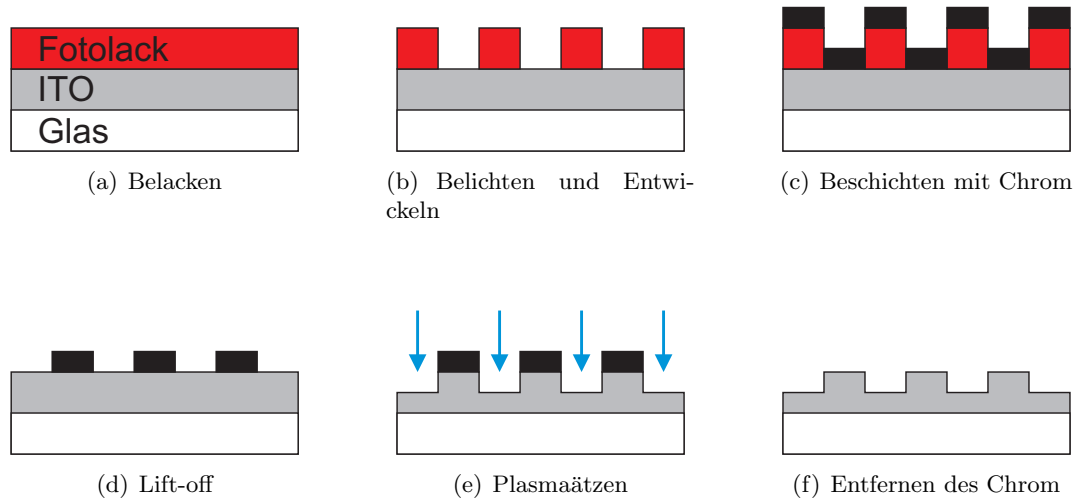


Abbildung 5.11: Herstellungsprozess von Gittern in ITO.

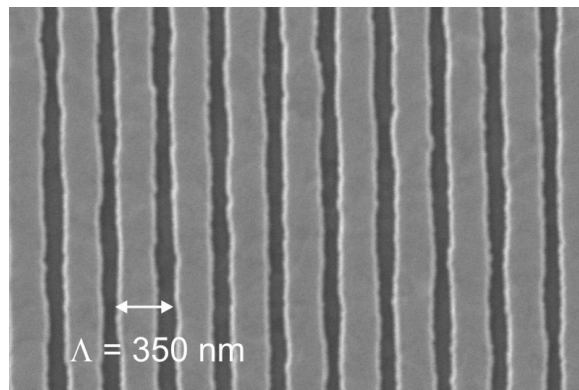
#### 5.1.1.4 Herstellung von Gittern in ITO

Für die Herstellung von Gittern in ITO ergibt sich aufgrund der beschriebenen Optimierung eine Prozessreihenfolge, die in Abb. 5.11 gezeigt ist. Im ersten Schritt wird das ITO-Glassubstrat mit einer 200 nm dicken Fotolackschicht versehen. Das verwendete Rezept des positiv arbeitenden Fotolackes AR-P 3170 findet sich im Anhang auf Seite 131. Anschließend erfolgt die Laser-Interferenzbelichtung und Entwicklung. Im Hochvakuum wird durch thermische Verdampfung eine 50 nm dicke Chromschicht aufgebracht. Durch einen ultraschallunterstützten Lift-off-Prozess entsteht eine sehr widerstandsfähige Ätzmaske, die sowohl für RIE als auch für physikalisches Plasmaätzen geeignet ist. Die Struktur der Ätzmaske wird durch physikalisches Ätzen mit den Parametern von Tab. 5.1 auf Seite 54 in das ITO übertragen. Um die für diese Anwendung erforderliche Ätztiefe von 40 - 50 nm zu erreichen, benötigt man eine Ätzdauer von 100 Sekunden.

Mit dieser Methode wurden Gitter in ITO-Substrate einer Fläche von  $25 \cdot 25 \text{ mm}^2$  eingebracht. Gewählt wurden Gitterperiodizitäten zwischen 300 und 600 nm im Abstand von 50 nm. Wie beispielhaft bei einer Periodizität von 350 nm in Abb. 5.12 gezeigt, wurden dabei sowohl 1-dimensionale Gitter als auch quadratische und trigonale 2-dimensionale Gitter hergestellt. Man erkennt, dass eine hohe Gitterqualität trotz der kleinen Strukturgrößen und vielen Prozessschritte gewährleistet ist. Die dabei auftretenden Gitterstörungen, die wie in Abb. 5.12 (b) erkennbar durch Verbinden von Gittersäulen entstehen, sind in Anwendungen, welche primär die hohe Periodizität nutzen, ohne größere Bedeutung. Und bei Verwendung der Interferenzlithographie ist eine hohe Periodizität immer garantiert.

Um eine Aussage über die Reproduzierbarkeit und räumliche Homogenität des Ätzprozesses zu ermöglichen, war es notwendig, alle Gitter mit Hilfe eines Raster-Kraft-Mikroskopes (AFM<sup>11</sup>) zu untersuchen. Verwendet wurde im Rahmen dieser Arbeit ein AFM NanoWizard II der Firma JPK. Das AFM tastet die Probe mit einer sehr feinen Spitze ab und misst die durch Höhendifferenzen verursachte Verbiegung der Spitze. Auf diese Art kann die Topo-

<sup>11</sup>Atomic Force Microscope



(a) 1-dimensionales Gitter

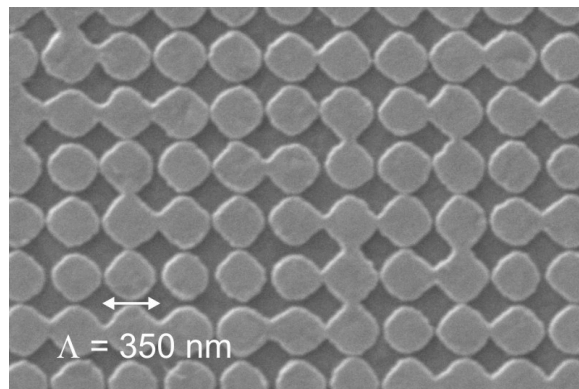
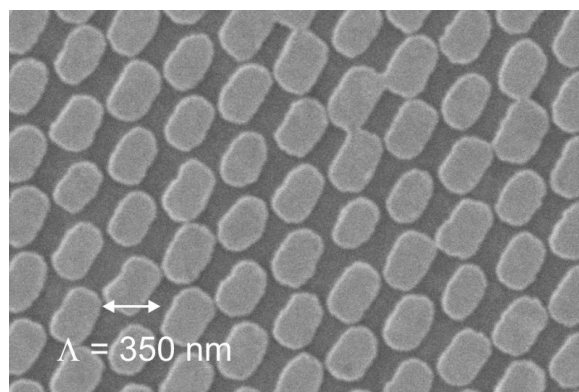
(b) quadratisches 2-dimensionales Gitter mit einem Winkel von  $90^\circ$ (c) trigonales 2-dimensionales Gitter mit einem Winkel von  $60^\circ$ 

Abbildung 5.12: REM-Aufnahmen von verschiedenen Gittertypen in ITO. Die Periodizität beträgt jeweils 350 nm.

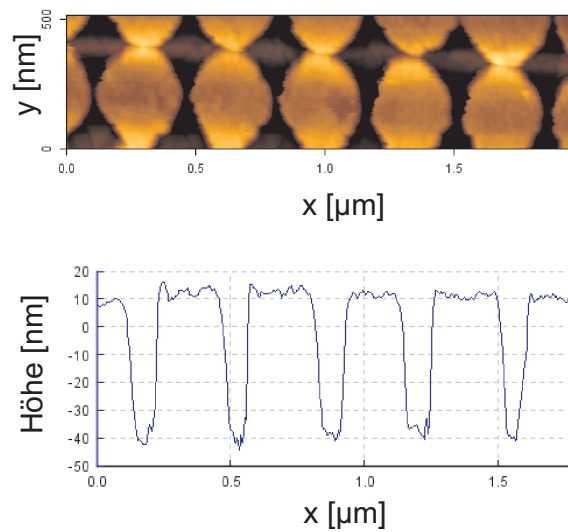


Abbildung 5.13: Vermessung eines 2-dimensionalen Gitters mit Hilfe eines Rasterkraftmikroskops (AFM). Aus dem Höhenprofil kann die Gittertiefe bestimmt werden.

logie der Probe mit einer Höhengenaugigkeit von unter einem Nanometer bestimmt werden. Man erhält, wie in Abb. 5.13 gezeigt, ein direktes Abbild der Probe, aus dem die Tiefe des geätzten Gitters direkt ermittelt werden kann.

Für diese Untersuchung wurden die Gittertiefen jedes Substrates an mehreren Stellen gemessen und zur Auswertung die Messwerte gemittelt. Die Standardabweichung der Messwerte ist dabei ein Maß für die Homogenität des Ätzvorganges. Aus den Messwerten in Abb. 5.14 lässt sich für die Gittertiefe tendenziell auf eine Abhängigkeit von der Gitterperiodizität schließen. Ausgehend von dem Ätztest mit groben Strukturen (siehe Abb. 5.3) erwartet man für eine Ätzdauer von 100 Sekunden eine Tiefe zwischen 30 und 40 nm. Dieser Wert wird für Gitter mit großer Periodizität auch etwa erreicht. Es fällt jedoch auf, dass für kleinere Strukturgrößen die Gittertiefe zunimmt. Dieses tritt vor allem bei den 1-dimensionalen und trigonalen Gittern auf, während die quadratischen Gitter diesen Effekt nicht zeigen. In der Literatur [6, 76] werden für das Phänomen schwankender Ätztiefe beim Plasmaätzen mehrere Erklärungen gegeben. Der Begriff *macroscopic loading* fasst dabei Parameter wie Probengröße, Anzahl der Proben im Reaktor und die durch die Maske bedeckte Fläche zusammen. Um solche Effekte zu vermeiden, wurde für alle Substrate die gleiche Probengröße verwendet und pro Ätzvorgang nur ein Substrat an der gleichen Position im Reaktor bearbeitet. Der Begriff *microloading* bezeichnet Parameter wie die lokal zu ätzende Fläche, die nicht durch die Maske geschützt ist. Dieses Problem sollte bei Interferenzgittern nicht auftreten, da die Probe mit einer homogenen, großflächigen Ätzmaske versehen ist. Weiterhin gibt es den Effekt der strukturgrößenabhängigen Ätzrate (ARDE<sup>12</sup>). Dieses bedeutet, dass es aufgrund des Aspektverhältnisses bei kleineren Strukturen für das Plasma schwieriger wird, den Boden der zu ätzenden Struktur zu erreichen. Dieses hat zur Folge, dass kleinere Strukturen eine geringere Ätzrate aufweisen. Die in Abb. 5.14 gezeigte Abhängigkeit der Ätztiefe von der Strukturgröße verhält sich diesem konträr und lässt sich durch einen Effekt

<sup>12</sup>Aspect Ratio Dependent Etch Rate

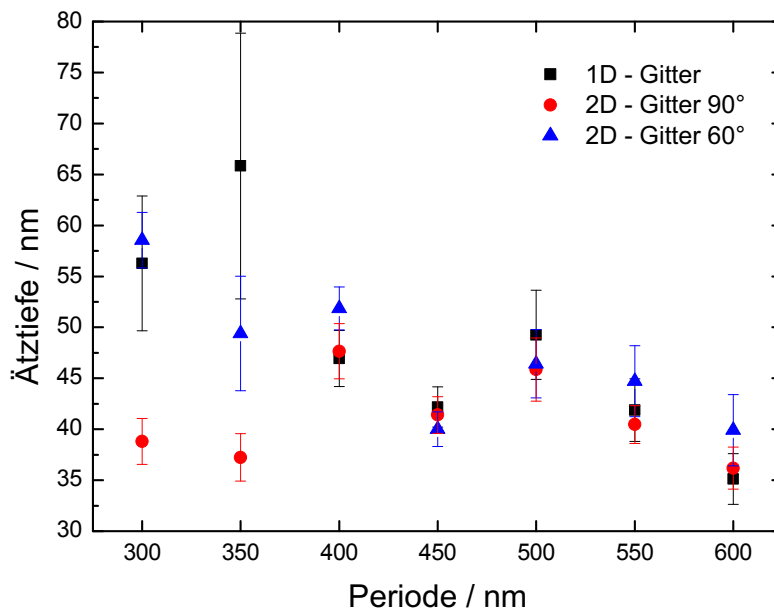


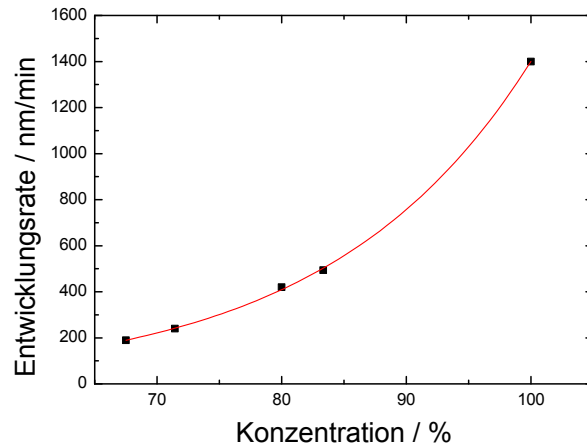
Abbildung 5.14: Verhältnis zwischen Gittertiefe und Periodizität bei konstant bleibenden Plasmaätzparametern. Bei 1-dimensionalen und trigonalen Gittern lässt sich eine Tendenz zu größeren Gittertiefen bei kleineren Strukturgrößen erkennen.

wie ARDE nicht erklären. Eine schlüssige Erklärung für dieses Phänomen kann somit nicht gegeben werden. Es stellt jedoch kein wirkliches Problem dar, da für jede Strukturgröße die Ätztiefe durch eine angepasste Prozesszeit einstellbar ist.

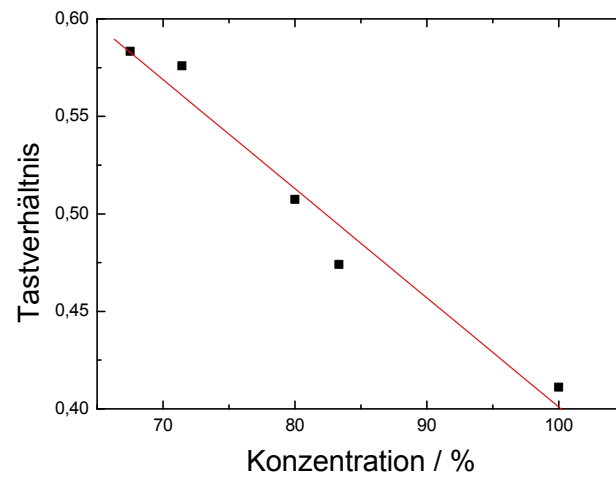
### 5.1.1.5 Variation des Tastverhältnisses

Neben der Gitterperiodizität und -tiefe ist das Tastverhältnis ein weiterer wichtiger Gitterparameter. Wie schon in Abb. 4.7 auf Seite 46 dargestellt, beschreibt das Tastverhältnis das Verhältnis von Stegbreite zu Gitterperiodizität. Für optische Anwendungen beeinflusst das Tastverhältnis z.B. die Effizienz der Gitterbeugungsordnungen. Aus diesem Grund ist es wichtig, diesen Parameter zu kontrollieren und je nach Anwendung passend einzustellen. Bei der Interferenzlithographie haben zwei Parameter einen Einfluss auf das Tastverhältnis. Das Tastverhältnis kann durch Variation sowohl der Entwicklerkonzentration als auch der Belichtungsdosis verändert werden.

Betrachtet man die Variation der Entwicklerkonzentration, so ergibt sich ein Ergebnis, wie in Abb. 5.15 gezeigt. Die Konzentration des Entwicklers hat einen deutlichen Einfluss auf die Entwicklungsrate, die quadratisch mit steigender Konzentration ansteigt. Gemäß



(a)



(b)

Abbildung 5.15: Einfluss der Konzentration des Entwicklers auf (a) die Entwicklungsrate und (b) das resultierende Tastverhältnis. Die Entwicklungsrate steigt quadratisch mit steigender Konzentration an, während das Tastverhältnis linear mit der Konzentration abfällt. Verwendet wurde der Fotolack AR-P 3120 mit einer Schichtdicke von ca. 700 nm.

Referenz [77] ist dieses Verhalten typisch für Fotolacke der Novolak-Gruppe. Um den Lack in den Gittertälern bis zur Substratoberfläche zu entfernen, ist somit für jede Entwicklerkonzentration eine angepasste Entwicklungszeit notwendig. Bei konstanter Belichtungs-dosis ergibt sich für die verschiedenen Entwicklerkonzentrationen mit jeweils individueller Entwicklungszeit eine lineare Variation des Tastverhältnis, die in Abb. 5.15(b) gezeigt ist. Ein Nachteil an diesem Verfahren ist jedoch, dass mit steigendem Tastverhältnis die Entwicklungszeiten sehr lang werden und der Prozess Schwächen bezüglich der Reproduzierbarkeit zeigt.

Alternativ kann das Tastverhältnis über eine Variation der Belichtungs-dosis geändert werden. Dieser Prozess ist einleuchtend, wenn man in Abb. 5.16 die ortsabhängige Belichtungs-dosis für zwei unterschiedlich starke Belichtungen betrachtet. Der Fotolack weist eine minimale Belichtungs-dosis auf, die erreicht werden muss, um den Lack im Entwickler zu lösen. Wird nun die Belichtungs-dosis der Interferenzbelichtung erhöht, so wird die Belichtungsschwelle auf einer größeren Fläche überschritten, was zu breiteren Gittertälern und damit einem veränderten Tastverhältnis führt. Dieser Prozess ist jedoch auch abhängig von der Entwicklungszeit, denn längeres Entwickeln führt ebenfalls zu breiteren Gittertälern. Da die Variation des Tastverhältnis über die Belichtungs-dosis und Entwicklungszeit insgesamt reproduzierbarer ist, wurde im Folgenden dieses Verfahren gewählt.

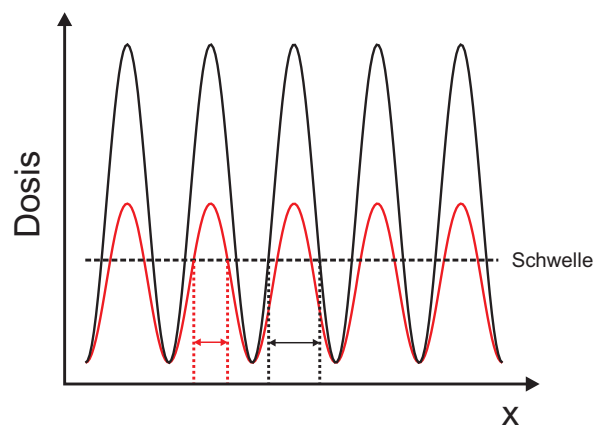


Abbildung 5.16: Bei konstanter Entwicklungszeit zeigt der Lack ein Schwellenverhalten bei der minimalen Dosis, die für eine komplette Entwicklung notwendig ist. Eine höhere Belichtungs-dosis führt zu breiteren Gitterstegen und damit zu einem veränderten Tastverhältnis.

Ziel des folgenden Experimentes war es, das Tastverhältnis über einen möglichst großen Bereich zu variieren. Gewählt wurde eine Gitterperiodizität von 375 nm. Die Belichtungs-dosis wurde über einen Bereich von 24 - 36 mJ/cm<sup>2</sup> verändert, während die restlichen Prozessparameter entsprechend dem Rezept A.1 (Anhang Seite 131) konstant waren. Nach dem Entwickeln wurden alle Proben für 100 Sekunden im Argon-Plasma gemäß Rezept in Tabelle 5.1 (Seite 54) geätzt und nach dem Entfernen der Chromätzmaske das Tastverhältnis im Rasterelektronenmikroskop bestimmt.

In Abb. 5.18 (a) und (b) ist das Ergebnis für eine Entwicklungszeit von 30 bzw. 32 Sekunden zu sehen. Man erkennt, dass mit steigender Belichtungs-dosis bei beiden Entwicklungszeiten das Tastverhältnis zunimmt. Da hier das Tastverhältnis in ITO aufgetragen ist, folgt aus

diesem Ergebnis, dass wie zu erwarten mit steigender Belichtungs dosis die Breite der Gräben im Fotolack zunimmt. In Abb. 5.18 (b) ist weiterhin eine größere Streuung zu erkennen. Bei dieser Reihe handelt es sich um Proben, die an verschiedenen Tagen hergestellt wurden. Die großen Schwankungen bei nominell gleichen Parametern machen deutlich, wie empfindlich Interferenzlithographie auf veränderte Umgebungseinflüsse reagiert. Insgesamt ließ sich durch eine veränderte Belichtungs dosis das Tastverhältnis zwischen 0,51 und 0,69 variieren. Interessant ist weiterhin der Zusammenhang zwischen Tastverhältnis und Gittertiefe, der in Abb. 5.17 zu sehen ist. Wie schon im vorhergehenden Abschnitt gezeigt, steigt auch hier die Ätzrate mit kleineren Strukturgrößen, d.h. größerem Tastverhältnis, an.

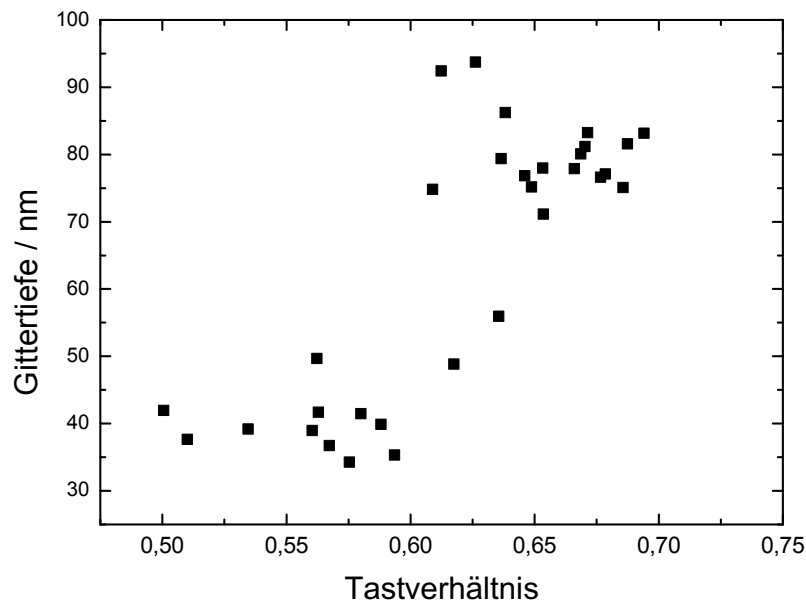
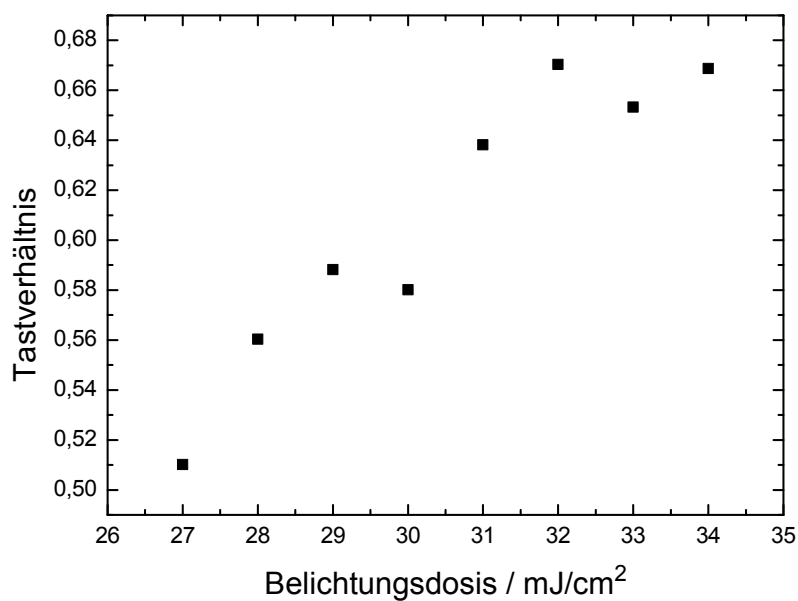
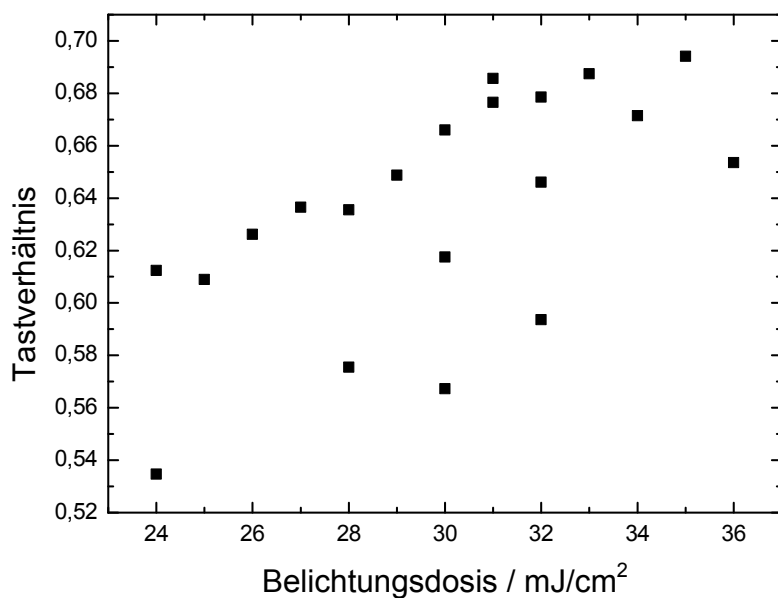


Abbildung 5.17: Gittertiefe in ITO in Abhängigkeit vom Tastverhältnis. Die Gitterperiodizität beträgt jeweils 375 nm.





(a) bei 30 s Entwicklungszeit



(b) bei 32 s Entwicklungszeit

Abbildung 5.18: Einfluss der Belichtungs-dosis auf das resultierende Tastverhältnis in ITO. Die Gitterperiodizität beträgt jeweils 375 nm. Das Tastverhältnis hängt zusätzlich auch von der Entwicklungszeit ab. Diese betrug in (a) 30 und in (b) 32 s.

### 5.1.1.6 Charakterisierung der Gitter

Mit dem in Kapitel 3.4 beschriebenen Messaufbau lässt sich die Transmission durch die mit Gittern versehenen ITO-Substraten messen, da diese die erforderliche Wellenleiterstruktur aufweisen. Die Transmissionsspektren können dazu verwendet werden, um eine Aussage über die Qualität der Gitterstrukturen zu machen.

**Transmissionsspektren** Wie in Abb. 5.19 gezeigt, hängt das Transmissionsspektrum von der Gitterperiodizität ab. Bestimmt man die Position der Maxima, so ergibt sich ein Ergebnis wie in Tab. 5.3 gezeigt. Wenn man eine Konstante  $m$  (Ordnung) und einen effektiven Brechungsindex  $n_{\text{eff}}$  einführt, folgt die Lage der Maxima der Formel

$$\lambda_{max} = 2/m \cdot \Lambda \cdot n_{\text{eff}}.$$

Der effektive Brechungsindex ergibt sich durch die Mischung der Brechungsindizes von Luft und dem Wellenleitermaterial. Bei ITO liegt er offensichtlich bei etwa 1,5, was dem Mittelwert der Brechungsindizes von Luft ( $n=1$ ) und ITO ( $n=1,9$ ) entspricht. Bei dem oben genannten Zusammenhang handelt es sich jedoch nur um eine grobe Abschätzung, wo die Maxima der Transmissionmessung zu erwarten sind. Die genaue Lage kann nur durch Berechnung der Bandstruktur des Photonischen Kristalls bestimmt werden.

$\Lambda$	$\lambda_{max}$	$m$	$n_{\text{eff}}$
300	470	2	1,56
350	536	2	1,53
400	607	2	1,51
450	673	2	1,49
500	503	3	1,51
550	550	3	1,5
600	600	3	1,5

Tabelle 5.3: Zusammenhang zwischen der Gitterperiodizität  $\Lambda$ , der Wellenlänge  $\lambda_{max}$  des Transmissionsmaximums, der Ordnung  $m$  und dem effektiven Brechungsindex  $n_{\text{eff}}$ . Die Lage der Maxima verläuft gemäß der Formel  $\lambda_{max} = 2/m \cdot \Lambda \cdot n_{\text{eff}}$ .

**Flächenscan** Die Bandstruktur eines Photonischen Kristalls - und damit die Lage der Maxima im Transmissionsspektrum - hängt von den geometrischen Eigenschaften der Gitterstruktur ab. Wichtig sind hierfür die Periodizität, das Tastverhältnis, die Gittertiefe und die Brechungsindizes der beteiligten Materialien. Da die Periodizität und die Brechungsindizes auf einem Substrat an jeder Stelle identisch sind, kann man aus der Verschiebung der Transmissionsmaxima direkt auf eine Veränderung der Gittertiefe und des Tastverhältnisses schließen.

Schon das direkte Abbild der Transmission gibt einen Aufschluss über die Qualität des Gitters. In den Abb. 5.20 (a) - (e) sind Fotos der Transmission von 1-dimensionalen Gittern in ITO bei verschiedenen Gitterperiodizitäten gezeigt. Die Farbe der Bilder ist entsprechend

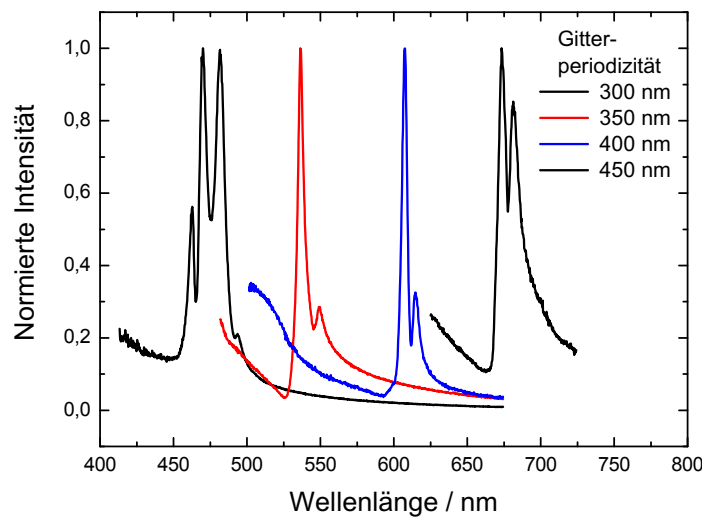


Abbildung 5.19: Transmissionsspektren durch ITO-Gitter verschiedener Periodizität. Die Lage der Maxima hängt von den Gittereigenschaften wie Periodizität, Tiefe und Tastverhältnis ab.

den Maxima in Abb. 5.19 unterschiedlich. Man erkennt in den Bildausschnitten, die einer Fläche von  $25 \text{ mm}^2$  entsprechen, periodische Störungen, die durch Übergitter hervorgerufen werden. Diese entstehen bei der Interferenzlithographie auf transparenten Materialien durch die Überlagerung der einfallenden Laserstrahlen mit Licht, das von der Substratrückwand zurückreflektiert wird.

Enthält das Gitter größere Störungen, wie in Abb. 5.21 am Beispiel eines mit Elektronenstrahl-Lithographie hergestellten Testgitters zu sehen ist, so fallen die Inhomogenitäten mit dieser Messmethode direkt auf.

Eine quantitative Aussage erlaubt die Methode durch Messung der ortsabhängigen Transmissionsspektren. Dazu wird das Gitter in dem in Kapitel 3.4 beschriebenen Aufbau untersucht, wobei nach jeder Messung das Gitter um einen festen Abstand verschoben wird. Durch geeignete Wahl des Objektivs erhält man eine räumliche Auflösung von  $25 \mu\text{m}$ . Ein Beispiel anhand eines Gitters mit einer Periodizität von  $350 \text{ nm}$  ist in Abb. 5.22 gezeigt. Die Schrittweite beträgt in diesem Fall  $100 \mu\text{m}$ , die Länge des Scans  $5 \text{ mm}$ . Man erkennt, dass die Resonanz der im Gitter geführten Mode über die Länge von  $5 \text{ mm}$  einen Drift von etwa  $2 \text{ nm}$  erfährt. Dies entspricht einer relativen Verschiebung von  $\Delta\lambda/\lambda = 0,4 \%$ .

Dieses Ergebnis zeigt die hohe Qualität der hergestellten Gitter in transparenten Materialien. Insbesondere die geringe Verschiebung der ausgekoppelten Wellenlänge in Abhängigkeit des Ortes lässt den Schluss zu, dass die Gitter gut für optische Anwendungen geeignet sind.

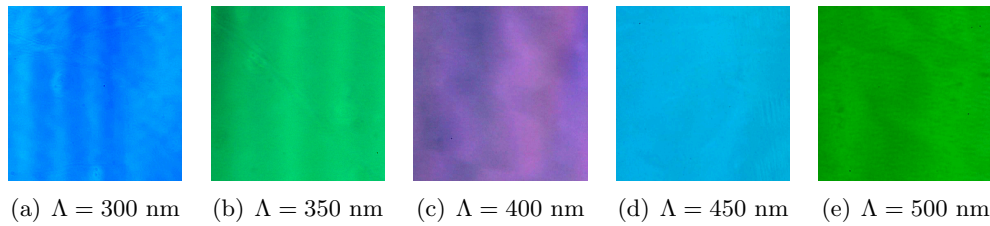


Abbildung 5.20: Fotografien der Transmission durch ITO Gitter. Der vergrößerte Bildausschnitt entspricht etwa einer Fläche von  $5 \cdot 5 \text{ mm}^2$ . Man erkennt eine leichte Modulation in den Gittern, die von der Interferenzbelichtung herrührt.

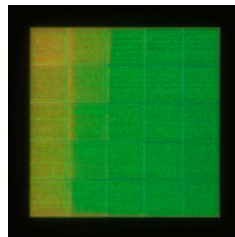


Abbildung 5.21: Fotografie der Transmission durch ein Gitter, das mit Elektronenstrahl-Lithographie hergestellt wurde. Man erkennt durch die Messmethode direkt eine Dosisvariation innerhalb des Schreibfeldes. Die Größe des Bildausschnittes beträgt  $150 \cdot 150 \text{ }\mu\text{m}^2$ . Entnommen aus [78].

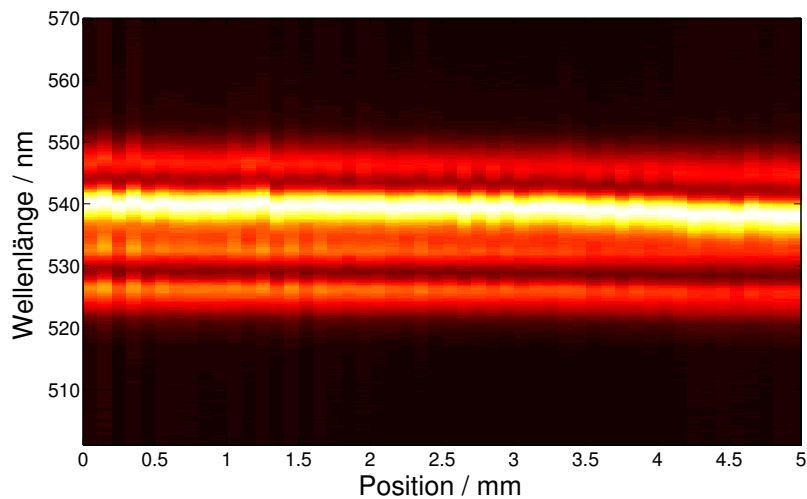


Abbildung 5.22: Ortsabhängige Transmissionsmessungen eines Gitters mit einer Periodizität von 350 nm. Eine  $0,4\% \Delta\lambda/\lambda$  bzw. 2 nm Verschiebung der geführten Moden ist sichtbar über eine Distanz von 5 mm.

### 5.1.1.7 Elektrische Eigenschaften von geätztem ITO

In einer OLED übernimmt ITO die Funktion einer Elektrode. Insofern ist die Frage von Interesse, ob sich durch das physikalische Ätzen die elektrischen Eigenschaften der ITO-Schicht verschlechtern. So verändert sich durch den Abtrag eines Teils der ITO-Schicht mit der Schichtdicke auch der Flächenwiderstand. Außerdem ist es vorstellbar, dass durch das Ionenbombardement die kristalline Mikrostruktur des ITO gestört wird, was negative Folgen für den spezifischen Widerstand von ITO haben könnte.

Um diese Frage zu klären, wurden in einer Messreihe ITO-Substrate für verschiedene Zeiten dem Argon-Plasma ausgesetzt. Anschließend wurde mit Hilfe der Vierpunkt-Messmethode der Flächenwiderstand der ITO-Schicht gemessen. Dabei wird bei vier in gleichem Abstand linear angeordneten Elektroden zwischen den äußeren Elektroden ein konstanter Strom angelegt und das Potenzialgefälle zwischen den beiden inneren Elektroden gemessen. Diese Anordnung hat den Vorteil, dass man den Spannungsabfall stromlos messen kann und keine Rücksicht auf Übergangs- und Leitungswiderstände nehmen muss. Der Flächenwiderstand  $\rho_{\square}$  ergibt sich dann gemäß der Formel [79]

$$\rho_{\square} = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{U}{I}. \quad (5.1)$$

Für diese Messungen wurde ein Vierpunkt-Messplatz der Firma Signatone (Typ 302) mit einem Messkopf (Typ SP4-40045TBC) mit vier Spitzen aus Wolfram-Carbid mit einem Durchmesser von 25  $\mu\text{m}$  verwendet. Der Spitzenabstand ist mit jeweils 1 mm klein gegenüber der Probengröße von 25 · 25 mm<sup>2</sup>. Dieses ist eine Bedingung, damit die Gleichung 5.1 näherungsweise auch für nicht unendlich ausgedehnte Flächen gilt.

Zur Schichtdickenbestimmung wurden die Proben anschließend mit einer mittels optischer Lithographie strukturierten Lackmaske versehen und dann in konzentrierter Salzsäure das ITO bis zur Glasoberfläche weggeätzt. Nach dem Entfernen des Fotolackes konnte die Schichtdicke des ITO im Profilometer vermessen werden.

Das Ergebnis dieser Messung ist in Abb. 5.23 dargestellt. Aufgetragen ist hierbei der Flächenwiderstand gegen die ITO-Schichtdicke. Es zeigt sich: Bis zu einem Abtrag von 3/4 der ITO-Schicht verhält sich der Flächenwiderstand wie ein ohmscher Widerstand. Für einen solchen erwartet man ein Verhalten von

$$\rho_{\square} = \rho/d \quad (5.2)$$

mit dem Flächenwiderstand  $\rho_{\square}$ , dem spezifischen Widerstand  $\rho$  des Materials und  $d$  der Schichtdicke [80]. Das heißt, bis zu einer Schichtdicke von 40 nm bleibt der spezifische Widerstand des ITO konstant bei  $1,85 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$ , was gut mit in der Literatur gezeigten Werten von  $2 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$  übereinstimmt [67]. Wird die ITO-Schicht hingegen zu dünn, steigt der spezifische Widerstand erheblich an. Das könnte daran liegen, dass bei geringen Schichtdicken der polykristalline Charakter des ITO dominiert und man nicht mehr von einer homogenen Schicht ausgehen kann.

Bringt man ein Gitter in ITO ein, so wird nur in den Gittertälern Material abgetragen. Aus der in den Tälern verbleibenden Dicke der ITO-Schicht lässt sich somit eine untere Grenze für die Leitfähigkeit der strukturierten Schicht ableiten. In einer Anwendung als Elektrode muss man somit mit einem leicht erhöhten Flächenwiderstand rechnen.

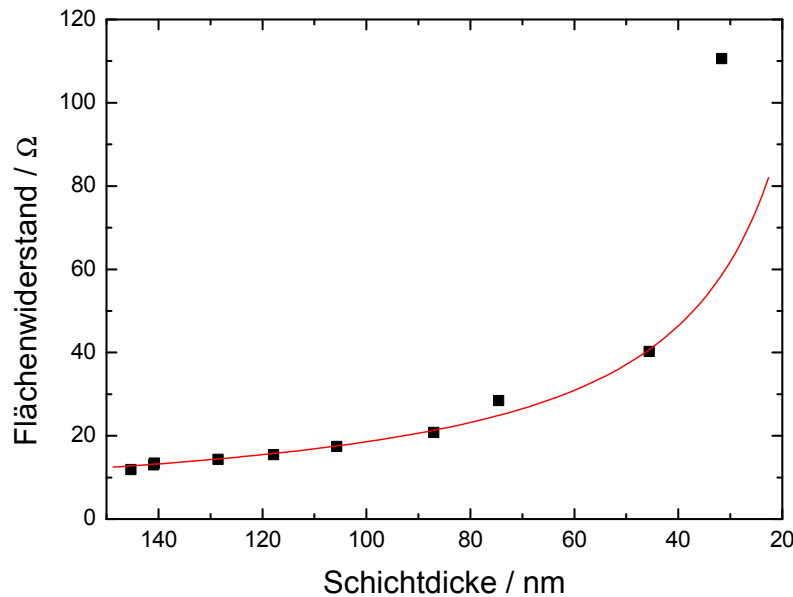


Abbildung 5.23: Flächenwiderstand von ITO in Abhängigkeit der Schichtdicke. Die rote Linie entspricht dem theoretischen Verlauf  $\rho_{\square} = \rho/d$ .

### 5.1.2 Messungen

Die mit den Gittern versehenen Substrate wurden wie konventionelle Aufdampf-OLEDs hergestellt. Dafür wurden auf die Substrate sukzessive die oben beschriebenen vier Organikschichten und die Metallelektrode durch thermisches Verdampfen aufgebracht. Die dafür verwendeten Anlagen und Prozessschritte sind in den Arbeiten [81,82] ausführlich erläutert. Nach der Herstellung mussten die OLEDs für die Messungen verkapselt werden. Dieses war notwendig, da die verwendeten organischen Halbleiter und das Calcium unter Sauerstoffeinfluss sehr schnell oxidiert werden, was die Funktion der OLED beeinträchtigt. Die Verkapselung erfolgte unter Verwendung eines Epoxidharz-Klebers durch Aufkleben eines Glasplättchens auf der beschichteten Oberfläche der OLED. Da die Emission der OLED durch das Glassubstrat erfolgt, hat dies keinen negativen Einfluss auf die Funktion bzw. Lichtauskoppelung. Ein Bild einer fertigen OLED ist in Abb. 5.24 zu sehen. Durch das Gitter kommt es zur Farbausplattung des Lichtes durch Beugungseffekte. Pro Substrat befinden sich vier getrennte OLEDs mit einer Fläche von jeweils 49 mm<sup>2</sup>.

In Abb. 5.25 ist ein FIB-Schnittbild<sup>13</sup> einer OLED mit integriertem Gitter zu sehen. Man erkennt klar die ITO-Schicht, die mit dem Gitter versehen ist. Es handelt sich dabei um ein Gitter mit einer Periodizität von 300 nm und einer Gittertiefe von etwa 70 nm. Die Steigung der Flanken der Gitterstege beträgt etwa 70°. Über dem Gitter befinden sich die Organikschichten, die im REM nicht unterscheidbar sind und deshalb als eine Schicht erscheinen.

<sup>13</sup>Focused Ion Beam



Abbildung 5.24: Fotografie eines verkapselten OLED-Substrates mit einem Gitter in der ITO-Schicht. Die vier OLEDs haben jeweils eine Fläche von  $49 \text{ mm}^2$ .

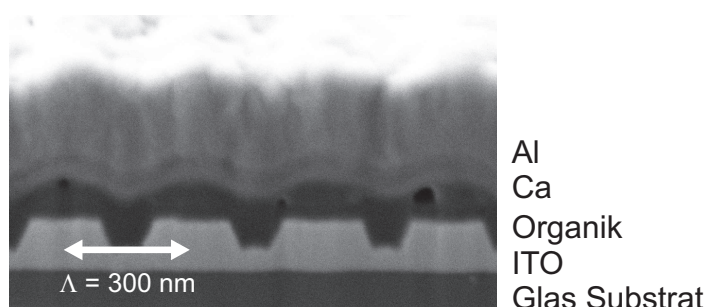


Abbildung 5.25: REM-Aufnahme eines FIB-Schnittes durch eine aufgedampfte OLED auf einem ITO-Gitter.

Es ist deutlich sichtbar, dass sich die Modulation des Gitters durch die Organikschichten durchdrückt und in den Metallschichten fortsetzt. In der Metallelektrode ist zusätzlich noch der Übergang zwischen der Calcium- und der Aluminiumschicht erkennbar.

Zur Vermessung der winkelaufgelösten Abstrahlcharakteristik wurde ein Messaufbau übernommen, der ausführlich in [83] beschrieben ist. Es handelt sich hierbei um ein zweiachsiges Schwenkarm-Goniometer, das eine Multimode-Glasfaser mit einem Kerndurchmesser von  $400 \mu\text{m}$  im Abstand von etwa  $10 \text{ cm}$  um die OLED herumführt. Dabei werden die Kugelkoordinaten  $\theta$  und  $\phi$  verändert, d.h. die Messung verläuft auf Breiten- ( $\theta$ ) und Längengraden ( $\phi$ ) des in den Halbraum abgestrahlten Lichtes. Das in die Glasfaser eingekoppelte Licht wird mit einem Spektrometer (Acton Research Corporation SpectraPro-300i) mit angeschlossener ICCD-Kamera<sup>14</sup> (Princeton Instruments PiMax:512) untersucht. Diese Messungen fanden alle bei Raumtemperatur statt, die Stromversorgung der OLED wurde durch eine präzise einstellbare Stromquelle (Keithley SMU 236) übernommen.

Mit diesem Messaufbau konnte die Abstrahlcharakteristik von OLEDs mit integriertem 1-dimensionalen Gitter vermessen werden. Dazu wurden OLEDs mit sieben verschiedenen Gitterperiodizitäten zwischen  $300$  und  $600 \text{ nm}$  hergestellt. Als Referenz diente eine konventionelle planare OLED. In Abb. 5.27 sind die Abstrahlcharakteristiken im Vergleich gezeigt.

<sup>14</sup>Intensified Charge-Coupled Device - verstärkte CCD-Kamera

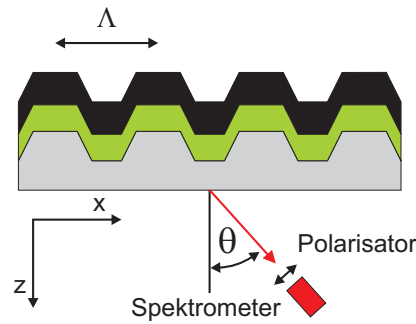


Abbildung 5.26: Messschema für eine Gitter-OLED. Die Messung findet senkrecht zu den Gitterstegen statt.

Aufgetragen ist die Photonenzahl über der Wellenlänge des emittierten Lichtes und dem Abstrahlwinkel. Der Abstrahlwinkel  $\theta$  zur Normalen liegt, wie in Abb. 5.26 gezeigt, in der  $x$ - $z$ -Ebene, die senkrecht zu den Gitterlinien verläuft. Man erkennt bei der planaren OLED (Abb. 5.27(a)) das typische lambertsche Abstrahlverhalten [84]. Hier wird deutlich, dass OLEDs ein relativ breites Emissionsspektrum haben, bei dem hier verwendeten Alq<sub>3</sub>:DCM wird Licht zwischen 580 und 630 nm emittiert.

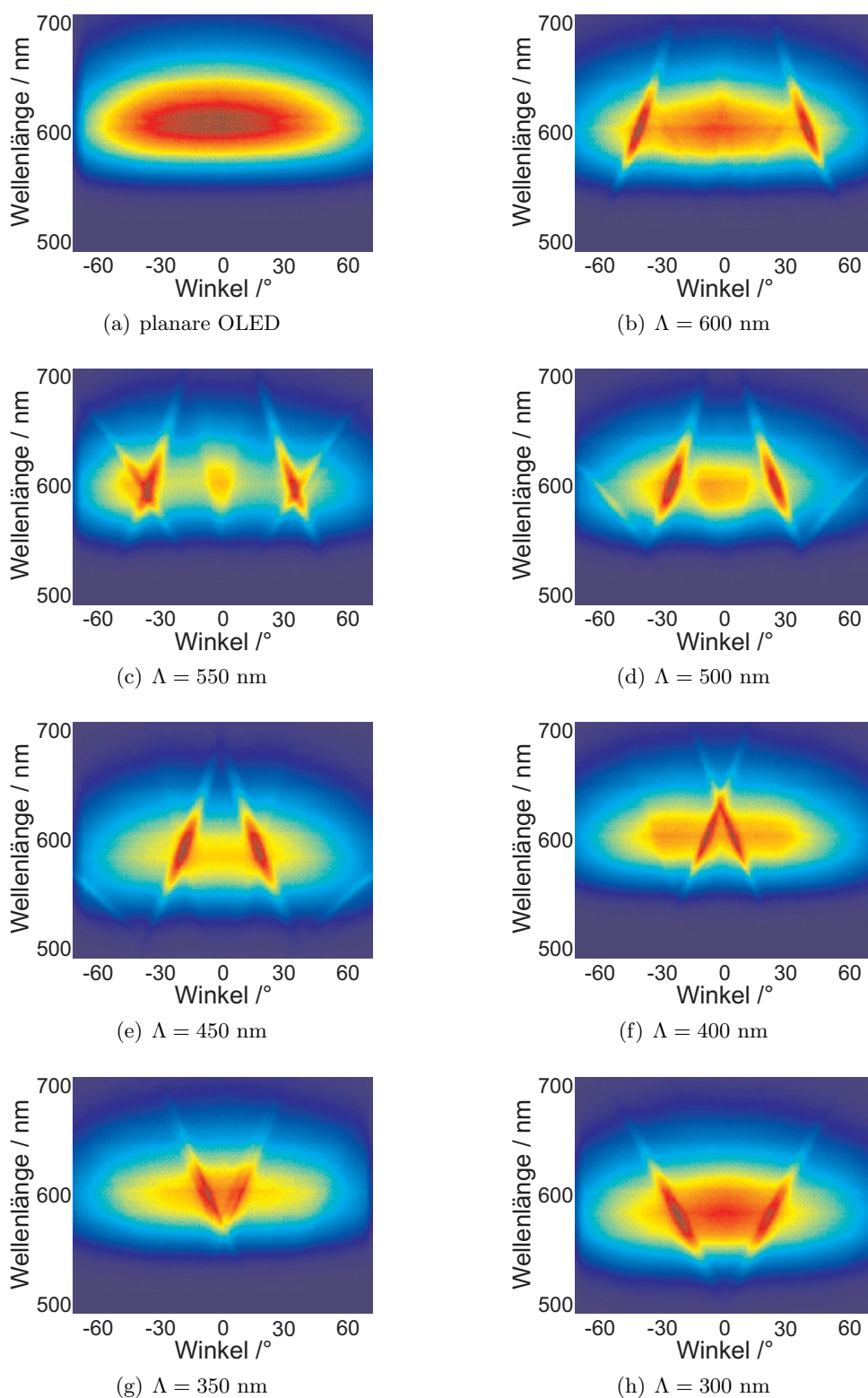
Bei den OLEDs mit Gittern (Abb. 5.27(b)-(h)) erkennt man zusätzlich ausgekoppelte Moden, die als diagonal verlaufende Maxima hervortreten. Die Lage der Maxima wird durch die Gleichung 1.6 auf Seite 10 bestimmt, die sich zu

$$\theta_{aus} = \arcsin \left( n_{\text{eff}} - m \frac{\lambda_0}{\Lambda} \right) \quad (5.3)$$

umformen lässt. Mit dieser Gleichung erklärt sich, dass jede Emissionswellenlänge  $\lambda_0$  unter einem anderen Winkel ausgekoppelt wird. Betrachtet man im Vergleich das Abstrahlverhalten bei verschiedenen Gitterperiodizitäten, so fällt auf, dass die Maxima unter immer kleinerem Winkel ausgekoppelt werden, bis sie bei Gitterperiodizitäten unter 350 nm sogar unter negativem Winkel die OLED verlassen. Weiterhin ist bemerkenswert, dass bei den Gitterperiodizitäten von 550, 500 und 450 nm auch höhere Beugungsordnungen ( $m > 1$ ) erkennbar sind.

Trägt man bei einer festen Emissionswellenlänge von  $\lambda_0 = 600$  nm den Winkel des Maximums gegenüber der Gitterperiodizität auf, so ergibt sich eine Abhängigkeit wie in Abb. 5.28 gezeigt. Ein Fit mit der Gleichung 5.3 (rote Linie) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit den gemessenen Werten. Dieses verifiziert die oben gemachte Annahme, dass die Auskoppelung der Moden auf Bragg-Streuung an dem Gitter basiert. Bei dem Fit ergibt sich ein effektiver Brechungsindex  $n_{\text{eff}} = 1,6$ , was eine sehr gute Übereinstimmung zu dem berechneten Brechungsindex der TE<sub>0</sub>-Mode in Tab. 1.1 auf Seite 7 aufweist.



Abbildung 5.27: Veränderung der winkelabhängigen Emission mit der Gitterperiodizität  $\Lambda$ .

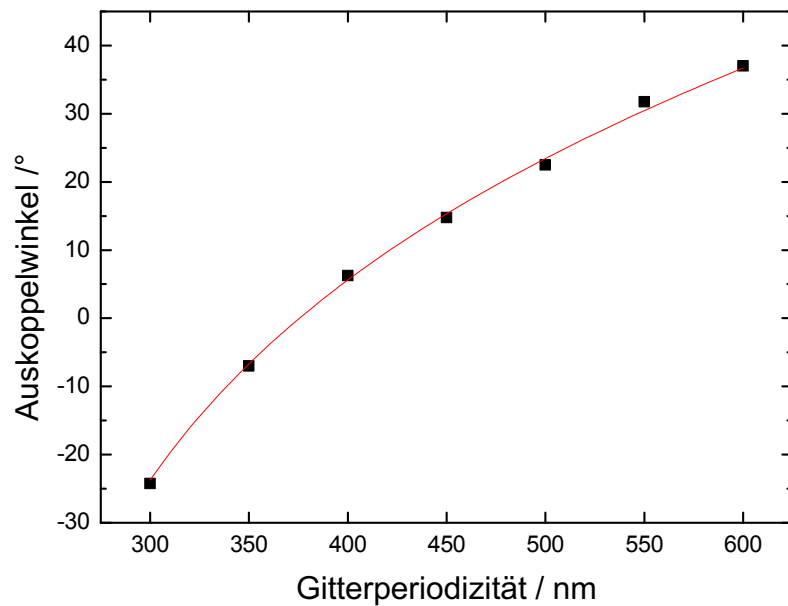


Abbildung 5.28: Auskoppelwinkel in Abhängigkeit der Gitterperiodizität bei einer Wellenlänge von  $\lambda_0 = 600$  nm. Der Winkel lässt sich durch die Formel 5.3  $\theta(\Lambda) = \arcsin(n_{\text{eff}} - \lambda_0/\Lambda)$  beschreiben.

Um zu zeigen, dass es sich wirklich um eine TE-Mode handelt, ist es notwendig, die Abstrahlung polarisiert zu messen. Die Definition der TE- und TM-Moden erfolgt hierbei bezüglich der Ebene, die durch den Wellenvektor des Lichtes und durch das Lot auf die Oberfläche aufgespannt wird. In Abb. 5.26 ist diese Ebene durch die x- und z-Achsen des Koordinatensystems definiert. Das elektrische Feld der TE-Moden schwingt dabei senkrecht zu dieser Ebene, d.h. für die Messung steht der Polarisator parallel zu den Gitterlinien. Das elektrische Feld der TM-Moden schwingt analog in der x-z-Ebene und für die Messung wird die Polarisation senkrecht zu den Gitterlinien erfasst.

In Abb. 5.29 ist die polarisationsabhängige Abstrahlung einer OLED mit einer Gitterperiodizität von 550 nm gezeigt. Bei Polarisation parallel zum Gitter (Abb. 5.29(a)), treten ganz klar die schon in Abb. 5.27 gezeigten Maxima hervor. Es handelt sich somit um die  $\text{TE}_0$ -Mode, was das obige Ergebnis der Simulation und der Berechnung des effektiven Brechungsindex bestätigt.

Betrachtet man die Polarisation senkrecht zum Gitter (Abb. 5.29(b)), so sieht man nur noch schwach ausgebildete Maxima. Da die Farbskalen in den Abb. 5.29(a) und (b) jeweils auf den vorkommenden Maximalwert normiert sind, folgt, dass die ausgekoppelte TM-Mode wesentlich schwächer im Verhältnis zum Untergrund ist als die TE-Mode. Aus dem Auskoppelwinkel lässt sich zeigen, dass es sich um die  $\text{TM}_1$ -Mode handelt. Die  $\text{TM}_0$ -Mode wird so stark von der Metallschicht absorbiert, dass sie nicht hinreichend lange in der OLED verläuft, um mit dem Gitter wechselwirken zu können.

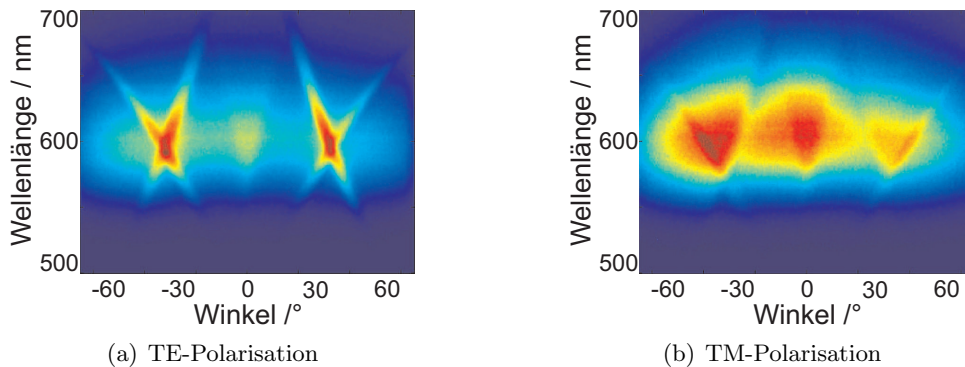


Abbildung 5.29: Messung des polarisierten Abstrahlverhaltens. In (a) erkennt man die Auskoppelung der TE-Mode. Die TM-Mode (b) ist nur schwach sichtbar.

Die bisher vorgestellten Ergebnisse beziehen sich auf 1-dimensionale Gitter. Welchen Einfluss hat ein 2-dimensionales Gitter auf die Auskoppelung? Gleichung 1.2 auf Seite 9 gilt auch für diesen Fall. Durch die zweite Dimension können zusätzlich die in y-Richtung verlaufenden Anteile einer Mode ausgekoppelt werden. Vergleicht man die Abstrahlung in den Halbraum von 1- und 2-dimensionalen Gittern in OLEDs, so ergibt sich ein Ergebnis wie in Abb. 5.30 gezeigt. Aufgetragen sind hier die Polarkoordinaten  $\theta$  und  $\phi$ . Der Unterschied zwischen beiden Bildern liegt darin, dass im 2-dimensionalen Fall ein zweites Paar von Maxima erscheint. Die Gitter-Symmetrie um eine Drehung von  $90^\circ$  ist somit auch in der Abstrahlung nachweisbar.

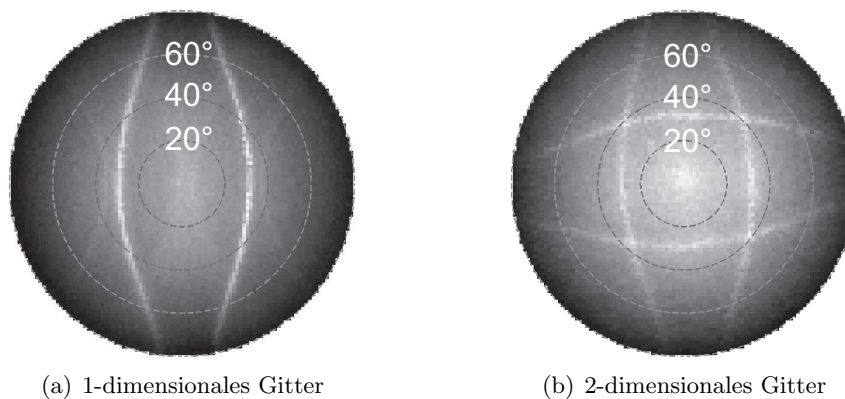


Abbildung 5.30: Abstrahlcharakteristik von 1- und 2-dimensionalen Gitter-OLEDs bei einer Periodizität von 550 nm. Die Gitter-Symmetrie zeigt sich direkt in der Abstrahlcharakteristik. Aufgetragen sind Polarkoordinaten.

Durch das Einbringen der Gitterstruktur in die Oberfläche der ITO-Elektrode reduzieren sich die Abstände zwischen den Elektroden in der fertigen OLED. Wie in [16] gezeigt wird, verändert sich dadurch die Verteilung des elektrischen Feldes, wodurch die Größe des elektrischen Feldes, die umgekehrt proportional zum Abstand der Elektroden ist, in den Bereichen

über den Gittermaxima erheblich zunimmt. Fujita et. al. konnten zeigen, dass sich durch das Gitter die Betriebsspannung für einen festgelegten Strom um ca. 30 % reduziert. In Abb. 5.31 ist die Strom-Spannungs-Kennlinie für eine planare und eine Gitter-OLED mit einer Gitterperiodizität von 550 nm gezeigt. Im Vergleich liegt die Spannung bei der Gitter-OLED bei gleichem Strom etwa 40 % unter der einer planaren OLED.

Im Hinblick auf die Gesamteffizienz einer OLED ist der Zusammenhang zwischen Betriebsspannung und Strom wenig aussagekräftig. Man betrachtet deswegen den gesamten von der OLED emittierten Lichtstrom in Abhängigkeit der zum Betrieb notwendigen elektrischen Leistung. Diese Messungen wurden in einer Ulbricht-Kugel durchgeführt, in der das in den Halbraum emittierte Licht aufgefangen und spektral vermessen werden kann. Betrachtet man das Verhältnis zwischen Lichtstrom und elektrischer Leistung, so ergibt sich im direkten Vergleich in Abb. 5.32, dass die modifizierten OLEDs nicht effizienter als die planaren Referenzexemplare sind. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten ist, dass die Dicken der Organikschichten für die planare OLED optimiert sind. Die Verkürzung des effektiven Elektrodenabstandes durch das Gitter führt zu einem geringeren Abstand zwischen der Emissionsschicht der OLED und der Metallkathode. Dadurch kommt es zu verstärkter Absorption am Metall, die nicht durch die verbesserte Auskoppelung der geführten Moden kompensiert werden kann. Aus diesem Grund sollte für zukünftige Arbeiten die Schichtdicke der Organik neu simuliert und angepasst werden.

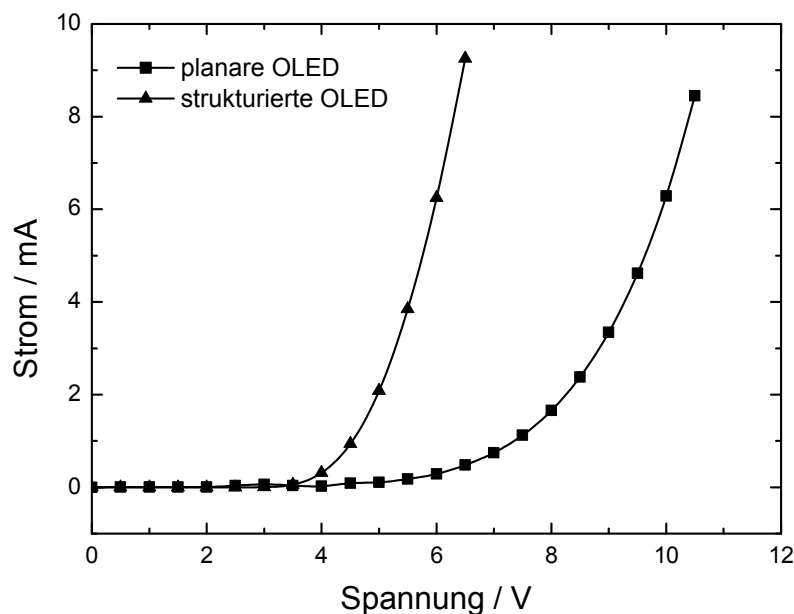


Abbildung 5.31: Vergleich der Strom-Spannungs-Kennlinie einer strukturierten und einer planaren OLED mit einer Fläche von jeweils  $49 \text{ mm}^2$ . Die Strukturierung reduziert den Widerstand der OLED deutlich.

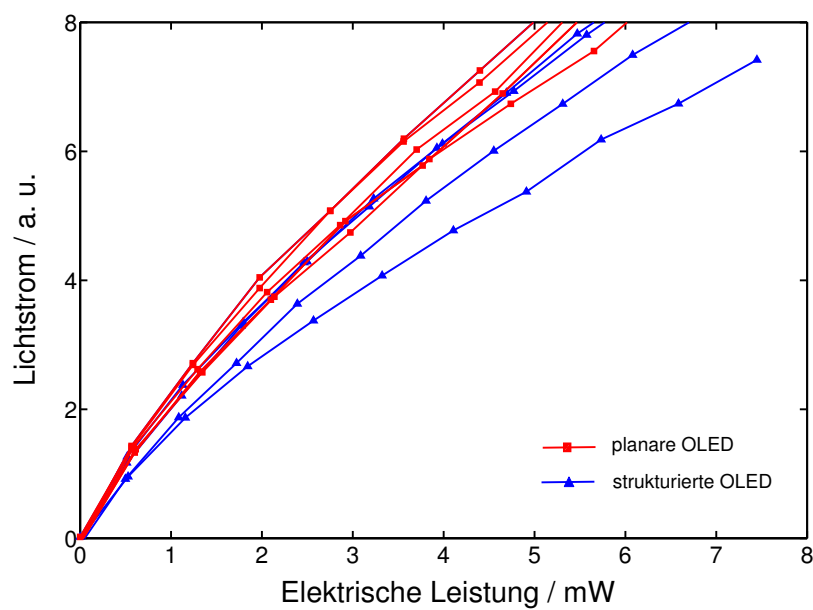


Abbildung 5.32: Vergleich des emittierten Lichtstromes in Abhängigkeit der elektrischen Leistung. Die planaren OLEDs (rote Linie) sind effizienter als die mit Gitter strukturierten (blaue Linien).

## 5.2 Gitter in Polymer-OLEDs

Polymer-OLEDs unterscheiden sich durch ihr Herstellungsverfahren von den 'Small molecule'-OLEDs. Sie werden aus der Flüssigphase durch Aufschleudern auf das Substrat aufgebracht. Da bei mehrschichtigen Aufbauten jede neu aufgebrachte Lösung nicht die unterliegende Schicht angreifen darf, ist man bei der Auswahl der organischen Halbleiter, ihren Lösungsmitteln und dem Schichtdesign beschränkt. Aus diesem Grund ist der Aufbau von Polymer-OLEDs weniger komplex, wie die in dieser Arbeit verwendete OLED in Abb. 5.33 zeigt. Eine Besonderheit bei dem gezeigten Aufbau ist, dass die transparente Anode nicht wie sonst üblich aus ITO besteht, sondern das leitfähige Polymer PEDOT/PSS (Clevios PH-500<sup>15</sup>) verwendet wird [85]. Mit diesem Aufbau sollen Alternativen zu dem teuren und nur begrenzt verfügbaren Indiumzinnoxid erforscht werden. Die Emissionsschicht besteht aus einem kommerziell erhältlichen konjugierten Polymer PDY-132<sup>16</sup> der Firma Merck KGaA, das ein Emissionsmaximum bei 550 nm zeigt. Die Kathode besteht wie bei der Aufdampf-OLED aus Calcium mit einer Deckschicht aus Aluminium. In Abb. 5.34 ist das Banddiagramm dieser OLED gezeigt. Das 80 nm dicke Clevios PH-500 weist laut Herstellerangaben [86] eine Leitfähigkeit von über 300 S/cm auf und dient der Lochinjektion in die PDY-132-Schicht. Diese hat eine Dicke von 70 nm.

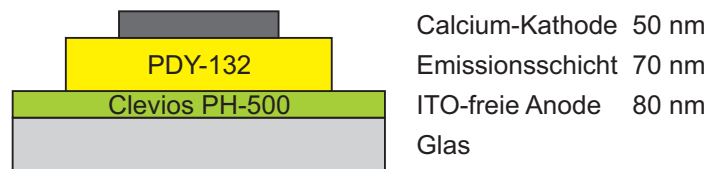


Abbildung 5.33: Aufbau einer ITO-freien Polymer-OLED bestehend aus der organischen Anode (Clevios PH-500) und der Emissionsschicht (PDY-132).

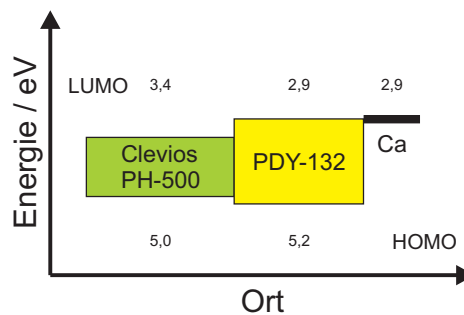


Abbildung 5.34: Banddiagramm der verwendeten Polymer-OLED. Die Energieniveaus sind [87, 88] entnommen.

Ziel der folgenden Experimente war erneut die Auskoppelung der in der Organikschicht geführten Moden. Dieses sollte wieder durch Einbringen von Gittern in die Substratoberfläche erfolgen. Ein Problem ist in diesem Zusammenhang, dass die Brechungsindizes von

<sup>15</sup>Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)

<sup>16</sup>Oft auch als „Super Yellow“ bezeichnet.

Mode	effektiver Brechungsindex $n_{\text{eff}}$	Absorptionslänge / $\mu\text{m}$
SPP/TM <sub>0</sub>	2,15 + 0,66 i	0,13
TM <sub>1</sub>	1,87 + 0,0019 i	45
TM <sub>2</sub>	1,56 + 0,0064 i	14
TE <sub>0</sub>	1.90	1006
TE <sub>1</sub>	1.62 + 0.0012 i	12

Tabelle 5.4: Mittels Transfermatrix-Methode berechnete Moden einer planaren Polymer-OLED mit zusätzlicher Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Schicht. Die TE<sub>0</sub>-Mode weist einen vernachlässigbar kleinen Imaginärteil des effektiven Brechungsindex von kleiner 10<sup>-5</sup> auf, was die geringe Absorption erklärt.

Glas ( $n=1,5$ ) und PEDOT/PSS ( $n=1,41$ ) [85] sehr dicht beieinander liegen und somit durch ein Gitter im Glas nur ein geringer Brechzahlkontrast erreicht wird.

Durch Hinzufügen einer Schicht mit hohem Brechungsindex zwischen Glas und Organik kann man zwei Effekte erreichen. Zum einen kann in die Schicht mit dem hohen Brechungsindex ein Gitter eingebracht werden, welches durch den großen Brechungsindexunterschied zur Organik eine höhere Koppelungseffizienz zeigt. Zum anderen verläuft aufgrund des hohen Brechungsindex die sich in der Polymerschicht bildende, geführte Mode stärker im höher brechenden Material. Damit wird die Mode stärker von der absorbierenden Metallelektrode separiert, was die Verluste durch Absorption reduzieren sollte. Fügt man zwischen dem Glas und der Organik eine 300 nm dicke Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Schicht mit einem Brechungsindex von  $n=2$  ein, so ergeben sich drei in der OLED geführte Moden, wie in Tab. 5.4 gezeigt ist. In Abb. 5.35 ist der Intensitätsverlauf der TE<sub>0</sub> und TE<sub>1</sub> Mode gezeigt. Man erkennt deutlich, dass der Überlapp der Moden mit der Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Schicht groß ist und die Moden einen entsprechend geringen Überlapp mit der Metallschicht aufweisen.

Der folgende Abschnitt geht auf die Strukturierung von Tantalpentoxid ein. Anschließend werden die mit diesen Gittern erzielten Ergebnisse vorgestellt.

### 5.2.1 Strukturierung von Tantalpentoxid

Bei Tantalpentoxid (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) handelt es sich um ein optisch transparentes Dielektrikum mit einigen interessanten Eigenschaften. So weist Tantalpentoxid eine Dielektrizitätskonstante von über 25 auf [89] und hat eine Bandlücke von 4,5 eV [90]. Optisch ist es bei einer Wellenlänge zwischen 300 und 2000 nm transparent und hat einen Brechungsindex von 2 bis 2,2 [89].

Aufgrund der hohen Dielektrizitätskonstante (z.B. im Vergleich zu 3,9 bei SiO<sub>2</sub> [91]) wird Tantalpentoxid als Dielektrikum in DRAM-Speicherchips verwendet [92]. Auch eignet es sich aufgrund geringer Leckströme sehr gut als Isolator in Halbleiterbauelementen [93]. Die hohe Transparenz bei gleichzeitig hohem Brechungsindex macht Tantalpentoxid interessant für Anwendungen wie Antireflexschichten und optische Wellenleiter [89]. Sogar die Herstellung kleinster periodischer Strukturen für Photonische Kristalle ist möglich [94].

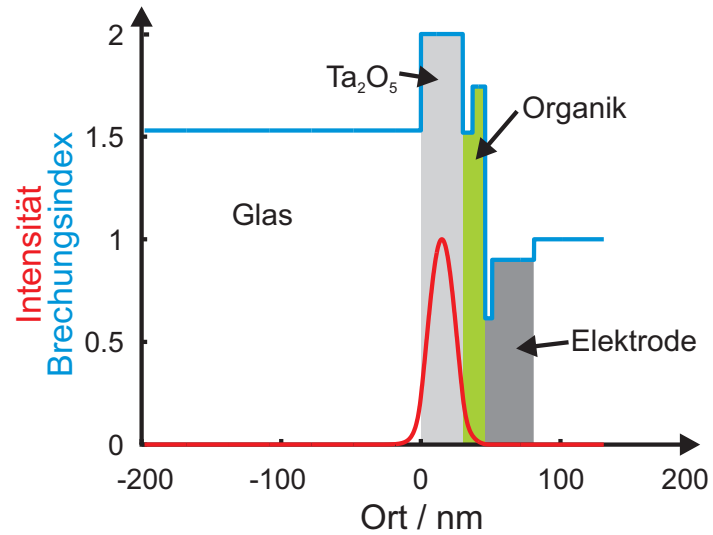
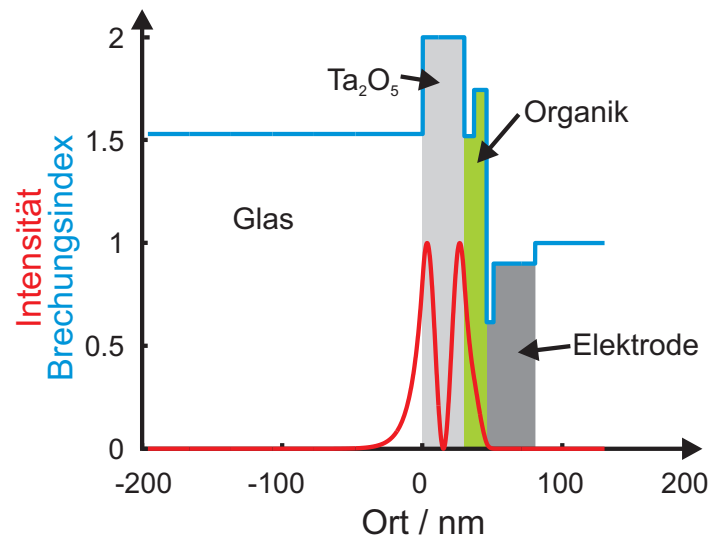
(a) TE<sub>0</sub>-Mode(b) TE<sub>1</sub>-Mode

Abbildung 5.35: Intensitätsprofil der TE-Moden in der Tantalpentoxid-OLED. Die Moden verlaufen überwiegend in der hochbrechenden Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Schicht.



### 5.2.1.1 Chemische Ätzverfahren für Tantalpentoxid

Neben den oben genannten vorteilhaften optischen Eigenschaften ist Tantalpentoxid chemisch sehr resistent, was die Strukturierung wesentlich erschwert. Aufgrund der zahlreichen Anwendungen finden sich in der Literatur jedoch einige Rezepte zur Bearbeitung von Tantalpentoxid.

Nasschemisch ist  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  ätzbar durch  $\text{HF} + \text{NH}_4\text{F}$  [95],  $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$  bei hohen Temperaturen [96] oder durch  $\text{KOH}$  bei zuvor erfolgter Anregung mit Licht einer Wellenlänge von 266 nm [89].

Für RIE finden sich Rezepte die auf folgenden Gasen basieren:  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CF}_4 + \text{H}_2$ ,  $\text{CF}_4 + \text{O}_2$  [97],  $\text{CF}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CHF}_3$  [98],  $\text{CHF}_3 + \text{Ar}$  [99],  $\text{Cl}_2 + \text{Ar}$  [100] und  $\text{SF}_6$  [92]. Bei  $\text{SF}_6$  ist zu beachten, dass das Ätzen mit einem induktiv eingekoppelten Plasma, d.h. bei sehr hoher Plasmaenergie, gezeigt wurde.

### 5.2.1.2 Physikalisches Ätzen von Tantalpentoxid

Auch die Strukturierung mit physikalischem Ätzen wurde schon gezeigt. In [93] konnten durch Ätzen mit Argon-Ionenstrahlen (IBE<sup>17</sup>) Gitterstrukturen mit einer Periodizität von 2  $\mu\text{m}$  in  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  übertragen werden.

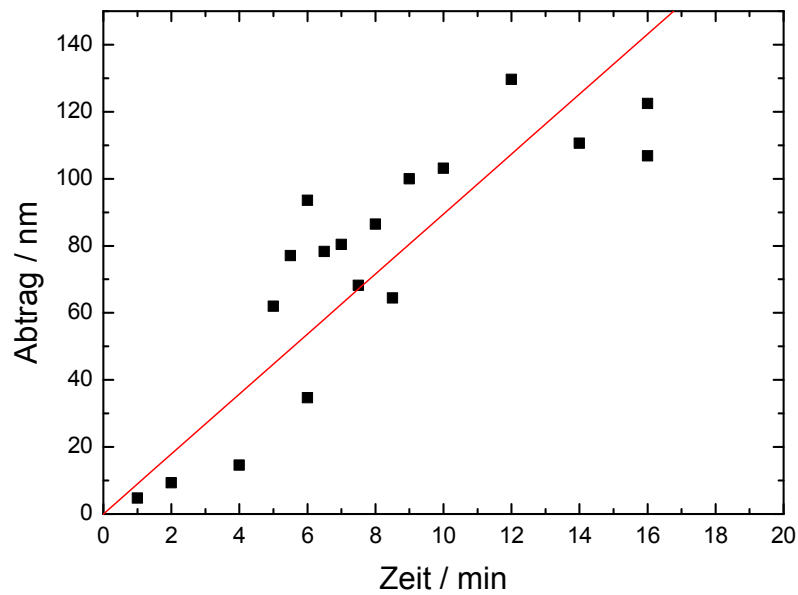
Für die Strukturierung von Tantalpentoxid wurde in dieser Arbeit das gleiche Verfahren wie bei ITO verwendet (siehe Abschnitt 5.1.1.4). Als Ätzmaske diente eine 50 nm dicke Chromschicht, der Abtrag erfolgte gemäß dem Rezept in Tab. 5.1 auf Seite 54. Bei groben Strukturen ergibt sich eine Abtragsrate von 8,7 nm/min, wie in Abb. 5.36 (a) zu sehen ist. Das bedeutet, dass  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  mit etwa dreifacher Rate im Vergleich zu Chrom abgetragen wird (siehe Abb. 5.4 auf Seite 55). Die Selektivität reicht somit aus, um mit einer 50 nm dicken Chrommaske Gittertiefen von über 100 nm in  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  zu erzeugen. Ein Schwachpunkt an diesem Verfahren ist die im Vergleich zur ITO-Strukturierung geringere Reproduzierbarkeit. Wie in Abb. 5.36 (a) zu sehen, schwankt die erreichte Ätztiefe bei gleichen Parametern um bis zu 50 %, was letztendlich einen größeren Ausschuss bedeutet, da die in  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  hergestellten Strukturen vermessen und gemäß ihrer tatsächlichen Gittertiefe selektiert werden müssen.

### 5.2.1.3 Herstellung von Gittern in Tantalpentoxid

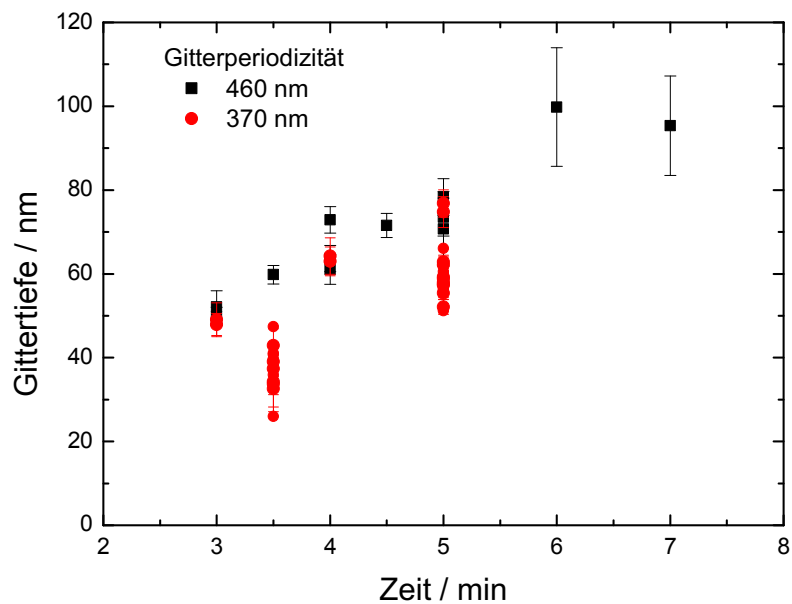
Verwendet wurde für diese Arbeit bei der Firma Bte Bedampfungstechnik GmbH kommerziell erhältliches, auf Borofloat-Glas gesputtertes Tantalpentoxid mit einer Schichtdicke von 300 nm. Der Herstellungsprozess der Gitter verläuft analog den in Abb. 5.11 auf Seite 60 gezeigten Schritten. Für die hier vorgestellte Anwendung in Polymer-OLEDs wurden 1-dimensionale Gitter mit Periodizitäten von 370 und 460 nm gewählt. Die damit erreichten Gittertiefen wurden mit dem AFM vermessen und sind in Abb. 5.36 (b) gezeigt. Wie schon bei der Bestimmung der Ätzrate, schwankt auch hier die erreichte Gittertiefe um bis zu

---

<sup>17</sup>Ion beam etching. Bei IBE wird in einer Quelle ionisiertes Gas durch Anlegen einer hohen Spannung beschleunigt. Dadurch bildet sich ein Ionenstrahl, der zu einem sehr gerichteten physikalischen Abtrag auf der Probe führt.



(a) Abtrag von Tantalpentoxid im Argon-Plasma. Die Abtragsrate bei makroskopischen Strukturen liegt bei etwa 8,7 nm/min.



(b) Gittertiefe nach dem Ätzen. Die erreichbaren Gittertiefen streuen recht stark. Kleinere Strukturen scheinen eine geringe Ätzrate aufzuweisen.

Abbildung 5.36: Plasma-unterstütztes Ätzen von Tantalpentoxid mit Argon.

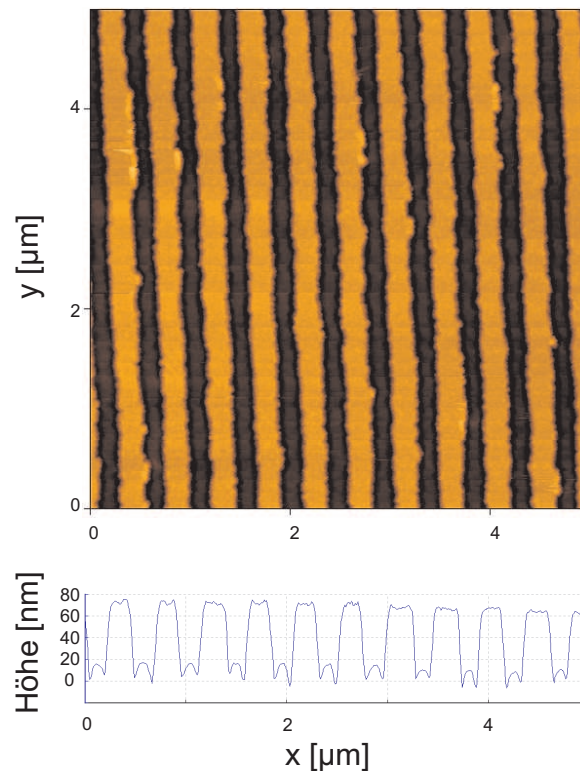


Abbildung 5.37: AFM-Messung eines 1-dimensionalen Gitters in  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Die Periodizität beträgt 460 nm, die Gittertiefe etwa 80 nm.

50 %. Diese Abweichung tritt jedoch nur zwischen verschiedenen Proben auf, innerhalb der einzelnen Substrate liegt die Schwankung typischerweise bei unter 5 nm. Die erreichte hohe Gitterqualität ist auf einer großflächigen AFM-Aufnahme in Abb. 5.37 gut zu erkennen. Aufgrund der fehlenden elektrischen Leitfähigkeit, lassen sich keine direkten Aufnahmen der  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ -Gitter mit einem REM herstellen. In einer OLED ist diese Leitfähigkeit durch die organischen Halbleiter und die metallische Elektrode gegeben, so dass hier für ein Querschnittsbild des Gitters auf Abb. 5.38 verwiesen wird.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass mit physikalischem Plasmaätzen Gitter mit Tiefen von 30 bis 100 nm bei einer Periodizität von 370 und 460 nm in  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  hergestellt werden konnten. Sollte eine Anwendung eine größere Gittertiefe benötigen, ist es notwendig auf RIE mit dem Ätzgas  $\text{SF}_6$  zu wechseln, welches mit der zur Verfügung stehenden Ätzanlage ebenfalls prozessierbar ist.

### 5.2.2 Messungen

Für die Herstellung von Polymer-OLEDs wurden mit Gittern versehene Tantalpentoxidsubstrate mit einer Gitterperiodizität von 370 nm und einer Gittertiefe von etwa 60 nm verwendet. Die Beschichtung mit PEDOT/PSS und PDY-132 erfolgte durch Spincoating. Anschließend wurde die Calcium/Aluminium-Kathode durch thermisches Verdampfen aufgebracht [81]. Die Verkapselung der OLEDs erfolgte identisch zu den oben beschriebenen

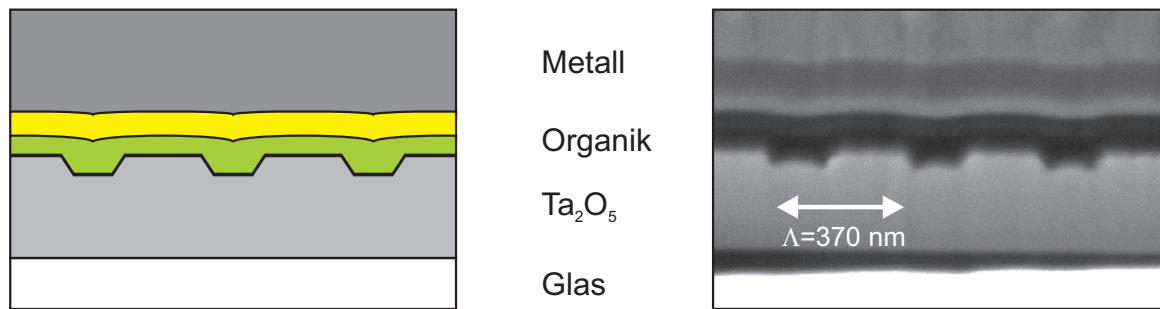


Abbildung 5.38: Schematischer Aufbau und REM-Aufnahme der Polymer-OLED mit integriertem Gitter im Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Die Gittertiefe beträgt etwa 50 nm. Durch das Spincoating der zwei Organikschichten wird die Gittermodulation in der PDY-132-Schicht wesentlich geringer.

'Small molecule'-OLEDs. Als Referenz zu den Gitter-OLEDs dienten erneut planare OLEDs, die ebenfalls eine Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Schicht enthielten und bis auf die Gitterherstellung gleich prozessiert waren.

In Abb. 5.38 ist ein FIB-Schnitt durch die Polymer-OLED gezeigt. Zur besseren Verdeutlichung des Schichtaufbaus ist auf der linken Seite eine schematische Skizze mit den enthaltenen Schichten gezeigt.

In Abb. 5.39 sind spektral- und winkelaufgelöste Messungen an diesen OLEDs zu sehen. Die planare OLED (Abb. 5.39(a)) zeigt wie schon die ITO-OLED (Abb. 5.27(a)) das typische lambertsche Abstrahlverhalten. Im Vergleich dazu sind bei einer Gitter-OLED mit  $\Lambda = 370 \text{ nm}$  (Abb. 5.39(b) und (c)) mehrere ausgekoppelte Moden sichtbar. Um eine Unterscheidung der TE- und TM-Moden zu ermöglichen, wurde dabei die polarisierte Emission vermessen. Es zeigt sich, dass zwei TE-Moden mit einem effektiven Brechungsindex von  $n=1,92$  und  $n=1,56$  auftreten, was sich gut der TE<sub>0</sub> bzw. TE<sub>1</sub>-Mode in Tab. 5.4 auf Seite 81 zuordnen lässt. Bei der TM-Polarisation (Abb. 5.39(c)) lassen sich ebenfalls zwei Moden erkennen, die einen effektiven Brechungsindex von  $n=1,95$  und  $n=1,59$  aufweisen. Dabei handelt es sich um die TM<sub>1</sub>- und TM<sub>2</sub>-Moden. Die Abweichung der experimentell ermittelten effektiven Brechungsindizes von den berechneten Werten lässt sich durch das Gitter erklären, welches in der Simulation vernachlässigt ist.

Berücksichtigt man zusätzlich die Helligkeit der ausgekoppelten Moden, so sollten gemäß Simulation in Tab. 5.4 die TM<sub>1</sub>- und TE<sub>0</sub>-Moden stärker als die TM<sub>2</sub>- und TE<sub>1</sub>-Moden ausgekoppelt werden, da sie eine geringere Absorption und damit größere Absorptionslänge im Bauteil aufweisen. Diese Moden können deswegen über einen größeren Bereich mit dem Gitter wechselwirken, was die Wahrscheinlichkeit einer Streuung erhöht. Dennoch weisen in der Messung in Abb. 5.39(b) und (c) die unter kleineren Winkeln ausgekoppelten TM<sub>2</sub>- und TE<sub>1</sub>-Moden eine größere Intensität auf. Dieses lässt sich dadurch erklären, dass diese Moden einen größeren räumlichen Überlapp mit der Emitterschicht haben (zu sehen am Beispiel der TE<sub>1</sub>-Mode in Abb. 5.35) und deswegen stärker in diese eingekoppelt wird.

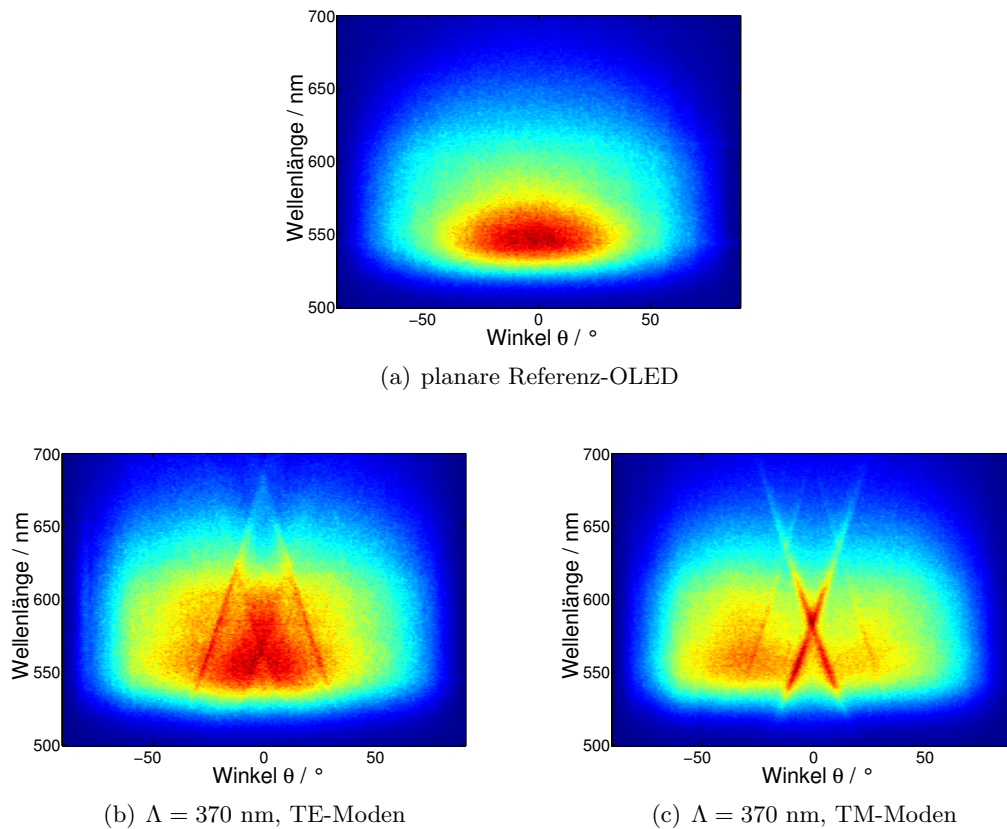


Abbildung 5.39: Abstrahlcharakteristik einer  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ -OLED (a) ohne bzw. (b) mit einem Gitter mit einer Periodizität von  $\Lambda = 370$  nm.

Bei den aufgedampften OLEDs konnte ein Einfluss des Gitters auf die elektrischen Eigenschaften nachgewiesen werden. Eine Erklärung für dieses Verhalten ist, dass die Modulation des Gitters durch die zusätzlich aufgedampften Schichten nicht verloren geht, wie in Abb. 5.25 zu sehen ist. Da die hier diskutierten  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ -OLEDs durch Spincoating hergestellt werden, könnte man annehmen, dass sich das Gitter schon nach der ersten Organikschicht weitgehend egalisiert hat. In Abb. 5.38 ist zu sehen, dass dieses nur teilweise der Fall ist. Man sieht an dem schwach erkennbaren Übergang von PEDOT/PSS zu PDY-132, dass ein Teil der Modulation auch nach dem Aufbringen der PEDOT/PSS-Schicht vorhanden ist. Durch die zweite Organikschicht aus PDY-132 wird die Gittermodulation jedoch noch stärker abgeschwächt, so dass das Gitter nur noch geringfügig in der Metallkathode sichtbar ist. Aus diesem Grund sollte ein Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften, der durch die reduzierten effektiven Abstände zwischen der PEDOT/PSS-Anode und der Metallkathode herrührt, wesentlich schwächer ausgeprägt sein, als im Fall der Aufdampf-OLED. In Abb. 5.40(a) ist die Strom-Spannungs-Kennlinie von  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ -OLEDs mit und ohne Gitter im Vergleich gezeigt. Man erkennt, dass sich die Kennlinien im Rahmen der Herstellungsgenauigkeit nur unwesentlich unterscheiden.

Betrachtet man den Zusammenhang zwischen emittiertem Lichtstrom und elektrischer Betriebsleistung in Abb. 5.40(b), so fällt auf, dass die mit dem Gitter modifizierten OLEDs

insgesamt eine bessere oder gleiche Lichtausbeute als die Referenz-OLEDs zeigen. Die Gitter hatten dabei eine Tiefe von 65 bzw. 75 nm. Obwohl die Messwerte auch zwischen identischen OLEDs auf einem Substrat schwanken, zeigt sich, dass eine größere Gittertiefe zu einer höheren Lichtauskoppelung führt. Gegenüber der Referenz zeigte das beste Exemplar dabei eine Verbesserung in Abhängigkeit der elektrischen Leistung von bis zu 2,7.

### 5.3 Ergebnis

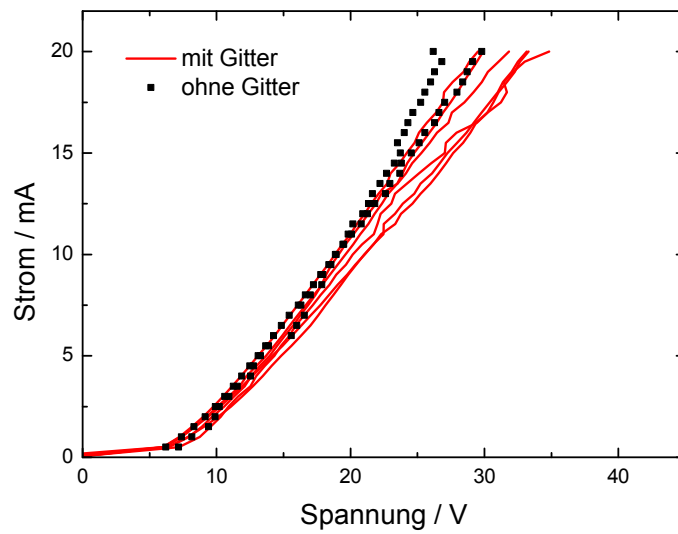
Die Verwendung eines Gitters innerhalb einer OLED ermöglicht es, die in der Organikschicht geführten Moden durch Bragg-Streuung aus dem Bauteil zu leiten. Sowohl bei aufgedampften 'Small molecule'-OLEDs als auch bei Polymer-OLEDs kann eine Auskoppelung von geführten Moden nachgewiesen werden. Die dabei gemessenen Werte für den effektiven Brechungsindex stimmen sehr gut mit den durch Transfermatrix-Simulationen bestimmten Werten überein. Somit ist es möglich, das Auskoppelungsverhalten bei bekanntem Schichtaufbau und Gitterparametern abzuschätzen.

Eine Eigenschaft der Bragg-Streuung ist, dass der Auskoppelwinkel einer geführten Mode von deren Wellenlänge abhängt. Da OLEDs typischerweise ein relativ breites Emissionsspektrum aufweisen, hat dieses zur Folge, dass unter verschiedenen Winkeln das abgestrahlte Licht eine unterschiedliche spektrale Verteilung und somit eine andere Farbe aufweist. Für Anwendungen, die unter allen Winkeln ein stabiles Farbspektrum erfordern - das ist beispielsweise bei Displays der Fall - benötigt man somit zusätzliche Streuscheiben.

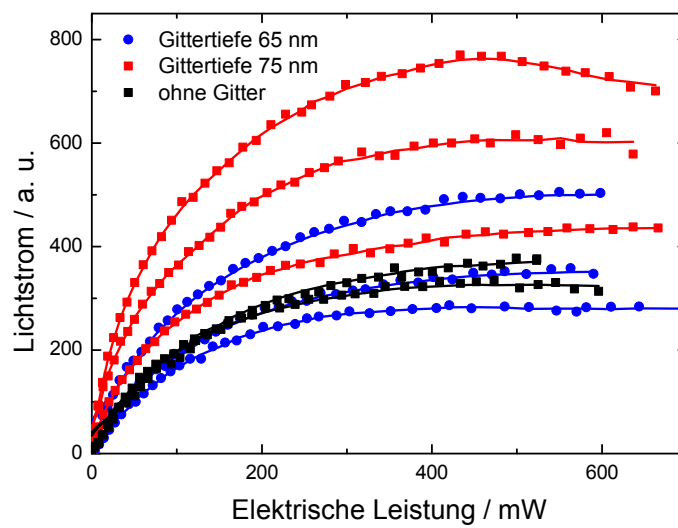
Bei den 'Small molecule'-OLEDs konnte noch keine Steigerung der Energieeffizienz gezeigt werden. Dies könnte daran liegen, dass der Schichtaufbau nicht für das Gitter optimiert ist und so Vorteile der erhöhten Auskoppel-effizienz durch Nachteile bei der internen Quanteneffizienz kompensiert werden. Bei den Polymer-OLEDs lässt sich hingegen eine erhöhte Energieeffizienz durch das Gitter nachweisen.

Durch Verwendung von Interferenzlithographie für die Gitterherstellung kann auch eine großflächige Nanostrukturierung der OLED-Substrate ermöglicht werden. Dieses bietet das Potenzial einer (im Vergleich zur Elektronenstrahl-Lithographie) kosteneffizienten Herstellung, die für eine Massen-anwendung sicher notwendig ist. Ob sich letztendlich das in dieser Arbeit vorgestellte direkte Strukturieren der Substrate durchsetzt oder ein indirektes Verfahren unter Abformung einer mit Interferenzlithographie hergestellten Masterstruktur, bleibt noch offen.

---



(a) Strom-Spannungs-Kennlinie



(b) Effizienzvergleich

Abbildung 5.40: Vergleich der elektrischen Eigenschaften von verschiedenen Polymer-OLEDs mit planarer Oberfläche bzw. 1-dimensionalem Gitter mit  $\Lambda = 370$  nm. (a) Die Strom-Spannungs-Kennlinien sehen für alle OLEDs ähnlich aus. (b) Die OLEDs mit Gitter emittieren typischerweise mehr Licht bei gleicher elektrischer Leistung.





## 6 Resonatoren für Organische Laser

Um den großen spektralen Bereich der Lasertätigkeit von  $\text{Alq}_3\text{:DCM}$  nutzen zu können, benötigt man jeweils DFB-Resonatoren mit angepasster Gitterperiodizität. Für die Herstellung dieser Gitter eignet sich insbesondere die Interferenzlithographie, da hier problemlos die Periodizität variiert werden kann (siehe Abb. 4.4 auf Seite 43). Im Rahmen einer Diplomarbeit [101] wurde die Durchstimbarkeit von organischen Halbleiterlasern durch Gitter verschiedener Periodizität in Fotolack demonstriert.

In diesem Kapitel geht es darum, großflächige Resonatoren für organische Halbleiterlaser auf widerstandsfähigen Substraten herzustellen. Die Wahl fiel dabei auf Glas, da es gute optische Eigenschaften und eine hohe chemische und mechanische Stabilität aufweist.

### 6.1 Strukturierung von Glas

Bei Glas handelt es sich um eine amorphe, nicht kristalline Substanz, die als Hauptbestandteil  $\text{SiO}_2$  aufweist. Aufgrund der optischen Transparenz im sichtbaren Wellenlängenbereich hat Glas in der Optik eine Vielzahl an Anwendungsfeldern. Glas ist außerdem nicht leitfähig und somit ein Dielektrikum.

#### 6.1.1 Physikalisches Ätzen von Glas

Aufgrund der guten Ergebnisse bei der Herstellung von Gittern in ITO und Tantalpentoxid scheint es aussichtsreich, den Prozess des physikalischen Plasmaätzens auch auf die Strukturierung von Glas anzuwenden.

Während bei Verwendung der Parameter aus Tab. 5.1 auf Seite 54 die Ätzraten von ITO und  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  bei etwa 30 nm/min bzw. 9 nm/min liegen, ist Glas gegen physikalischen Abtrag wesentlich resistenter. Wie in Abb. 6.1(a) gezeigt, ergibt sich bei gleichen Prozessparametern nur noch eine Abtragsrate von 4,6 nm/min. Vergleicht man diesen Wert mit der Abtragsrate von etwa 3 nm/min bei Chrom (siehe Abb. 5.4 auf Seite 55), so ergibt sich, dass dieser Prozess praktisch keine Selektivität aufweist. Entsprechend war der Versuch der Gitterstrukturierung mit physikalischem Ätzen wenig erfolgreich. Die erreichbare Gittertiefe lag bei unter 20 nm, was die Anforderungen an die DFB-Gitter nicht erfüllte.

#### 6.1.2 Chemische Ätzverfahren für Glas

Eine weitere Eigenschaft von Glas ist, dass es chemisch gegen viele Substanzen inert ist. Soll Glas mit nasschemischem Ätzen strukturiert werden, verwendet man normalerweise Fluorwasserstoffsäure (HF) [102]. Dieses zeigt, dass Glas von Fluorverbindungen angegriffen werden

Reaktordruck	1 Pa
Elektrodotemperatur	23°C
Gasfluss SF <sub>6</sub>	16 sccm
Gasfluss Argon	4 sccm
HF-Leistung	300 W

Tabelle 6.1: Rezept zum RIE von Glas.

kann. Entsprechend beruhen die gängigen Rezepte für RIE bei Glas ebenfalls auf Fluorverbindungen. So wurde gezeigt, dass man Glas mit CHF<sub>3</sub> [103], CF<sub>4</sub> [104], SF<sub>6</sub> [105] und C<sub>3</sub>F<sub>8</sub> [106] sowie mit Kombinationen dieser Gase unter Zugabe von Argon [107] und Sauerstoff [108] ätzen kann.

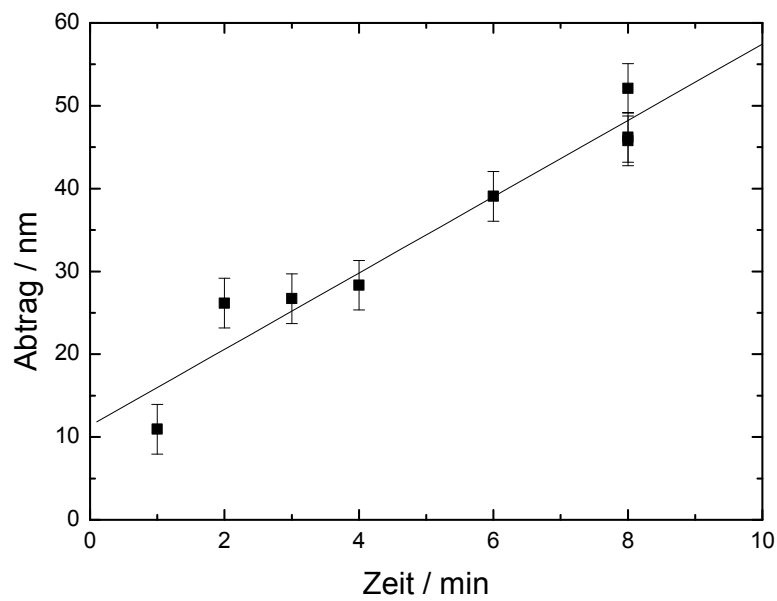
Bei reaktivem Ätzen von Glas erschwert dessen chemische Zusammensetzung den Prozess. So enthält Kalk-Natron-Glas neben etwa 70 % SiO<sub>2</sub> auch ca. 15 % Na<sub>2</sub>O, 10 % CaO, und in geringeren Mengen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und MgO [104]. Das ebenfalls häufig verwendete Borosilikatglas besteht aus 70 - 80 % SiO<sub>2</sub>, etwa 10 - 15 % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und enthält geringe Mengen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O und Na<sub>2</sub>O [109]. Während des Ätzprozesses entstehen aus diesen Beigaben Fluoride wie AlF<sub>3</sub>, NaF und KF, die alle nicht flüchtig sind und einen sehr hohen Sublimations- bzw. Verdampfungspunkt aufweisen [109]. Diese Reaktionsprodukte setzen sich beim Ätzen auf dem Substrat ab, was zu geringeren Ätzraten und einem inhomogenen Ätzergebnis führt.

Als Abhilfe wird in [109] eine Kombination der Ätzgase von SF<sub>6</sub> und Argon vorgeschlagen. Das SF<sub>6</sub> übernimmt dabei die Aufgabe, das SiO<sub>2</sub> in SiF<sub>4</sub> zu überführen, während das Argon die nichtflüchtigen Fluoride physikalisch abträgt. In [109] wird gezeigt, dass bei einem Anteil von 20 - 30 % Argon am Plasma die Abtragsrate maximal wird. Entsprechend diesen Angaben wurde für diese Arbeit ein Ätzrezept (siehe Tab. 6.1) mit einem Argonanteil von 20 % verwendet. Als Ätzmaske diente wieder Chrom. Mit diesem Prozess lassen sich, wie in Abb. 6.1(b) gezeigt, Ätzraten von 3,4 und 7,6 nm/min bei einer Leistung von 200 bzw. 300 W erreichen. Aufgrund der geringen Plasmaleistung ist der physikalische Ätzanteil so gering, dass die Chrommaske dem Ätzprozess hinreichend lange widersteht.

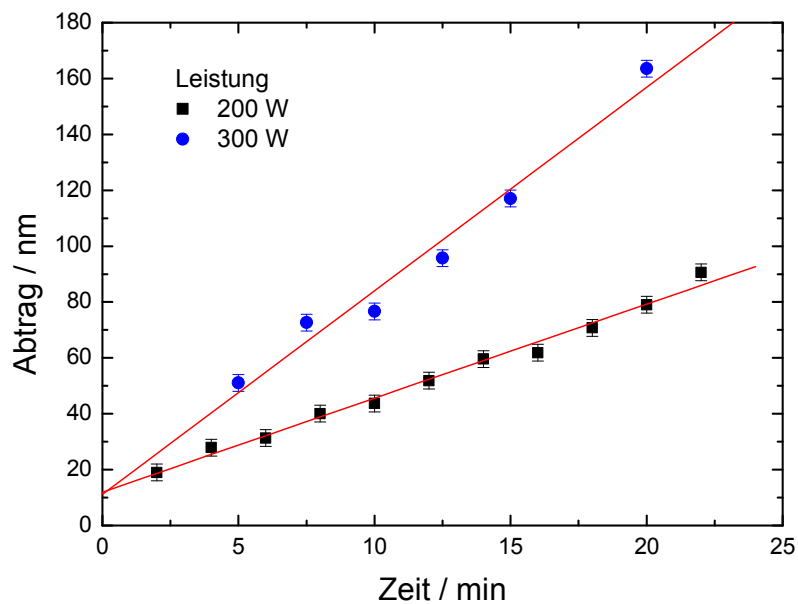
### 6.1.3 Herstellung von Gittern in Glas

Als Substratmaterial diente konventionelles Kalk-Natron-Flachglas mit einer Dicke von einem Millimeter. Der Herstellungsprozess verlief erneut unter Verwendung einer Chrommaske mit einer Dicke von 50 nm, was schon in Abb. 5.11 auf Seite 60 gezeigt wurde. Hergestellt wurden 1-dimensionale Gitter mit einer Periodizität von 400 und 370 nm sowie quadratische 2-dimensionale Gitter mit Periodizitäten von 270 bis 330 nm.

Bei diesen Experimenten hat sich bestätigt, dass die Strukturierung von Glas aufgrund seiner Zusammensetzung wenig reproduzierbar ist und auf der Probenfläche inhomogen verläuft. Wie in Abb. 6.2 zu sehen ist, scheint die erreichte Gittertiefe keinen direkten



(a) Abtrag von Glas durch ein Argon-Plasma mit einer Leistung von 600 W. Die Rate beträgt etwa 4,6 nm/min.



(b) Abtrag von Glas durch ein Plasma aus einem Gemisch von 80 %  $\text{SF}_6$  und 20 % Argon bei einer Leistung von 200 W und 300 W. Die Rate beträgt 3,4 nm/min bzw. 7,3 nm/min.

Abbildung 6.1: Vergleich von physikalischem zu reaktivem Plasmaätzen bei Glas.

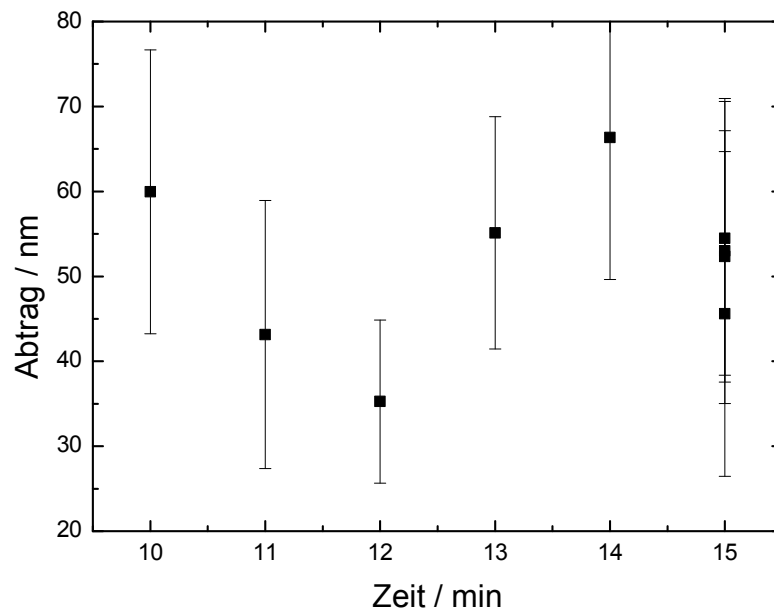


Abbildung 6.2: Resultierende Gittertiefe bei der Herstellung von Gittern in Kalk-Natron-Glas. Die Homogenität der Ätztiefe auf der Probe ist relativ gering, die Standardabweichung der Messwerte beträgt etwa 25 %.

Zusammenhang zur Ätzzeit zu haben. Auch ist die Standardabweichung der Messwerte pro Probe mit etwa 25 % sehr hoch. Eine mögliche Alternative ist die Verwendung von Quarzglas als Substratmaterial. Dieses besteht ausschließlich aus  $\text{SiO}_2$ , was die Probleme mit nicht-flüchtigen Reaktionsprodukten während des Ätzprozesses umgeht. Leider ist Quarzglas so teuer, dass es für eine Anwendung als großflächiges Lasersubstrat schon aus Kostengründen nicht in Frage kommt.

## 6.2 Großflächige Resonatoren

Obwohl die Glasgitter eine relativ große Inhomogenität bezüglich der Gittertiefe aufweisen, sollten sie zumindest eine lokale Lasertätigkeit ermöglichen. Um dieses zu überprüfen, wurde auf Glasgittern mit einer Gitterperiodizität von  $\Lambda=400$  nm  $\text{Alq}_3$ :DCM mit einer Schichtdicke von 355 nm aufgedampft. Bei dieser Schichtdicke können sich im Laser nur eine  $\text{TE}_0$ - und eine  $\text{TM}_0$ -Mode ausbilden. Die Proben wurden anschließend im Vakuum mit einem gepulsten Nd:YVO<sub>4</sub>-Laser bei einer Wellenlänge von 355 nm und einer Pulsdauer von 500 ps gepumpt. Die Größe des Laserspot auf der Probe betrug etwa  $185 \cdot 295 \mu\text{m}^2$ . Für die Vermessung der wellenlängenabhängigen Emission wurde ein Messaufbau verwendet, der ausführlich in [83] erklärt ist.

In Abb. 6.3(a) ist der Zusammenhang zwischen Pulsenergie des Anregungslasers und der re-

sultierenden Pulsenergie des organischen Lasers gezeigt. Man erkennt die Laserschwelle bei einer Pulsenergie von etwa 7 nJ, oberhalb derer die Lasertätigkeit einsetzt. Mit steigender Pumpleistung wächst die Ausgangsleistung des organischen Lasers linear an. Das Spektrum des emittierten Lichtes ist beispielhaft in Abb. 6.3(b) für eine Pulsenergie knapp über der Laserschwelle gezeigt. Man erkennt, dass sich das Spektrum aus einer breitbandigen Photolumineszenz und einer Laserlinie bei 650 nm zusammensetzt. Mit steigender Pumpleistung wird die Laserlinie immer dominanter.

Zur Beurteilung der Flächenqualität der Glasgitter wurden die Lasersubstrate auf einer Fläche von  $2,5 \cdot 2,5 \text{ cm}^2$  mit einer Rasterweite von  $500 \mu\text{m}$  abgetastet und bei konstanter Anregungsenergie die Leistung des organischen Lasers gemessen. Es zeigt sich, dass bei hoher Anregungsleistung auf der gesamten Fläche des Lasersubstrates eine Lasertätigkeit einsetzt. Würde man die Gitter mit alternativen Verfahren wie Elektronenstrahl-Lithographie herstellen, wären derart große Flächen kaum realisierbar.

In Abb. 6.4 ist die ortsabhängige Leistung für eine Anregungsenergie von 35 nJ pro Puls gezeigt. Man erkennt auf der linken Seite eine homogene Lasertätigkeit, während für einige Bereiche die Laserschwelle noch nicht erreicht ist. Dieses könnte entweder daran liegen, dass die Güte des Gitterresonators positionsabhängig ist oder dass es ortsabhängige Unterschiede in der aufgedampften Organikschicht gibt. Für letzteres spricht, dass die Leistung der organischen Laser mit längerem Verbleib im Vakuum steigt.

Diese Messungen zeigen, dass die Gitter in Glas für großflächige Lasertätigkeit geeignet sind. Ein Vorteil des verwendeten Substratmaterials ist, dass Glas sowohl mechanisch als auch chemisch sehr beständig ist. Damit ist es prinzipiell vorstellbar, die Gitter als Stempel für eine Abformung durch Heißprägen und Nano-Imprintlithographie zu verwenden. Da die Glassubstrate optisch transparent sind, bietet sich gegenüber den normalerweise verwendeten Nickelstempeln zusätzlich die Möglichkeit, durch den Stempel eine UV-Härtung geeigneter photovernetzbarer Polymere durchzuführen.

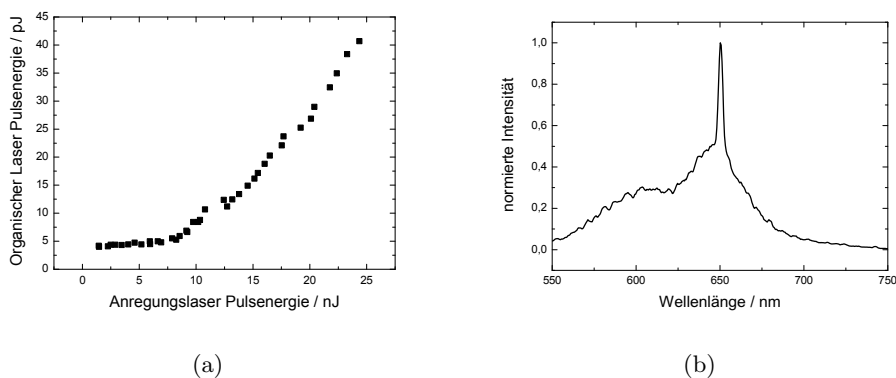


Abbildung 6.3:  $\text{Alq}_3$ :DCM-Laser auf einem Gitter in Glas mit  $\Lambda = 400 \text{ nm}$ . (a) Abhängigkeit der Pulsenergie des organischen Lasers von der Pulsenergie des Anregungslasers (b) Spektrum des organischen Lasers bei Anregungsenergien knapp über der Laserschwelle.

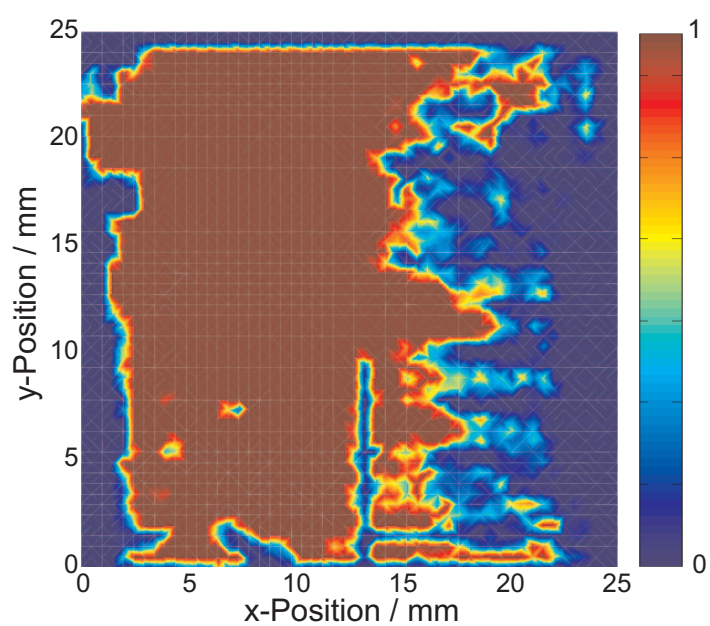


Abbildung 6.4: Ortsabhängige Laseremission eines organischen DFB-Lasers. Aufgetragen ist die normierte Laserleistung bei einer Pumpenergie von 35 nJ pro Puls. Die Lasertätigkeit tritt dabei großflächig auf.

# 7 Metallgitter für plasmonische Anwendungen

Die in diesem Kapitel behandelten metallischen Gitter bieten aufgrund ihrer plasmonischen Eigenschaften interessante Ansätze zur Verbesserung von optoelektronischen Bauelementen. Die Herausforderungen bei der Realisierung einer plasmonisch optimierten LED liegen zum einen in der komplizierten Herstellung und zum anderen im Verständnis der zugrunde liegenden plasmonischen Prozesse. Diese sind so komplex, dass dafür auch auf numerische Berechnungen zurückgegriffen werden muss.

Der erste Abschnitt dieses Kapitels befasst sich mit der Transmission von Licht durch Metallgitter. Damit bietet sich die Möglichkeit, die aufgrund von Simulationen erwarteten Effekte mit den experimentell gefundenen Ergebnissen zu vergleichen. Insbesondere erlaubt es eine Aussage, wo die technologischen Grenzen für die Herstellung von Metallgittern mit Interferenzlithographie liegen.

Im zweiten Abschnitt werden die damit gewonnen Erkenntnisse auf die Herstellung der plasmonisch verbesserten LEDs angewendet.<sup>1</sup>

## 7.1 Einfluss von metallischen Gittern auf die Transmission

1998 fanden Ebbesen et. al. [110], dass die Transmission von Licht durch metallische Gitter mit einer Periodizität kleiner der Lichtwellenlänge außergewöhnlich hohe Werte aufweist. Sie konnten zeigen, dass bei einem 2-dimensionalen Metallgitter auf Quarzglas mehr Licht durch die Probe geht, als man entsprechend der nicht durch das Metall bedeckten Fläche erwarten würde. Dieser Effekt ist mittlerweile gut verstanden und reproduziert worden (z.B. [111–113]). Die Erklärung ist, dass bei geeigneter Wahl der Gitterparameter durch das Licht angeregte SP-Zustände auf der Oberseite mit SP-Zuständen auf der Unterseite der Gitter koppeln und so die Energie durch das Metall transferiert wird. Für die vorliegende Arbeit sind diese Transmissionsmessungen insbesondere deswegen von Bedeutung, da sie letztendlich eine Aussage über die Qualität der hergestellten Metallgitter erlauben.

### 7.1.1 S-Matrix Simulationen

Die Transmission von Licht durch metallische Gitter auf Dielektrika lässt sich mit Hilfe der Streumatrix-Methode berechnen [112, 114]. Für diese numerische Methode wird das zu beschreibende Problem in Ebenen zerlegt, deren dielektrische Funktionen in Ausbreitungsrichtung homogen sind und senkrecht dazu eine 1- oder 2-dimensionale periodische Struktur aufweisen. Anschließend können die Eigenmoden der jeweiligen Ebenen berechnet werden.

<sup>1</sup>Teile dieses Kapitels wurden in folgender Publikation veröffentlicht:

U. Geyer et. al., *Nano-structured metallic electrodes for plasmonic optimized light-emitting diodes*, Proc. SPIE 7032, B320 (2008).

Daraus ergeben sich die Transfermatrizen für die einzelnen Ebenen und Übergangsmatrizen, die die Anschlussbedingungen zwischen den Ebenen herstellen. Die Streumatrix der kompletten Struktur kann dann durch iteratives Vorgehen aus den Transfer- und Übergangsmatrizen berechnet werden. Man erhält mit dieser Methode die frequenzabhängige Transmission und Reflexion, Streu- und Absorptionskoeffizienten sowie die Feldverteilung innerhalb des Bauteils.

Um den Einfluss der verschiedenen Gitterparameter zu erkennen, müssen die Gitterperiodizität, die Dicke und die Breite der Metallstreifen variiert werden. Für dieses Experiment wird die in Abb. 7.1 gezeigte Struktur verwendet, die aus einer AlAs-Schicht besteht, die in GaAs eingebettet ist. Aufgrund des geringeren Brechungsindex des AlAs von  $n=2,9$  im Vergleich zu  $n=3,4$  des GaAs bildet dieser Aufbau eine Wellenleiterstruktur mit geführten Moden in der oberen GaAs-Schicht. Dieses führt zu einer höheren elektrischen Feldstärke unterhalb der Oberfläche, was die Wechselwirkung zwischen SP-Zuständen des Metallgitters und dem geführten Licht im GaAs verstärkt. Die Schichtdicken sind dahingehend optimiert, dass diese Koppelung maximiert ist. Nach der epitaktischen Herstellung konnten die Schichtdicken des AlAs und GaAs durch ellipsometrische Messungen zu 817 nm bzw. 270 nm bestimmt werden. Auf dem Substrat befindet sich zusätzlich eine Oxidschicht mit einer Dicke von 2,6 nm.

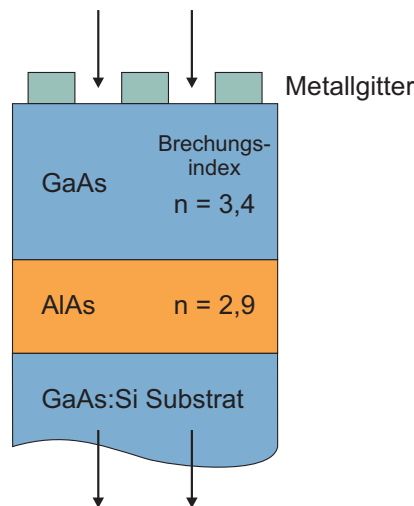
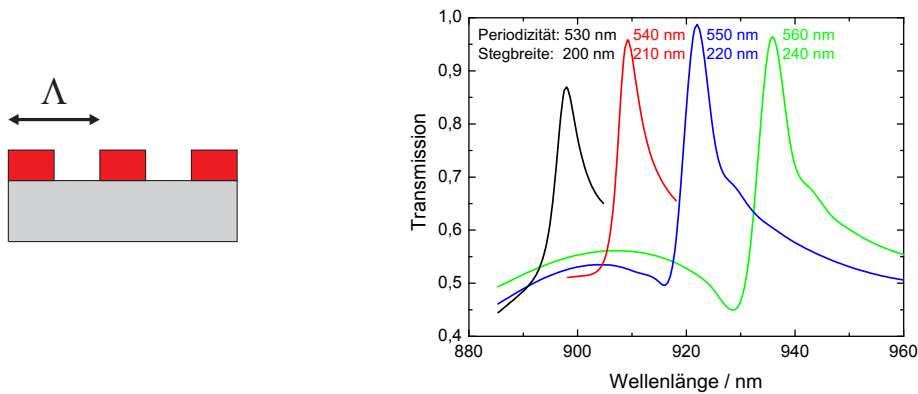


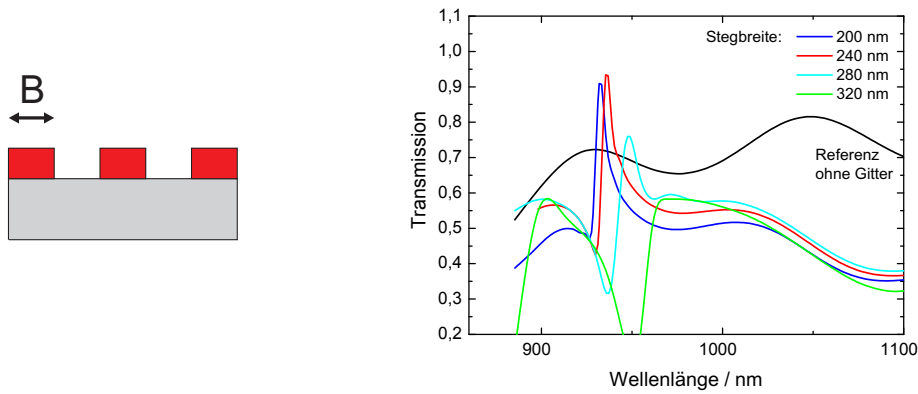
Abbildung 7.1: Aufbau der AlAs / GaAs Wellenleiterstruktur für Transmissionsmessungen durch Metallgitter.

In Abb. 7.2(a) ist am Beispiel eines Silbergitters der berechnete Einfluss der Gitterperiodizität auf die Transmission gezeigt. Man erkennt, dass mit steigender Periodizität die plasmonische Resonanz zu größeren Wellenlängen verschoben wird. So ist es durch Variation der Gitterperiodizität von 530 zu 560 nm möglich, das Transmissionsmaximum bei einer Wellenlänge zwischen 900 und 940 nm einzustellen. Auf diese Art kann die Resonanz des Gitters auf die Emissionswellenlänge einer LED angepasst werden. Betrachtet man in Abb. 7.2(b) den Einfluss der Stegbreite, so ergibt sich ein komplexeres Bild. Die Stegbreite kann man derart interpretieren, dass sie bestimmend für die Koppelungsstärke zwischen Oberflächenplasmonen ist, die auf den einzelnen Gitterstegen lokalisiert sind. Verändert man bei

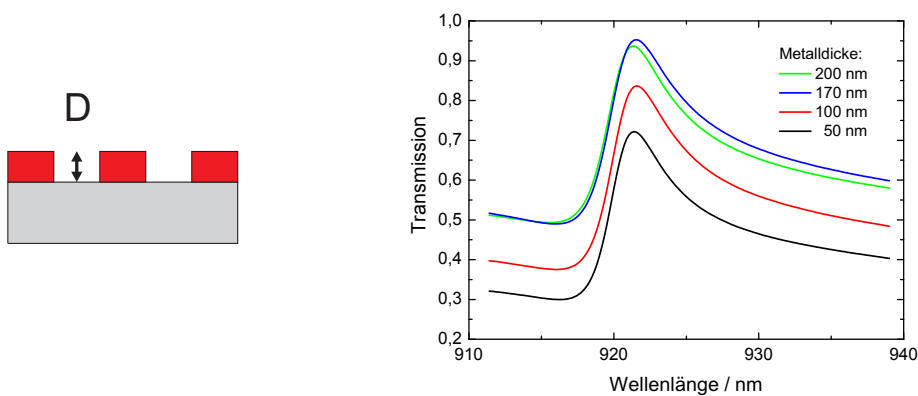




(a) Variation der Periodizität bei einer Schichtdicke von 170 nm.



(b) Variation der Stegbreite bei einer Periodizität von 560 nm.



(c) Variation der Schichtdicke bei einer Periodizität von 550 nm.

Abbildung 7.2: Einfluss verschiedener Parameter auf die simulierten Transmissionseigenschaften. Die Berechnungen erfolgten mit der Streumatrix-Methode.

einer konstanten Periodizität von 560 nm die Stegbreite von 200 zu 320 nm, so ergibt sich ebenfalls eine Verschiebung der Transmissionsmaxima. Gleichzeitig variiert auch die Höhe der Maxima erheblich und nur bei der richtigen Wahl der Stegbreite wird im Maximum mehr Licht transmittiert als bei einer Vergleichsprobe ohne Metallgitter. Die Eigenschaft, dass eine kleine Veränderung der Stegbreite großen Einfluss auf die Transmission hat, macht diesen Parameter für den Herstellungsprozess besonders entscheidend. Der dritte Parameter ist die Metalldicke, welche die Koppelung zwischen Oberflächenplasmonen auf der Ober- und der Unterseite des Metallgitters bestimmt. Eine Erhöhung der Metalldicke führt, wie in Abb. 7.2(c) zu sehen, zu einer erhöhten Transmission. Dabei wird ein Maximum bei einer Dicke von 170 nm erreicht.

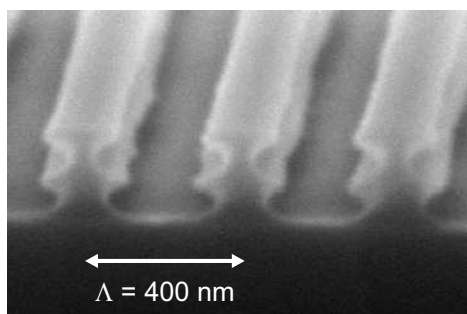
Man sollte jedoch beachten, dass die Wirkung der drei hier vorgestellten Parameter nicht unabhängig voneinander ist. Alle haben eine Wirkung sowohl auf die Höhe und Breite als auch auf die Position der plasmonischen Resonanz. Dadurch ergibt sich ein 3-dimensionaler Parameterraum, dessen Optimum nur durch aufwendige Parameterscans zu finden ist. Die hier gezeigten Ergebnisse müssen nicht dem Optimum entsprechen. Vielmehr zeigen diese Simulationen das Potenzial von Metallgittern. So ist es möglich, die Transmission durch GaAs von 70 % bei einem unstrukturierten Substrat auf bis zu 95 % zu erhöhen. Im Hinblick auf die hier gewünschte Anwendung, sollte dieses auch umgekehrt zu einer erhöhten Auskoppelung bei der Emission von Licht aus einer LED führen.

### 7.1.2 Herstellung

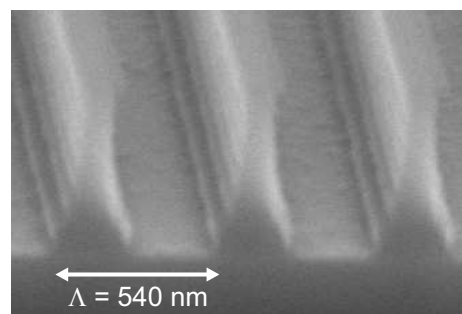
Im Vergleich zu den in Kapitel 5 beschriebenen Gitterstrukturen in transparenten Materialien sind die Anforderungen an plasmonische Metallgitter sehr hoch. Zum einen darf das Tastverhältnis (bzw. die Stegbreite) nicht wesentlich vom gewünschten Wert abweichen. Entsprechend den Simulationen ist hierbei ein relativer Fehler von etwa 10 % der Stegbreite tolerierbar, was unter den typischen Schwankungen des Interferenzlithographieprozesses liegt. Zum anderen sind die erforderlichen Metalldicken mit 170 nm sehr hoch, was den Lift-off-Prozess sehr anspruchsvoll macht.

Die zur Herstellung eines Metallgitters erforderlichen Arbeitsschritte entsprechen denen in Abb. 5.6 auf Seite 56. Die problematischen Schritte sind die Belichtung und Entwicklung des Fotolackes und der Lift-off-Prozess der Metallstrukturen. Dabei ist die Wahl eines geeigneten Lackes entscheidend. Verwendet wurden für diese Versuche die auf Seite 46 vorgestellten positiv arbeitenden Lacke AR-P 3170 und AR-P 3120. Der AR-P 3170 weist eine Schichtdicke von etwa 200 nm auf. Vorteilhaft ist, dass der Entwicklungsschritt reproduzierbar klappt und der Lack in den Gittergräben bis zum Substrat gelöst wird. Damit ergibt sich ein Lackprofil, wie in Abb. 7.3(a) gezeigt. Nach Aufbringen einer 170 nm dicken Goldschicht zeigt sich jedoch, dass die Höhe des Lackes zu gering ist, um ein Ablösen der Metallstrukturen auf dem Lack zu ermöglichen. In Abb. 7.3(e) erkennt man, dass sich durch den Lift-off-Prozess zwar der Fotolack gelöst hat, jedoch die oberen Metallstrukturen fest mit dem gewünschten Metallgitter verbunden sind. Es entstehen Luftröhren im Metall, die für andere Anwendungen interessant sein mögen, aber in diesem Projekt keinen Vorteil bringen.

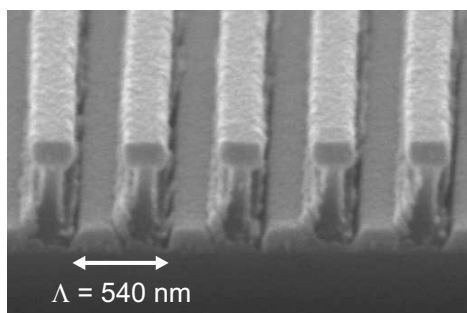
Aus diesem Grund ist es notwendig, einen Fotolack mit erheblich größerer Dicke einzusetzen. Mit dem AR-P 3120 erreicht man bei sehr hohen Spincoating-Drehzahlen eine minimale Schichtdicke von 600 nm (siehe Rezept A.4 auf Seite 132). Aufgrund dieser Dicke wird der



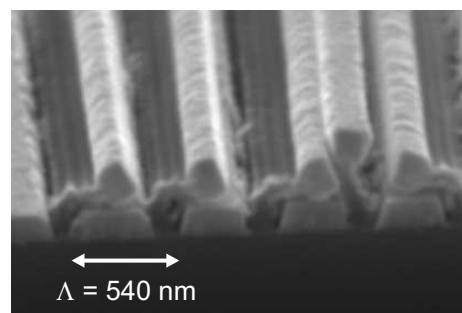
(a) Lackmaske aus AR-P 3170 mit einer Schichtdicke von 200 nm.



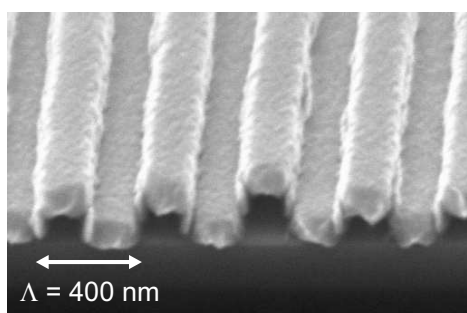
(b) Lackmaske aus AR-P 3120 mit einer Schichtdicke von 600 nm.



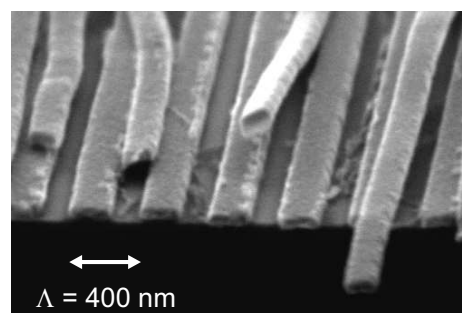
(c) Metallisierung der Lackmaske aus (b) mit 170 nm Gold.



(d) Lift-off der Probe aus (c).



(e) Metallisierung und Lift-off der Probe aus (a) mit 170 nm Gold.



(f) Fehlgeschlagener Lift-off mit einer 100 nm dicken Goldschicht.

Abbildung 7.3: REM-Aufnahmen zum Herstellungsprozess von Metallgittern. (a) und (b) zeigen die verwendeten Lackmasken, (c)-(f) die auftretenden Probleme.

Entwicklungsschritt erheblich schwieriger. Insbesondere das zuverlässige Entwickeln bis zur Substratoberfläche ist ein Problem. Das mit diesem Lack erreichbare Lackprofil ist in Abb. 7.3(b) gezeigt. Nach der Metallisierung mit 170 nm Gold ergibt sich eine Situation wie in Abb. 7.3(c). In den Gräben und auf dem Lackgitter hat sich wie gewünscht eine dicke Metallschicht abgelagert. Man erkennt jedoch, dass auch die Seitenflanken des Lackgitters metallisiert sind, wobei in diesem Fall vor allem die linke Seite der Lackstege betroffen ist. Diese Metallablagerungen werden zum einen durch die stehenden Wellen senkrecht zur Substratoberfläche begünstigt (siehe Kap. 4.2.3). Zum anderen ergibt sich beim Einbau einer Probe in die Aufdampfanlage immer ein kleiner Winkelversatz der Probenposition zur Metallquelle, der zu einem schrägen Aufdampfen und somit zu einer Flankenmetallisierung führt. Versucht man bei dieser Probe den Lift-off-Prozess, so stellt sich wie in Abb. 7.3(d) gezeigt heraus, dass die Metallisierung der Seitenflanken so stabil ist, dass ein Lösen der oberen Metallstrukturen nicht möglich ist. Eine Ultraschallbehandlung scheitert daran, dass bei geringen Leistungen die oberen Strukturen nicht gelöst werden und für hohe Leistungen die Haftung von Gold auf GaAs zu schlecht ist. Etwas besser haftet Silber auf GaAs, weshalb für die hier vorgestellten Transmissionsmessungen dieses Metall verwendet wurde. Der Austausch von Gold durch Silber ist problemlos möglich, da sich die dielektrischen Funktionen beider Metalle im gewünschten Spektralbereich nicht wesentlich unterscheiden und somit die plasmonischen Eigenschaften ähnlich sind.

Ein Lösungsversuch zur Verbesserung des Lift-off-Prozesses bestand darin, die Flankenmetallisierung durch einen nasschemischen Ätzprozess zu entfernen. Als Ätze wurde für Silbergitter eine Eisennitratlösung und für Goldgitter eine Kaliumjodid/Jod-Lösung bzw. Königswasser verwendet. Dabei zeigte sich jedoch [115], dass aufgrund der Metallkörnigkeit das Ätzen so inhomogen abläuft, dass die verbleibenden Metallgitter nicht verwendbar sind. Das Ziel von Metallgittern mit einer 170 nm Schichtdicke ist mit den für diese Arbeit verwendeten Technologien nicht erreichbar. Als Ausweg ist es notwendig, die Metalldicke so weit zu reduzieren, dass der Lift-off-Prozess möglich wird. Hierbei stellte sich heraus, dass die maximal zu bearbeitende Metalldicke bei 80 - 90 nm liegt. Bei 100 nm dicken Gittern kommt es zur Haftung der oberen Metallstrukturen auf den unteren, was in Abb. 7.3(f) zu sehen ist. Dadurch wird die Gitterqualität entscheidend herabgesetzt.

Am Beispiel des in den Abb. 7.4(a) und (b) gezeigten 80 nm dicken Silbergitters ist das Potenzial der Herstellungsmethode ersichtlich. Hierbei handelt es sich um eine vergrößerte Aufsicht bzw. Kantenansicht eines Silbergitters mit einer Periodizität von 540 nm. Dieses Gitter ist in dieser Qualität auch großflächig vorhanden, was in Abb. 7.4(c) anhand eines Bereiches von 50  $\mu\text{m}$  Breite gezeigt ist.

Um wie oben beschrieben die Herstellungsmethode mit den Simulationen zu vergleichen, wurden auf die GaAs/AlAs/GaAs-Heterostruktur Silbergitter mit einer Periodizität von 540 nm und einer Dicke von 60 nm, 80 nm und 100 nm aufgebracht. Die Prozessparameter finden sich im Anhang. Die Stegbreite wurde nach der Herstellung im REM vermessen und anschließend die Simulation auf die tatsächlich vorliegenden Gitterparameter angepasst.

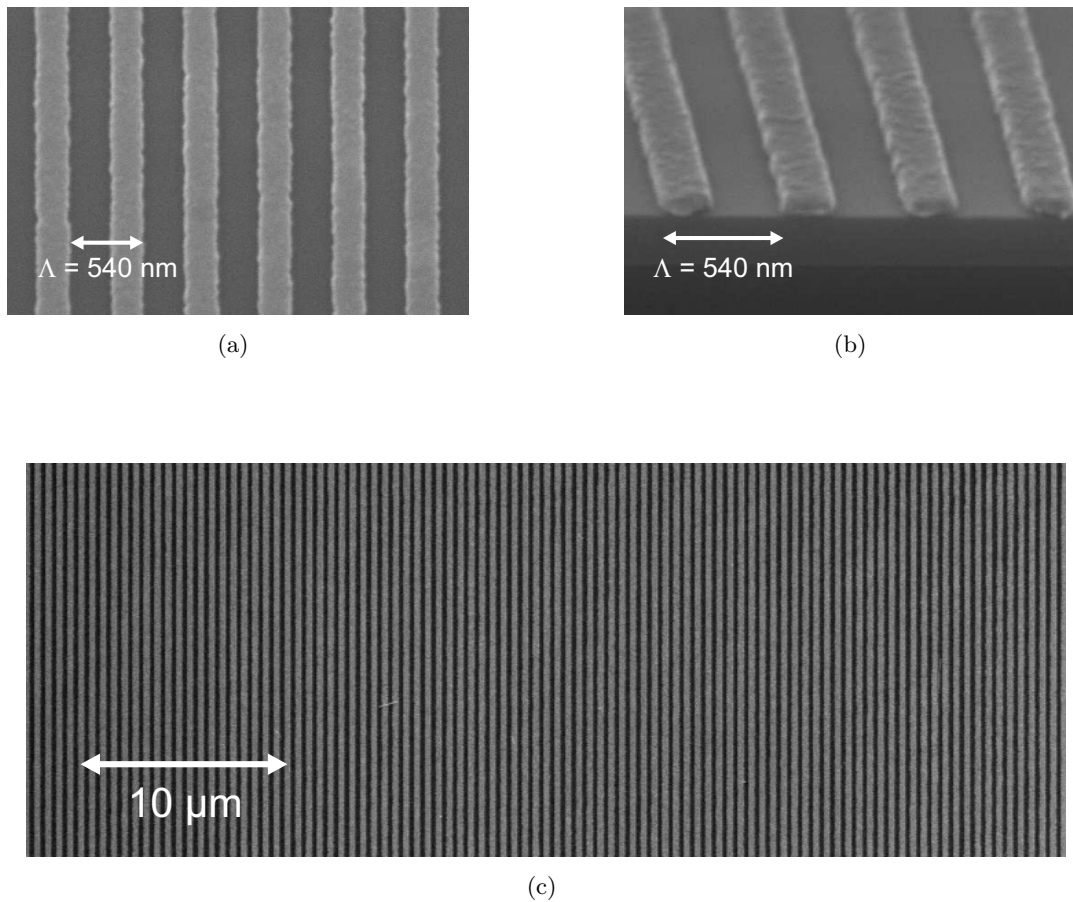
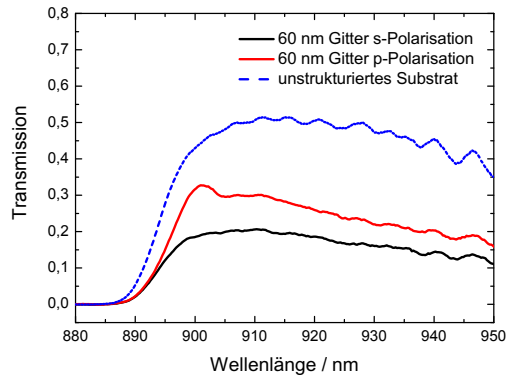


Abbildung 7.4: REM-Aufnahmen von Silbergittern mit einer Dicke von 80 nm. (a) Aufsicht und (b) Kantenansicht bei starker Vergrößerung. In (c) ist gezeigt, dass das Gitter auch großflächig störungsfrei vorliegt.

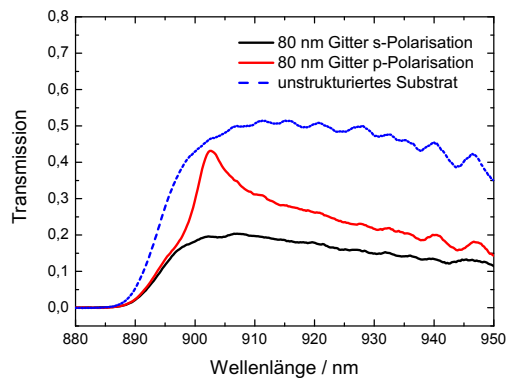
### 7.1.3 Messung

Um plasmonische Effekte von Silbergittern auf der GaAs/AlAs/GaAs-Heterostruktur nachzuweisen, wurden die Transmissionmessungen in dem in Abb. 3.6 auf Seite 37 gezeigten Transmissionsmessplatz durchgeführt, wobei der zweite Polarisator in dem Messaufbau nicht benötigt wurde.

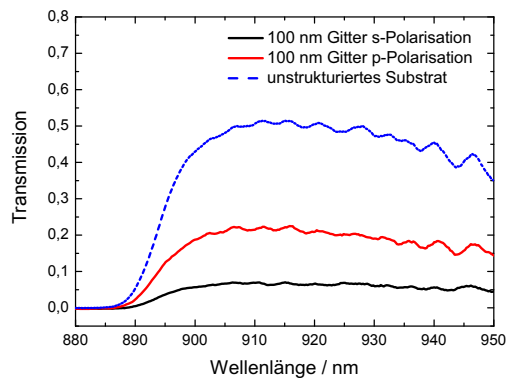
Für die Messungen wurde linear polarisiertes Licht im infraroten Wellenlängenbereich verwendet. In Abb. 7.5(a) - (c) ist die Transmission von Licht durch Silbergitter unterschiedlicher Höhe gezeigt. Aufgetragen ist jeweils die Transmission für die Polarisation des einfallenden Lichtes parallel zum Gitter (s-Polarisation) und senkrecht zum Gitter (p-Polarisation). Als Vergleich dient in allen Graphen die Transmission durch ein unstrukturiertes Substrat. Mit Gitterdicken von 60 und 80 nm ist ein Transmissionspeak bei einer Wellenlänge von 902 nm im p-polarisierten Spektrum klar erkennbar. Bei Metalldicken von 100 nm kommen die im vorherigen Abschnitt erwähnten Probleme während der Herstellung zum tragen. Bei dieser Probe war der Lift-off-Prozess nicht komplett möglich, so dass zwischen den Gitterstegen noch weitere Metallreste auf der Oberfläche verblieben. Wie in Abb. 7.5(c) zu sehen,



(a) 60 nm Silbergitter



(b) 80 nm Silbergitter



(c) 100 nm Silbergitter

Abbildung 7.5: Transmissionsmessungen an Silbergittern mit einer Periodizität von 540 nm auf einer GaAs/AlAs/GaAs-Heterostruktur. Bei der s-Polarisation steht die Polarisation des Lichtes parallel zum Gitter und bei der p-Polarisation senkrecht. Die Qualität des 100 nm dicken Gitters ist aufgrund von Problemen beim Lift-off-Prozess so gering, dass keine plasmonischen Effekte sichtbar sind.

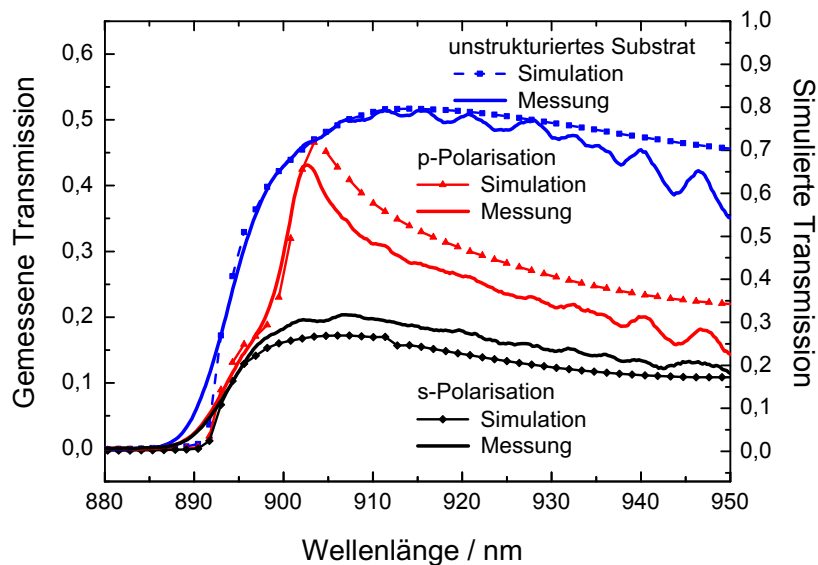


Abbildung 7.6: Vergleich der gemessenen Transmission zur Simulation bei einem 80 nm dicken Silbergitter. Es ist eine sehr gute Übereinstimmung zwischen der Messung und der Simulation erkennbar. Bei der plasmonischen Resonanz bei 902 nm wird annähernd so viel Licht transmittiert wie ohne Silbergitter, obwohl 45 % der Probe mit Metall bedeckt sind.

führt das zu geringer Transmission in beiden Polarisationsrichtungen. Insbesondere ist keine Resonanz im Wellenlängenbereich zwischen 900 und 910 nm sichtbar. Weiterhin fallen bei allen Messungen Oszillationen bei Wellenlängen über 940 nm auf. Hierbei handelt es sich um Messartefakte, die durch die spezielle Bauart des CCD-Sensorchips hervorgerufen werden.

Vergleicht man die Messung an der 80 nm dicken Gitterprobe mit einer Simulation, die auf den gleichen Gitterparametern beruht, so ergibt sich ein Ergebnis, das in Abb. 7.6 gezeigt ist. Es ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung der spektralen Position der plasmonischen Resonanz für die p-Polarisation. Betrachtet man die absoluten Werte der Transmission, so fällt auf, dass die Werte deutlich niedriger liegen als bei der Simulation. Diese Abweichung ist darauf zurückzuführen, dass für die Streumatrix-Berechnungen die Schichtdicke des GaAs-Substrates und der Übergang von Halbleiter zu Luft auf der Rückseite der Probe nicht berücksichtigt sind. Um diese Effekte auszugleichen und einen Vergleich zwischen Experiment und Simulation zu ermöglichen, sind in Abb. 7.6 die Achsen so skaliert, dass die Transmissionen für die unstrukturierte Referenzprobe übereinander liegen. Normiert man die Transmission auf diese Art auf die Referenzprobe, so ergibt sich auch eine gute Übereinstimmung der gemessenen und simulierten Transmission an der Gitterprobe sowohl für die s- als auch für die p-Polarisation. Weiterhin ist bemerkenswert, dass im Maximum der p-Polarisation die Transmission sowohl mit als auch ohne Gitter ähnliche Werte aufweist. Da bei der Gitterprobe ca. 45 % der Oberfläche mit Metall bedeckt und deswegen in klassischer

Betrachtung intransparent sind, ist dieses Ergebnis ein klarer Hinweis auf plasmonische Effekte an der Grenzfläche zwischen dem Metallgitter und der Halbleiteroberfläche, die zu einer Transmissionserhöhung führen.

## 7.2 Plasmonisch optimierte LED

Mit den im vorherigen Abschnitt gezeigten Ergebnissen der Transmission von Licht durch metallische Gitter sind wichtige Vorarbeiten für die Realisierung einer LED mit erhöhter Lichtauskoppelung aufgrund plasmonischer Effekte geleistet.

Dieses Kapitel befasst sich mit der Optimierung der Gitterparameter für diese LED mit Hilfe von FDTD-Simulationen und erlaubt eine Abschätzung, welche Verbesserungen unter optimalen Bedingungen erreichbar sind. Weiterhin werden die für die Herstellung notwendigen Arbeitsschritte gezeigt. Im letzten Abschnitt werden die Ergebnisse der Messungen vorgestellt und mit den Simulationen verglichen.

### 7.2.1 FDTD-Simulationen

Die Berechnung der Auswirkungen eines Metallgitters auf einer LED ist wesentlich aufwendiger als die oben gezeigte S-Matrix-Berechnung (siehe Kap. 7.1.1) der Transmission einer ebenen Welle. Der Unterschied liegt darin begründet, dass die elektromagnetische Strahlung durch eine Dipol-Quelle innerhalb der LED in alle Raumrichtungen emittiert wird. Eine numerische Methode für die Berechnung der Maxwell-Gleichungen innerhalb eines solchen Bauteils ist die FDTD-Methode<sup>2</sup> [116]. Dazu werden der Raum und die Zeit diskretisiert und anschließend die elektrischen und magnetischen Felder auf dem entstehenden Gitter berechnet. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass sich durch Definition eines Simulationsgebietes viele Strukturen und Materialien berechnen lassen. Man erhält eine direkte Aussage über die Verteilung und Richtung des elektromagnetischen Feldes, die sich in diesem Fall als wellenlängenabhängige Abstrahlcharakteristik interpretieren lässt. Nachteilig ist, dass die Diskretisierung kleiner als die kleinste vorkommende Strukturgröße sein muss, was das zu berechnende Gitter sehr groß und damit diese Methode rechenintensiv und langsam macht.

Die hier gezeigten Simulationen wurden mit der Software FDTD-Solutions der Firma Lumerical erstellt. Wie im Falle der Transmissionsgitter stehen drei veränderliche Gitterparameter (Höhe, Breite und Periodizität) zur Verfügung. Die Optimierung kann beispielsweise im Hinblick auf die absolute Lichtauskoppelung, auf die Intensität in Vorwärtsrichtung oder den Polarisationsgrad (siehe Gleichung 7.1 auf Seite 120) durchgeführt werden. Je nachdem welche der hier genannten Größen maximiert werden sollen, ergeben sich jedoch unterschiedliche Werte für die Gitterparameter. Das bedeutet, dass schon vor Herstellung einer LED der Einsatzzweck bekannt sein muss. In der vorliegenden Arbeit geht es primär darum, eine Übereinstimmung zwischen Berechnung und Messung zu finden, die ein Indiz für die zugrunde liegenden plasmonischen Effekte ist. Erst im Anschluss kann eine Optimierung einer LED vorgenommen werden.

---

<sup>2</sup>Finite Difference Time Domain



Die im Rahmen einer Diplomarbeit [115] erhaltenen Erkenntnisse aus den FDTD-Simulationen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die grundlegende Anpassung der plasmonischen Resonanz an die Emission des Quantentroges erfolgt, wie in Abb. 7.7 gezeigt, über die Gitterperiodizität.
- Die Stärke der Auskoppelung hängt, wie in Abb. 7.8 gezeigt, erheblich von der Dicke des Gitters ab. Ein Optimum ergibt sich wie schon bei den Transmissionsgittern bei einer Schichtdicke von 170 nm. Zusätzlich zeigt sich, dass die Dicke keinen wesentlichen Einfluss auf die winkelabhängige Abstrahlung hat.
- Der Polarisationsgrad hängt, wie in Abb. 7.9(a) und (b) ersichtlich, von der Breite und der Dicke der Metallstege ab. Je größer beide Werte sind, desto stärker wird die parallel zu dem Metallgitter stehende Polarisation unterdrückt und somit der Polarisationsgrad erhöht.
- Die gesamte von der LED in den Halbraum abgestrahlte Lichtmenge lässt sich durch ein Metallgitter nicht steigern. Es ist jedoch möglich, die in Vorwärtsrichtung abgestrahlte Intensität um 40 % zu erhöhen.
- Die größte Veränderung durch das Gitter erfolgt beim Polarisationsgrad. Auch wenn die Gesamtintensität nicht verändert ist, so ist das emittierte Licht stark polarisiert. Je nach Anwendung kann sich dadurch ein Effizienzgewinn ergeben.

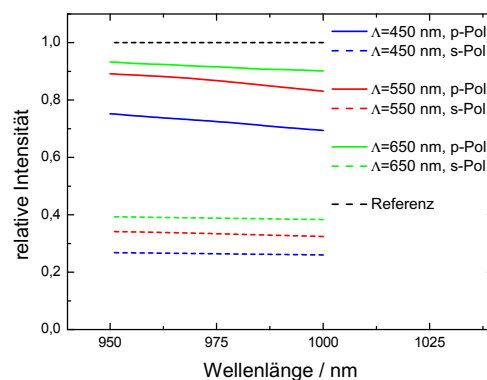


Abbildung 7.7: Die Lichtauskoppelung in Vorwärtsrichtung hängt von der Gitterperiodizität ab. Das Maximum wird bei  $\Lambda = 650$  nm erreicht. Die Kurven sind auf eine unstrukturierte Referenz normiert. Tastverhältnis und Höhe sind konstant ( $TV=0,5$ ,  $h=80$  nm).

Wie schon in Abschnitt 7.1.2 beschrieben, ist die Herstellung der Metallgitter teilweise problematisch. Zum einen lässt sich noch nicht die gewünschte Metalldicke von 170 nm herstellen, zum anderen ist die Gitterstegbreite wenig reproduzierbar. Aus diesem Grund wurden nach Herstellung der LED die tatsächlichen Gitterparameter gemessen und anschließend die LED mit diesen Werten simuliert. Die Ergebnisse dieser Simulation finden sich im Abschnitt 7.2.3.

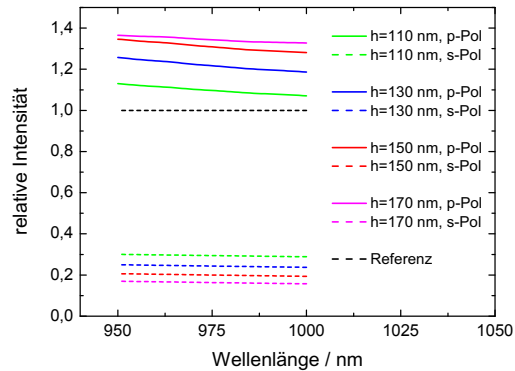


Abbildung 7.8: Einfluss der Gitterhöhe auf die Lichtauskoppelung in Vorwärtsrichtung. Das Maximum wird bei einer Höhe von 170 nm erreicht. Die Kurven sind auf eine unstrukturierte Referenz normiert. Tastverhältnis und Periodizität sind konstant ( $TV=0,5$ ,  $\Lambda=650$  nm).

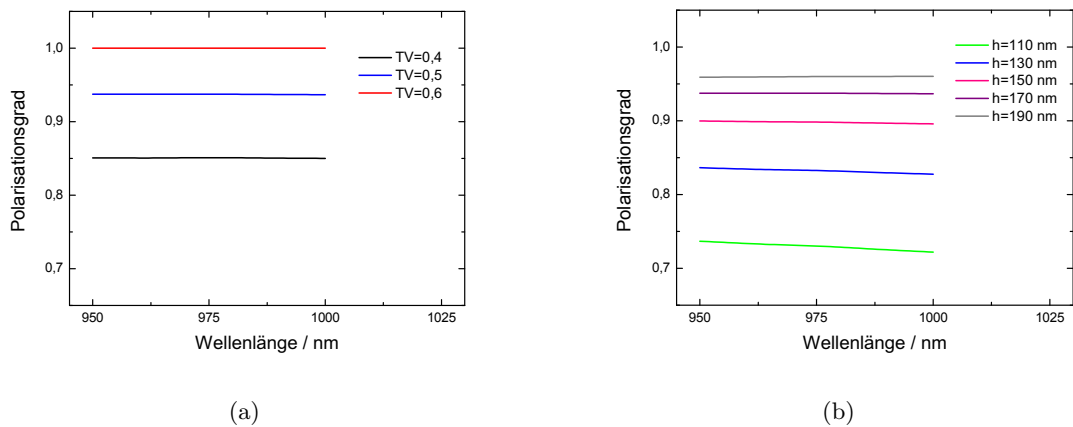


Abbildung 7.9: Einfluss von Tastverhältnis und Gitterhöhe auf den Polarisationsgrad. Die Periodizität beträgt  $\Lambda=400$  nm. (a) Variation des Tastverhältnisses bei einer Höhe von 170 nm. (b) Variation der Höhe bei einem Tastverhältnis von  $TV=0,5$ .

## 7.2.2 Herstellung

Die Herstellung einer LED mit Metallgitter unterscheidet sich durch einige zusätzliche Arbeitsschritte von der einer normalen LED. Die Arbeitsfolge ist in Abb. 7.10 gezeigt. Beginnend mit der LED-Heterostruktur (Aufbau siehe Abb. 1.12) werden zuerst aktive Bereiche definiert (Schritt 7.10(a) und 7.10(b)), die Mesa<sup>3</sup> genannt werden. Dazu wird um den Mesa herum das Halbleitermaterial bis zur n-dotierten GaAs-Schicht abgetragen. Dadurch wird zum einen gewährleistet, dass nur die Fläche des Mesa leuchten kann und außerdem, dass die die Leuchtdiode umgebende Fläche nicht als elektrischer Parallelwiderstand wirkt, der als zusätzlicher Verlustweg des Stromes die Messung verfälscht und die Effizienz der LED herabsetzt.

Bringt man auf eine solche LED ein großflächiges, metallisches Gitter auf, so ergibt sich folgendes Problem: Das Gitter ist bei Verwendung von Interferenzlithographie nicht nur auf den Mesa beschränkt, sondern verläuft über das gesamte Substrat. Da die Kontaktierung der LED durch eine Topelektrode und die Substratrückseite erfolgt, führt ein großflächiges Gitter zwangsläufig zu einem sehr guten elektrischen Kontakt zwischen Topelektrode und Substratoberfläche neben den Mesa. Es ist anzunehmen, dass eine so kurzgeschlossene LED nicht funktionieren kann. Als Ausweg bietet sich an, das um den Mesa herum abgetragene Material durch einen Isolator zu ersetzen. Dieses erfolgt in Schritt 7.10(c), wobei die Schichtdicke des Isolators genau der Ätztiefe in das Substrat entsprechen muss. Nach Entfernen der den Mesa schützenden Fotolackschicht (Schritt 7.10(d)) kann das nun wieder planarisierte Substrat wie im vorherigen Abschnitt mit Hilfe von Interferenzlithographie strukturiert werden (Schritt 7.10(e)). Analog wird auch das Metall aufgedampft und das entstandene Gitter mittels Lift-off-Prozess freigelegt (Schritte 7.10(f) und 7.10(g)).

Die letzten Arbeitsschritte entsprechen wieder der Herstellung einer konventionellen LED. So wird auf dem Mesa mit Hilfe optischer Lithographie, thermischem Verdampfen und Lift-off-Prozess eine Ringelektrode aus Gold strukturiert (Schritte 7.10(h) und 7.10(i)). Diese Topelektrode sorgt für die elektrische Kontaktierung der Gitterstege.

Im Folgenden wird auf die Einzelschritte detailliert eingegangen.

### 7.2.2.1 Mesa-Herstellung

Bei den GaAs-LED-Substraten handelt es sich um Wafer mit 5 cm Durchmesser, die entsprechend unseren Anforderungen hergestellt wurden. Aus diesem Grund sind sie zum einen sehr kostenintensiv und zum anderen nur in geringer Anzahl verfügbar. Deswegen muss mit der zur Verfügung stehenden Probenoberfläche möglichst sparsam umgegangen werden. Im Verlauf dieser Experimente wurde mit Proben gearbeitet, die eine Oberfläche von 1 cm<sup>2</sup> hatten. Diese Probengröße ist gerade noch handhabbar und das Verhältnis von nutzbarer Fläche zu der durch Kanteneffekte (z.B. Randwälle des Fotolackes, Spuren der Pinzetten) unbrauchbar gewordener Fläche bleibt auf einem tolerierbaren Niveau.

Für die Herstellung der Mesa wurde eine Chrommaske für optische Lithographie entworfen, die in Abb. 7.11 gezeigt ist. Um die Ausbeute pro Probe zu erhöhen, befinden sich im unteren Teil 25 identische Mesa, die mit Gitter versehen werden. Die abgesetzte Reihe aus 5 Mesa wird nicht mit einem Metallgitter versehen und dient als Referenz für die Messung. Auf diese Art wird gewährleistet, dass die Referenz immer vergleichbar zu den Gitter-LEDs

---

<sup>3</sup>*span.* Tisch bzw. Tafelberg

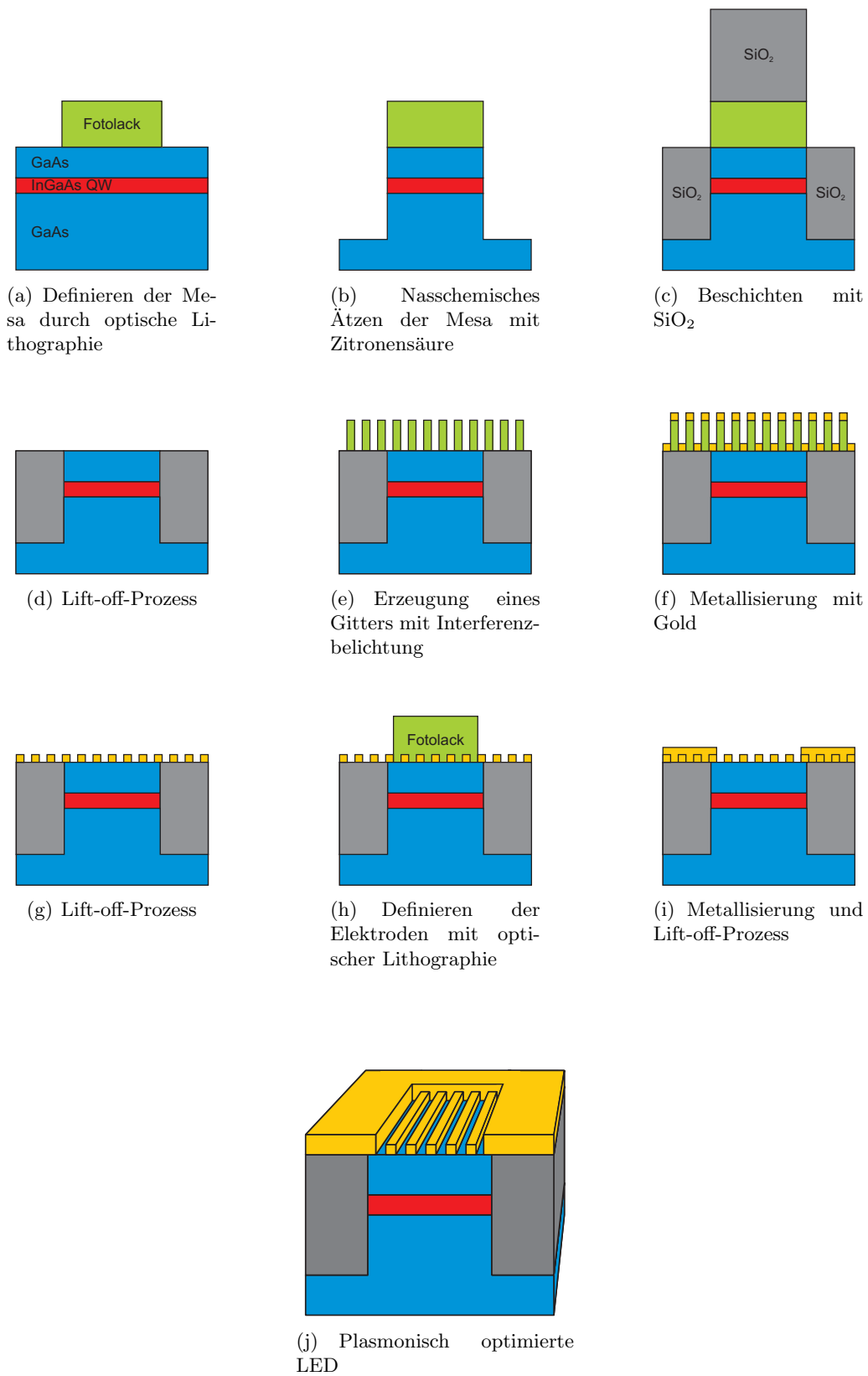


Abbildung 7.10: Herstellungsprozess der plasmonischen LED. Das Substrat besteht aus einer InGaAs-Quantumwell-LED (siehe Abb. 1.12), wobei die tiefer liegende AlAs-Schicht hier nicht dargestellt ist.

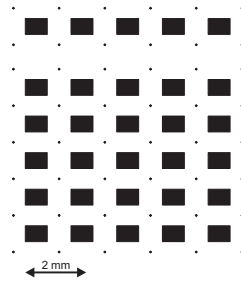


Abbildung 7.11: Anordnung der Mesa auf der Lithographiemaske.

ist, da sie sämtliche Prozessschritte identisch durchlaufen hat.

Die Größe der Mesa beträgt  $500 \cdot 700 \mu\text{m}^2$ , wobei sich nach der Herstellung der Topoelektrode eine aktive Fläche von  $400 \cdot 400 \mu\text{m}^2$  ergibt. Versuche mit kleineren Mesa verliefen nicht erfolgreich, da zum einen die Kontaktierung schwieriger wird und außerdem die im Betrieb emittierte Lichtleistung für eine Detektion zu gering wird.

Für die Prozessschritte 7.10(a) und 7.10(b) wird mit Hilfe von optischer Lithographie eine Fotolackmaske erzeugt und anschließend durch nasschemisches Ätzen das Material um die Mesa abgetragen. Als Fotolack kam der Lack AR-P 3120 (siehe Seite 46) mit einer Schichtdicke von etwa 1000 nm zum Einsatz. Für den Ätzprozess wäre ein dünnerer Lack ausreichend, die große Schichtdicke ist vielmehr Voraussetzung für den Lift-off-Prozess in Schritt 7.10(d). Für das nasschemische Ätzen von GaAs bieten sich vielfältige Möglichkeiten [117]. Verwendet wurde für diese Versuche eine Ätzlösung basierend auf Zitronensäure und Wasserstoffperoxid, die eine Ätzgeschwindigkeit von etwa 400 nm/min aufweist. Diese Ätzlösung ist isotrop, unterscheidet sich jedoch in der Selektivität zwischen GaAs und dem als Wellenleiter verwendeten AlAs. Sollen beide Materialien mit etwa gleicher Geschwindigkeit geätzt werden, kann alternativ eine Ätze aus Phosphorsäure und Wasserstoffperoxid verwendet werden. Da für diese Experimente die Ätztiefe etwas größer sein sollte als der Abstand des Quantentrogens zur LED-Oberfläche, konnte auf eine Strukturierung der etwa 400 nm tief liegenden AlAs-Schicht verzichtet werden. Die hier verwendeten Prozessparameter für die Strukturierung des Fotolackes und das nasschemische Ätzen finden sich im Anhang (Rezepte A.2 und A.3 auf Seite 131).

### 7.2.2.2 Isolatorschicht

Der nächste Schritt besteht im Aufbringen einer elektrischen Isolatorschicht. Um zusätzliche Lithographieschritte zu vermeiden, bietet es sich an, die Lackmaske der Mesastrukturierung auch für den Lift-off-Prozess der Isolatorschicht zu nutzen. Letztendlich bestimmen die Anforderungen des Lift-off-Prozesses die Wahl des Fotolackes und dessen Schichtdicke. Da für die Mesa eine Höhe von bis zu 300 nm erforderlich ist, sollte der Lack mindestens eine Dicke von 1  $\mu\text{m}$  aufweisen, um einen reproduzierbaren Lift-off-Prozess zu gewährleisten. Andererseits kann eine zu große Lackdicke u. U. Abschattungseffekte beim Aufdampfen der Isolatorschicht hervorrufen, was zu einer inhomogenen Schichtdicke des Isolators im Bereich der Mesakanten führen kann. Für die Isolatorschicht kommen verschiedene Dielektrika in Betracht. So wäre es möglich, Tantalpentoxid ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) oder Magnesiumfluorid ( $\text{MgF}_2$ )

zu verwenden. Die Wahl fiel jedoch auf Siliziumdioxid, da dieses eine relativ gute Schichtqualität ausbildet. Die Beschichtung erfolgte durch Elektronenstrahl-Verdampfung des  $\text{SiO}_2$ .

Ein Nachteil der für die MESAstrukturierung verwendeten nasschemischen Ätze ist das isotrope Ätzverhalten. Dieses führt zu einem Unterätzen unter der Lackmaske am Rand des Mesa. Bei einer Ätztiefe von 300 nm hat der dadurch hervorgerufene Unterschnitt etwa die gleiche Größe. Wird auf eine solche Struktur eine Isolationsschicht aufgedampft, bewirkt dieser Unterschnitt einen Spalt zwischen Isolator und dem Mesa (siehe Abb. 7.14(a)). In diesem Spalt kann es zu einem Kurzschluss zwischen Top- und Substratelektrode kommen. Zur Reduzierung des Spaltes bietet sich die Möglichkeit an, das Profil des Lackes durch thermisches Erwärmen zu verändern. Diesen Prozess nennt man *Reflow*. In Abb. 7.12 ist die Funktionsweise verdeutlicht. Durch Erwärmen des Lackes wird dieser thermoplastisch und zieht sich aufgrund der Oberflächenspannung zusammen. Dieses führt dazu, dass sich der Winkel der Lackflanke mit steigender Temperatur und Prozessdauer abflacht.

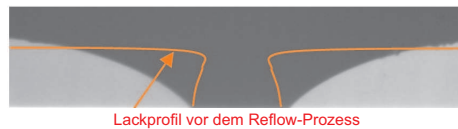
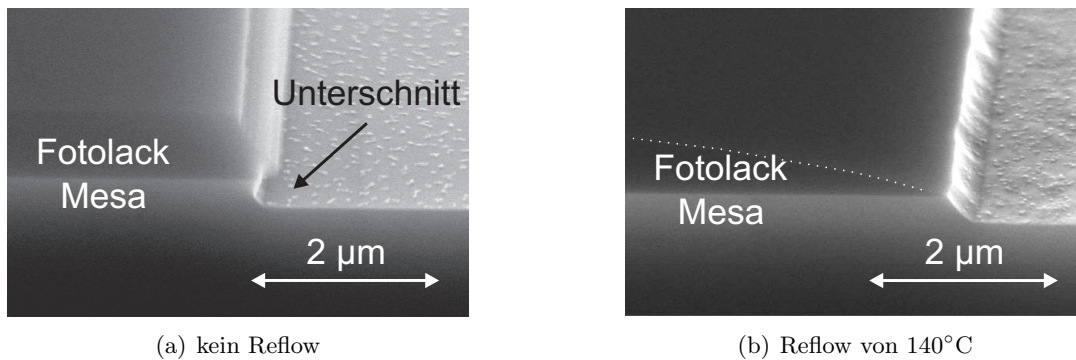


Abbildung 7.12: Veränderung des Lackprofils beim Reflow-Prozess durch Erwärmen der Probe. REM-Aufnahme entnommen aus [118].

Um zu zeigen, dass durch einen Reflow-Prozess der Unterschnitt unter der Lackkante und damit der Spalt zwischen Mesa und  $\text{SiO}_2$  reduziert werden kann, wurde eine Messreihe mit GaAs-Substraten durchgeführt. Der Belichtungs- und Ätzprozess verlief identisch zu obiger Beschreibung. Anschließend wurden die Substrate auf einer Heizplatte für drei Minuten bei Temperaturen zwischen  $60^\circ\text{C}$  und  $140^\circ\text{C}$  erwärmt. Exemplarisch ist das Resultat in REM-Aufnahmen in den Abb. 7.13(a) und (b) für ein unbehandeltes bzw. ein auf  $140^\circ\text{C}$  erwärmtes Substrat gezeigt. Man erkennt an der Bruchkante in Abb. 7.13(a) den Unterschnitt, der in etwa der Ätztiefe in das GaAs-Substrat entspricht. Bei dem behandelten Substrat zeigt sich, dass zum einen der Unterschnitt unter dem Fotolack komplett verschwunden ist und zum anderen sich der Winkel des Fotolackes an der Lackkante erheblich verringert hat. Diese Reduktion des Winkels hat den angenehmen Nebeneffekt, dass das Risiko einer Abschattung beim Bedampfen der Isolatorschicht geringer ist. Ist jedoch der Winkel zu klein, so wird der Lift-off-Prozess in Schritt 7.10(d)) immer schwieriger, da sich eine geschlossene  $\text{SiO}_2$ -Schicht ausbildet, die keine Angriffspunkte für das Lösungsmittel bietet. Aus diesen Messungen konnte der Unterschnitt und der Grenzwinkel des Lackes in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt werden, die in Abb. 7.15 aufgetragen sind. Man erkennt, dass ab einer Temperatur von  $90^\circ\text{C}$  der Unterschnitt völlig verschwunden ist.

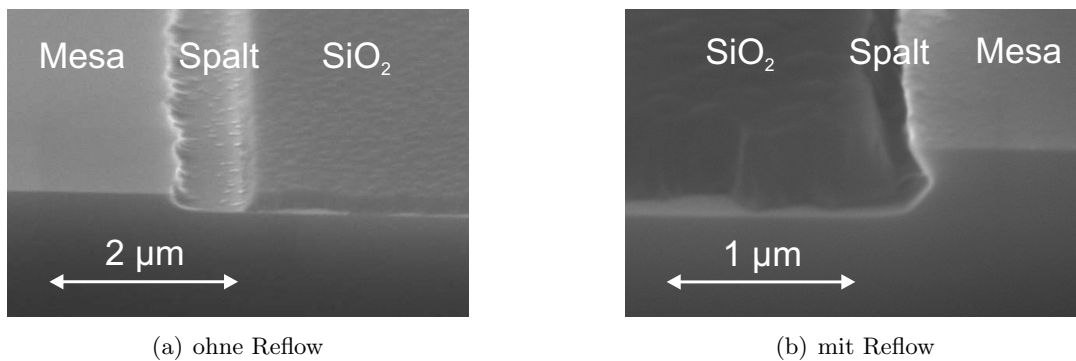
Anschließend wurde auf diese Proben eine  $\text{SiO}_2$ -Schicht mit einer Dicke entsprechend der Ätztiefe aufgebracht und die Mesa durch einen Lift-off-Prozess freigelegt. Erneut wurden die Proben im REM untersucht und die Breite des Spaltes zwischen Mesa und  $\text{SiO}_2$  gemessen. Dieses Ergebnis ist ebenfalls in Abb. 7.15 aufgetragen. Es zeigt sich, dass auch bei Proben, die nach dem Reflow keinen Unterschnitt mehr aufweisen, ein Spalt auftreten kann. Dieses



(a) kein Reflow

(b) Reflow von 140°C

Abbildung 7.13: REM-Aufnahme der Lackmaske auf dem Mesa (a) ohne Reflow und (b) mit Reflow bei 140°C für 3 Minuten. Die durch den Reflow verformte Lackoberfläche ist gestrichelt dargestellt.



(a) ohne Reflow

(b) mit Reflow

Abbildung 7.14: REM-Aufnahme des Spaltes zwischen Mesa und SiO<sub>2</sub>. Der Spalt wird durch den Reflow-Prozess vor der SiO<sub>2</sub>-Beschichtung reduziert.

geschieht im Temperaturbereich zwischen 90°C und 110°C. Dieses könnte daran liegen, dass der Winkel der Lackkante noch zu steil ist und so in die Bereiche dicht neben dem Mesa nicht genügend Material aufgedampft wird.

Bei Reflow-Temperaturen über 130°C traten vermehrt Probleme mit dem Lift-off-Prozess auf. Die besten Ergebnisse des Reflow-Prozesses wurden bei einer Temperatur von 110°C für 3 Minuten erreicht.

### 7.2.2.3 Metallgitter

Die Herstellung der Metallgitter für die Topelektrode ist bereits detailliert in Kap. 7.1.2 beschrieben worden. Nach der Interferenzbelichtung ist es notwendig, die Metallgitter auf die Mesa einzugrenzen. Im Experiment zeigte sich, dass bei einem vollflächigen Goldgitter auf dem LED-Substrat die Leitfähigkeit des Gitters ausreicht, um die entlang der Gitterstege gelegenen benachbarten LEDs ebenfalls zum Leuchten zu bringen. Diese Eingrenzung der Metallisierung auf die Mesa erfolgt beim thermischen Verdampfen durch eine Schattenmaske, welche die nicht zu bedampfende Substratoberfläche schützt. Diese Schattenmaske

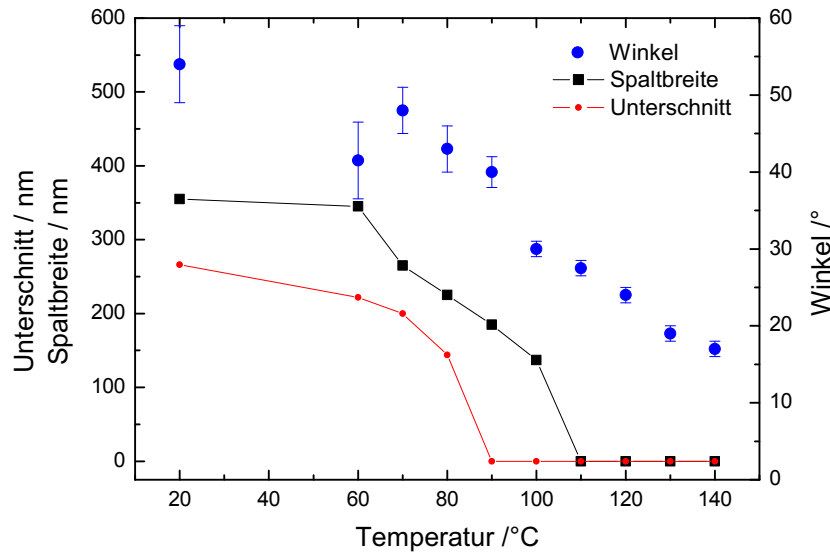


Abbildung 7.15: Einfluss der Reflow-Temperatur auf den Grenzwinkel der Lackmaske, den Unterschnitt im GaAs unter der Lackmaske und die Spaltbreite zwischen GaAs-Mesa und SiO<sub>2</sub>-Isolatorschicht.

besteht aus einer 130  $\mu\text{m}$  dicken Edelstahlfolie, die durch Laserschneiden passend hergestellt wird<sup>4</sup>. Für die Schattenmaske wurde eine Justagehalterung entworfen (siehe Abb. 7.16), mit der es möglich ist, die Maske exakt über den Mesa zu positionieren. Eine weitere Aufgabe der Maske besteht darin, die abgesetzte Mesareihe (siehe Abb. 7.11) auf dem Substrat vor einer Metallisierung zu schützen. So können auf einem Substrat gleichzeitig Gitter-LEDs und Referenz-LEDs ohne Gitter hergestellt werden, was die Vergleichbarkeit der jeweiligen Messungen gewährleistet.

Für die Herstellung der Metallgitter wurde die oben beschriebene Methode leicht modifiziert. Ziel war es, eine Metaldicke größer als 80 nm zu erreichen und somit dem Optimum der FDTD-Simulationen mit einer Schichtdicke von 170 nm näher zu kommen. Dazu wurde zwischen der GaAs-Schicht und dem Gold zur Haftverbesserung eine etwa 5 nm dicke Chromschicht aufgebracht. Aufgrund von Clusterbildung eignet sich Chrom bzw. Titan besonders für diese Aufgabe [119,120]. Durch die verbesserte Metallhaftung ist es anschließend möglich, beim Lift-off-Prozess des Gitters Ultraschall zu verwenden. Auf diese Art konnten Gitterhöhen von etwa 100 nm erreicht werden, was nach entsprechend modifizierten Simulationen schon eine plasmonische Verbesserung der LED gegenüber der Referenz zur Folge haben sollte.

<sup>4</sup><http://www.laser-stencil.com/>



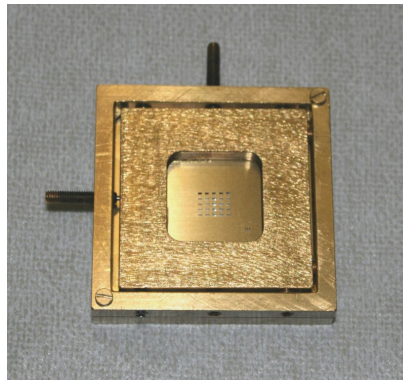


Abbildung 7.16: Justagehalterung der Schattenmaske zur Metallisierung der Gitter-LED und Schutz der Referenz-LED. Im Zentrum sieht man die Aussparungen in der Maske für die Mesa. Durch die Benutzung ist der Halter mit Gold metallisiert.

#### 7.2.2.4 Ringelektrode

Die letzten Arbeitsschritte entsprechen dem normalen Arbeitsablauf einer konventionellen LED. Auf den Mesa wird mit optischer Lithographie eine Fotolackmaske für die Ringelektroden strukturiert. Dieser Schritt ist unproblematisch, da die Metallgitter den erneuten Aufschleuderprozess des Fotolackes unbeschadet überstehen. Die Metallisierung der 100 nm dicken Goldelektrode erfolgte erneut mit Elektronenstrahl-Verdampfung. Der Herstellungsprozess wird durch einen Lift-off-Prozess abgeschlossen. In Abb. 7.17 ist eine optische Mikroskopaufnahme einer komplett prozessierten Gitter-LED gezeigt. Man erkennt im zentralen Bereich der LED die aktive Fläche, die mit dem Goldgitter bedeckt ist. Die in der Ausschnittsvergrößerung zu erkennenden Störungen sind Stellen, an denen der Lift-off-Prozess nicht vollständig funktioniert hat. Diese Störungen beeinträchtigen zwar an der jeweiligen Stelle die Emission von Licht, da aber alle Gitterstege auf einem elektrischen Potenzial liegen, kommt es nicht zum Kurzschluss. Um die aktive Fläche erkennt man die Ringelektrode. Diese enthält auf der linken Seite eine vergrößerte Fläche, auf der die Kontaktierung mit Hilfe eines Golddrahtes und elektrisch leitfähigem Kleber erfolgt. Die Ringelektrode ist von ihren Abmessungen 20  $\mu\text{m}$  kleiner als der darunter liegende Mesa. Die erforderliche Justagegenauigkeit für die Elektrode von etwa 10  $\mu\text{m}$  ist im Rahmen der Möglichkeiten des verwendeten Maskenbelichters.

Um den Mesa herum erkennt man die durch die Schattenmaske bedampfte Fläche, welche etwa den Bereich des Mesa umfasst.

Für die Vermessung der optischen Eigenschaften der LEDs wird das Substrat mit leitfähigem Klebstoff in eine Halterung aus Kupfer geklebt (siehe Abb. 7.18). Dieser Halter bildet die Substratelektrode. Die Kontaktierung der Ringelektrode erfolgt zu den Kontaktstiften, die neben dem Substrat liegen.

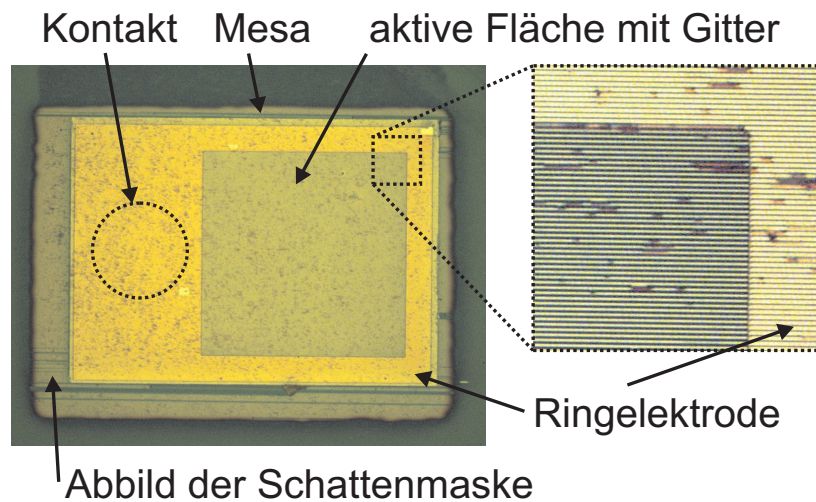


Abbildung 7.17: Mikroskop-Aufnahme eines prozessierten Mesa vor der Kontaktierung.

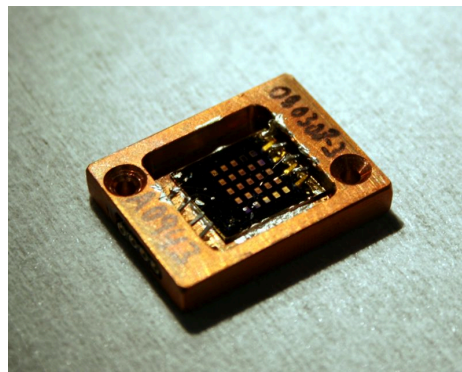


Abbildung 7.18: Kontaktiertes und gehaltenes LED-Substrat für die optische Vermessung.

### 7.2.3 Messung

Da die hier hergestellten LEDs im infraroten Wellenlängenbereich leuchten, muss der in Kap. 5 verwendete Aufbau modifiziert werden. Zum einen ist die dort benutzte ICCD-Kamera im IR-Bereich nur bis zu einer Wellenlänge von 900 nm empfindlich und zum anderen ist die emittierte Lichtleistung der LEDs so gering, dass das Signal nicht direkt vermessen werden kann.

Der verwendete Messaufbau der winkelabhängigen Abstrahlcharakteristik ist in Abb. 7.19 gezeigt. Aufgrund des geringen Signal-Rausch-Verhältnisses wird die LED durch einen Puls-generator betrieben. Um sowohl den Strom als auch die an der LED anliegende Spannung messen zu können, wird die LED über einen seriell geschalteten Vorwiderstand betrieben und die daran abfallende Spannung mit Hilfe eines Oszilloskops bestimmt. Die LED ist auf einem drehbaren Halter montiert, der eine genaue Justage der LED zur Drehachse erlaubt. Das von der LED emittierte Licht durchläuft einen Polarisator und wird von einer Multimode-Glasfaser mit einem Kerndurchmesser von 400  $\mu\text{m}$  aufgefangen. Der Öffnungswinkel der Faser beträgt 25°. Aufgrund des Abstandes der Faser zur LED von 5 - 10 cm ist eine hinreichende Justagetoleranz der Faser vorhanden, da eine Verschiebung um 1-2 mm

einen Winkelfehler von maximal  $2^\circ$  hervorruft. Das Licht durchläuft einen Monochromator (Acton Research Corporation SpectraPro-300i) und wird von einer Silizium-Fotodiode (Thorlabs SM05FD1B) detektiert. Diese hat ihr Empfindlichkeitsmaximum bei einer Wellenlänge von 950 nm. Das Signal der Fotodiode wird durch einen Transimpedanzverstärker in eine Spannung gewandelt. Aufgrund des gepulsten Betriebes der LED kann das Signal mit einem digitalen Lock-in-Verstärker (Signal Recovery 7265) gemessen werden. Die Steuerung von Monochromator, Rotationsstufe und Lock-in-Verstärker übernimmt ein Computer. Die für Messungen verwendeten Gitter-LEDs hatten folgende Eigenschaften: Gitterperiodizität  $\Lambda = 570$  nm, Metalldicke 5 nm Chrom, 105 nm Gold, Stegbreite 250 - 270 nm (schwankend). Der Lift-off-Prozess der Metallgitter hatte bei den zwei vermessenen LEDs weitgehend fehlerfrei funktioniert. Diese beiden LEDs sind in den folgenden Messungen als Gitter 1 bzw. Gitter 2 bezeichnet, die gleichzeitig vermessenen Referenz-LEDs als Referenz 1 und 2.

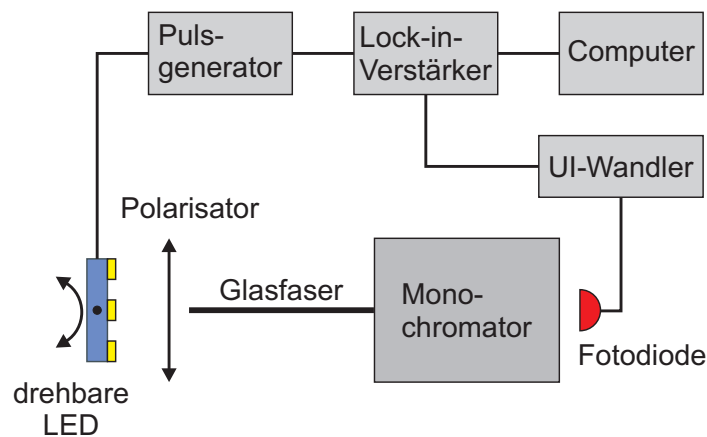


Abbildung 7.19: Aufbau für die spektral- und winkelaufgelöste Vermessung der LED.

### 7.2.3.1 Spektrum der Referenz-LED

Eine erste Aussage über das Emissionsspektrum des LED-Substrates lieferte eine Photolumineszenzmessung (PL). Dafür wird der Quantentrog optisch bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 670$  nm gepumpt und das emittierte Licht spektral vermessen. In Abb. 7.20 findet sich das PL-Spektrum des hier verwendeten LED-Substrates. Das Maximum der Emission des Quantentroges liegt bei  $\lambda = 956$  nm. Die PL-Messung erlaubt einen Vergleich mit der Elektrolumineszenz (EL), da die Maxima beider Kurven bei der gleichen Wellenlänge liegen sollten.

Die Referenz-LEDs weisen bauartbedingt lateral keine Vorzugsrichtung auf. Deswegen sollte theoretisch die EL für alle Polarisierungen gleich stark sein. Zur Vermessung der EL wurde das in Vorwärtsrichtung emittierte Licht sowohl unpolarisiert als auch mit den Polarisatorstellungen senkrecht und waagrecht vermessen. Es stellte sich heraus, dass entgegen der Erwartung das Licht in einer Polarisierung stärker ist. Durch Drehen der LED um  $90^\circ$  bei ansonsten unverändertem optischen Messsystem lässt sich zeigen, dass dieser Effekt tatsächlich durch die LED und nicht durch Polarisierungseffekte in der Glasfaser oder dem Monochro-

mator hervorgerufen wird.

Eine Erklärung dieses Verhaltens kann eine AFM-Messung der LED-Oberfläche liefern. Wie in Abb. 7.22(a) zu erkennen ist, weist die Oberfläche eine schwache Struktur auf, die eine klare Vorzugsrichtung (hier senkrecht) hat. Eine Ausschnittsvergrößerung (Abb. 7.22(b)) mit einer Scanlänge von  $2,5 \mu\text{m}$  liefert keinen Hinweis, dass diese Struktur einen Zusammenhang mit den an der LED durchgeführten Prozessen hat. Insbesondere steht der Abstand der Gräben in keinem Verhältnis zu der Gitterperiodizität, womit ein Anätzen der Oberfläche durch den Entwickler im Zuge der Interferenzbelichtung ausgeschlossen werden kann. Ein in Abb. 7.22(c) gezeigter AFM-Scan auf einem Waferstück, das nach der Epitaxie keinen weiteren Arbeitsschritten unterzogen wurde, ergibt ein ähnliches Ergebnis. Das Problem tritt somit bei der Herstellung auf und wird möglicherweise durch Fehlanpassung der unterschiedlichen Kristallgitter-Konstanten der verschiedenen Halbleiter hervorgerufen. Diese etwa  $5 \text{ nm}$  tiefe gitterähnliche Struktur bricht die Oberflächensymmetrie der LED und kann aufgrund von Beugungseffekten zu einer unterschiedlichen Auskoppelung der beiden Polarisationsrichtungen führen. Der Einfluss dieser Störung auf die Vergleichbarkeit zwischen Messung und Simulation des Abstrahlverhaltens der Gitter-LEDs kann an dieser Stelle nicht geklärt werden und bedarf weiter gehender Untersuchungen.

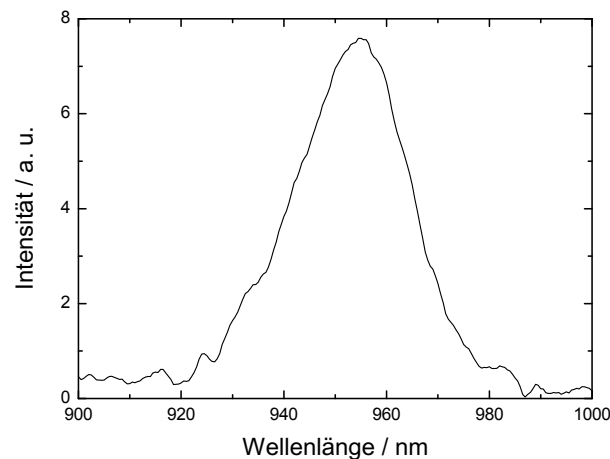


Abbildung 7.20: Photolumineszenz-Spektrum des InGaAs-Quantentroges. Die PL weist ein Maximum bei  $\lambda = 956 \text{ nm}$  auf. Die Anregung erfolgte bei  $\lambda = 670 \text{ nm}$ .

### 7.2.3.2 Spektrum der Gitter-LED

Die Vermessung der LEDs fand wie oben beschrieben im gepulsten Betrieb statt. Die Periode betrug etwa  $27 \text{ ms}$  und die Pulsbreite  $2,7 \text{ ms}$ . Der Tastgrad von  $10 \%$  wurde gewählt, um die LEDs im Betrieb nicht zu stark thermisch zu belasten und so Messungen mit einem höheren Maximalstrom zu ermöglichen. Dennoch ist das dadurch erreichbare Signal am Lock-in-Verstärker relativ schwach.

Für diese Versuche wurden jeweils zwei Referenz- und zwei Gitter-LEDs vermessen. Diese Messungen sind untereinander nicht in der absoluten Signalhöhe vergleichbar, da für jede

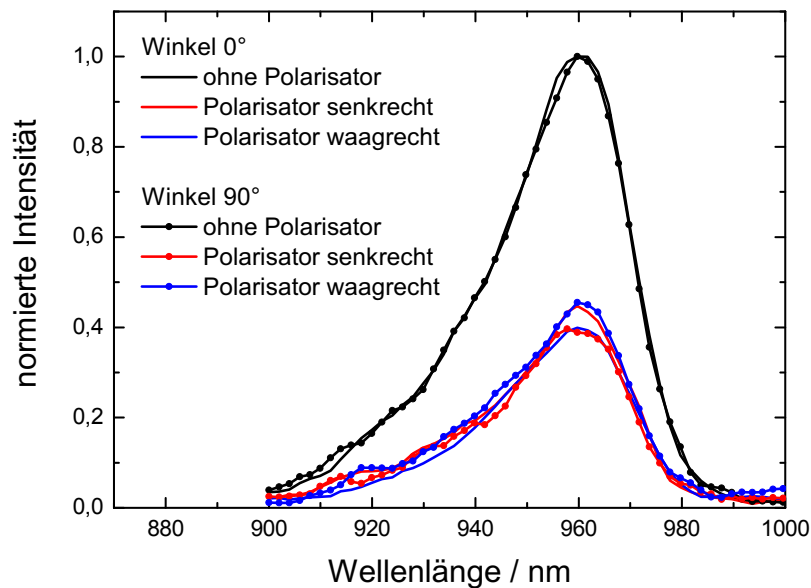


Abbildung 7.21: Elektrolumineszenz-Spektrum der Referenz-LED mit einem Maximum bei  $\lambda = 958$  nm. Die Emission in Vorwärtsrichtung erfolgt teilweise polarisiert. Durch Rotation der LED um  $90^\circ$  lässt sich zeigen, dass dieser Effekt kein Artefakt des Messaufbaus ist.

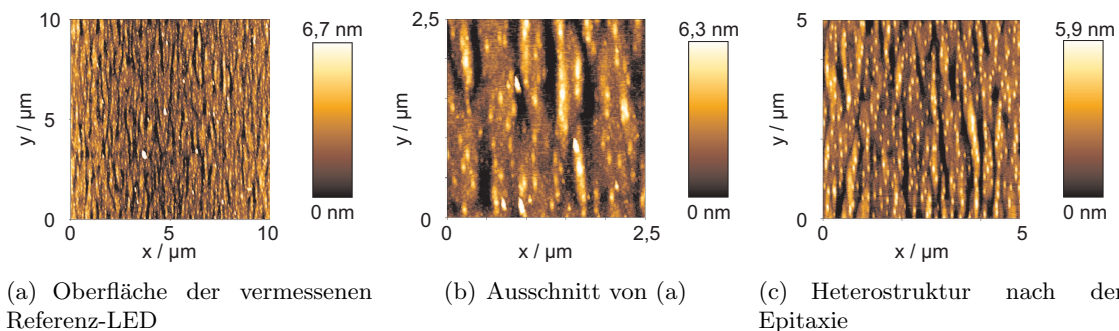


Abbildung 7.22: AFM-Messung: (a) Die Oberfläche der vermessenen LED weist eine großflächige Strukturierung auf. (b) In der Vergrößerung erkennt man, dass es sich nicht um ein regelmäßiges Gitter handelt. (c) Auch die unbehandelte LED-Heterostruktur weist direkt nach der Epitaxie eine identische Struktur auf.

LED die Position zur Glasfaser neu justiert werden musste. Deswegen sind die unpolarisierten Messungen der LEDs jeweils auf 100 % normiert. Die zugehörigen polarisationsabhängigen Messungen sind entsprechend normiert, so dass sie sich jeweils im Bezug auf die unpolarisierte Messung vergleichen lassen. In Abb. 7.24(b) sind die unpolarisierten Spektren

der Referenz- und Gitter-LEDs gezeigt. Es ergibt sich kein signifikanter Unterschied zwischen den LEDs mit und ohne Metallgitter. Insbesondere ist bei keiner Wellenlänge eine plasmonische Erhöhung erkennbar, wie sie entsprechend den Simulationen in Abb. 7.24(a) bei etwa 970 nm auftreten sollten. Bei den polarisationsabhängigen Messungen (Abb. 7.24(c) und (d)) erkennt man jedoch bei der Polarisation parallel zu den Gitterstegen (s-Polarisation) eine Abschwächung der Gitter-LEDs im Vergleich zu der Referenz und bei der Polarisation senkrecht zu den Gitterstegen (p-Polarisation) eine Erhöhung.

Um das unterschiedliche Polarisationsverhalten der verschiedenen LEDs miteinander vergleichen zu können, definiert man einen Polarisationsgrad

$$P(\lambda) = \frac{I_p - I_s}{I_p + I_s}. \quad (7.1)$$

Hierbei sind  $I_s$  und  $I_p$  die Intensitäten der s- und p-Polarisation. Ist die Emission einer LED unpolarisiert, so ist der Polarisationsgrad = 0. Weist die LED eine starke Polarisation auf, so nähert sich der Polarisationsgrad -1 bzw. +1 an, je nachdem welche Polarisation stärker ist.

In Abb. 7.23 ist der gemessene Polarisationsgrad für die hier gezeigten LEDs aufgetragen. Man erkennt bei den Referenz-LEDs die oben beschriebene leichte Verstärkung der s-Polarisation (positive Werte). Die Gitter-LEDs weisen jedoch deutlich negative Werte für den Polarisationsgrad auf. Der Polarisationsgrad von -0,15 bedeutet, dass die p-Polarisation bis zu 30 % stärker als die s-Polarisation ist.

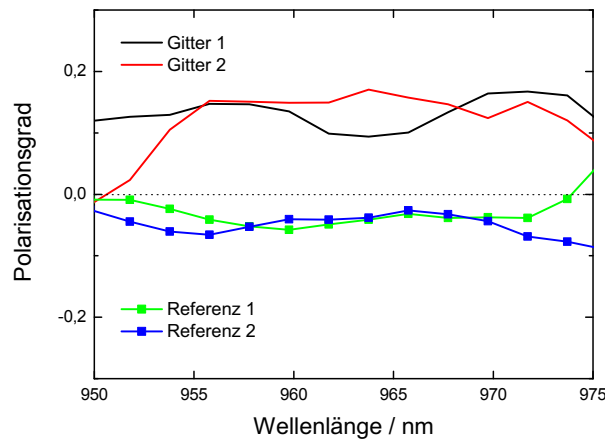
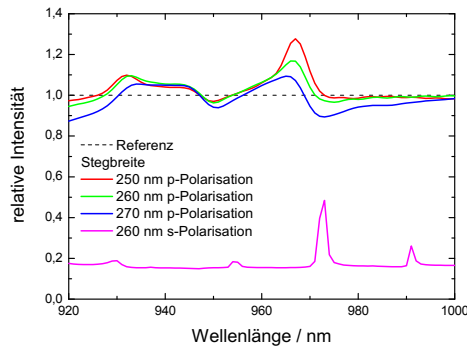
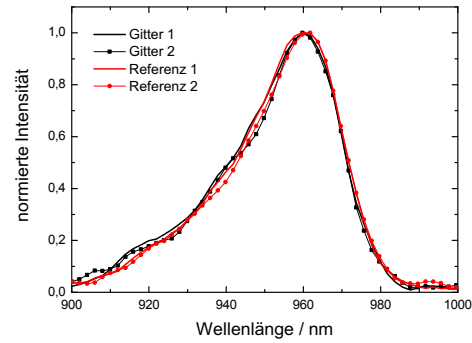


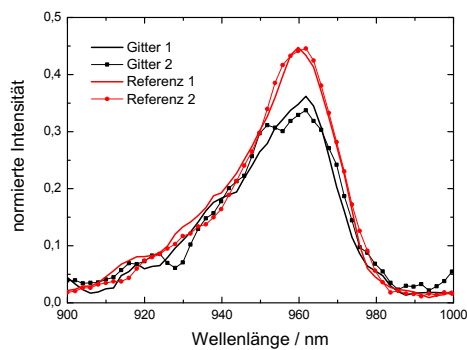
Abbildung 7.23: Die Gitter-LEDs weisen eine erhöhte p-Polarisation auf. Gezeigt ist hier der Polarisationsgrad.



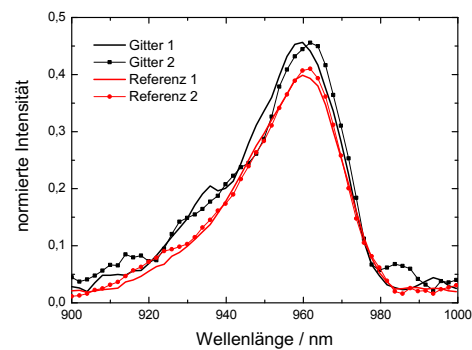
(a) berechnetes Spektrum



(b) unpolarisiertes Licht



(c) s-polarisiertes Licht



(d) p-polarisiertes Licht

Abbildung 7.24: (a) Berechnetes Emissionsspektrum der Gitter-LED. Die Kurven sind jeweils auf die Referenz-LED normiert. Bei der Emissionswellenlänge von 970 nm weist die p-Polarisation (Polarisation senkrecht zum Gitter) eine Verstärkung gegenüber der Referenz auf. Die Höhe der Verstärkung ist von der Stegbreite abhängig, die hier von 250 bis 270 nm variiert. (b) Entgegen den FDTD-Simulationen zeigen die Gitter-LEDs kein signifikant anderes Emissionsspektrum als die Referenz-LEDs. (c) und (d): Durch das Gitter ist das emittierte Licht jedoch stärker p-polarisiert.

### 7.2.3.3 Winkelaufgelöste Messung

Entsprechend den FDTD-Simulationen führt ein Gitter auf einer LED zu einer stärker gerichteten Abstrahlung in Vorwärtsrichtung. Um die Abstrahlcharakteristik zu vermessen, wurden die LEDs in einem Goniometer von  $-60^\circ$  bis  $+60^\circ$  in Schritten von  $2^\circ$  gedreht. Die Drehachse lag parallel zu den Gitterstegen, d.h. es wurde die Abstrahlung in einer Ebene vermessen, die durch die Oberflächennormale und einer Geraden senkrecht zu den Gitterstegen aufgespannt wird. Die winkelabhängige Emission in einer Ebene parallel zu den Gitterstegen kann in der hier gewählten Konfiguration nicht vermessen werden, da es in diesem Fall zur Abschattung durch die notwendigen elektrischen Kontaktdrähte kommt.

In Abb. 7.25(a) ist die simulierte winkelabhängige Abstrahlcharakteristik gezeigt. Man erkennt bei der Referenz-LED das typische lambertsche Abstrahlverhalten. Bei der Gitter-LED findet eine Emission hingegen nur bis zu Winkeln von  $45^\circ$  statt.

Um zusätzlich den Einfluss des Tastverhältnisses auf die Emission des p-polarisierten Lichtes zu zeigen, ist in den Simulationen die Stegbreite zwischen 250 und 270 nm variiert. Diese Werte entsprechen den tatsächlich im REM bestimmten Parametern der Gitter-LEDs. Man erkennt, dass sich diese Variation vor allem auf die Emission in Vorwärtsrichtung auswirkt. Die s-Polarisation ist wesentlich schwächer. Die beiden Maxima werden durch Wellenleitermoden aufgrund der AlAs-Schicht hervorgerufen.

In den Abb. 7.25(b) und (c) sind die bei einer Referenz- und einer Gitter-LED gemessenen Werte gezeigt. Um einen Vergleich der beiden Graphen zu ermöglichen, ist jeweils die simulierte Abstrahlcharakteristik der Referenz-LED eingetragen.

Die Referenz-LED weist auch bei der winkelabhängigen Emission einen Unterschied zwischen den beiden Polarisationsrichtungen auf. Dieser Effekt lässt sich wie schon im vorhergehenden Abschnitt durch das Gitter in der GaAs-Oberfläche der LED erklären. Bei der Gitter-LED erkennt man deutlich eine erhöhte Abstrahlung in Vorwärtsrichtung. Die Einengung auf den Bereich zwischen  $\pm 45^\circ$  ist in guter Übereinstimmung zu der Simulation. Insbesondere die verstärkte Auskoppelung gegenüber der Referenz unter Winkeln von  $\pm 30^\circ$  entspricht dem vorhergesagten Verhalten.

### 7.2.3.4 Elektrische Eigenschaften

Neben den optischen sind für die Beurteilung der Gitter-LED auch die elektrischen Eigenschaften von Bedeutung. Dazu wurden die Strom-Spannungs-Kennlinien der LEDs mit einer geregelten Stromquelle (Keithley SMU 238) vermessen. Diese Messung wurde im Gegensatz zu den optischen Messungen im DC-Betrieb durchgeführt. Wie in Abb. 7.26 gezeigt, unterscheiden sich die LEDs zum Teil erheblich. Während die beiden Gitter-LEDs eine ähnliche Strom-Spannungs-Charakteristik aufweisen, weichen die Referenz-LEDs deutlich voneinander ab. Da das Substrat und die Grundlektrode der LEDs identisch sind, ist der Unterschied vermutlich in der Kontaktierung der Topelektrode durch den geklebten Golddraht begründet.

Um eine Aussage über die absolute Effizienz zu erhalten, ist es notwendig, die gesamte von den LEDs in den Halbraum emittierte optische Leistung mit der elektrischen Betriebsleistung zu vergleichen. Dazu wurde eine Ulbricht-Kugel verwendet. Die LEDs wurden wie schon bei den vorherigen optischen Messungen gepulst betrieben und das Licht durch eine an der Ulbricht-Kugel angebrachte Silizium-Diode detektiert. Das Signal wurde anschließend mit einem Lock-in-Verstärker aufgenommen. In Abb. 7.27 ist die dem Lock-in-Verstärker-Signal



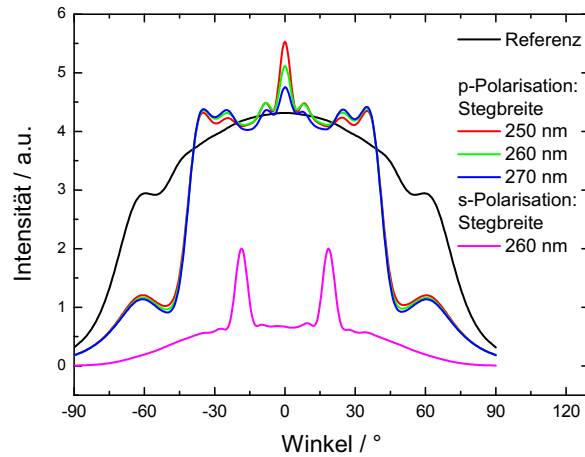
proportionale optische Leistung gegenüber der elektrischen Betriebsleistung aufgetragen. Es ist deutlich sichtbar, dass die Referenz-LEDs bei gleicher elektrischer Leistung etwa 20 % mehr Licht emittieren als die Gitter-LEDs.

### 7.2.3.5 Ergebnis

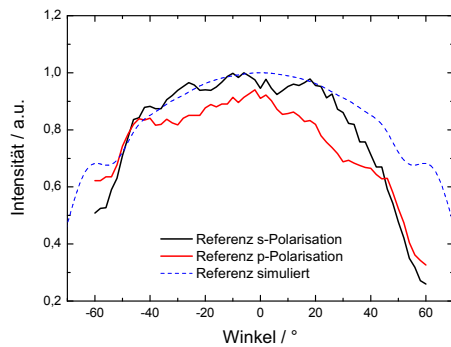
Betrachtet man nur die in Abb. 7.27 gezeigte Messung, so wird deutlich, dass die Gitter-LEDs bei Summierung über alle Winkel und Wellenlängen nicht effizienter sind als die unstrukturierten LEDs. Dennoch sind aus diesen Versuchen interessante Erkenntnisse zu gewinnen. Zum einen werden die Gitter-LEDs bei der absoluten Effizienz nur 20 % schlechter, obwohl etwa 45 % der Oberfläche mit Metall bedeckt sind. Dieses könnte ein Indiz für plasmonische Effekte aufgrund des Metallgitters sein. Weiterhin muss man für eine detaillierte Aussage beachten, dass die Gitter-LEDs zwar weniger Licht emittieren, dieses aber wesentlich gerichteter abgestrahlt wird. Zusätzlich wurde gezeigt, dass die Emission deutlich polarisiert erfolgt. In Anwendungen, die gerichtetes und polarisiertes Licht benötigen, kann die Betrachtung der Effizienz auch schon jetzt zugunsten der Gitter-LED ausfallen.

Durch die FDTD-Simulationen wurde gezeigt, dass die Effizienz der Gitter-LEDs stark von der Metalldicke des Gitters abhängt. Aufgrund technologischer Probleme lassen sich die optimalen Metalldicken aber zur Zeit noch nicht herstellen. Dennoch geben die hier gezeigten Messungen einen Hinweis, dass sich durch Anwendung der Plasmonik ein erhebliches Optimierungspotenzial für anorganische LEDs ergibt.

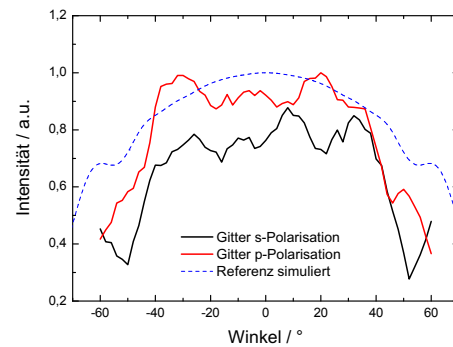
---



(a) FDTD-Simulation



(b) Messung Referenz-LED



(c) Messung Gitter-LED

Abbildung 7.25: Einfluss des Metallgitters auf die Abstrahlcharakteristik. (a) Berechnete Abstrahlung für s- und p-polarisiertes Licht. Eine Variation der Stegbreite hat keinen großen Einfluss auf die Abstrahlcharakteristik. (b) Messung der winkelabhängigen Emission der Referenz-LED. Der Unterschied zwischen s- und p-Polarisation erklärt sich durch die Struktur in der GaAs-Oberfläche (siehe Abb. 7.22). (c) Durch das Metallgitter wird die Emission auf Winkel kleiner  $45^\circ$  eingengt. P-polarisiertes Licht wird stärker ausgekoppelt als s-polarisiertes.

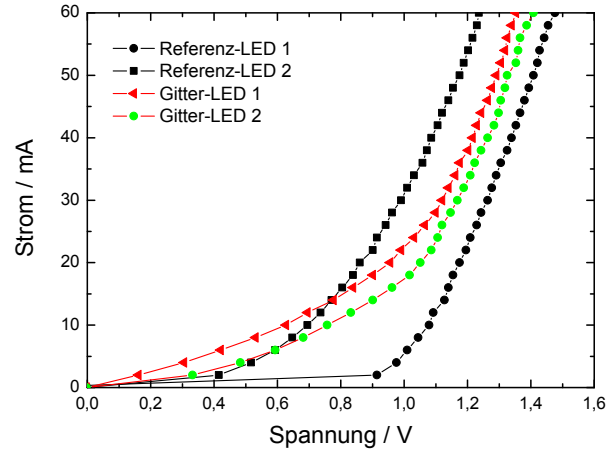


Abbildung 7.26: Strom-Spannungs-Kennlinie der Referenz- und Gitter-LEDs.

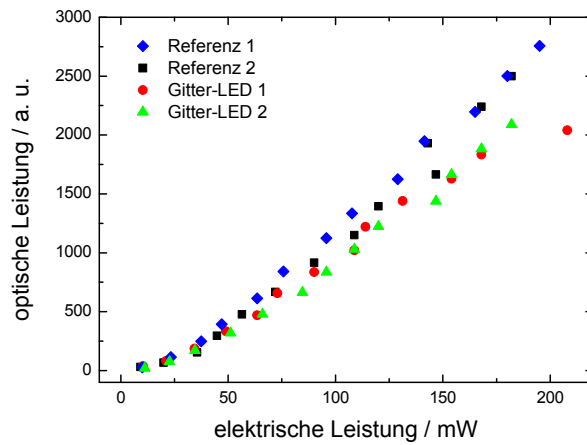


Abbildung 7.27: Im Vergleich zeigt sich, dass die Gitter-LEDs bei gleicher elektrischer Leistung einen geringeren Strahlungsfluss haben, als die Referenz-LEDs. Aufgetragen ist das in einer Ulbricht-Kugel gemessene Signal des Lock-in-Verstärkers bei gepulst betriebenen LEDs.



## Zusammenfassung und Ausblick

Obwohl die Grundlagen der Laser-Interferenzlithographie schon vor etwa 40 Jahren gelegt wurden, ist das Potenzial dieser Herstellungsmethode noch längst nicht ausgeschöpft. In dieser Arbeit wurde anhand von mehreren Anwendungsbeispielen die Vielseitigkeit dieser Technologie insbesondere für aktuelle Problemstellungen bei Leuchtdioden gezeigt. Dafür wurde ein Laborplatz für die Interferenzbelichtung geplant und aufgebaut, der die Herstellung von ein- und zweidimensionalen Gittern mit Periodizitäten zwischen 300 und 800 nm erlaubt. Es konnte gezeigt werden, dass damit Substrate mit bis zu 7,5 cm Durchmesser mit einem Gitter versehen werden können. Die Interferenzbelichtung erfolgte dabei in fotoempfindlichem Lack. Aufgrund der gewünschten Anwendung für die Strukturierung der unterliegenden Schichten war es notwendig, einen Fotolack zu wählen, dessen Eigenschaften eine komplette Strukturierung bis zur Substratoberfläche erlauben. Es zeigte sich, dass für den Lift-off-Prozess bis zu 50 nm dicker Metallschichten ein 200 nm dicker, positiv arbeitender Fotolack gut geeignet ist. Für den Lift-off-Prozess dickerer Metallschichten wurde entsprechend ein Fotolack mit einer größeren Schichtdicke von 600 nm verwendet. Als größtes Problem bei der Interferenzbelichtung stellte sich eine mangelnde Reproduzierbarkeit des Tastverhältnisses, also des Verhältnisses der Breite der Gitterstege zur Gitterperiodizität, heraus. Diese Größe schwankte auch bei nominell identischen Parametern um bis zu 20 %, welches weit von der Genauigkeit der restlichen Parameter entfernt ist. Diese Schwankungen reduzieren zwar die Ausbeute guter Substrate während des Herstellungsprozesses, die erreichbare Gitterqualität ist aber für die hier gezeigten Anwendungen gut geeignet.

Ein Ziel dieser Arbeit war die Herstellung von diffraktiven Gittern in transparenten Materialien, die als Substrate für organische Leuchtdioden bzw. Halbleiterlaser verwendet werden können. In Frage kamen dafür sowohl unbeschichtete als auch mit Indiumzinnoxid (ITO) bzw. Tantalpentoxid beschichtete Glassubstrate. Für diese Substratmaterialien wurde eine Prozessabfolge entwickelt, deren zentrale Bestandteile die Laser-Interferenzlithographie und das physikalische Plasmaätzen bzw. reaktive Ionenätzen bilden. Beginnend mit der Interferenzbelichtung wurde ein Gitter der gewünschten Periodizität in Fotolack belichtet und entwickelt. Anschließend wurde eine 50 nm dicke Chromschicht aufgebracht und durch einen Lift-off-Prozess ein negatives Abbild der ursprünglichen Lackmaske erzeugt. Diese so erhaltene sehr widerstandsfähige Chrommaske konnte durch physikalischen Abtrag unter Verwendung eines Argonplasmas bzw. durch reaktives Ionenätzen mit Schwefelhexafluorid ( $\text{SF}_6$ ) in die jeweiligen Substratmaterialien übertragen werden. Dabei zeigte sich, dass ITO von den gewählten Materialien am leichtesten zu bearbeiten ist. So war es möglich, Gitter mit Periodizitäten von 300 bis 600 nm und bis zu 100 nm Tiefe bei gleichzeitig sehr guter Gitterqualität herzustellen. Tantalpentoxid ist aufgrund seiner Materialeigenschaften wesentlich widerstandsfähiger als ITO. Dennoch gelang es, auch in dieses Material mit Hilfe eines Argonplasmas Gitter guter Qualität mit einer Tiefe von bis zu 100 nm einzubringen. Bei der Bearbeitung der Glassubstrate stellte sich heraus, dass hier die Verwendung von phy-

sikalischen Plasmaätzen nicht die gewünschten Ergebnisse zeigt. Der Prozess musste durch reaktives Ionenätzen ergänzt werden, so dass die Gitter in Glas mit einer Kombination aus reaktivem Ionenätzen mit  $\text{SF}_6$  und physikalischem Abtrag durch Argon erzeugt wurden. Dennoch zeigte sich, dass Glas aufgrund seiner chemischen Zusammensetzung weniger als Substratmaterial geeignet ist. Dieses äußert sich in einer relativ inhomogenen Gittertiefe. Eine Lösung dieses Problems wäre der Ersatz der Kalk-Natron- bzw. Borosilikat-Gläser durch chemisch reines Quarzglas, wobei der Herstellungsprozess dafür unverändert übernommen werden könnte.

Bei organischen Leuchtdioden geht aufgrund des Schichtaufbaus bei konventioneller planarer Bauweise ein Großteil der erzeugten Photonen durch Einkoppelung in geführte Moden verloren. Dieses Problem limitiert die Energieeffizienz dieser Bauteile. Durch die Verwendung von mit Gittern versehenen Substraten konnte erfolgreich ein Teil dieser geführten Moden ausgekoppelt werden. Dieses wurde sowohl für aufgedampfte 'Small molecule'-OLEDs als auch für aus der Flüssigphase aufgebraute Polymer-OLEDs gezeigt. Als Mechanismus der Auskoppelung konnte Bragg-Streuung identifiziert werden, wobei sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und gemessenen Werten ergab.

Die mit Gittern versehenen ITO-Substrate wurden bei 'Small molecule'-OLEDs eingesetzt. Für sieben verschiedene Gitterperiodizitäten konnte Auskoppelung von geführten Moden unter verschiedenen Winkeln nachgewiesen werden. Dieses bietet für Anwendungen die Möglichkeit, entsprechend den Anforderung die Auskoppelwinkel genau einzustellen. Eine Verbesserung der gesamten Effizienz konnte bei 'Small molecule'-OLEDs noch nicht gezeigt werden. Da sich durch das Gitter jedoch die Strom-Spannungs-Charakteristik der OLED verändert, könnte die Ursache für die geringere Effizienz darin liegen, dass die durch das Gitter veränderten Abstände zwischen den Elektroden zu einer erhöhten Absorption der geführten Moden an der Metallelektrode führen. Durch Anpassung der verwendeten Schichtdicken an die Gitterstruktur lässt sich dieser Effekt in Zukunft möglicherweise kompensieren. Für die Polymer-OLEDs wurden Glassubstrate mit einer Beschichtung aus Tantalpentoxid verwendet. Als Anode kam dabei nicht ITO sondern PEDOT/PSS zum Einsatz. Aufgrund der Flüssigprozessierung formt sich das Gitter wesentlich weniger in die Schicht der organischen Halbleiter ab. Dieses äußerte sich u.a. in nahezu unveränderten elektrischen Eigenschaften von OLEDs mit und ohne Gitterstruktur. Bezogen auf die gesamte Effizienz ließ sich bei den Polymer-OLEDs eine maximale Steigerung um den Faktor 2,7 nachweisen.

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten diffraktiven Gitter eignen sich auch hervorragend für die Verwendung als Resonator in DFB-Lasern. Die dafür benötigte hohe Periodizität ist bei Interferenzbelichtung systembedingt gegeben. Es konnte gezeigt werden, dass die in Glas hergestellten Gitter auch großflächig eine Lasertätigkeit hervorrufen. Die Verwendung des widerstandsfähigen Glases als Substratmaterial eröffnet hierbei neue Anwendungsmöglichkeiten für die Vervielfältigung der Laserresonatoren durch Abformung.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit lag in der Anwendung von metallischen Gittern in der Plasmonik. Die Aufgabe bestand in der Modifikation einer anorganischen LED mit einer Gitterelektrode, um die optischen Eigenschaften wie winkel- oder polarisationsabhängige Emission zu verändern und dabei auch die gesamte Effizienz des Bauteils zu erhöhen. Hierfür wurde zunächst die Transmission von Licht durch ein Metallgitter untersucht. Si-

mulationen mit der S-Matrix-Methode definierten die optimalen Parameter für diese Gitter. Anschließend wurden Gitter aus Gold und Silber mit Schichtdicken von bis zu 100 nm hergestellt. Die an diesen Proben gemessene Transmission von Licht stimmte dabei hervorragend mit den mit der S-Matrix-Methode berechneten Werten überein. Auch wenn die optimalen Gitterparameter aufgrund von technologischen Schwierigkeiten noch nicht herstellbar sind, ist dieses Ergebnis ein klarer Hinweis auf plasmonische Effekte, die zu einer Transmissionserhöhung führen.

Aufgrund dieser Ergebnisse konnten die Metallgitter mit einer vertikal emittierenden LED kombiniert werden. Angepasste Gitterparameter wurden mit Hilfe von FDTD-Simulationen gefunden. Dabei zeigte sich, dass ein Metallgitter zu deutlich veränderten Polarisations-eigenschaften und einer geänderten Abstrahlcharakteristik der LED führen. Anschließend konnten LEDs mit bis zu 100 nm dicken Goldgittern hergestellt werden. Bei den Messungen wurde die vorhergesagte Veränderung des Polarisationsgrades und der Abstrahlcharakteristik nachgewiesen. Ein Einfluss des Metallgitters auf das Emissionsspektrum der LED zeigte sich jedoch nicht. Die gesamte Effizienz der LED nahm durch das Gitter zwar um 20 % ab, unter Berücksichtigung des 45 %igen Bedeckungsgrades der LED mit Gold zeigte sich auch hier ein plasmonischer Effekt. Gerade durch verstärkt polarisiert erfolgende Emission bieten sich für die plasmonischen LEDs neuartige Einsatzmöglichkeiten an.

---





# Anhang

## Rezepte

Reinigung	Aceton und Ultraschall	10 min
	Isopropanol und Ultraschall	10 min
Haftvermittlung	O <sub>2</sub> -Plasma bei 250 W	2 min
	HMDS im Exsikkator	10 min
Belacken	AR-P-3170	
	300 U/min	5 s
	2000 U/min	30 s
Ausbacken	Heizplatte bei 80°C	60 s
Interferenzbelichtung	35-40 mJ/cm <sup>2</sup>	
Entwickeln	AR 300-35 : H <sub>2</sub> O, 5:1 verdünnt	30-34 s

Tabelle A.1: Rezept zur Herstellung der Lackmaske für die Strukturierung von ITO, Tantalpentoxid und Glas.

Reinigung	Aceton und Ultraschall	10 min
	Isopropanol und Ultraschall	10 min
Dehydrieren	Heizplatte bei 160°C	10 min
	Abkühlen	1 min
Belacken	AR-P-3120	
	300 U/min	5 s
	2000 U/min	30 s
Ausbacken	Heizplatte bei 80°C	60 s
Belichten	Suss MJB 3	50 mJ/cm <sup>2</sup>
Entwickeln	AR 300-35 (unverdünnt)	20 s

Tabelle A.2: Rezept zur Herstellung der Lackmaske für die Mesa.

Zusammensetzung	Zitronensäure	50 g
	Wasser	50 g
	Wasserstoffperoxid	16,5 ml
Zitronensäure unter Verwendung eines Magnetrührers in Wasser lösen. Anschließend auf Raumtemperatur erwärmen. Dann das Wasserstoffperoxid hinzugeben und erneut gut verrühren.		
Ätzrate	etwa 6,5 nm/min	

Tabelle A.3: Rezept zum Ätzen der Mesa.

Reinigung	Aceton und Ultraschall	10 min
	Isopropanol und Ultraschall	10 min
Dehydrieren	Heizplatte bei 120°C	10 min
	Abkühlen	1 min
Haftvermittlung	Ti Prime	
	300 U/min	5 s
	2000 U/min	20 s
	Heizplatte bei 120°C	2 min
Belacken	AR-P-3120	
	300 U/min	5 s
	6000 U/min	30 s
Ausbacken	Heizplatte bei 80°C	60 s
Interferenzbelichtung	40-45 mJ/cm <sup>2</sup>	
Entwickeln	AR 300-35 : H <sub>2</sub> O, 5:1 verdünnt	60-65 s

Tabelle A.4: Rezept zur Herstellung der Lackmaske für Metallgitter einer Dicke größer 50 nm.

# Abkürzungsverzeichnis

$\alpha$ -NPD	.....	N,N'-Di(naphth-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidine
$\Lambda$	.....	Gitterperiodizität
Alq <sub>3</sub>	.....	Tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum
AFM	.....	Raster-Kraft-Mikroskop
BCP	.....	2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline
DCM	.....	4-(Dicyanomethylene)-2-methyl-6-(4-dimethylaminostyryl)-4H-pyran
DFB	.....	Distributed Feedback
HOMO	.....	Highest Occupied Molecular Orbital
LED	.....	Leuchtdiode
LUMO	.....	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
PC	.....	Photonischer Kristall
PEDOT/PSS	...	Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)
REM	.....	Raster-Elektronen-Mikroskop
RIE	.....	Reaktives Ionenätzen
SPP	.....	Oberflächenplasmon-Polariton
TE	.....	Transversal Elektrisch
TM	.....	Transversal Magnetisch



# Literaturverzeichnis

- [1] AMELUNG, J.: Large-area organic light-emitting diode technology. In: *SPIE Newsroom* (2008). – DOI: 10.1117/2.1200804.1104 <http://spie.org/x23960.xml?highlight=x2408&ArticleID=x23960>
- [2] HEEGER, Alan J.: Nobel Lecture: Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials. In: *Reviews of Modern Physics* 73 (2001), Nr. 3, S. 681
- [3] TANG, C. ; VANSLYKE, S.: Organic electroluminescent diodes. In: *Applied Physics Letters* 51 (1987), S. 913
- [4] BALDO, M. ; THOMPSON, M. ; FORREST, S.: Phosphorescent materials for application to organic light emitting devices. In: *Pure Appl. Chem.*, 71 (1999), Nr. 11, S. 2095
- [5] ADACHI, C. ; BALDO, M. ; THOMPSON, M. ; FORREST, S.: Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light emitting device. In: *Journal of Applied Physics* 90 (2001), Nr. 10, S. 5048
- [6] WASER, R.r: *Nanoelectronics and Information Technology*. 1 Ed. Wiley-VCH, 2003
- [7] GREINER, H.: Light Extraction from Organic Light Emitting Diode Substrates: Simulation and Experiment. In: *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* 46 (2007), Nr. 7A, S. 4125
- [8] HAUSS, J.: Dissertation Universität Karlsruhe, vor. 2010
- [9] FUJITA, M. ; ISHIHARA, K. ; UENO, T. ; ASANO, T. ; NODA, S. ; OHATA, H. ; TSUJI, T. ; NAKADA, H. ; SHIMOJI, N.: Optical and Electrical Characteristics of Organic Light-Emitting Diodes with Two-Dimensional Photonic Crystals in Organic/Electrode Layers. In: *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* 44 (2005), Nr. 6A, S. 3669
- [10] LEE, Y.-J. ; KIM, S.-H. ; HUH, J. ; KIM, G.-H. ; LEE, Y.-H. ; CHO, S.-H. ; KIM, Y.-C. ; DO, Y.: A high-extraction-efficiency nanopatterned organic light-emitting diode. In: *Applied Physics Letters* 82 (2003), Nr. 21, S. 3779
- [11] KITAMURA, M. ; IWAMOTO, S. ; ARAKAWA, Y.: Enhanced Luminance Efficiency of Organic Light-Emitting Diodes with Two-Dimensional Photonic Crystals. In: *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* 44 (2005), Nr. 4B, S. 2844
- [12] KIM, Y.-C. ; CHO, S.-H. ; SONG, Y.-W. ; LEE, Y.-J. ; LEE, Y.-H. ; DO, Y.: Planarized SiNx/spin-on-glass photonic crystal organic light-emitting diodes. In: *Applied Physics Letters* 89 (2006), S. 173502

- 
- [13] ADAWI, A. ; KULLOCK, R. ; TURNER, J. ; VASILEV, C. ; LIDZEY, D. ; TAHRAOUI, A. ; FRY, P. ; GIBSON, D. ; SMITH, E. ; FODEN, C. ; ROBERTS, M. ; QURESHI, F. ; ATHANASSOPOULOU, N.: Improving the light extraction efficiency of polymeric light emitting diodes using two-dimensional photonic crystals. In: *Organic Electronics* 7 (2006), S. 222
- [14] ISHIHARA, K. ; FUJITA, M. ; MATSUBARA, I. ; ASANO, T. ; NODA, S. ; OHATA, H. ; HIRASAWA, A. ; NAKADA, H. ; SHIMOJI, N.: Organic light-emitting diodes with photonic crystals on glass substrate fabricated by nanoimprint lithography. In: *Applied Physics Letters* 90 (2007), S. 111114
- [15] FUJITA, M. ; UENO, T. ; ASANO, T. ; NODA, S. ; OHATA, H. ; TSUJI, T. ; NAKADA, H. ; SHIMOJI, N.: Organic light-emitting diode with ITO/organic photonic crystal. In: *Electronics Letters* 39 (2003), Nr. 24, S. 1750
- [16] FUJITA, M. ; UENO, T. ; ISHIHARA, K. ; ASANO, T. ; NODA, S. ; OHATA, H. ; TSUJI, T. ; NAKADA, H. ; SHIMOJI, N.: Reduction of operating voltage in organic light-emitting diode by corrugated photonic crystal structure. In: *Applied Physics Letters* 85 (2004), Nr. 23, S. 5769
- [17] KALLINGER, C. ; HILMER, M. ; HAUGENEDER, A. ; PERNER, M. ; SPIRKL, W. ; LEMMER, U. ; FELDMANN, J. ; SCHERF, U. ; MÜLLEN, K. ; GOMBERT, A. ; WITTEW, V.: A Flexible Conjugated Polymer Laser. In: *Advanced Materials* 10 (1998), Nr. 12, S. 920
- [18] SAMUEL, I. ; TURNBULL, G.: Organic Semiconductor Lasers. In: *Chemical Reviews* 107 (2007), Nr. 4, S. 1272
- [19] KOGELNIK, H. ; SHANK, C.: Stimulated Emission in a Periodic Structure. In: *Applied Physics Letters* 18 (1971), Nr. 4, S. 152
- [20] SCIFRES, D. ; BURNHAM, R. ; STREIFER, W.: Distributed-feedback single heterojunction GaAs diode laser. In: *Applied Physics Letters* 25 (1974), Nr. 4, S. 203
- [21] KOZLOV, V. ; BULOVIC, V. ; BURROWS, P. ; BALDO, M. ; KHALFIN, V. ; PARTHASARATHY, G. ; FORREST, S. ; YOU, Y. ; THOMPSON, M.: Study of lasing action based on Förster energy transfer in optically pumped organic semiconductor thin films. In: *Journal of Applied Physics* 84 (1998), Nr. 8, S. 4096
- [22] MAIER, S.: *Plasmonics, Fundamentals and Applications*. Springer, 2007
- [23] BARNES, W. ; DEREUX, A. ; EBBESEN, T.: Surface plasmon subwavelength optics. In: *Nature* 424 (2003), S. 824
- [24] OKAMOTO, K. ; NIKI, I. ; SHVARTSER, A. ; NARUKAWA, Y. ; MUKAI, T. ; SCHERER, A.: Surface-plasmon-enhanced light emitters based on InGaN quantum wells. In: *Nature Materials* 3 (2004), S. 601
- [25] KRETSCHMANN, E. ; RAETHER, H.: Radiative decay of non-radiative surface plasmons excited by light. In: *Z. Naturforschung* 23A (1968), S. 2135
-

- 
- [26] OTTO, A.: Excitation of Nonradiative Surface Plasma Waves in Silver by the Method of Frustrated Total Reflection. In: *Zeitschrift für Physik* 216 (1968), S. 398
- [27] HECHT, B. ; BIELEFELDT, H. ; NOVOTNY, L. ; INOUE, Y. ; POHL, D.: Local Excitation, Scattering, and Interference of Surface Plasmons. In: *Physical Review Letters* 77 (1996), Nr. 9, S. 1889
- [28] KRETSCHMANN, E.: Streuung von Licht an rauhen Oberflächen bei der Anregung von Oberflächenplasmonen. In: *Z. Physik* 227 (1969), S. 412
- [29] SCHUBERT, E.: *Light-Emitting Diodes*. Cambridge University Press, 2003
- [30] STREUBEL, K. ; LINDER, N. ; WIRTH, R. ; JAEGER, Arndt: High Brightness AlGaInP Light-Emitting Diodes. In: *IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics* 8 (2002), Nr. 2, S. 321
- [31] KRAMES, M. ; OCHIAI-HOLCOMB, M. ; HÖFLER, G. ; CARTER-COMAN, C. ; CHEN, E. ; TAN, I.-H. ; GRILLOT, P. ; GARDNER, N. ; CHUI, H. ; HUANG, J.-W. ; STOCKMAN, S. ; KISH, F. ; CRAFT, M. ; TAN, T. ; KOCOT, C. ; HUESCHEN, M. ; POSSELT, J. ; LOH, B. ; SASSER, G. ; COLLINS, D.: High-power truncated-inverted-pyramid (Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>P/GaP light-emitting diodes exhibiting > 50 % external quantum efficiency. In: *Applied Physics Letters* 75 (1999), Nr. 16, S. 2365
- [32] ODER, T. ; KIM, K. ; LIN, J. ; JIANG, H.: III-nitride blue and ultraviolet photonic crystal light emitting diodes. In: *Applied Physics Letters* 84 (2004), Nr. 4, S. 466
- [33] WIERER, J. ; DAVID, A. ; MEGENS, M.: III-nitride photonic-crystal light-emitting diodes with high extraction efficiency. In: *Nature Photonics* 3 (2009), Nr. 3, S. 163
- [34] YEH, D.-M. ; HUANG, C.-F. ; CHEN, C.-Y. ; LU, Y.-C. ; YANG, C.: Surface plasmon coupling effect in an InGaN/GaN single-quantum-well light-emitting diode. In: *Applied Physics Letters* 91 (2007), S. 171103
- [35] KWON, M.-K. ; KIM, J.-Y. ; KIM, B.-H. ; PARK, I.-K. ; CHO, C.-Y. ; BYEON, C. ; PARK, S.-J.: Surface-Plasmon-Enhanced Light-Emitting Diodes. In: *Advanced Materials* 20 (2008), Nr. 7, S. 1253
- [36] KÖCK, A. ; GORNIK, E. ; HAUSER, M. ; BEINSTINGL, W.: Strongly directional emission from AlGaAs/GaAs light-emitting diodes. In: *Applied Physics Letters* 57 (1990), Nr. 22, S. 2327
- [37] VUCKOVIC, J. ; LONCAR, M. ; SCHERER, A.: Surface Plasmon Enhanced Light-Emitting Diode. In: *IEEE Journal of Quantum Electronics* 36 (2000), Nr. 10, S. 1131
- [38] GIANORDOLI, S. ; HAINBERGER, R. ; KÖCK, A. ; FINGER, N. ; GORNIK, E. ; HANKE, C. ; KORTE, L.: Optimization of the emission characteristics of light emitting diodes by surface plasmons and surface waveguide modes. In: *Applied Physics Letters* 77 (2000), Nr. 15, S. 2295
-

- 
- [39] HARRIES, M. ; SUMMERS, H.: Directional Control of Light-Emitting-Diode Emission Via a Subwavelength-Apertured Metal Surface. In: *IEEE Photonics Technology Letters* 18 (2006), Nr. 21, S. 2197
- [40] LEPAGE, D. ; DUBOWSKI, J.: Surface plasmon assisted photoluminescence in GaAs-AlGaAs quantum well microstructures. In: *Applied Physics Letters* 91 (2007), S. 163106
- [41] SHEN, K.-C. ; CHEN, C.-Y. ; CHEN, H.-L. ; HUANG, C.-F. ; KIANG, Y.-W. ; YANG, C. ; YANG, Y.-J.: Enhanced and partially polarized output of a light-emitting diode with its InGaN/GaN quantum well coupled with surface plasmons on a metal grating. In: *Applied Physics Letters* 93 (2008), Nr. 23, S. 231111
- [42] WEDGE, S. ; GIANNATTASIO, A. ; BARNES, W.: Surface plasmon-polariton mediated emission of light from top-emitting organic light-emitting diode type structures. In: *Organic Electronics* 8 (2007), Nr. 2, S. 136
- [43] GONTIJO, I. ; BORODITSKY, M. ; YABLONOVITCH, E. ; KELLER, S. ; MISHRA, U. ; DENBAARS, S.: Coupling of InGaN quantum-well photoluminescence to silver surface plasmons. In: *Physical Review B* 60 (1999), Nr. 16, S. 11564
- [44] F. PEASE ; CHOU, S.: Lithography and Other Patterning Techniques for Future Electronics. In: *Proceedings of the IEEE* 96 (2008), Nr. 2, S. 248
- [45] SIDORKIN, V. ; RUN, A. van ; LANGEN-SUURLING, A. van ; GRIGORESCU, A. ; DRIFT, E. van d.: Towards 2-10 nm electron-beam lithography: A quantitative approach. In: *Microelectronic Engineering* 85 (2008), Nr. 5-6, S. 805
- [46] Anleitung Heidelberg Instruments DWL 66. . – <http://www.himt.de/en/products/>
- [47] TSENG, A.: Recent Developments in Nanofabrication Using Focused Ion Beams. In: *Small* 1 (2005), Nr. 10, S. 924
- [48] SAVAS, T. ; SCHATTEBURG, M. ; CARTER, J. ; SMITH, H.: Large-area achromatic interferometric lithography for 100 nm period gratings and grids. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 14 (1996), Nr. 6, S. 4167
- [49] BEESLEY, M. ; CASTLEDINE, J.: The Use of Photoresist as a Holographic Recording Medium. In: *Applied Optics* 9 (1970), Nr. 12, S. 2720
- [50] TSANG, W.-T. ; WANG, S.: Simultaneous exposure and development technique for making gratings on positive photoresist. In: *Applied Physics Letters* 24 (1974), Nr. 4, S. 196
- [51] GOMBERT, A. ; BLÄSI, B. ; BÜHLER, C. ; NITZ, P. ; MICK, J. ; HOSSFELD, W. ; NIGGEMANN, M.: Some application cases and related manufacturing techniques for optically functional microstructures on large areas. In: *Optical Engineering* 43 (2004), Nr. 11, S. 2525
- [52] SHANK, C. ; SCHMIDT, R.: Optical technique for producing 0.1- $\mu$  periodic surface structures. In: *Applied Physics Letters* 23 (1973), Nr. 3, S. 154
-



- 
- [53] MAI, X. ; MOSHREFZADEH, R. ; GIBSON, U. ; STEGEMAN, G. ; SEATON, C. T.: Simple versatile method for fabricating guided-wave gratings. In: *Applied Optics* 24 (1985), Nr. 19, S. 3155
- [54] RITUCCI, A. ; REALE, A. ; ZUPPELLA, P. ; REALE, L. ; TUCCERI, P. ; TOMASSETTI, G. ; BETTOTTI, P. ; PAVESI, L.: Interference lithography by a soft x-ray laser beam: Nanopatterning on photoresists. In: *Journal of Applied Physics* 102 (2007), S. 034313
- [55] WEI, M. ; ATTWOOD, D. ; GUSTAFSON, T. ; ANDERSON, E.: Patterning a 50-nm period grating using soft x-ray spatial frequency multiplication. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 12 (1994), Nr. 6, S. 3648
- [56] ANDERSON, E. ; KOMATSU, K. ; SMITH, H.: Achromatic holographic lithography in the deep ultraviolet. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 6 (1988), Nr. 1, S. 216
- [57] PALMER, C.: *Diffraction Grating Handbook*. 5. Ed. Thermo RGL, 2002
- [58] NAZIRIZADEH, Y. ; MÜLLER, J. ; GEYER, U. ; SCHELLE, D. ; KLEY, E.-B. ; TÜNNERMANN, A. ; LEMMER, U. ; GERKEN, M.: Optical characterization of photonic crystal slabs using orthogonally oriented polarization filters. In: *Optics Express* 16 (2008), Nr. 10, S. 7153
- [59] MESCHÉDE, D.: *Optik, Licht und Laser*. 3. Ed. Vieweg+Teubner, 2008
- [60] LUTZ, P.: *Lehrbuch der Bauphysik*. 5. Ed. Teubner Verlag, 2002
- [61] FORBERICH, K.: *Organische Photonische-Kristall-Laser*. Dissertation Universität Freiburg, 2005
- [62] EFREMOW, N. ; ECONOMOU, N. ; BEZJIAN, K. ; DANA, S. ; SMITH, H.: A simple technique for modifying the profile of resist exposed by holographic lithography. In: *J. Vac. Sci. Technol.* 19 (1981), Nr. 4, S. 1234
- [63] TANG, C. ; VANSLYKE, S. ; CHEN, C.: Electroluminescence of doped organic thin films. In: *Journal of Applied Physics* 65 (1989), Nr. 9, S. 3610
- [64] HILL, I. ; KAHN, A.: Organic semiconductor heterointerfaces containing bathocuproine. In: *Journal of Applied Physics* 86 (1999), Nr. 8, S. 4515
- [65] MICHAELSON, H.: The workfunction of the elements and its periodicity. In: *Journal of Applied Physics* 48 (1977), Nr. 11, S. 4729
- [66] BALASUBRAMANIAN, N. ; SUBRAHMANYAM, A.: Studies on Evaporated Indium Tin Oxide (ITO)/Silicon Junctions and an Estimation of ITO Work Function. In: *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991), Nr. 1, S. 322
- [67] TAHAR, R. ; BAN, T. ; OHYA, Y. ; TAKAHASHI, Y.: Tin doped indium oxide thin films: Electrical properties. In: *Journal of Applied Physics* 83 (1998), Nr. 5, S. 2631
- [68] SCHOLTEN, M. ; MEERAKKER, J. van d.: On the Mechanism of ITO Etching: The Specificity of Halogen Acids. In: *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993), Nr. 2, S. 471
-

- 
- [69] TAKABATAKE, M. ; WAKUI, Y. ; KONISHI, N.: Indium Tin Oxide Dry Etching Using HBr Gas for Thin-Film Transistor Liquid Crystal Displays. In: *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995), Nr. 7, S. 2470
- [70] TSOU, L.: Reactive Ion Etching of Indium Tin Oxide with Hydrogen Bromide. In: *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993), Nr. 10, S. 2965
- [71] YOKOYAMA, M. ; LI, J. ; SU, S. ; SU, Y.: Characteristics of Indium-Tin Oxide Thin Film Etched by Reactive Ion Etching. In: *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* 33 (1994), Nr. 12B, S. 7057
- [72] KUO, Yue: High Temperature Reactive Ion Etching of Indium-Tin Oxide. In: *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997), Nr. 4, S. 1411
- [73] LEE, J. ; PATHANGEY, B. ; DAVIDSON, M. ; HOLLOWAY, P. ; LAMBERS, E. ; DAVYDOV, B. ; ANDERSON, T. ; PEARTON s.: Comparison of plasma chemistries for dry etching thin film electroluminescent display materials. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 16 (1998), Nr. 4, S. 2177
- [74] SAKAUE, H. ; KOTO, M. ; HORIIKE, Y.: In-Situ X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Reactive-Ion-Etched Surfaces of Indium-Tin Oxide Film Employing Alcohol Gas. In: *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* 31 (1992), Nr. 6B, S. 2006
- [75] WU, B.: Photomask plasma etching: A review. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 24 (2006), Nr. 1, S. 1
- [76] GOTTSCHO, R. ; C.JURGENSEN ; VITKAVAGE, D.: Microscopic uniformity in plasma etching. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 10 (1992), Nr. 5, S. 2133
- [77] HUANG, J. ; KWEI, T. ; REISER, A.: The dissolution of novolak in aqueous alkali. In: *Macromolecules* 22 (1989), Nr. 10, S. 4106
- [78] NAZIRIZADEH, Y. ; GEYER, U. ; LEMMER, U. ; GERKEN, M.: Spatially resolved optical characterization of photonic crystal slabs using direct evaluation of photonic modes. In: *Optical MEMs and Nanophotonics* (2008 IEEE/LEOS)
- [79] VALDES, L.: Resistivity Measurements on Germanium for Transistors. In: *Proceedings of the I.R.E.* 42 (1954), Nr. 2, S. 420
- [80] VÖLKLEIN, F. ; ZETTERER, T.: *Praxiswissen Mikrosystemtechnik*. 2 Ed. Vieweg+Teubner, 2006
- [81] PUNKE, M.: *Organische Halbleiterbauelemente für mikrooptische Systeme*. Dissertation Universität Karlsruhe, 2007
- [82] COLSMANN, A.: *Ladungstransportschichten für effiziente organische Halbleiterbauelemente*. Dissertation Universität Karlsruhe, 2008
- [83] STROISCH, M.: *Organische Halbleiterlaser auf Basis Photonischer-Kristalle*. Dissertation Universität Karlsruhe, 2007
-

- 
- [84] GREENHAM, N. ; FRIEND, R. ; BRADLEY, D.: Angular Dependence of the Emission from a Conjugated Polymer Light-Emitting Diode: Implications for Efficiency Calculations. In: *Advanced Materials* 6 (1994), Nr. 6, S. 491
- [85] ELSCHNER, A. ; JONAS, F. ; KIRCHMEYER, S. ; LÖVENICH, W. ; KOCH, N. ; FEHSE, K. ; PFEIFFER, M. ; WALZER, K. ; LEO, K.: High-Conductive PEDOT/PSS for ITO-substitution in OLEDs. In: *Proceedings of the 13th International Display Workshop* 1-3 (2006), S. 479
- [86] DATENBLATT PEDOT PH-500, Clevios H.: . – [http://www.clevios.com/index.php?page\\_id=1705](http://www.clevios.com/index.php?page_id=1705)
- [87] KE, L. ; CHEN, P. ; KUMAR, R. ; BURDEN, A. ; CHUA, S.-J.: Indium-Tin-Oxide-Free Organic Light-Emitting Device. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* 53 (2006), Nr. 6, S. 1483
- [88] HULEA, I. ; SCHEER, R. van d. ; BROM, H. ; LANGEVELD-VOSS, B. ; DIJKEN, A. van ; BRUNNER, K.: Effect of dye doping on the charge carrier balance in PPV light emitting diodes as measured by admittance spectroscopy. In: *Applied Physics Letters* 83 (2003), Nr. 6, S. 1246
- [89] PISSADAKIS, S. ; IKIADES, A. ; TAI, C. ; SESSIONS, N. ; WILKINSON, J.: Sub-micron period grating structures in Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin oxide films patterned using UV laser post-exposure chemically assisted selective etching. In: *Thin Solid Films* 453-454 (2004), S. 458
- [90] CHUANG, M. ; HSIEH, K. ; CHU, A.: High-Temperature Wet Chemical Etching of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in NaOH-Based Solutions for Fabricating Antiresonant Reflecting Optical Waveguides. In: *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998), Nr. 3, S. 1020
- [91] WILK, G. ; WALLACE, R. ; ANTHONY, J.: High-k gate dielectrics: Current status and materials properties considerations. In: *Journal of Applied Physics* 89 (2001), Nr. 10, S. 5243
- [92] LEE, K.-P. ; JUNG, K. ; SINGH, R. ; PEARTON, S. ; HOBBS, C. ; TOBIN, P.: Inductively Coupled Plasma Etching of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. In: *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999), Nr. 10, S. 3794
- [93] PERENTOS, A. ; MITCHELL, A. ; HOLLAND, A.: Ion beam etching of high resolution structures in Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> for grating-assisted directional coupler applications. In: *Applied Surface Science* 252 (2005), Nr. 4, S. 1006
- [94] BOUCHER, R. ; HÜBNER, U. ; MORGENROTH, W. ; ROTH, H. ; MEYER, H. ; SCHMIDT, M. ; EICH, M.: Etching of sub-micron high aspect ratio holes in oxides and polymers. In: *Microelectronic Engineering* 73-74 (2004), S. 330
- [95] PRINGLE, J.: A Very Precise Sectioning Method for Measuring Concentration Profiles in Anodic Tantalum Oxide. In: *J. Electrochem. Soc.* 119 (1972), Nr. 4, S. 482
- [96] GROSSMAN, J. ; HERMAN, D.: A New Etchant for Thin Films of Tantalum and Tantalum Compounds. In: *J. Electrochem. Soc.* 116 (1969), Nr. 5, S. 674
-

- [97] SEKI, S. ; UNAGAMI, T. ; TSUJIYAMA, B.: Reactive Ion Etching of Tantalum Pentoxide. In: *J. Electrochem. Soc.* 130 (1983), Nr. 12, S. 2505
- [98] KUO, Y.: Reactive Ion Etching of Sputter Deposited Tantalum Oxide and Its Etch Selectivity to Tantalum. In: *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992), Nr. 2, S. 579
- [99] UNAL, B. ; NETTI, M. ; HASSAN, M. ; AYLIFFE, P. ; CHARLTON, M. ; LAHOZ, F. ; PERNEY, N. ; SHEPHERD, D. ; TAI, C.-Y. ; WILKINSON, J. ; PARKER, G.: Neodymium-Doped Tantalum Pentoxide Waveguide Lasers. In: *IEEE Journal of Quantum Electronics* 41 (2005), Nr. 12, S. 1565
- [100] LEE, K. ; CHO, H. ; SINGH, R. ; PEARTON, S. ; HOBBS, C. ; TOBIN, P.: Ultraviolet light enhancement of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dry etch rates. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 18 (2000), Nr. 1, S. 293
- [101] EBENHOCH, B.: *Interferenzlithografisch erzeugte Photonische-Kristall-Resonatoren für organische Halbleiterlaser*. Diplomarbeit Universität Karlsruhe, 2007
- [102] HOLLEMAN, A. ; WIBERG, E.: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 101 Ed. de Gruyter, 1995
- [103] RODRIGUEZ, I. ; SPICAR-MIHALIC, P. ; KUYPER, C. ; FIORINI, G. ; CHIU, D.: Rapid prototyping of glass microchannels. In: *Analytica Chimica Acta* 496 (2003), Nr. 1-2, S. 205
- [104] LEECH, P.: Reactive ion etching of quartz and silica-based glasses in CF<sub>4</sub>/CHF<sub>3</sub> plasmas. In: *Vacuum* 55 (1999), Nr. 3-4, S. 191
- [105] LI, X. ; ABE, T. ; ESASHI, M.: Deep reactive ion etching of Pyrex glass using SF<sub>6</sub> plasma. In: *Sensors and Actuators A* 87 (2001), Nr. 3, S. 139
- [106] CERIOTTI, L. ; WEIBLE, K. ; ROOIJ, N. de ; VERPOORTE, E.: Rectangular channels for lab-on-a-chip applications. In: *Microelectronic Engineering* 67-68 (2003), S. 865
- [107] PARK, J. ; LEE, N. ; LEE, J. ; PARK, J. ; PARK, H.: Deep dry etching of borosilicate glass using SF<sub>6</sub> and SF<sub>6</sub>/Ar inductively coupled plasmas. In: *Microelectronic Engineering* 82 (2005), Nr. 2, S. 119
- [108] RONGGUI, S. ; RIGHINI, G.: Characterization of reactive ion etching of glass and its applications in integrated optics. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 9 (1991), Nr. 5, S. 2709
- [109] ICHIKI, T. ; SUGIYAMA, Y. ; UJIE, T. ; HORIIKE, Y.: Deep dry etching of borosilicate glass using fluorine-based high-density plasmas for microelectromechanical system fabrication. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 21 (2003), Nr. 5, S. 2188
- [110] EBBESEN, T. ; LEZEC, H. ; GHAEMI, H. ; THIO, T. ; WOLFF, P.: Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole array. In: *Nature* 391 (1998), S. 667
- [111] SCHIDER, G. ; KRENN, J. ; GOTSCHY, W. ; LAMPRECHT, B. ; DITLBACHER, H. ; LEITNER, A. ; AUSSENEK, F.: Optical properties of Ag and Au nanowire gratings. In: *Journal of Applied Physics* 90 (2001), Nr. 8, S. 3825
-

- 
- [112] CHRIST, A. ; ZENTGRAF, T. ; KUHL, J. ; TIKHODEEV, S. ; GIPPIUS, N. ; GIESSEN, H.: Optical properties of planar metallic photonic crystal structures: Experiment and theory. In: *Physical Review B* 70 (2004), Nr. 12, S. 125113
- [113] GUO, H. ; NAU, D. ; RADKE, A. ; ZHANG, X. ; STODOLKA, J. ; YANG, X. ; TIKHODEEV, S. ; GIPPIUS, N. ; GIESSEN, H.: Large-area metallic photonic crystal fabrication with interference lithography and dry etching. In: *Applied Physics B* 81 (2005), Nr. 2, S. 271
- [114] TIKHODEEV, S. ; YABLONSKII, A. ; MULJAROV, E. ; GIPPIUS, N. ; ISHIHARA, T.: Quasi-guided modes and optical properties of photonic crystal slabs. In: *Physical Review B* 66 (2002), Nr. 4, S. 045102
- [115] DIEZ, C.: *Plasmonisch optimierte anorganische Leuchtdioden*. Diplomarbeit Universität Karlsruhe, 2009
- [116] YEE, K.: Numerical Solution of Initial Boundary Value Problems Involving Maxwell's Equations in Isotropic Media. In: *IEEE Transactions on Antennas and Propagation* 14 (1966), Nr. 3, S. 302
- [117] LÖWE, H. ; KEPPEL, P. ; ZACH, D.: *Halbleiterätzverfahren: Kinetik, Verfahrensgrundlagen und Anwendungsgebiete von naßchemischen Ätzverfahren für Si, GaAs, GaP und InP*. Akademie-Verlag, 1990
- [118] MICROCHEMICALS: *Lithographie*. Informationsbrochüre, 2007
- [119] SCHNEIDER, M. ; MÖHWALD, H. ; AKARI, S.: Quantitative measurement of chromium's ability to promote adhesion. In: *The Journal of Adhesion* 79 (2003), Nr. 6, S. 597
- [120] PAN, J. ; PAFCHEK, R. ; JUDD, F. ; BAXTER, J.: Effect of Chromium-Gold and Titanium-Titanium Nitride-Platinum-Gold Metallization on Wire/Ribbon Bondability. In: *IEEE Transactions on Advanced Packaging* 29 (2006), Nr. 4, S. 707
-



# Publikationen

Im Rahmen dieser Arbeit sind folgende Veröffentlichungen entstanden:

- **A continuously tunable low-threshold organic semiconductor distributed feedback laser fabricated by rotating shadow mask evaporation**  
S. Klinkhammer, T. Woggon, U. Geyer, U. Lemmer, C. Vannahme, S. Dehm, and T. Mappes  
eingereicht bei Opt. Express
- **Large-area sub-micron gap interdigitated THz-emitters fabricated by interference lithography and angle evaporation**  
K. Huska, G. Klatt, J. Hetterich, U. Geyer, T. Dekorsy, G. Bastian, and U. Lemmer  
Electronics Letters **45**, 851 (2009)
- **Large-scale patterning of indium tin oxide electrodes for guided mode extraction from organic light-emitting diodes**  
U. Geyer, J. Hauss, B. Riedel, S. Gleiss, U. Lemmer, and M. Gerken  
J. Appl. Phys. **104**, 093111 (2008)
- **Nano-structured metallic electrodes for plasmonic optimized light-emitting diodes**  
U. Geyer, J. Hetterich, C. Diez, D. Z. Hu, D. M. Schaadt, and U. Lemmer  
Proc. SPIE **7032**, B320 (2008)
- **Direct observation of photonic modes in photonic crystal slabs**  
Y. Nazirizadeh, J. G. Müller, U. Geyer, U. Lemmer, and M. Gerken  
Proc. 10th International Conference on Transparent Optical Networks ICTON **2**, 72 (2008)
- **Optical characterization of photonic crystal slabs using orthogonally oriented polarization filters**  
Y. Nazirizadeh, J. Müller, U. Geyer, D. Schelle, E.-B. Kley, A. Tünnermann, U. Lemmer, and M. Gerken  
Opt. Express **16**, 7153 (2008)

- **Organic semiconductor lasers as integrated light sources for optical sensor systems**  
M. Punke, T. Woggon, M. Stroisch, B. Ebenhoch, U. Geyer, C. Karnutsch, M. Gerken, U. Lemmer, M. Bruendel, J. Wang, and T. Weimann  
Proc. SPIE **6659**, 665909 (2007)
- **Optical and acoustical ridge waveguides based on piezoelectric semiconductors for novel integrated acoustooptic components**  
J. Brückner, J. Silbereisen, D. Daub, U. Geyer, G. Bastian, B. Daniel, and M. Hetterich  
Proc. SPIE **6183**, 56 ( 2006)

Betreute Diplomarbeiten:

- **Plasmonisch optimierte anorganische Leuchtdioden**  
C. Diez (2009)
  - **Interferenzlithografisch erzeugte Photonische-Kristall-Resonatoren für organische Halbleiterlaser**  
B. Ebenhoch (2007)
  - **Specklereduktion mittels akustischer Oberflächenwellen**  
U. Baquero (2005)
-



# Danksagung

Mein Dank gilt an erster Stelle Prof. Dr. Ulrich Lemmer für seine Bereitschaft, diese Arbeit zu betreuen. Seine Unterstützung ermöglichte mir die Mitarbeit an interessanten Forschungsprojekten und weitreichende Einblicke in aktuelle technologische Herstellungsverfahren.

Für die Übernahme des Korreferats und der damit verbundenen Arbeit bedanke ich mich recht herzlich bei Prof. Dr. Michael Siegel vom Institut für Mikro- und Nanoelektronische Systeme.

Prof. Dr. Martina Gerken und Dr. Jurana Hetterich gaben mir die Möglichkeit, aktiv an den BMBF-Projekten 'Nanostrukturierte Optoelektronische Bauelemente' und 'Plasmonisch optimierte LED' mitzuarbeiten. Für die vielfältige Unterstützung möchte ich mich an dieser Stelle bedanken.

Diese Arbeit war nur in Kooperation mit vielen Kollegen möglich. Ich danke

- Julian Hauß, Boris Riedel und Sebastian Gleiss für die gute Zusammenarbeit bei den Projekten rund um OLEDs. Insbesondere Julian hat durch sein umfangreiches theoretisches Wissen entscheidende Beiträge zu diesem Projekt geleistet.
- Felix Glöckler und Yousef Nazirizadeh für die Unterstützung bei optischen Messungen.
- Meinen Diplomanden Unai Baquero, Bernd Ebenhoch und Carola Diez für die geleistete Arbeit.
- Klaus Huska, der immer wieder das altersschwache REM heilen konnte.
- Thomas Woggon und Sönke Klinkhammer für die Vermessungen der organischen Laser.
- Matthias Wissert und Dr. habil. Hans Eisler für die Unterstützung bei den AFM-Messungen.
- Thorsten Feldmann und Christian Kayser für technologische Unterstützung im Reinraum.
- PD Dr. Michael Hetterich, Dr. Daniel Schaadt und Dr. Dongzhi Hu für die Herstellung der anorganischen LEDs.
- Prof. Dr. Georg Bastian und Jan Brückner für den Kampf um akustische Oberflächenwellen.
- allen Kollegen, die zu der guten Arbeitsatmosphäre am LTI beigetragen haben.

Schließlich danke ich meinen Eltern und meiner Freundin Claudia für die moralische Unterstützung. Insbesondere Claudia hat mir immer wieder die Kraft und den Rückhalt gegeben, diese Arbeit zu vollenden. Vielen Dank!