

Evaluierung hochauflösender, nicht polymerer  
Elektronenstrahllacke auf Calixaren - Basis

DISSERTATION

der Fakultät für Mathematik und Physik  
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen  
zur Erlangung des Grades eines Doktors  
der Naturwissenschaften

vorgelegt von

HOLGER SAILER

aus Tübingen

2007

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Juni 2007

Dekan: Prof. Dr. N. Schopohl

1. Berichterstatter: Prof. Dr. D. Kern

2. Berichterstatter: Prof. Dr. D. Wharam



Die vorliegende Arbeit wurde von Dezember 2000 bis November 2004 am Institut für Angewandte Physik der Eberhard - Karls - Universität Tübingen unter Leitung von Prof. Dr. Dieter P. Kern durchgeführt.

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Dieter Kern, möchte ich für die Betreuung und Unterstützung durch viele hilfreiche Diskussionen bei der Bearbeitung dieses interessanten Themas herzlich danken.

Ebenfalls möchte ich den Herren Dr. Alexander Ruderisch und Prof. Dr. V. Schurig vom Institut für organische Chemie der Universität Tübingen für die gute und sehr erfolgreiche interdisziplinäre Zusammenarbeit danken.

Ich möchte allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Kern für die gute Zusammenarbeit und die angenehme Atmosphäre danken, insbesondere meinen „Zimmerkollegen“ Andreas Heeren und Georg Fritz, sowie Ralf Stiefel und Bertram Herzog für Ihre technische Unterstützung bei vielen Fragen und Problemen. Ebenso danken möchte ich allen Angestellten der elektronischen und der mechanischen Werkstatt des Instituts für Angewandte Physik, ohne die diese Arbeit nie zustandegekommen wäre.

Den Herren Prof. Dr. Chassé, Mathias Nagel und Wolfgang Neu am Institut für Physikalische Chemie danke ich für die Durchführung der XPS - Messungen; Herrn Prof. Hofmann für die Durchführung der IR - Spektroskopie. Großen Dank auch an Herrn Dr. Rainer Plontke und Frau Ines Stolberg von Leica Microsystems Jena für die Durchführung von Belichtungen mit dem LION-LV1 - System in Jena.

Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung danke ich für finanzielle Unterstützung im Rahmen des Verbundprojekts *Hochpräzise Elektronenstrahl - Nanolithographie* (FKZ 13N7844).

## Abkürzungsverzeichnis

AHR	Acid Hardening Resists
ATR-IR	Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy
CAR	Chemically Amplified Resist
CARL	Chemical Amplification of Resist Lines
DCM	Dichlormethan
DNQ	Diazonaphthochinon
EUVL	Extreme UV Lithography
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
HMDS	Hexamethyldisilazan
HSQ	Hydrogen Silsesquioxan
IPA	Isopropylalkohol
ITRS	International Technology Roadmap for Semiconductors
MIBK	Methyl(isobutyl)keton
PAG	Photoacid Generator
PEB	Post Exposure Bake
PG	Pattern Generator
PMMA	Polymethylmethacrylat
PSB	Post Silylation Bake
REM	Rasterelektronenmikroskop
RIE	Reactive Ion Etching
TMAH	Tetramethyl - Ammoniumhydroxid
TMDS	Tetramethyldisilazan
TOMCA4	Tetra(oxiran-2-ylmethoxy)-tetra- <i>tert.</i> -butylcalix[4]aren
TSI	Top Surface Imaging
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>13</b>
2.1	Grundlagen der Elektronenstrahlithografie . . . . .	13
2.1.1	Lithografischer Prozess . . . . .	13
2.1.2	Wechselwirkung Elektron-Materie . . . . .	19
2.1.3	Belichtungsprozess . . . . .	21
2.1.4	Schrotrauschen . . . . .	25
2.2	Resisttechnologie . . . . .	26
2.2.1	Polymethylmethacrylat (PMMA) . . . . .	26
2.2.2	Hydrogen Silsesquioxan (HSQ) . . . . .	27
2.2.3	Chemisch verstärkte Novolak-Resists . . . . .	28
2.2.4	Top surface imaging (TSI) - und Bilayer - Verfahren . . . . .	29
2.3	Eigenschaften von Calixarenen und Resorcinarenen . . . . .	31
<b>3</b>	<b>Evaluierung verschiedener Calixarenderivate</b>	<b>35</b>
3.1	Einfluss verschiedener Parameter auf die Empfindlichkeit . . . . .	35
3.1.1	Ringgröße . . . . .	36
3.1.2	Einführung funktioneller Gruppen . . . . .	40
3.2	Versuche zum Auflösungsvermögen . . . . .	43
3.3	Versuche zur Strukturübertragung durch Bilayer- Prozesse . . . . .	46
3.4	Belichtungen bei geringer Strahlenergie . . . . .	53

3.5	Aufklärung des Vernetzungmechanismus . . . . .	57
3.5.1	Photoelektronenspektroskopie (XPS) . . . . .	58
3.5.2	Infrarotspektroskopie . . . . .	62
3.6	Resorcinarene . . . . .	64
<b>4</b>	<b>„Physikalische Verstärkung“</b>	<b>67</b>
4.1	Calixaren - Metallionen - Komplexe . . . . .	67
4.2	Simulation der Energiedeposition . . . . .	68
4.3	Ergebnisse der Simulation . . . . .	71
4.4	Empfindlichkeit . . . . .	76
<b>5</b>	<b>Chemisch verstärkter Calixarenresist</b>	<b>79</b>
5.1	Prinzip der Verstärkung . . . . .	80
5.2	Empfindlichkeit . . . . .	82
5.3	Ätzresistenz . . . . .	85
5.4	Optimierung der Auflösung . . . . .	87
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>95</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Seit dem Bau der ersten integrierten Schaltung von Jack Kilby im Jahre 1958 hat die Halbleiterindustrie eine rasante Entwicklung genommen, die durch das sog. *Moore'sche Gesetz* bestimmt war, einer exponentiellen Zunahme der Komponenten pro Chip. Die *International Technology Roadmap for Semiconductors* (ITRS) [1] sieht für die Zukunft eine weitere Zunahme des Integrationsgrades voraus. Die mit dieser Erhöhung des Integrationsgrades einhergehende Reduzierung der kritischen Strukturgrößen wurde zu einem großen Teil durch eine Weiterentwicklung der zur Strukturierung eingesetzten optischen Lithografie erzielt.

Die durch optische Lithografie erreichbare Auflösungsgrenze hängt linear von der Wellenlänge  $\lambda$  des eingesetzten Lichts ab [2]. Daher wurde diese immer weiter in den UV - Bereich verschoben; momentan wird eine Wellenlänge von  $\lambda = 193 \text{ nm}$  eingesetzt; der Übergang auf  $157 \text{ nm}$  wird diskutiert, ist zur Zeit jedoch fraglich. Mit Immersions - Verfahren, *off-axis* - Belichtung und *phase-shifting masks* können Strukturbreiten bis zu einer minimalen Größe von  $50 \text{ nm}$  erzeugt werden. Mit der sog. „*extreme UV lithography*“ (EUVL) soll mit  $\lambda = 13.5 \text{ nm}$  der Bereich bis unter  $50 \text{ nm}$  erschlossen werden. Die Anforderungen (und somit auch die Kosten) an die für diese Verfahren notwendigen Masken steigen allerdings ins Unermessliche [1]. Ausserdem ist die Frage nach einer für EUVL geeigneten

Strahlungsquelle nach wie vor ungeklärt. Daher besteht, insbesondere bei Bauteilen, die nur in verhältnismäßig kleiner Stückzahl gefertigt werden, Bedarf an neuen alternativen Verfahren, die ohne Maske auskommen.

Eine bekannte Methode, um kleine Strukturen bis in den Bereich von unter  $10\text{ nm}$  herzustellen, ist die *Elektronenstrahlolithografie*. Hier wird ein fokussierter Elektronenstrahl mit geringem Durchmesser über einen für Elektronenstrahlung empfindlichen Lack bewegt, der dadurch im bestrahlten Bereich chemisch modifiziert wird, was seine Löslichkeit in einem bestimmten Lösungsmittel, dem Entwickler, ändert. Ein sog. *Musterschreiber* oder *pattern generator* (PG) generiert die für das Erzeugen der jeweiligen Strukturen notwendigen Signale direkt aus digitalen Daten; es wird somit keine Maske benötigt. Damit lassen sich im Lack Strukturen mit Linienbreiten von unter  $10\text{ nm}$  erzeugen [3]. Um einen für eine Massenproduktion wirtschaftlichen Durchsatz von ca. 20 Wafer pro Stunde [4] zu erhalten, muss der Nachteil dieses seriellen Verfahrens durch den Einsatz mehrerer Strahlen gleichzeitig ausgeglichen werden. Hierzu werden derzeit verschiedene Konzepte diskutiert, unter anderem der Einsatz eines Arrays aus miniaturisierten Elektronensäulen (*microcolumns*) [5].

Das Ziel, kleinste Strukturen mit möglichst hohem Durchsatz erzeugen zu wollen, stellt höchste Anforderungen an den bei der Lithografie eingesetzten Lack: Zum einen sollte die Empfindlichkeit des Lacks hoch sein, d.h. es sollten möglichst wenige Elektronen notwendig sein, um einen bestimmten Flächenbereich des Lacks vollständig zu modifizieren. Der Lack muss die Erzeugung kleinster Strukturen nicht nur erlauben, es darf auch nur eine geringe Kantenrauigkeit entstehen. In Tabelle 1.1 sind einige an den Lack zu stellende Anforderungen der ITRS Roadmap in der Fassung von 2005 [1] aufgelistet.

Bei den in derzeit gebräuchlichen Lacken eingesetzten Grundmaterialien handelt es sich typischerweise um Polymere, z.B. auf Novolak-, Diazonaphthochinon (DNQ) oder Polystyrol-Basis [6]. Eine genauere Beschreibung der Resistchemie und -technologie folgt im nächsten Kapitel. Insbesondere bei Negativlacken,

Jahr	2006	2008	2010	2012
Gate - Länge im Resist [nm]	47	38	30	24
CD - Kontrolle ( $3\sigma$ ) [nm]	2.9	2.3	1.9	1.5
Linienbreiten - Fluktuation ( $3\sigma$ ) [nm]	3.8	3.0	2.4	1.9

Tabelle 1.1: : Auszug aus der ITRS - Roadmap [1]

die auf einem Vernetzungsmechanismus der einzelnen Komponenten basieren, ist es naheliegend, dass sowohl Auflösung als auch Kantenrauhigkeit durch die Größe der molekularen Bestandteile bestimmt wird.

Die vorliegende Arbeit baut auf dem Ansatz auf, nicht polymere Moleküle als Hauptbestandteile für Elektronenstrahllacke einzusetzen. Die Stoffklassen der *Calixarene* und *Resorcinarene* eignen sich hierfür aufgrund ihrer geringen Molekülgröße und ihrer strukturellen Ähnlichkeit zu den üblicherweise eingesetzten *Novolakharzen* besonders. Fujita et al [7] konnten zeigen, dass Calixarene als Negativlacke für die Elektronenstrahlithografie eingesetzt werden können. In dieser und weiteren Arbeiten [8, 9, 10, 11, 12, 13] zeigte sich, dass sich mit Calixarenen, Resorcinarenen und deren Derivaten kleinste Strukturen bis unter  $10\text{ nm}$  herstellen lassen. Die dafür erforderliche Elektronendosis lag hierbei allerdings im Bereich einiger  $mC/cm^2$  und ist damit ungefähr drei Größenordnungen höher als bei kommerziell gebräuchlichen chemisch verstärkten Lacken. Außerdem wurde in diesen Arbeiten gezeigt, dass sich die Empfindlichkeit durch chemische Modifikation der Moleküle erhöhen läßt.

Die vorliegende Arbeit wurde als Teilvorhaben im Rahmen des BMBF - Verbundprojektes *Hochpräzise Elektronenstrahl – Nanolithografie: Materialien und Reistprozesse für die Niederspannungs – Elektronenstrahlithografie* in enger Zusammenarbeit mit dem Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit wird eine systematische Studie über den Einfluss verschiedener Modifikationen durchgeführt, außerdem werden verschie-

dene Ansätze zur Erhöhung der Empfindlichkeit und zur Strukturübertragung diskutiert.

Im folgenden Kapitel soll zunächst ein Überblick über einige Aspekte der Elektronenstrahlithografie und Resisttechnologie gegeben werden, des weiteren soll die Klasse der Calixarene näher vorgestellt werden.

# Kapitel 2

## Grundlagen

### 2.1 Grundlagen der Elektronenstrahlithografie

In diesem Abschnitt soll zunächst ein Überblick über die Technik und den Ablauf eines elektronenstrahlithografischen Prozesses gegeben werden. Anschließend werden einige für den Resist relevanten Aspekte der Wechselwirkung zwischen Elektronen und Materie diskutiert. Schließlich soll noch anhand des sogenannten *Schrotrauschens* (oder *shot noise*) eine Abschätzung der maximalen Empfindlichkeit hochauflösender Lacke gemacht werden.

#### 2.1.1 Lithografischer Prozess

Ziel eines lithografischen Prozesses ist es, ein vorgegebenes Muster auf das Substrat bzw. eine auf dem Substrat liegende Schicht zu übertragen. In Abb. 2.1 ist ein solcher Prozess mit einem Negativlack und einem anschließenden Ätzschritt zur Strukturübertragung schematisch dargestellt. Das Vorgehen lässt sich grob in die Schritte *Belackern*, *Belichten*, *Entwickeln*, *Strukturübertragung* und *Lackentfernung* unterteilen, die im Folgenden kurz diskutiert werden sollen. Dabei sollen vor allem die Anforderungen, die der jeweilige Schritt an die Eigenschaften des Lackmaterials stellt, gezeigt werden.

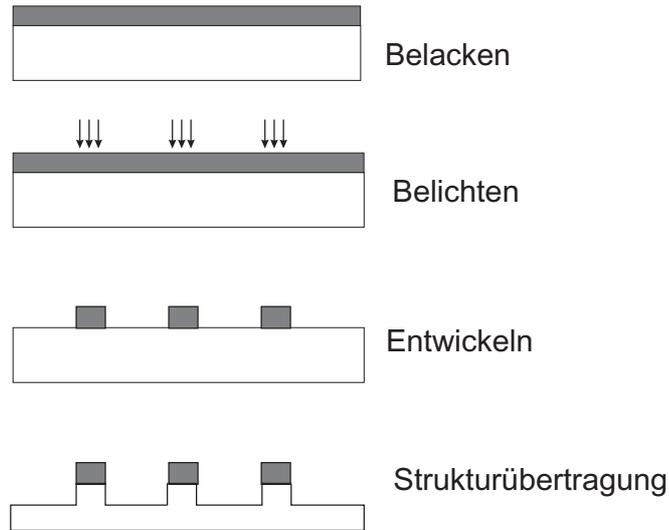


Abbildung 2.1: Schema eines lithografischen Prozesses mit anschließendem Ätzschritt zur Strukturübertragung

### Belacken

Das Aufbringen der Lackschicht geschieht üblicherweise durch *Aufschleudern* [14]. Dazu muss der Lack in gelöster Form vorliegen; das Lackmaterial muss also in einem dazu geeigneten Lösungsmittel aufgelöst werden. Diese Lösung wird gefiltert und mittels einer *Lackschleuder* auf die Probe aufgebracht. Die Probe rotiert mit hoher Drehzahl, so dass lediglich ein dünner, homogener Lackfilm auf der Oberfläche haften bleibt. Entscheidend für die Filmdicke ist dabei zum einen die Schleuderdrehzahl, zum anderen die Eigenschaften der Lösung wie z.B. der Siedepunkt des Lösungsmittels, die Konzentration des Lackmaterials sowie die Viskosität der Lösung. Ein anschließender Heizschritt, der sog. *Softbake*, treibt das verbleibende Lösungsmittel aus der Schicht.

Eine als Basismaterial für Lacke geeignete Substanz muss also in ausreichender Konzentration in einem Lösungsmittel lösbar sein, das möglichst die Oberfläche eines Si - Wafers gut benetzt und außerdem im Hinblick auf dessen Umweltverträglichkeit in der Halbleiterindustrie in großer Menge eingesetzt werden kann.

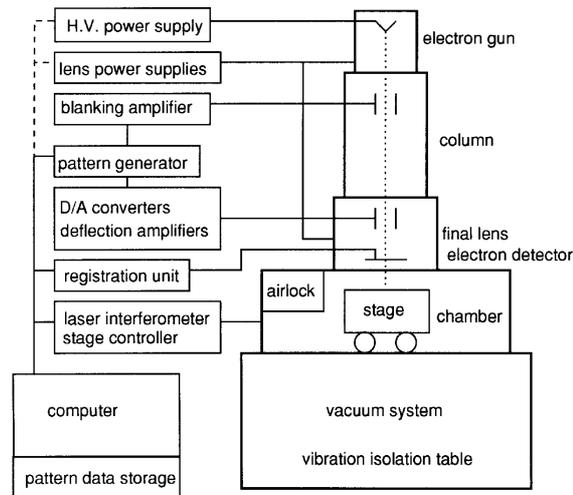


Abbildung 2.2: Typischer Aufbau eines Elektronenstrahlithografen [15]

Die resultierende Schicht sollte möglichst homogen sein, der Film also in amorpher Form vorliegen. Daher sollten die Moleküle des Lackmaterials aufgrund ihrer Struktur nicht dazu tendieren, kleine Kristalle zu bilden.

### Elektronenstrahl - Belichtung

In Abb. 2.2 ist ein typischer Aufbau eines Elektronenstrahlithografen dargestellt. Die elektronenoptische Säule gleicht der eines Rasterelektronenmikroskops (REM). Über magnetische bzw. elektrostatische Linsensysteme wird ein Elektronenstrahl geringen Durchmessers erzeugt, auf die Probe fokussiert und mittels Ablenkspulen über die Probenoberfläche bewegt. Mit Hilfe des sog. *Blankers* kann der Elektronenstrahl ein- und ausgeblendet werden: Legt man über den *Blanking Amplifier* eine Spannung an zwei sich in der Säule befindlichen Kondensatorplatten an, so wird der Strahl auf Blenden abgelenkt, so dass auf der Probe selbst keine Elektronen mehr auftreffen. Die typische Zeitdauer, um einen solchen Blanking - Vorgang auszulösen, sollte je nach Schreibgeschwindigkeit im Bereich von  $100\text{ ns}$  oder darunter liegen. Sowohl das An- und Ausblenden des Strahls als auch

die Erzeugung der Ablensignale geht vom sog. *Pattern Generator* aus, der die Daten über die zu belichtenden Strukturen in digitaler Form von einem Steuerrechner erhält. Die Probe befindet sich auf einem Probenstisch, der häufig durch ein Laserinterferometer kontrolliert und ebenfalls vom Steuerrechner angesteuert wird.

Je höher die Empfindlichkeit des verwendeten Lacks ist, d.h. je weniger Elektronen pro Flächeneinheit für die Belichtung notwendig sind, desto schneller kann bei gegebenem Strahlstrom der Strahl über die Oberfläche bewegt werden und desto höher ist somit der Durchsatz bei der Belichtung.

Der typische Sondendurchmesser bei solchen Elektronenstrahlssystemen liegt im Bereich weniger *nm*. Bestimmend für die erreichbare Auflösung sind hier jedoch auch Streu- und Rückstreuungseffekte in Substrat und Lack, sowie weitere Eigenschaften des Lacks und des gesamten lithografischen Prozesses, wie z.B. Molekülgröße, Diffusionskonstanten generierter Säuren oder der Löslichkeitsunterschied im Entwickler. Die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Materie wird in den folgenden Abschnitten dieses Kapitels noch ausführlicher betrachtet, ebenso wie der Aufbau und die Funktion typischer Lacksysteme.

## Entwicklung

Der bei der Belichtung von allen Lacksystemen zugrunde liegende Effekt ist eine durch den Elektronenstrahl induzierte lokale Änderung der Löslichkeit des Lacks in einem bestimmten Lösungsmittel. Bei den sogenannten *chemisch verstärkten* Lacken (CAR = *Chemically Amplified Resist*) findet dieser Prozess in zwei Stufen statt, so dass vor der Entwicklung ein Heizschritt durchgeführt werden muss. Dieser sog. *Post Exposure Bake* (PEB) ist bei diesen Lacksystemen ein entscheidender Parameter für die Empfindlichkeit und Auflösung des Prozesses [16, 17]. Nach dem PEB wird die Probe in den Entwickler gebracht. Bei einem *Positivlack* werden hier die bestrahlten, bei einem *Negativlack* die unbestrahlten Bereiche der

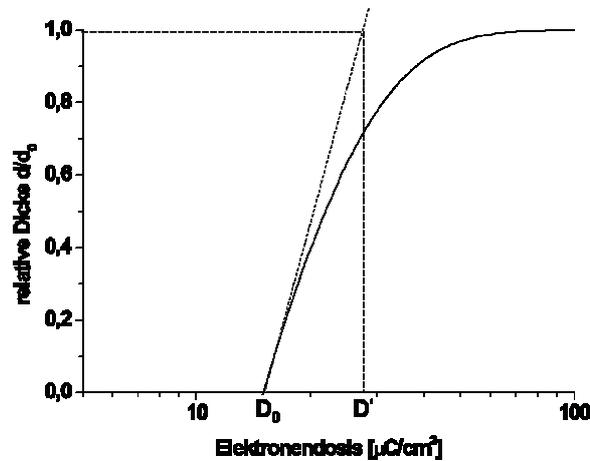


Abbildung 2.3: Schematischer Verlauf der Kontrastkurve eines Negativlacks

Schicht gelöst. Als Entwickler werden je nach Art des eingesetzten Lacksystems organische Lösungsmittel oder basische wässrige Systeme eingesetzt, bei denen es sich häufig um verdünnte Lösungen von Tetramethyl – Ammoniumhydroxid (TMAH) handelt. Art, Zusammensetzung und Temperatur des Entwicklers haben ebenfalls einen großen Einfluss auf Empfindlichkeit und Auflösung. Kürzlich wurde gezeigt [18], dass die Entwicklung zur Verbesserung dieser Eigenschaften auch mit Ultraschall - Unterstützung durchgeführt werden kann.

Die Entwicklung wird durch einen Spülvorgang in einem weiteren Lösungsmittel gestoppt, das den Entwickler abspült, die auf der Probe vorhandenen Resiststrukturen jedoch nicht angreift.

Trägt man die auf die Ausgangsdicke  $d_0$  normierte Dicke  $d$  des Lacks nach Belichtung und Entwicklung gegen die logarithmisch skalierte Elektronendosis auf, so erhält man die sog. *Kontrastkurve*, mit der sich einige Eigenschaften des Lacks charakterisieren lassen. Bei einem Negativlack nimmt diese Kurve den in Abb. 2.3 skizzierten Verlauf an. Die Empfindlichkeit lässt sich durch die *Schwelldosis*  $D_0$  charakterisieren; aussagekräftiger ist jedoch die *praktische Dosis*, bei der die

Lackstrukturen annähernd die maximale Dicke erreichen und sich aufgrund ihrer Stabilität und ihres Kantenprofils für praktische Zwecke eignen. Dieser Wert kann nicht direkt aus der Kontrastkurve abgelesen werden, sondern ergibt sich aus der jeweiligen Anwendung.

Der Resistkontrast  $\gamma$  ist ebenfalls ein wichtiger Parameter bei der Beurteilung eines Lackprozesses. Er gibt die Steigung der Kurve bei der Schwelldosis an und ergibt sich somit aus:

$$\gamma = \frac{1}{\log D' - \log D_0} = \frac{1}{\log \left( \frac{D'}{D_0} \right)} \quad (2.1)$$

### Strukturübertragung

Die im Lack vordefinierte Struktur kann auf vielfältige Weise in die darunter liegende Schicht übertragen werden. Daher sollte der Lack möglichst alle aus diesen verschiedenen Methoden resultierenden Stabilitätskriterien erfüllen.

- **Nasschemisches Ätzen:** Hier wird das Substrat bzw. eine auf dem Substrat vorhandene Schicht chemisch geätzt. Eingesetzt werden hier häufig Laugen ( $KOH$ ,  $TMAH$ ) und verschiedene Säuren ( $HF$ ,  $H_3PO_4$ ). Diese Chemikalien sollten den Lack möglichst wenig angreifen, außerdem dürfen sie ihn nicht durchdringen.
- **Tröckenätzen, z.B. Reaktives Ionenätzen (RIE):** Hier muss der Lack neben der geforderten chemischen Stabilität auch mechanische Stabilität besitzen, um ein Abspalten der Lackschicht während des Prozesses möglichst gering zu halten. Von Vorteil ist hier eine möglichst hohe Dichte des Lackmaterials. Außerdem können hier lokal hohe Temperaturen auf der Probe entstehen, so dass auch eine gute thermische Stabilität, d.h. ein hoher Glas- bzw. Schmelzpunkt verlangt wird.

Im Folgenden könnten noch eine Vielzahl weiterer möglicher Schritte genannt werden, die ähnliche Anforderungen an die mechanischen, thermischen und chemischen Eigenschaften des Lacks stellen.

### Lackentfernung

Der Lack sollte sich nach der Strukturübertragung möglichst leicht und rückstandsfrei wieder entfernen lassen, insbesondere um *lift-off* - Prozesse zu ermöglichen, aber auch, um eine Kontamination des Probenmaterials mit organischen Lackresten zu vermeiden. Eingesetzt werden hier häufig organische Lösungsmittel wie z.B. Aceton, oder aber Verfahren, die das in der Regel organische Lackmaterial oxidieren („Piranha - Lösung“:  $H_2SO_4 + H_2O_2$ , Sauerstoff - Plasma).

## 2.1.2 Wechselwirkung Elektron-Materie

Treffen Elektronen auf eine mit Lack beschichtete Probe, so können eine ganze Reihe verschiedener Wechselwirkungsprozesse stattfinden, bei denen die Elektronen nach und nach abgelenkt werden und ihre Energie abgeben [19]. Die einzelnen Elektronen bewegen sich daher auf einem „Zickzack - Kurs“ durch Lackschicht und Substrat, bis ihre gesamte kinetische Energie abgegeben ist, oder sie das Substrat als *Rückstreuelektronen* wieder verlassen.

Die dabei stattfindenden elastischen Streuprozesse lassen sich in einfachster Näherung als *Rutherford - Streuung* an Atomrümpfen beschreiben. Für den differentiellen Wirkungsquerschnitt  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  gilt dann [19]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{e^4 Z^2}{16(4\pi\epsilon_0)^2 E^2} \cdot \frac{1}{\sin^4(\theta/2)} \quad (2.2)$$

Dabei ist  $Z$  die mittlere Kernladungszahl des bestrahlten Materials und  $E$  die Energie der einfallenden Elektronen. Man erkennt, dass der in Gleichung (2.2) gegebene differentielle Wirkungsquerschnitt für den Streuwinkel  $\theta \rightarrow 0$  eine Singularität aufweist. Kleine Streuwinkel entsprechen großen Stoßparametern; die

Singularität ist eine Folge der unendlichen Reichweite des Coulomb - Feldes eines nicht abgeschirmten Kernpotentials. Geht man davon aus, dass der Kern durch die in der Materie vorhandene Elektronenverteilung abgeschirmt wird, so erhält man durch quantenmechanische Rechnung in Bornscher Näherung [19]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{e^4 Z^2}{16(4\pi\epsilon_0)^2 E^2} \cdot \frac{1}{\left(\sin^2(\theta/2) + \sin^2(\theta_0/2)\right)^2} \quad (2.3)$$

Dabei wurde der charakteristische Winkel  $\theta_0$  eingeführt mit:

$$\sin(\theta_0/2) \approx \theta_0/2 = \lambda/4\pi R \quad (2.4)$$

wobei sich der Abschirmradius  $R$  durch  $R = a_H Z^{-1/3}$  aus dem Bohrschen Atomradius  $a_H$  ergibt und  $\lambda = \frac{h}{p}$  die *de Broglie- Wellenlänge* der Elektronen ist.

Für exaktere Wirkungsquerschnitte muss die Spinorientierung der Elektronen bezüglich ihrer Streuebene berücksichtigt und das Problem jeweils für die beiden Polarisierungsrichtungen gelöst werden. Im Gegensatz zur Rutherford - Streuung lässt sich kein geschlossener Ausdruck für  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  angeben, hier müssen numerische Verfahren angewandt werden [20].

Bei der elastischen Streuung bleiben Gesamtimpuls und Energie der Stoßpartner erhalten. Der Energieübertrag auf den Kern ist vernachlässigbar klein: Selbst, wenn  $30\text{ keV}$  Elektronen um  $180^\circ$  gestreut werden, ist die auf einen Cu - Kern übertragene Energie in der Größenordnung von  $1\text{ eV}$  [19]. Die Primärelektronen werden also durch Rutherford - Streuung lediglich in ihrer Bahn abgelenkt und nicht abgebremst. Die Energieabgabe erfolgt daher fast ausschließlich über inelastische Prozesse. Hier sind eine Vielzahl von Ereignissen möglich, die durch Wechselwirkung der Primärelektronen mit der Elektronenverteilung im Substrat hervorgerufen werden, wie z. B. Plasmonen-, Intra- und Interbandanregungen von Leitungs- und Valenzelektronen oder auch Ionisationen innerer Schalen mit einem Endzustand oberhalb der Fermieenergie oder im Kontinuum [19].

Häufig wird näherungsweise angenommen, dass die Primärelektronen entlang ihrer zwischen zwei elastischen Stößen geradlinigen Bahn im Festkörper ihre Energie

kontinuierlich abgeben. Dazu wird die sog. *stopping power*  $S$  eingeführt, also die pro Massen - Wegelement  $dx = \rho ds$  abgegebene Primärenergie  $dE$ . Für nicht relativistische Elektronen gilt die sog. *Bethe - Bremsformel* in der Form [19]:

$$S = \left| \frac{dE}{dx} \right| = \frac{2\pi e^4 N_A Z}{(4\pi\epsilon_0)^2 A} \cdot \frac{1}{E} \ln \left( 1.166 \frac{E}{J} \right) \quad (2.5)$$

Dabei ist  $Z$  die mittlere Ordnungszahl des Materials,  $A$  dessen mittleres Atomgewicht und  $N_A$  die Avogadrokonstante.  $J$  ist das mittlere Ionisierungspotential des bestrahlten Materials, das sich näherungsweise durch dessen Ordnungszahl beschreiben lässt:

$$J \approx 9.76Z + 58.8Z^{-0.19} [eV] \quad (2.6)$$

Man sieht, dass die Materie für Elektronen mit höherer Energie „durchlässiger“ wird; der Energieübertrag sinkt mit wachsender Primärenergie (siehe Glg. (2.5)). Treffen viele Elektronen mit einer bestimmten Energie auf das Substrat auf, so werden sie in vielen Einzelprozessen in unterschiedliche Richtungen abgelenkt und geben dabei ihre Energie ab. Abb. 2.4 zeigt ein typisches Bild einer solchen *Streubirne* für 5000 Elektronen mit einer Primärenergie von 25 keV in tert. - Butylcalix[4]aren.

Ein Teil der Primärelektronen wird um große Winkel gestreut und verlässt das Substrat wieder mit hoher Restenergie.

### 2.1.3 Belichtungsprozess

Bei der Elektronenstrahlithografie wird der Lack durch die Bestrahlung mit Elektronen so verändert, dass dessen Löslichkeit im Entwickler beeinflusst wird. Welcher Mechanismus hierbei genau stattfindet, hängt von der Art des Lackmaterials ab. Es ist jedoch hervorzuheben, dass der gewünschte Effekt keinesfalls ausschließlich durch die Primärelektronen hervorgerufen wird. Die Primärelektronen lösen entlang ihrer Bahn sog. *Sekundärelektronen* aus. Diese besitzen eine wesentlich geringere Energie als die Primärteilchen und können somit leichter mit der Materie

E<sub>0</sub>(kV)=25; Z=3.38; W=6.24; Rho(g/cc)=1.16; Tilt(deg)=0; Traj.No.=5000

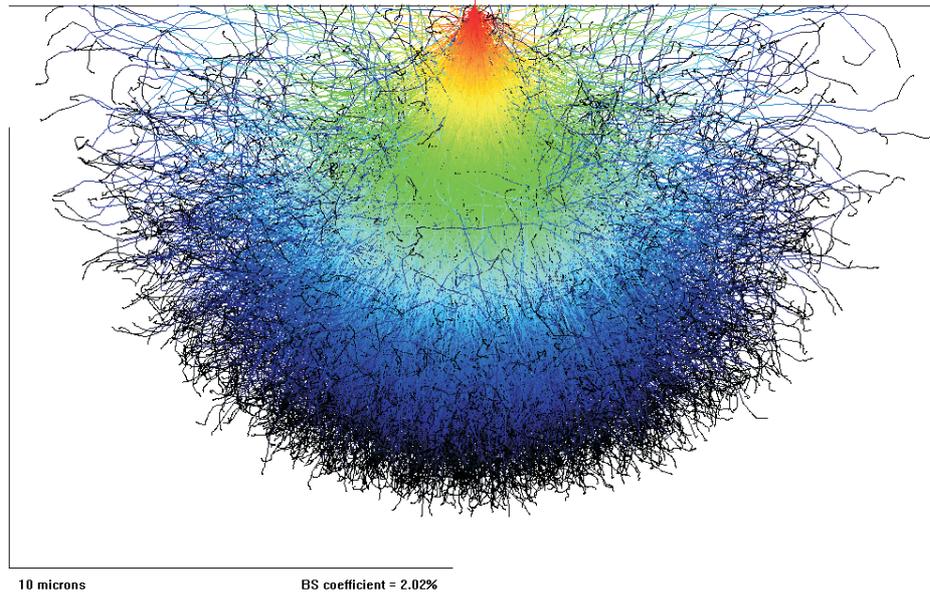


Abbildung 2.4: Monte-Carlo- Simulation von Elektronenbahnen in *tert.* -Butylcalix[4]aren. Der Farbverlauf illustriert die abnehmende kinetische Energie der Primärelektronen

wechselwirken. Ist die Primärenergie groß im Vergleich zur Ionisierungsenergie der äußeren Valenzelektronen des Lackmaterials, so gilt für den differentiellen Wirkungsquerschnitt zur Erzeugung von Sekundärelektronen nach Vriens [21]:

$$\frac{d\sigma_{ij}}{d\epsilon} \cong \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\pi e^4}{E_{pr}^2 (1 + 2U_{ij})} \cdot \left[ \left( \frac{1}{\epsilon^2} + \frac{4U_{ij}}{3\epsilon^3} \right) + \left( \frac{1}{(1 + U_{ij} - \epsilon)^2} + \frac{4U_{ij}}{(1 + U_{ij} - \epsilon)^3} \right) - \frac{\Phi}{\epsilon(1 + U_{ij} - \epsilon)} \right] \quad (2.7)$$

mit

$$\Phi = \cos \left( - \left( \frac{R_y}{1 + U_{ij}} \right)^{1/2} \ln U_{ij} \right)$$

Hier sind  $U_{ij}$  und  $R_y$  die Ionisierungsenergie von  $j$  Hüllenelektronen eines  $i$ -ten Elements bzw. die Rydberg - Energie, jeweils normiert auf die Primärelektronenenergie  $E_{pr}$ .  $\epsilon$  ist der ebenfalls auf  $E_{pr}$  normierte Energieübertrag. Für  $E \gg U_{ij}$

lässt sich der Wirkungsquerschnitt nach [22] reduzieren auf:

$$\frac{d\sigma_{SE}}{dE_{SE}} \cong \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\pi e^4}{E_{pr}} \frac{E_{se} + \frac{7}{3}J}{(E_{se} + J)^3} \quad (2.8)$$

Dabei wurden die  $U_{ij}$  durch das zuvor erwähnte mittlere Ionisierungspotential  $J$  ersetzt. Durch Integration erhält man den totalen Wirkungsquerschnitt:

$$\sigma_{SE} \cong \frac{5}{3} \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\pi e^4}{E_{pr}} \frac{1}{J} \quad (2.9)$$

Um die totale Anzahl von Sekundärelektronen  $N_{SE}$ , die in einer Lacksschicht der Dicke  $d$  durch  $n_p$  Primärelektronen ausgelöst werden, zu bestimmen, muss nun noch die Elektronendichte  $n_e$  des Lackmaterials berücksichtigt werden:

$$N_{SE} = \sigma_{SE} \cdot n_e \cdot d \cdot n_p \quad (2.10)$$

Aus der Summenformel  $C_{40}H_{52}(OH)_4$  ergibt sich für *tert.*-Butylcalixaren eine mittlere Ordnungszahl von  $Z_{eff} = 3.28$ . Geht man von einer Molekülgröße von  $\sim (1\text{ nm})^3$  aus, so ergibt sich eine Elektronendichte  $n_e = 3.28 \cdot 10^{23}\text{ cm}^{-3}$ . Der totale Wirkungsquerschnitt  $\sigma_{SE}$  beträgt bei einer Primärenergie von  $25\text{ kV}$  nach Glg. 2.9  $\sigma_{SE} = 5.48 \cdot 10^{-20}\text{ cm}^2$ .

Für eine Lackdicke von  $d = 100\text{ nm}$  und  $n_p = 3000$  Primärelektronen ergibt sich durch  $\frac{d\sigma_{SE}}{dE_{SE}} \cdot n_e \cdot n_p$  das in Abb. 2.5 gezeigte Energiespektrum der Sekundärelektronen. Insgesamt werden im Mittel nach Formel (2.10) 539 Sekundärelektronen ausgelöst. Ca. 80 % der Sekundärelektronen besitzen dabei eine Energie von unter  $200\text{ eV}$ . Diese besitzen eine maximale Reichweite von ca.  $5\text{ nm}$  [22].

Damit ein Primär- oder Sekundärteilchen einen Belichtungsprozess hervorruft, muss zunächst eine bestimmte Bindung eines Resistmoleküls aufgebrochen werden, und zwar unabhängig davon, ob es sich um einen Positiv- oder Negativlack handelt. Dabei findet eine Wechselwirkung mit einem Bindungselektron statt, das anschließend mit kinetischer Energie emittiert wird [22]. Es handelt sich also um einen Sekundärelektronen - Emissionsprozess, so dass hier für eine Belichtung

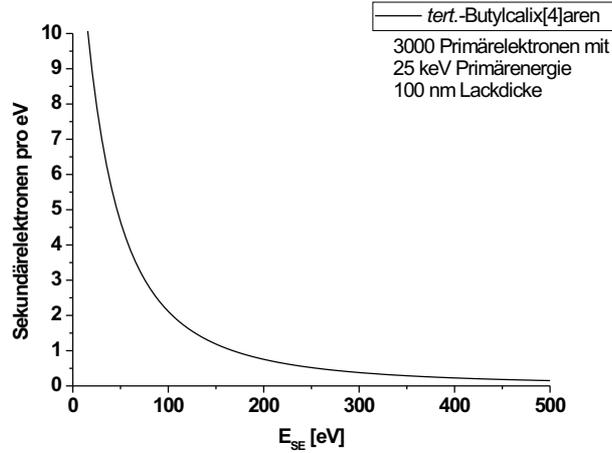


Abbildung 2.5: Spektrum der Sekundärelektronen

durch Primärteilchen Gleichung (2.9) gilt, wobei statt des mittleren Ionisierungspotentials die Bindungsenergie der aufzubrechenden Bindung  $\epsilon_b$  einzusetzen ist. Wird die Bindung durch Sekundärelektronen aufgebrochen, so gilt nicht mehr  $E \gg \epsilon_b$  und für die Berechnung des totalen Wirkungsquerschnittes  $\sigma_{exp}$  eines Belichtungsereignisses muss der Vriensche Wirkungsquerschnitt aus Gleichung (2.7) verwendet werden [22]:

$$\sigma_{exp} \cong \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{\pi e^4}{E + 2\epsilon_b} \left( \frac{5}{3\epsilon_b} - \frac{1}{E} - \frac{2\epsilon_b}{3E^2} + \frac{\ln(\epsilon_b) - \ln(E)}{E + \epsilon_b} \right) \quad (2.11)$$

Die Energie, die für das Aufbrechen der für den Belichtungsprozess relevanten Bindung notwendig ist, sowie die Dichte dieser Bindungen sind somit entscheidend für die Zahl der Belichtungsereignisse bei einer bestimmten Anzahl Primärelektronen und somit maßgebend für die Empfindlichkeit des Lackmaterials. Im Falle der in dieser Arbeit betrachteten Lacke auf Calixaren - Basis lassen sich diese Werte nicht angeben, da der genaue Vernetzungsmechanismus bei der Belichtung noch nicht vollständig aufgeklärt ist.

### 2.1.4 Schrotrauschen

In der Elektronenstrahlolithografie ist ein Lack wünschenswert, der eine möglichst hohe Empfindlichkeit besitzt und der die Herstellung kleinster Strukturen ermöglicht. Hier muss jedoch eine prinzipielle Einschränkung beachtet werden: Die Anzahl der in einem kurzen Zeitintervall auf eine Probe treffenden Primärelektronen ist auch bei konstantem (mittleren) Strahlstrom nicht konstant, sondern statistischen Fluktuationen unterworfen. Damit kommt es bei der Belichtung kleiner Strukturen, die bei einem empfindlichen Lack nur wenige Elektronen erfordert, zu Abweichungen von der angestrebten Belichtungs-dosis, was sich bei kleinen Strukturen in Form von Größenvariationen bzw. bei Linien in einer erhöhten Kantenrauhigkeit auswirkt. Der Einfluss dieses *Schrotrauschens* ist Gegenstand vieler Arbeiten [23, 24]. Hier soll lediglich eine einfache Abschätzung vorgenommen werden.

Geht man bei den auf die Probenoberfläche treffenden Elektronen von einer Poisson - Verteilung aus, so erhält man bei  $n$  im Mittel auftreffenden Elektronen für die Standardabweichung  $\sigma$ :

$$\sigma = \sqrt{n} \quad (2.12)$$

Verlangt man nun z.B., dass die Fluktuation geringer als 5% der Dosis ist, so folgt daraus:

$$\frac{\sigma}{n} = \frac{\sqrt{n}}{n} = \frac{1}{\sqrt{n}} \leq 0.05 \quad (2.13)$$

und damit:

$$n_{min} \geq 400 \quad (2.14)$$

Für die Belichtung der kleinsten Struktur mit der Fläche  $A_{min}$  sollten also mindestens  $n_{min}$  Elektronen notwendig sein. Damit erhält man die Dosis:

$$D_{min} = \frac{n_{min}e}{A} \quad (2.15)$$

Fordert man also eine Fluktuation von höchstens 5% und eine Auflösung von 10 nm muss die Dosis höher als  $64 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  sein. Dieser Wert kann insbesondere bei chemisch verstärkten Lacken leicht unterschritten werden; allerdings wird in diesem Fall die Auflösung auch durch andere Faktoren wie z.B. Diffusionseffekte mitbestimmt [16, 17].

## 2.2 Resisttechnologie

In diesem Abschnitt sollen exemplarisch einige bekannte Elektronenstrahllacke sowie einige in der Resisttechnologie eingesetzten Methoden vorgestellt werden, mit denen wichtige Eigenschaften wie Empfindlichkeit oder Ätzresistenz positiv beeinflusst werden können.

### 2.2.1 Polymethylmethacrylat (PMMA)

Ein sehr einfacher, für Laboranwendungen noch sehr häufig eingesetzter, positiver Elektronenstrahllack ist Polymethylmethacrylat (PMMA) [25]. Dieser besteht aus langen Polymerketten, die bei Elektronenbeschuss aufgespaltet werden (siehe Abb. 2.6):

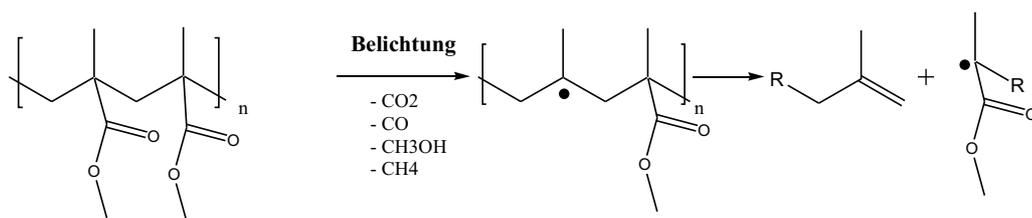


Abbildung 2.6: Mechanismus der Bindungsspaltung während der Belichtung von PMMA (aus [26])

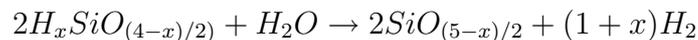
Die Spaltprodukte besitzen eine erhöhte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, so dass die belichteten Strukturen aus der Schicht herausgelöst werden

können

Je nach mittlerem Molekulargewicht variiert die Empfindlichkeit von PMMA; typische Belichtungs Dosen bei  $30\text{ keV}$  liegen zwischen  $80$  und  $200\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , was im Vergleich zu vielen kommerziell erhältlichen Lacken hoch ist. Insbesondere durch geeignete Optimierung des Entwicklungsprozesses lassen sich jedoch sehr kleine Strukturen von deutlich unter  $10\text{ nm}$  erzeugen [18].

### 2.2.2 Hydrogen Silsesquioxan (HSQ)

Ursprünglich wurde Hydrogen Silsesquioxan (HSQ) als aufschleuderbare dielektrische Schicht entwickelt, wird aber seit wenigen Jahren auch als Negativlack für die Elektronenstrahlithografie eingesetzt [27]. Hierbei handelt es sich um ein anorganisches, polysiloxan - ähnliches Material mit einer käfigähnlichen Molekülstruktur, das sich bei Elektronenbeschuss durch Reaktion mit Wassermolekülen vernetzt [27].



Mit verdünnten Lösungen von Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) lassen sich die nicht vernetzten Strukturen lösen, so dass als belichtete Strukturen  $SiO_2$ -ähnliche Filme auf der Probe verbleiben. Diese sind mit der herkömmlichen CMOS - Si - Technologie hervorragend verträglich, da organische Kontaminationen vermieden werden.

Die zur Vernetzung notwendige Elektronendosis hängt stark von der Prozessierung, insbesondere der Parameter beim Ausbacken der Schicht und der Konzentration des TMAH - Entwicklers ab [28] und liegt im Bereich weniger hundert  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Dabei lässt sich ein hoher Kontrast von  $\gamma \approx 7$  erreichen, was die Herstellung kleinster Strukturen im sub- $10\text{ nm}$ - Bereich ermöglicht.

### 2.2.3 Chemisch verstärkte Novolak-Resists

Bei den oben beschriebenen Lacken PMMA und HSQ handelt es sich um Einkomponenten - Resists, bei denen die Elektronen direkt eine Veränderung an den Molekülen bewirken. Bei vielen Lacken werden jedoch sog. *chemisch verstärkte* Prozesse eingesetzt, bei denen ein Elektron in einem zweistufigen, indirekten Prozess eine ganze Reihe von Reaktionen auslöst. Durch diese Verfahren lassen sich wesentlich höhere Empfindlichkeiten erreichen.

Neben dem strukturgebenden Polymer kommt in diesem Falle noch als weitere Komponente ein *Photoinitiator* hinzu, der bei Elektronen- oder UV- Bestrahlung die chemische Veränderung an den Polymeren auslöst. Bei chemisch verstärkten Negativlacken kommen hier verschiedene Mechanismen und somit natürlich auch verschiedene Formen von Photoinitiatoren zum Einsatz [29]:

- Aus dem Photoinitiator wird durch die Bestrahlung ein freies Radikal erzeugt, das z.B. an ein Monomer mit funktionellen Methacrylat-Gruppen bindet, wobei ein intermediäres Radikal entsteht. Dieses kann wiederum an weitere Monomere binden, bis das so generierte Kettenwachstum z.B. durch Rekombination zweier Radikale abbricht. Die Chemie solch einer **radikalischen Photopolymerisation** ist z.B. in [30] beschrieben.
- Bei einer **kationischen Polymerisation** wird der Prozess durch einen sog. *Photoacid Generator* (PAG) initiiert, der bei Bestrahlung eine starke Säure freisetzt. Dieser Prozess wird in Abschnitt 5.1 ausführlich erläutert.
- Bei den **acid hardening resists** (AHR) [29] bewirkt die aus dem PAG erzeugte Säure keine Vernetzung der Resistmoleküle untereinander, sondern zwischen dem Lack und einem sog. *Quervernetzer*, der als dritte Komponente hinzukommt. Als Quervernetzer dient in solchen Lacksystemen meistens ein Melaminderivat.

### 2.2.4 Top surface imaging (TSI) - und Bilayer - Verfahren

In den Abschnitten 2.1.2 und 2.1.3 wurde gezeigt, dass durch eine geringere Energie der Primärelektronen eine höhere Empfindlichkeit erreicht wird. Da jedoch aufgrund des höheren Energieverlusts die Eindringtiefe der Primärelektronen mit der Energie stark abnimmt, können bei geringer Strahlenergie nur noch Lack-schichten geringer Dicke strukturiert werden. Da eine Lackdicke von nur wenigen *nm* für eine weitere Strukturübertragung ungeeignet wäre, sollen hier nun Verfahren beschrieben werden, die die Strukturübertragung mittels eines Lacksystems ermöglichen, bei dem nur die oberste Schicht lithografisch strukturiert wurde.

Um dies zu ermöglichen, muss zunächst die Struktur mit hoher Selektivität in die unter der lithografisch strukturierten Schicht liegenden Lackbereiche übertragen werden. Dies geschieht in der Regel durch reaktives Ionenätzen (RIE) in einem Sauerstoffplasma. Entscheidend für die hohe Selektivität dieses Ätzschrittes ist eine vorherige *Silylierung*, bei der Disilazane in die obersten Lackbereiche eingebracht werden und durch Reaktionen mit den Resistmolekülen Si—O-Bindungen bilden, die im Sauerstoffplasma eine sehr hohe Stabilität besitzen [31, 32, 33, 34, 35, 36, 37].

Dieser Schritt kann sowohl in Flüssigkeit als auch aus der Gasphase erfolgen. Die eigentliche Reaktion findet nach Einbringen des Disilazans bei einem anschließenden Heizschritt, dem sog. *post silylation bake* (PSB), statt. In Abb. 2.7 ist exemplarisch die bei der Silylierung eines Calixarenderivats mit Tetramethyldisilazan (TMDS) stattfindende Reaktion dargestellt. Das Vorhandensein von freien Hydroxylgruppen in der chemischen Struktur des Lackmaterials ist notwendig, um diesen Prozess zu ermöglichen.

Je nach Art des verwendeten Resistsystems und der Vorgehensweise kann zwischen verschiedenen Verfahren unterschieden werden.

- Viele **top surface imaging (TSI)** - Verfahren verwenden einlagige Lacke [36, 37], bei denen die für die Silylierung notwendigen Hydroxylgruppen bei

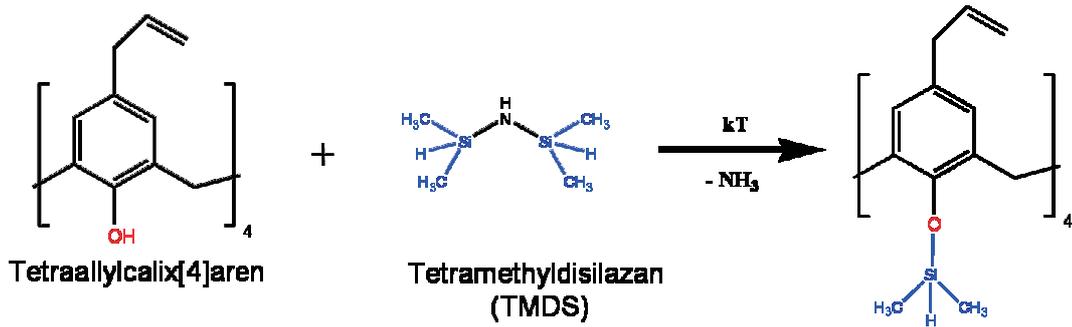


Abbildung 2.7: Mechanismus einer Silylierung mittels TMDS (aus [26])

der Belichtung entweder erzeugt oder zerstört werden. Ersteres ist häufig bei Positivlacken, letzteres bei Negativlacken der Fall. Wird nun direkt nach der Belichtung ein Silylierschritt durchgeführt, wird in den OH-haltigen Regionen des Resists eine hohe Ätzresistenz erzeugt, so dass sich die Struktur ohne weitere nasschemische Entwicklung im Sauerstoffplasma in die gesamte Lackschicht übertragen lässt. Je nachdem, ob durch die Belichtung Hydroxylgruppen frei werden oder zerstört werden, erhält man einen Negativ- oder einen Positivprozess.

- Beim **CARL**-Prozess (CARL= chemical amplification of resist lines) [34, 35] kommen zwei Lackschichten zum Einsatz: Auf eine dicke, bereits vernetzte Lackschicht (z.B. aus Novolak) wird ein dünner Positivlack aufgetragen, der belichtet und nasschemisch entwickelt wird. Anschließend wird diese obere Schicht (*Toplayer*) silyliert, wobei diese dabei üblicherweise etwas anschwillt. Im darauf folgenden Trockenätzschritt wird die Struktur in die untere Novolakschicht (*Bottomlayer*) übertragen. Neben dem CARL - Prozess werden auch viele andere Bilayer - Verfahren vorgeschlagen (z.B. [31]).

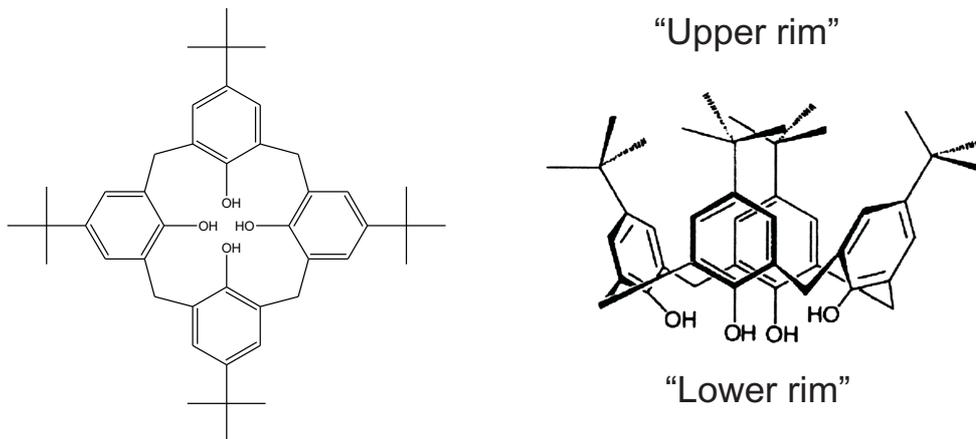


Abbildung 2.8: Zweidimensionale und dreidimensionale Darstellung des *tert.*-Butylcalix[4]arens in der sog. cone-Konformation (aus [26])

## 2.3 Eigenschaften von Calixarenen und Resorcinarenen

Nachdem im letzten Abschnitt verschiedene Grundlagen der Resisttechnologie vorgestellt wurden, soll nun ein kurzer Einblick in die Stoffklassen der Calixarene und Resorcinarene gegeben werden.

Calixarene entstehen als zyklische Produkte einer basenkatalysierten Reaktion von *tert.*-Butylphenol mit Formaldehyd [38, 26]. Sie bestehen aus phenolischen Einheiten, die über Methylen - Brücken in *ortho*-Position zu den phenolischen Hydroxylgruppen zu einer zyklischen Einheit verbunden sind (siehe Abb. 2.8). Die Zahlenangabe  $n$  in der Bezeichnung *Calix[n]arene* gibt die Anzahl der so verknüpften phenolischen Einheiten an.

Von Gutsche et al. wurden Verfahren zur einstufigen Synthese entwickelt, die einen selektiven Zugang zu den Zyklen mit  $n = 4, 6, 8$  in hohen Ausbeuten ermöglichen [39]. Bei dieser sog. *Eintopfsynthese* sind die Reaktionsbedingungen, insbesondere die Reaktionstemperatur und die Art der zur Katalyse eingesetzten

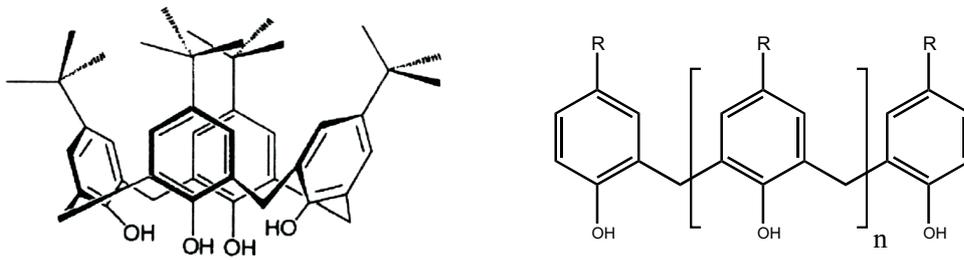


Abbildung 2.9: Vergleich zwischen Calixaren (links) und Novolak (rechts)

Base, entscheidend dafür, welche Ringgröße  $n$  bevorzugt entsteht.

Calix[ $n$ ]arene erlauben eine große Anzahl von Derivatisierungen. Diese können u.a. sowohl am sog. *upper rim* als auch durch Reaktionen mit der phenolischen Hydroxylgruppe am *lower rim* erreicht werden.

Vergleicht man die Struktur von Calixarenderivaten mit den üblicherweise in der Lackchemie eingesetzten Novolak - Harzen (siehe Abb. 2.9), so erkennt man eine deutliche strukturelle Verwandtschaft: Gegenüber den linearen phenolischen Novolak - Systemen könnte man die Calixarene auch als „zyklische phenolische Systeme“ bezeichnen. Diese Analogie legt die Vermutung nahe, dass sich viele der in der Novolak - Resisttechnologie angewandten Methoden auf die Klasse der Calixarene übertragen lassen. Im Vergleich zu ihrem polymeren Gegenstück besitzen Calixarene relativ kleine Moleküldimensionen von 1 bis 1.5  $nm$ , was eine hohe Auflösung erwarten lässt. Außerdem haben die meisten Calixarenderivate Schmelzpunkte von über 200 °C [26] und sind somit thermisch wesentlich stabiler als Novolak - Systeme, die im Allgemeinen schon ab 140 °C beginnen, weich zu werden.

Von Fujita et al. [7] wurde gezeigt, dass Calixarene in der Tat als Negativ - Elektronenstrahllacke eingesetzt werden können und die Erzeugung sehr kleiner Strukturen im Bereich von unter 10  $nm$  erlauben. Dies wurde in vielen weiteren Studien bestätigt [8, 9, 10, 11], wobei auch die Eignung für den Niederenergie -

Bereich gezeigt wurde [40]. Die für die Strukturierung notwendige Elektronendosis liegt in diesen Studien jedoch im Bereich mehrerer  $mC/cm^2$ , was für kommerzielle Anwendungen bei weitem zu lange Schreibzeiten bedeuten würde. Außerdem lösen sich Calixarene in üblicherweise in der Lacktechnologie gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln nur sehr langsam und in geringer Konzentration. Viele Derivate tendieren dazu, kleine Mikrokristalle zu bilden, was beim Aufschleudern zu sehr unregelmäßigen Filmen führt. In obigen Publikationen konnte jedoch gezeigt werden, dass sich sowohl Löslichkeit als auch Empfindlichkeit durch Einführung geeigneter funktioneller Gruppen an upper- und lower rim deutlich steigern lässt. So konnte z. B. mit Hexachloromethyl-hexacetoxycalix[6]aren eine Flächendosis von  $0.7 mC/cm^2$  bei einer Strahlenergie von  $50 keV$  erreicht werden [7].

Die Gruppe des *Resorcinarens* wird im Allgemeinen zu der Familie der Calixarene gezählt, obwohl diese Substanzen chemische Eigenschaften besitzen, die von denen der Calixarene abweichen [41]. So existieren hier z.B. ausschließlich zyklische Tetramere; Hexa- und Oktamere sind bei den Resorcinarenen nicht darstellbar. Auch diese Gruppe lässt sich als Negativlack in der Elektronenstrahlithografie einsetzen [10, 42], wobei hier bei den wenigen bisher erprobten Derivaten Löslichkeit und Schichtqualität ein geringeres Problem darstellen. Die Empfindlichkeit der bisher eingesetzten Derivate liegt allerdings ebenfalls im Bereich mehrerer  $mC/cm^2$ .

Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit Hilfe verschiedener Ansätze versucht, die Empfindlichkeit der Calixarenderivate zu erhöhen, ohne deren Fähigkeit zur Hochauflösung zu sehr zu beeinträchtigen:

- **Chemische Modifikation** der Moleküle: Wie bereits erwähnt, können Empfindlichkeit und Löslichkeit durch Einführung geeigneter funktioneller Gruppen gesteigert werden. Eine systematische Untersuchung des Einflusses verschiedener Modifikationen ist im folgenden Kapitel beschrieben.

- **„Physikalische Verstärkung“:** Wie in diesem Kapitel dargelegt, lässt sich die in den Resist übertragene Energie durch eine Erhöhung der mittleren Ordnungszahl des Lackmaterials erhöhen. Entsprechende Versuche mittels Komplexierung von Metallionen sind in Kapitel 4 beschrieben.
- **Chemische Verstärkung:** Hier wird Gebrauch von der bereits erwähnten Analogie zwischen Calixaren und Novolak gemacht und die Methode der säureinduzierten kationischen Vernetzung funktioneller Oxiran - Substrukturen auf die Klasse der Calixarene übertragen. Dieses Verfahren wird Gegenstand des 5. Kapitels sein.

# Kapitel 3

## Evaluierung verschiedener Calixarenderivate

Nachdem im letzten Kapitel einige grundlegende, für diese Arbeit relevante Aspekte vorgestellt wurden, soll nun über die Evaluierung verschiedener Calixaren - Derivate als Elektronenstrahllacke berichtet werden.

### 3.1 Einfluss verschiedener Parameter auf die Empfindlichkeit

Trotz vieler Veröffentlichungen über den Einsatz von Calixarenen und deren Derivaten in der Elektronenstrahllithografie ist der Mechanismus, der der Vernetzung der Moleküle bei Elektronenbestrahlung zugrunde liegt, bislang weitgehend ungeklärt geblieben. Um jedoch diese Vernetzung durch gezielte chemische Modifikation zu erleichtern, ist es notwendig, einige Aufschlüsse über diesen Mechanismus zu gewinnen. Daher wurden zunächst durch eine systematische Evaluierung der Einfluss verschiedener Parameter auf die für eine Strukturierung notwendige Elektronendosis untersucht. Im letzten Abschnitt des Kapitels wird dann auf einige Versuche zur Aufklärung der Vernetzungsmechanismen auf spektroskopischem

Wege eingegangen.

### 3.1.1 Ringgröße

Wie bereits im letzten Kapitel erwähnt, lassen sich Calixarene als Tetra-, Hexa- und Oktamere selektiv mit hinreichender Ausbeute darstellen. Um den Einfluss der Anzahl der phenolischen Einheiten im Molekül auf die für die Lithografie relevanten Eigenschaften Löslichkeit, Schichtqualität und Empfindlichkeit zu untersuchen, wurden die aus der Synthese als Grundkörper hervorgehende *tert.*-Butylcalix[n]arene mit  $n = 4, 6, 8$  miteinander verglichen.

Zunächst wurde versucht, die Substanzen mit ca. 2% wt. in verschiedenen organischen Lösungsmitteln zu lösen. Dabei kamen unter anderem Methyl(isobutyl)-keton (MIBK), Isopropanol, Ethanol, sowie die halogenierten Lösungsmittel Chlorbenzen und Dichlormethan (DCM) zum Einsatz. Dabei zeigte sich, dass sich die Calixarene auch nach mehreren Tagen bei erhöhter Temperatur in refluxierendem Lösungsmittel nicht mit endlicher Konzentration in den nicht halogenierten Lösungsmitteln lösten. Auch in den halogenisierten Lösungsmitteln konnten die Substanzen nur teilweise gelöst werden. Daher wurden die Gemische vor dem Aufschleudern mit Hilfe von Einweg - Spritzen durch  $0.2\ \mu\text{m}$  - Filter gedrückt, um die nicht gelösten festen Bestandteile zu entfernen.

Auf diesem Weg wurden  $\langle 111 \rangle$  Si - Proben mit einer Größe von ca.  $(2 \times 2)\ \text{cm}^2$  mit den Lösungen belackt. An der Lackschleuder wurde hierbei eine Rotationsgeschwindigkeit von 4000 Umdrehungen pro Minute eingestellt. Anschließend wurden die Proben für 3 min bei  $80^\circ\text{C}$  auf der Heizplatte getrocknet. Zwischen den in Chlorbenzen und Dichlormethan hergestellten Lösungen konnte ein deutlicher Unterschied beobachtet werden: Obwohl sich die Calixarene in endlicher Konzentration in Chlorbenzen lösten, ergaben sich nach dem Aufschleudern im Vergleich zu den DCM - Lösungen Filme mit sehr geringer Dicke und Homogenität, die für weitere Versuche ungeeignet waren. Da DCM einen mit  $40^\circ\text{C}$

im Vergleich zu Chlorbenzen ( $132^{\circ}\text{C}$ ) wesentlich niedrigeren Siedepunkt besitzt und daher bei Raumtemperatur wesentlich leichter flüchtig ist (Dampfdruck bei  $20^{\circ}\text{C}$ :  $47.5\text{ kPa}$  gegen  $1.17\text{ kPa}$ ), ergaben sich hier wesentlich dickere Schichten, da durch das schnellere Verdampfen ein geringerer Anteil der Lösung von der Probe abgeschleudert wurde. Die Versuche wurden daher mit DCM fortgesetzt – zur besseren Vergleichbarkeit bei allen im folgenden beschriebenen Calixarenderivaten.

Die auf diesem Wege erzeugten Filme waren generell sehr unregelmäßig und inhomogen und wiesen eine schlechte Lackhaftung auf. Die Dicke betrug ca.  $160\text{ nm}$  für *tert.*-Butylcalix[4]aren und ca.  $80\text{ nm}$  für *tert.*-Butylcalix[6]aren, was auf eine höhere Löslichkeit des Tetramers hindeutet. Dabei schien das Hexamer eine geringfügig bessere Homogenität aufzuweisen. Mit *tert.*-Butylcalix[8]aren konnte keine geschlossene Schicht messbarer Dicke hergestellt werden.

Anschließend wurden auf den Proben bei einer Elektronenenergie von  $25\text{ keV}$  und  $5\text{ nA}$  Strahlstrom Quadrate mit  $25\text{ }\mu\text{m}$  Kantenlänge belichtet, deren Dosis von  $200\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$  bis  $28.9\text{ mC}/\text{cm}^2$  variiert wurde. Nach der Elektronenstrahl-Belichtung wurden die Proben in Methyl(isobutyl)keton (MIBK) entwickelt, mit Isopropanol gespült und mit Stickstoff getrocknet.

Abb. 3.1 zeigt eine REM - Aufnahme eines solchen auf *tert.*-Butylcalix[4]aren belichteten Graukeils. Man erkennt hier die für diese Calixaren - Grundkörper symptomatischen Probleme: Bei der Entwicklung bleiben zwischen den belichteten Strukturen Rückstände zurück, die sich auch mit anderen Lösungsmitteln nicht entfernen lassen. Die belichteten Strukturen haften sehr schlecht auf dem Si - Substrat und lösen sich teilweise ab.

Mit einem  $\alpha$  - Step - Gerät von Tencor Instruments wurden die nach der Entwicklung an den bestrahlten Stellen verbleibenden Schichtdicken gemessen und gegen die jeweilige Elektronendosis aufgetragen. Die so gewonnenen *Kontrastkurven* sind für *tert.*-Butylcalix[4]aren und *tert.*-Butylcalix[6]aren in Abb. 3.2 dargestellt.

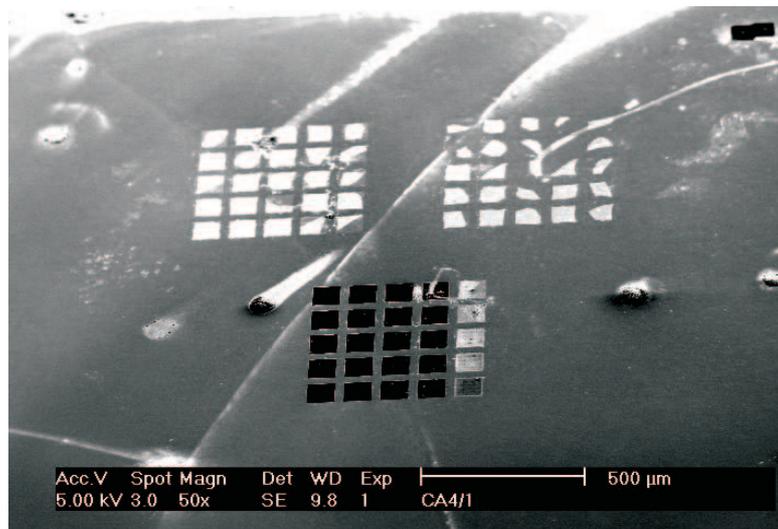


Abbildung 3.1: Auf *tert.*-Butylcalix[4]aren belichtete Dosisreihe nach der Entwicklung

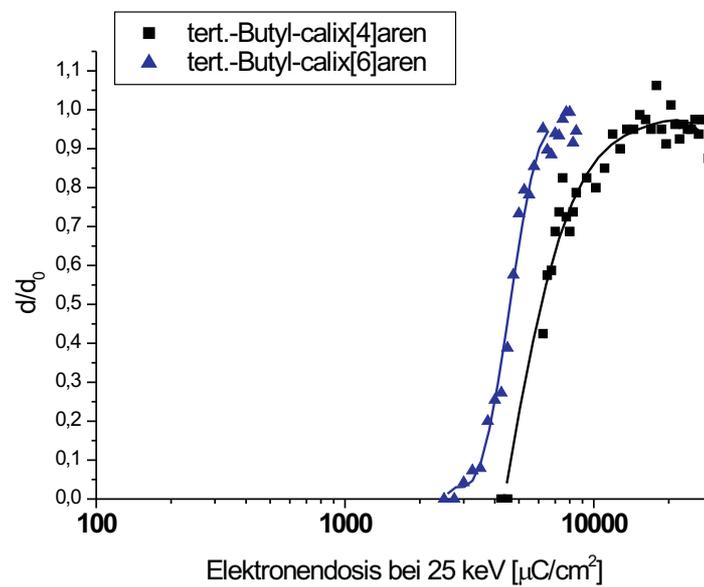


Abbildung 3.2: Kontrastkurven der *tert.*-Butylcalix[4,6]arene (aus [12])

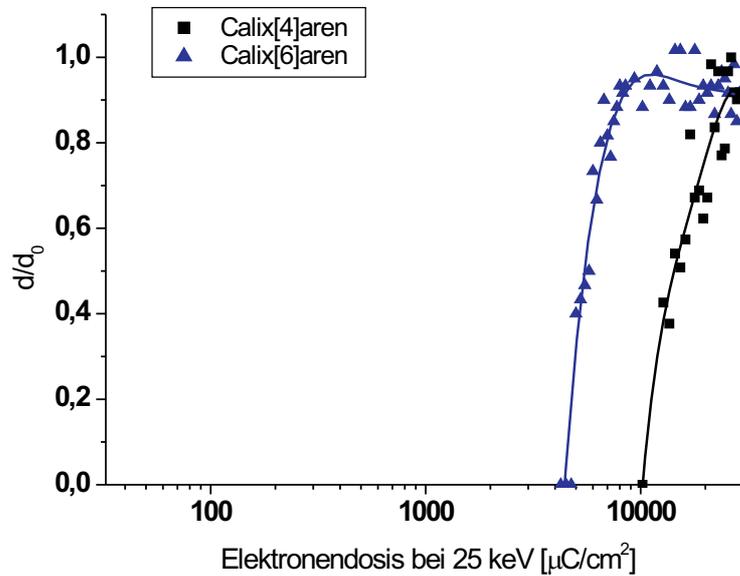


Abbildung 3.3: Kontrastkurven der Calix[4,6]arene (aus [12])

Die praktische Flächendosis bei  $25\text{ keV}$  beträgt für das Tetramer ca.  $15\text{ mC/cm}^2$  und für das Hexamer ungefähr den halben Wert von  $7\text{ mC/cm}^2$ . Die Empfindlichkeit scheint also mit steigender Molekülgröße und somit auch mit steigendem Molekulargewicht zuzunehmen.

Im nächsten Schritt wurde das Experiment mit Calix[n]arenen wiederholt, bei denen die *tert.*-Butylgruppe am *upper rim* durch eine sog. *retro-Friedel-Crafts* Reaktion entfernt worden war [26, 43]. Die Calix[4,6]arene zeigten eine im Vergleich zu den Grundkörpern leicht verbesserte Löslichkeit und Schichtqualität, wobei auch hier das Calix[4]aren die höhere Löslichkeit und das Calix[6]aren die homogenere Schicht aufwies. Das entsprechende Oktamer ergab auch hier keinen verwertbaren Film.

Die aus diesem Versuch resultierenden Kontrastkurven sind in Abb. 3.3 dargestellt. Die aus der Betrachtung der Strukturen im REM abgeschätzten praktischen Dosen von  $8.5\text{ mC/cm}^2$  für Calix[6]aren und  $20\text{ mC/cm}^2$  für Calix[4]aren liegen

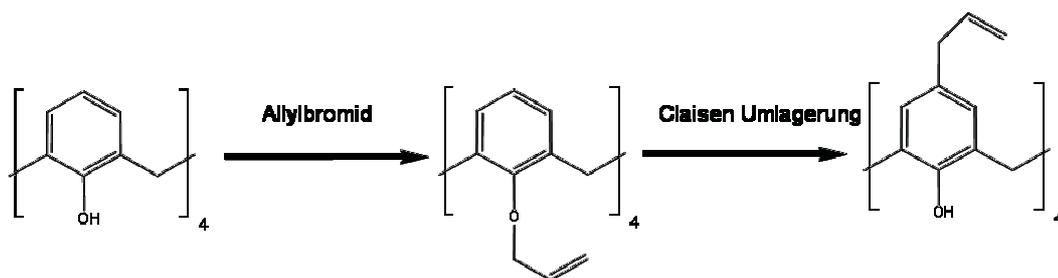


Abbildung 3.4: Herstellung der Allylderivate an lower (Mitte) und upper rim (rechts)

ungefähr ein Viertel höher als die der Grundkörper. Die bei den Grundkörpern beobachtete Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Molekülgröße trat auch hier auf.

### 3.1.2 Einführung funktioneller Gruppen

Die im letzten Abschnitt beschriebenen Experimente lassen vermuten, dass eine Modifikation des Molekülgrundkörpers einen gewissen Einfluss auf die Empfindlichkeit besitzt. Daher soll nun der Einfluss mehrerer gezielter Veränderungen an den Molekülen besprochen werden. Aufgrund der höheren Löslichkeit wurden diese Versuche mit Calix[4]aren - Derivaten durchgeführt.

Am *lower rim* der Calixaren - Moleküle befinden sich Hydroxyl (OH)- Gruppen, so dass sich hier eine Möglichkeit bietet, die Moleküle zu Ethern und Estern umzusetzen.

Um eine Doppelbindung in die Moleküle einzuführen, wurde zunächst ein Allyl-ether hergestellt [12, 26] (siehe Abb. 3.4 Mitte). Das Produkt dieser Synthese (Tetraallyloxycalix[4]aren) lässt sich in einer sog. *Claisen - Umlagerung* [26, 43, 44] zu Tetraallylcalix[4]aren umsetzen, bei dem sich die funktionelle Allyl - Gruppe am *upper rim* befindet (Abb. 3.4 rechts).

Auch diese Derivate wurden in DCM gelöst und nach dem im vorhergehenden

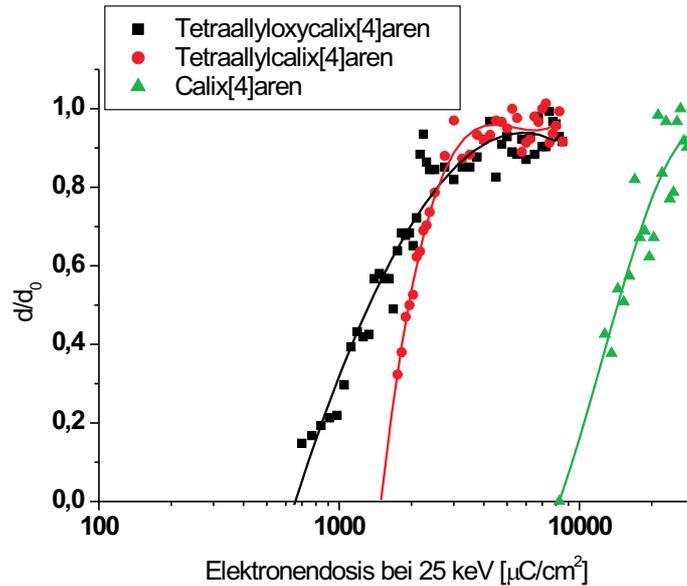


Abbildung 3.5: Kontrastkurven von Tetraallyloxycalix[4]aren und Tetraallylcalix[4]aren

Abschnitt beschriebenen Verfahren auf Si - Proben aufgeschleudert. Dabei konnten beide Derivate problemlos mit bis zu 2% wt. gelöst werden. Abhängig von der Verdünnung konnten homogene Filme mit Dicken im Bereich von 25 bis 500 nm hergestellt werden. Abb. 3.5 zeigt die 25 keV - Kontrastkurven für die beiden Allyl - Derivate sowie die Kurve für Calix[4]aren zum Vergleich.

Für beide Derivate wurde eine praktische Dosis von ca.  $3 \text{ mC/cm}^2$  bestimmt, was annähernd eine Größenordnung empfindlicher ist, als im Falle des unfunktionalisierten Calix[4]arens. Die Einführung einer Doppelbindung in die Moleküle scheint die Empfindlichkeit also nachhaltig zu verbessern, wobei die Position der funktionellen Gruppe (*upper* oder *lower rim*) für die resultierende praktische Dosis nicht entscheidend zu sein scheint. Im Falle des *upper rim* Derivats ergibt sich jedoch ein höherer Kontrast, was auf eine im Vergleich zu Tetraallyloxycalix[4]aren veränderte Löslichkeit im Entwickler MIBK hinzudeuten scheint.

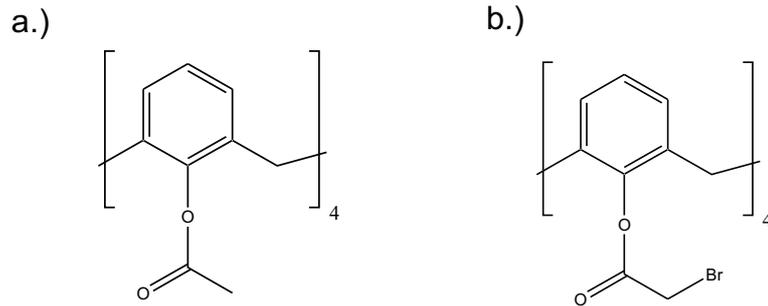


Abbildung 3.6: Struktur der synthetisierten Ester: a: Tetra(acetoxy)calix[4]aren, b: Tetra(bromoacetoxy)calix[4]aren

Wie bereits erwähnt, ist neben der Bildung von Ethern auch eine Umsetzung der Calixarene zu Estern möglich. Unter Verwendung von Essigsäureanhydrid und katalytischen Mengen von *para*-Toluensulfonsäure wurde der Essigsäure - Ester des Calix[4]arens Tetra(acetoxy)calix[4]aren (siehe Abb. 3.6a) hergestellt [26, 13, 44]. Außerdem wurde Tetra(bromoacetoxy)calix[4]aren (Abb. 3.6b) synthetisiert, bei dem im Vergleich zum Essigsäure - Ester formal noch ein Br - Atom an die funktionelle Gruppe angefügt wurde.

Die beiden Derivate wurden in DCM gelöst und nach dem Standardverfahren aufgeschleudert. Hierbei zeigte der Essigsäure - Ester zwar eine sehr gute Löslichkeit, die erzeugten Schichten waren jedoch sehr unregelmäßig und schienen aus einer Vielzahl mehrerer  $\mu\text{m}$  großer Kristalle zu bestehen. Von Tetra(bromoacetoxy)calix[4]aren konnte nur eine geringe Menge in DCM gelöst werden ( $\leq 0.5\%$  wt.), so dass lediglich sehr dünne Filme mit einer Dicke von ca.  $35\text{ nm}$  Dicke erzeugt werden konnten, die jedoch wesentlich homogener waren.

In Abb. 3.7 sind die Kontrastkurven dieser Derivate zusammen mit denen für Tetraallylcalix[4]aren und für unfunctionalisiertes Calix[4]aren dargestellt. Die praktische Dosis des Acetesters wurde zu  $6\text{ mC}/\text{cm}^2$  bestimmt und liegt damit um einen Faktor zwei höher als die des durch Veretherung gewonnenen Tetraallylcalix[4]arens. Zieht man außerdem die mangelhafte Filmqualität in Betracht,

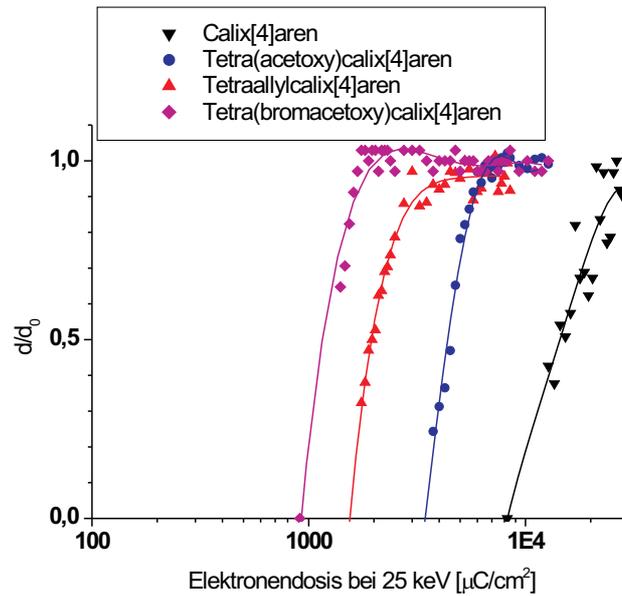


Abbildung 3.7: Kontrastkurven verschiedener *lower rim* - Derivate

so scheint die Umsetzung zum Essigsäureester keine sinnvolle Modifikation zur Verbesserung der Nutzbarkeit von Calixarenen für die Elektronenstrahlithografie zu sein. Ein interessanter Gesichtspunkt ist jedoch der Vergleich mit Tetra(bromacetoxy)calix[4]aren mit den formal addierten Br - Atomen: Durch diese relativ geringfügige Änderung erhöht sich die Empfindlichkeit um das Vierfache. Die Einführung von Halogenen in die Moleküle scheint einen großen Einfluss auf die Empfindlichkeit zu haben, wie auch in den Studien von Fujita et al. [7, 8, 9] durch Einführung von Chloromethylgruppen gezeigt wurde.

## 3.2 Versuche zum Auflösungsvermögen

Sämtliche chemischen Modifikationen sind selbstverständlich nur dann sinnvoll, wenn die dadurch erreichte Verbesserung der Empfindlichkeit nicht mit einer Beeinträchtigung der damit erreichbaren Auflösung einhergeht. Da die meisten der

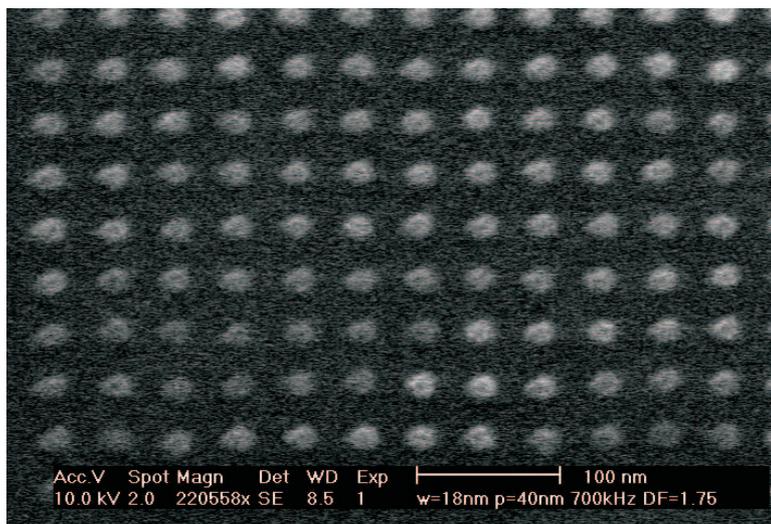


Abbildung 3.8: Mit Tetraallylcalix[4]aren erzeugtes Dot - Array ( $30 \text{ keV}$ ,  $65 \text{ pA}$ ,  $65 \text{ fC/dot}$ )

bislang untersuchten Calixarenderivate nach wie vor eher unregelmäßige Filme aufwiesen, wurde zunächst nur Tetraallylcalix[4]aren, das die Erzeugung homogener Filme mit einer Dicke von  $25 \text{ nm}$  zuließ, für hochauflösende Belichtungen ausgewählt. Da sich die Lackhaftung als kritisch erwies, wurde vor dem Belacken Hexamethyldisilazan (HMDS) als Haftvermittler eingesetzt.

Die Belichtungen wurden bei  $30 \text{ keV}$  Strahlenergie und  $65 \text{ pA}$  Strahlstrom mit einem Philips XL30 FEG Rasterelektronenmikroskop und einem XENOS XPG2 Musterschreiber durchgeführt. Dabei wurden sowohl Punkt- als auch Linienstrukturen in verschiedenem Abstand und mit verschiedenen Dosen belichtet. Die Strukturen wurden in MIBK entwickelt, mit Isopropanol abgespült und in einem Stickstoffstrom getrocknet.

Abb. 3.8 zeigt Dots mit einem Durchmesser von  $18 \text{ nm}$  und einer Periode von  $40 \text{ nm}$ , die auf diesem Wege mit einer Dosis von  $65 \text{ fC/dot}$  hergestellt wurden. Außerdem konnten Linienstrukturen mit einer Breite von  $18 \text{ nm}$  mit einer Liniendosis von  $20 \text{ nC/cm}$  erzeugt werden.

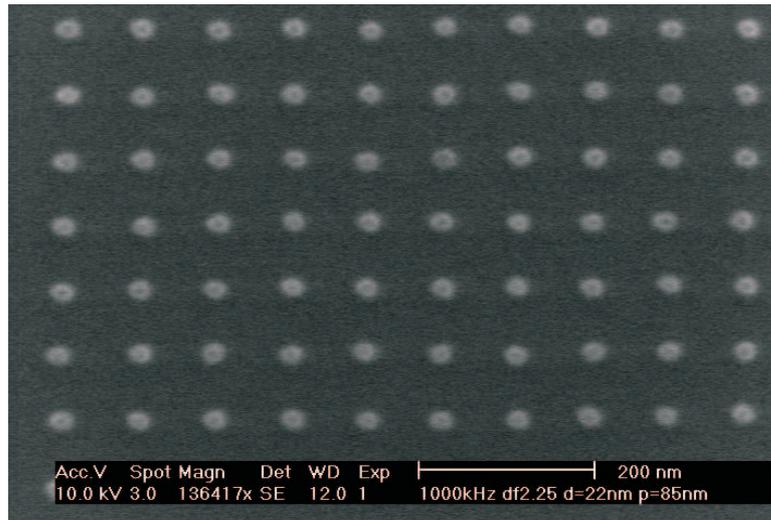


Abbildung 3.9: Mit Tetra(bromacetoxy)calix[4]aren erzeugtes Dot - Array  
(30 keV, 65 pA, 50 fC/dot)

Zu Vergleichszwecken wurden auch mit den ohnehin nur 35 nm dicken Schichten aus Tetra(bromacetoxy)calix[4]aren hochauflösende Belichtungen durchgeführt. Hier konnten Punktdurchmesser um 20 nm (siehe Abb. 3.9) bei einer Dosis von 50 fC/dot erzielt werden. Allerdings wurden hier die Strukturen bei Perioden kleiner als 80 nm aufgrund der beim Trocknen entstehenden Adhäsionskräfte instabil.

Die in diesen Versuchen erzielten Strukturgrößen sind vergleichbar mit unter gleichen Bedingungen mit PMMA erzielten Strukturen. Es ist anzunehmen, dass die hier erreichten Auflösungen noch nicht die mit diesen Materialien erreichbaren minimalen Strukturdurchmesser darstellen, sondern vielmehr durch den Gesamtprozess begrenzt sind, in den viele für die Auflösung relevante Faktoren eingehen (Geräteauflösung, Strahlenergie, Grad der Fokussierung, Entwicklungsprozess,...). Somit konnte mit diesen Belichtungen gezeigt werden, dass die Erzeugung höchstauflösender Strukturen mit Hilfe der verwendeten Calixarenderivate möglich ist und die Auflösung durch die chemische Modifikation der Moleküle

nicht nachhaltig beeinträchtigt wird.

### 3.3 Versuche zur Strukturübertragung durch Bilayer-Prozesse

Empfindlichkeit und Auflösung sind zwar die wichtigsten für einen Lack charakteristischen Eigenschaften, um jedoch mit diesem Lack Nano - Bauelemente herstellen zu können, ist es entscheidend, im Lack erzeugte Strukturen auch in die darunter liegende Schicht übertragen zu können. Daher sollen in diesem Abschnitt einige Versuche zur Resistenz von Calixarenderivaten in Ätzprozessen untersucht werden.

In mehreren Veröffentlichungen [8, 10, 12] wurde berichtet, dass sich bei einer direkten Übertragung von Calixaren - Strukturen in Silizium mit Hilfe reaktiven Ionenätzens mit fluorhaltigen Gasen wie  $SF_6$ ,  $CF_4$ , oder  $CHF_3$  je nach Prozess Selektivitäten zwischen der Ätzrate des Lacks und der des Siliziums von 1 : 1 bis 2 : 1 ergeben. Die im letzten Abschnitt verwendeten Lackdicken von unter 50 nm sind somit für praktische Anwendungen nicht ausreichend. Daher wurde untersucht, ob sich Calixarenderivate als sog. *Toplayer* in *Bilayer* - Resistprozessen einsetzen lassen. Wie bereits in 2.2.4 beschrieben, wird hier eine relativ dünne *Toplayer* strukturiert und durch einen Trockenätzschritt im Sauerstoffplasma mit hoher Selektivität in eine darunter liegende organische *Bottomlayer* übertragen. Aus diesem Grund soll in diesem Abschnitt das Ätzverhalten verschiedener Calixarenderivate im Sauerstoffplasma diskutiert werden.

Wie bereits in Abschnitt 2.2.4 beschrieben, bewirkt eine  $Si-O$  - Bindung im Molekül eine deutlich erhöhte Stabilität in einem  $O_2$ -Plasma. Daher wurden *tert.*-Butylcalix[4,6,8]arene zu den entsprechenden Trimethylsilylethern umgesetzt (siehe Abb. 3.10). Diese wurden nach dem üblichen Verfahren in DCM gelöst, auf Si-Wafer aufgeschleudert und zunächst auf ihre Empfindlichkeit getestet.

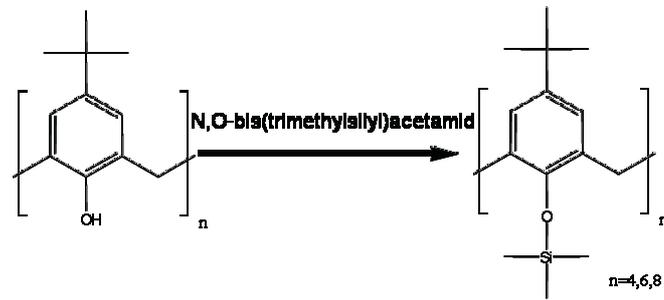


Abbildung 3.10: Herstellung der Trimethylsilylether der Calix[4,6,8]arene

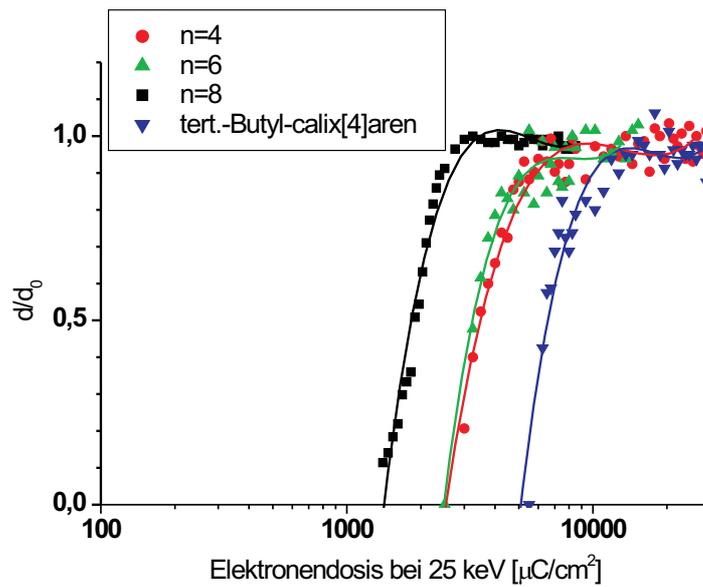


Abbildung 3.11: 25 keV Kontrastkurven der Trimethylsilyloxy-*tert.*-butylcalix[n]-arene

In Abb. 3.11 sind die Kontrastkurven dieser Trimethylsilyloxy-*tert.*-butylcalix[n]-arene für  $n = 4, 6, 8$  zusammen mit der Kontrastkurve des nicht silylierten *tert.*-Butylcalix[4]arens dargestellt. Man erkennt, dass auch diese chemische Modifikation eine deutliche Zunahme der Empfindlichkeit bewirkt – im Falle von  $n = 4$  um einen Faktor 2. Außerdem ist auch hier die in Abschnitt 3.1.1 beobachtete Zunahme der Empfindlichkeit mit der Molekülgröße erkennbar.

Zur Überprüfung der Ätzresistenz wurde das Verhalten des Calix[4]aren - Silyl-ethers mit dem des Calix[4]aren - Derivats Tetraallylcalix[4]aren verglichen. Diese Experimente wurden mit einer Oxford Plasmalab 80 RIE - Anlage durchgeführt, die mit einem Sauerstoff - Durchfluss von 10 *sccm* bei einem Prozessdruck von 75 *mTorr* und einer Leistungsdichte von 0.25 *W/cm<sup>2</sup>* betrieben wurde.

Zunächst wurde das Verhalten nicht belichteter Filme untersucht. Eine 210 *nm* dicke Schicht aus Tetraallylcalix[4]aren wurde auf einen Silizium - Wafer aufgebracht und vor dem Ätzen 5 *min* bei 80 °C getrocknet (siehe Abb. 3.12a). Ein Teil der Probe wurde vor dem Ätzschritt in einer am Institut für Angewandte Physik der Universität Tübingen aufgebauten Vorrichtung [31] bei 100 °C und 45 *mbar* für 10 *min* aus der Gasphase mit Tetramethyldisilazan (TMDS) silyliert (Abb. 3.12b). Nach der Silylierung betrug die Schichtdicke noch immer ca. 210 *nm*; das bei manchen *CARL*-Prozessen beobachtete Anschwellen der Schicht [34, 35] fand hier also nicht statt. Das bereits vollständig vorsilylierte Tetra(trimethylsilyloxy-*tert.*-butylcalix[4]aren wurde mit einer Dicke von 250 *nm* aufgetragen und ebenfalls bei 80 °C getrocknet (Abb. 3.12c).

In Abb. 3.13 sind die verbleibenden Dicken der nach Abb. 3.12 hergestellten Proben in Abhängigkeit der Ätzzeit dargestellt. Für den Tetraallylcalix[4]aren - Film wurde eine Ätzrate von 2.5 *nm/s* bestimmt. Die vor dem Ätzen silylierte Probe zeigte ein davon deutlich abweichendes Verhalten: Bis zu einer Ätzzeit von 60 *s* ist die Ätzrate mit 0.3 *nm/s* deutlich reduziert. Für längere Zeiten macht sich bemerkbar, dass offensichtlich nur die obersten Schichten des Films von TMDS durchdrungen waren; der Ätzabtrag steigt nach 1 *min* merklich an

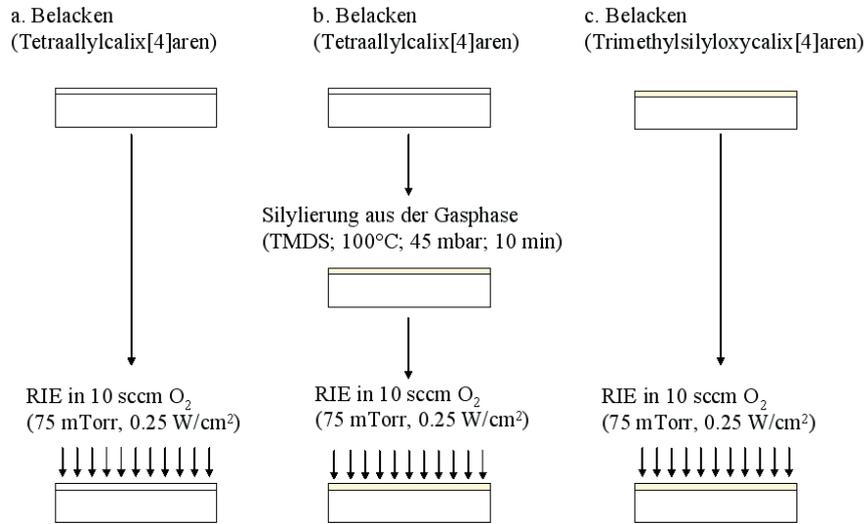


Abbildung 3.12: Probenpräparation für die Ätzversuche mit den unbelichteten Filmen

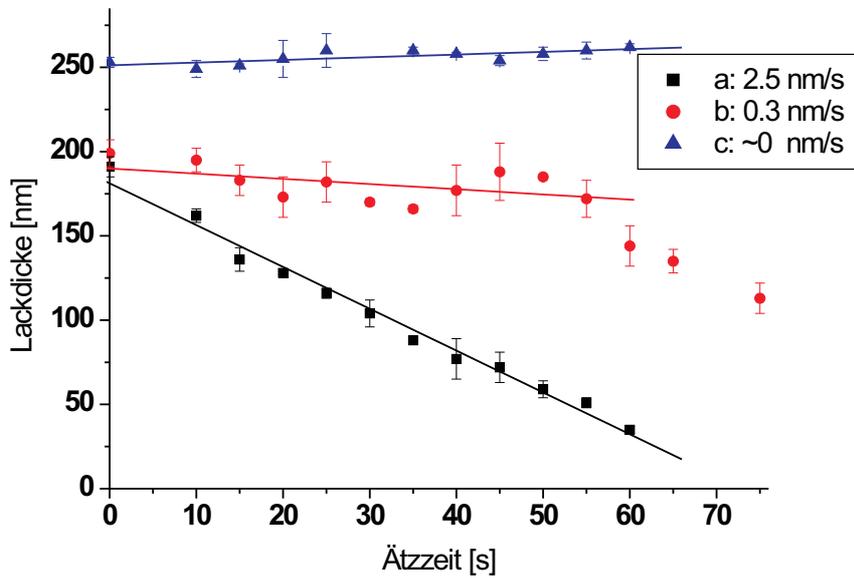


Abbildung 3.13: Verbleibende Dicke der unbelichteten Filme in Abhängigkeit der Ätzzeit

und verläuft ähnlich wie im nicht silylierten Fall. Das Einbringen von  $Si-O$  - Bindungen ist somit durch eine Reaktion des TMDS mit den am *lower rim* vorhandenen Hydroxylgruppen möglich und bewirkt also auch bei Calixarenen eine signifikante Zunahme der Ätzesistenz. Kurve c in Abb. 3.13 zeigt das Verhalten des vollständig vorsilylierten Trimethylsilyl-Ethers. Hier konnte nach einer Ätzzeit von 60 s keine signifikante Abnahme der Schichtdicke gemessen werden. Aufgrund der vollständigen Sättigung mit Trimethylsilyl - Gruppen ist dieses Derivat somit im Sauerstoffplasma noch stabiler als das nachträglich silylierte Tetraallylcalix[4]aren.

Interessante Ergebnisse liefert der Vergleich mit dem Verhalten der belichteten Filme. Auch hier wurden wie in Abb. 3.14 dargestellt drei verschiedene Proben vorbereitet: Bei Probe a wurde das Allyl - Derivat auf einen Si - Wafer aufgeschleudert. Anschließend wurden bei 25 keV und einer Dosis von  $5\text{ mC/cm}^2$  Strukturen belichtet und in MIBK entwickelt. Diese wurden in der RIE - Anlage mit den oben beschriebenen Parametern geätzt. Probe b wurde vor dem Ätzen mit den ebenfalls oben beschriebenen Parametern mit TMDS silyliert. Das Trimethylsilyl - Derivat c wurde mit  $15\text{ mC/cm}^2$  belichtet und ebenfalls in MIBK entwickelt. Die Belichtungs Dosen wurden in diesen Versuchen höher als die jeweils bestimmten praktischen Dosen gewählt, um eine vollständige Vernetzung der Moleküle sicher zu stellen.

Abb. 3.15 zeigt das Verhalten der belichteten Filme. Kurve a zeigt einen Ätzabtrag von  $2.8\text{ nm/s}$ ; das mit Elektronen bestrahlte Tetraallylcalix[4]aren zeigt also ein ähnliches Verhalten wie im unbelichteten Fall. Auch der Trimethylsilylether zeigt das bereits im unbelichteten Fall beobachtete Verhalten; es ist nur ein minimaler Ätzabtrag von  $0.2\text{ nm/s}$  erkennbar. Interessant ist das Verhalten der nach der Belichtung silylierten Probe in Kurve b: Diese verläuft praktisch parallel zu Kurve a, was darauf schließen lässt, dass eventuell keine Reaktion mit dem Silylierungsreagenz stattgefunden hat und somit keine  $Si-O$  - Bindungen hergestellt werden konnten. Auch eine längere Silylierdauer von 30 min brachte

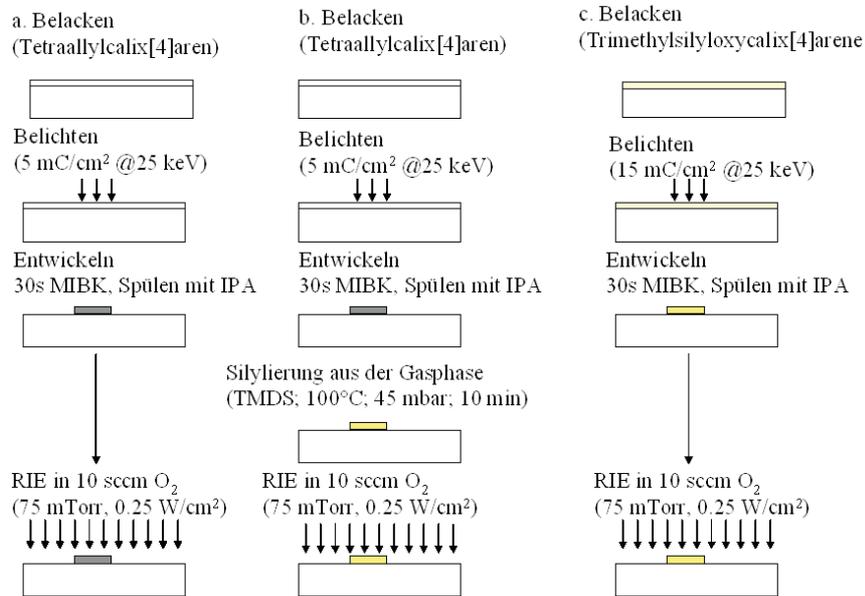


Abbildung 3.14: Probenpräparation für die Ätzversuche mit den belichteten Filmen

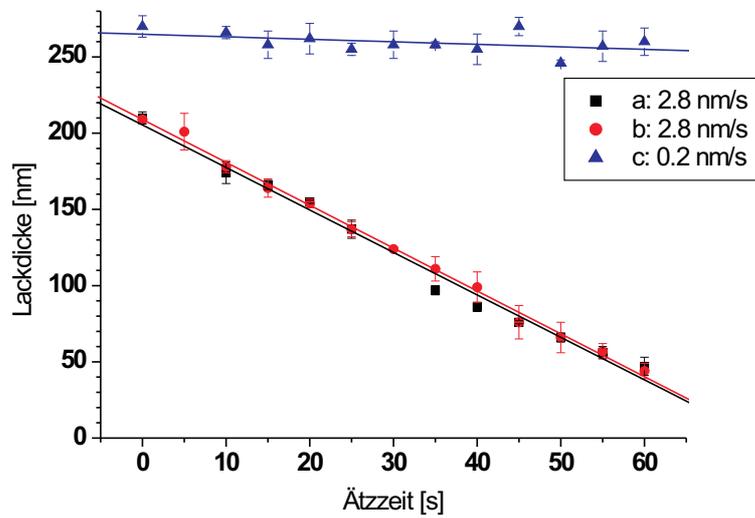


Abbildung 3.15: Verbleibende Dicke der belichteten Filme in Abhängigkeit der Ätzzeit

kein anderes Ergebnis.

Dieses Ergebnis liefert einen möglichen Anhaltspunkt über die bislang noch nicht aufgeklärten Prozesse, die bei der Bestrahlung der Calixarene mit Elektronen ablaufen: Wie bereits in Abschnitt 2.2.4 beschrieben, sind für eine erfolgreiche Silylierung Hydroxylgruppen erforderlich. Somit liegt die Vermutung nahe, dass diese während der Belichtung verändert werden. Auf weitere Untersuchungen des Vernetzungsmechanismus soll in Abschnitt 3.5 eingegangen werden.

Tetra(trimethylsilyloxy)-*tert.*-butylcalix[4]aren zeigt offensichtlich auch im belichteten Zustand eine erhöhte Ätzresistenz und ist somit für die Anwendung in Bilayer - Prozessen geeignet. Um dies zu demonstrieren, wurde eine 780 nm dicke Novolakschicht als *Bottomlayer* auf einen Si - Wafer aufgebracht, für 90 s bei 240 °C vernetzt und ca. 50 Stunden bei 160 °C im Trockenschrank gelagert. Auf diese Schicht wurden nun 140 nm des Trimethylsilylethers aufgeschleudert und bei 80 °C getrocknet. Linienstrukturen mit einer Breite von 1.3  $\mu\text{m}$  wurden bei 25 keV belichtet und in MIBK entwickelt. Mit den oben genannten Parametern konnten die Strukturen in die darunter liegende Novolak - Schicht übertragen werden. Anschließend wurden die Strukturen in Si übertragen; dabei wurde ein Gemisch von 45 sccm  $\text{CHF}_3$  und 3 sccm  $\text{O}_2$  bei 75 mTorr und einer Leistungsdichte von 0.5 W/cm<sup>2</sup> verwendet. Nach Ausführung dieses Schrittes konnte eine maximale Ätztiefe in Si von 600 nm erreicht werden (siehe Abb. 3.16). Leider tendiert Trimethylsilyloxy-*tert.*-butylcalix[4]aren zur Bildung relativ unebener, inhomogener Filme, so dass sich Fehlstellen im Film bei Ätzprozessen leicht in darunter liegende Schichten übertragen, was an der Oberflächenstruktur der Linien in Abb. 3.16 zu erkennen ist. Eine weitere Anwendung dieses Bilayer - Prozesses müsste also mit einer Verbesserung der Schichtqualität sowie einer weiteren Optimierung der Schichtdicken- und Ätzparameter einhergehen. Dennoch zeigt dieser Versuch, dass sich die üblicherweise auf Novolak - Lacke angewandten Methoden der Strukturübertragung mit Erfolg auch auf Calixarenderivate übertragen lassen.

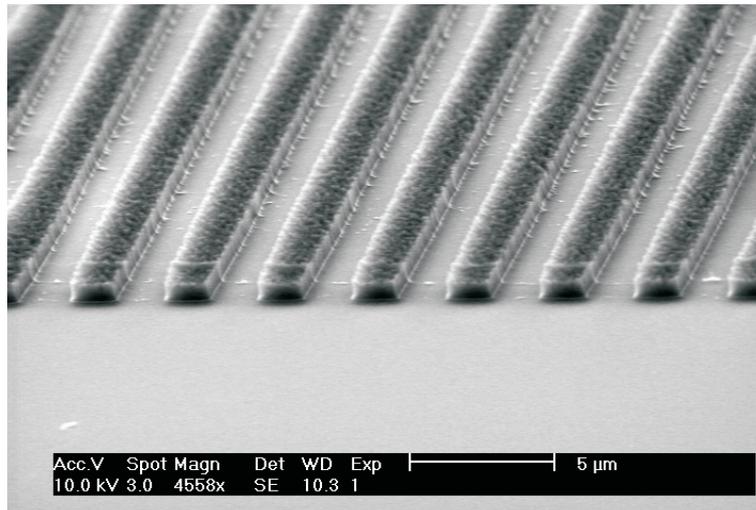


Abbildung 3.16: In einem Bilayer - Prozess in Si übertragene Linienstrukturen

### 3.4 Belichtungen bei geringer Strahlenergie

Wie in Glg. (2.9) in Abschnitt 2.1.3 dargestellt, nimmt die Anzahl der pro Volumeneinheit ausgelösten Sekundärelektronen mit abnehmender Primärenergie zu, und die für eine vollständige Vernetzung notwendige Primärdosis ist damit geringer. In anderen Worten: Die Empfindlichkeit eines Elektronenlackes nimmt bei geringerer Strahlenergie zu. Gleichzeitig ist jedoch die maximale Lackdicke durch die geringe Eindringtiefe der Elektronen begrenzt. Deshalb bieten sich bei Belichtungen mit geringer Strahlenergie *Top Surface Imaging* (TSI) und *Bilayer* - Prozesse an.

Um sowohl die Empfindlichkeit als auch die Auflösung verschiedener Calixaren-derivate bei geringeren Strahlenergien zu untersuchen, wurden bei Leica Microsystems in Jena mit einem Lion LV-1 Elektronenstrahl- Lithografiesystem Testdatensätze zur Auflösungsbestimmung belichtet.

Dazu wurden zwei verschiedene Proben vorbereitet:

- 1 Si Wafer mit 20 nm Tetraallylcalix[4]aren (kurz: "Allyl")

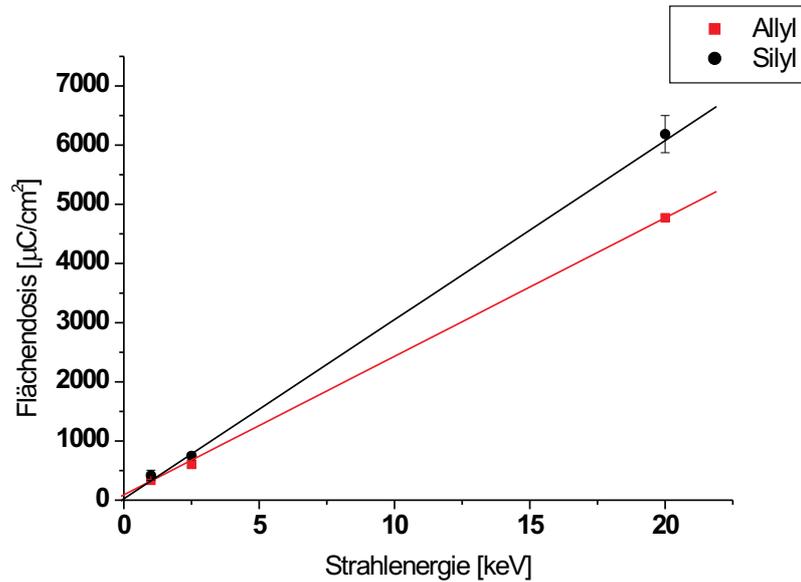


Abbildung 3.17: Flächendosis in Abhängigkeit der Strahlenergie („Allyl“ = Tetraallylcalix[4]aren; „Silyl“ = Tetra(trimethylsilyloxy)-*tert.*-butylcalix[4]aren)

- 1 Wafer mit 80 nm Novolak - Bottomlayer und 30 nm Tetra(trimethylsilyloxy)-*tert.*-butylcalix[4]aren (kurz: „Silyl“) zur Erprobung des Bilayer - Prozesses

Die dabei belichteten Testdatensätze beinhalteten zum einen sog. Graukeile zur Bestimmung der Flächendosis, zum anderen Liniengruppen, die mit verschiedener Dosis und in verschiedenen Abständen geschrieben wurden. Diese Datensätze wurden jeweils mit Strahlenergien von 1, 2.5 und 20 keV belichtet.

In Abb. 3.17 sind die aus den Graukeilen ermittelten Flächendosen in Abhängigkeit der Strahlenergie aufgetragen. Wie erwartet, nimmt die erforderliche Flächendosis mit der Energie ab. Um dies zu veranschaulichen, wurden Geraden durch diese Messwerte gelegt. Für die genaue Bestimmung des Dosisverlaufs in Abhängigkeit der Energie wären jedoch mehr Messwerte notwendig.

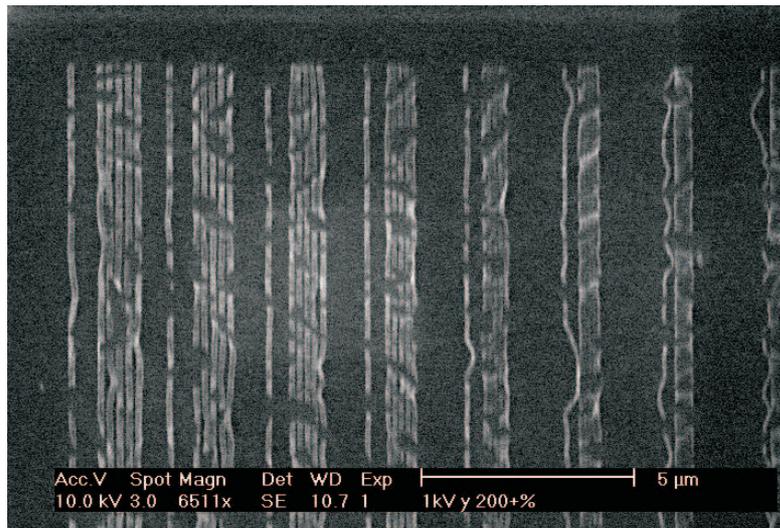


Abbildung 3.18: Auf „Silyl“ belichtete Liniengruppe nach der Entwicklung

Leider blieben die Proben durch den Versand nach Jena und die damit verbundene Lagerzeit in wechselnder Atmosphäre nicht unverändert. Die Schichten, die unmittelbar nach der Präparation durchsichtig waren, wirkten am Zielort „milchglasähnlich“ und wiesen eine sehr schlechte Haftung auf, wie sich nach dem Entwickeln (teilweise in Tübingen, teilweise bereits in Jena) zeigte (siehe Abb. 3.18). Teilweise waren die Strukturen jedoch nach der Entwicklung noch vollständig vorhanden und konnten zur Bestimmung der Auflösung ausgewertet werden. Für die kleinsten Strukturen ergaben sich die in Tabelle 3.1 dargestellten Werte. Man sieht, dass mit den hier untersuchten Proben auch bei Niederenergie - Belichtungen hohe Auflösungen zu erzielen sind. Die kleinste erreichbare Strukturgröße nimmt mit abnehmender Strahlenergie zu, was wohl auf die gemäß Glg. (2.2) erhöhte elastische Streuung der Elektronen in der Resistschicht zurückzuführen ist. Jedoch wären auch hier für endgültige Aussagen mehr Messwerte erforderlich. Außerdem scheint das Tetraallylcalix[4]aren eine generell höhere Auflösung zu erlauben. Abb. 3.19 zeigt bei 20 keV erzeugte 20 nm breite Linien.

Die auf „Silyl“ belichteten Strukturen wurden in dem im letzten Abschnitt be-

Energie	Allyl	Silyl
25 keV	$\leq 20 \text{ nm}$	30 nm
2.5 keV	30 nm	35 nm
1 keV	35 nm	40 nm

Tabelle 3.1: : Kleinste Linienbreiten in Abhängigkeit der Strahlenergie

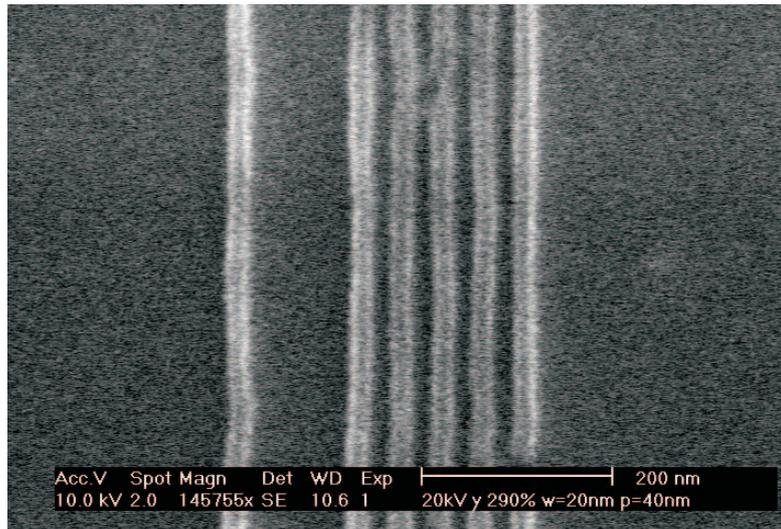


Abbildung 3.19: Mit 20 keV auf „Allyl“ belichtete 20 nm Linien

schriebenen Prozess in die *Bottomlayer* übertragen (siehe Abb. 3.20). Auch hier konnte die hohe Resistenz im Sauerstoffplasma gezeigt werden; allerdings konnten wegen der erwähnten Probleme mit der Lackhaftung keine höchst aufgelösten Strukturen erzeugt werden. Die Strukturen in Abb. 3.20 besitzen eine Breite von 77 nm. Auf eine weitere Optimierung des Ätzprozesses wurde aufgrund der Haftungsprobleme verzichtet.

Die bei diesen Versuchen durchgeführten Prozesse weisen noch erheblichen Optimierungsbedarf auf, was die Qualität und Haftung der erzeugten Schichten angeht. Auch die Ätzprozesse zur Strukturübertragung müssten noch weiter verbessert werden. Trotz aller Probleme konnte jedoch gezeigt werden, dass

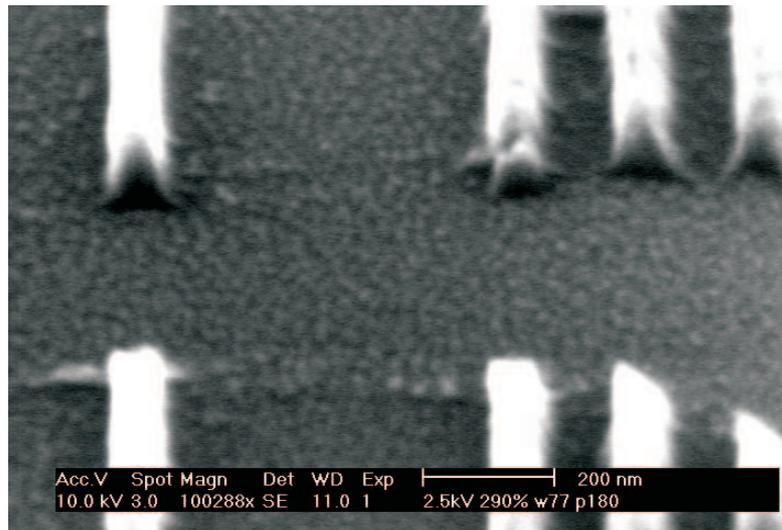


Abbildung 3.20: In die Bottomlayer übertragene  $77\text{ nm}$  breite Linien ( $2.5\text{ keV}$ ,  $9.3\text{ nC/cm}$ )

hochauflösende Niederenergie - Prozesse mit auf Calixaren basierenden Lacken möglich sind, wobei sich die Empfindlichkeit aufgrund der geringeren Energie der Primärelektronen wie erwartet erhöht, und die dazu notwendige Strukturübertragung in einem Bilayer - Schritt auch bei Strukturgrößen von unter  $100\text{ nm}$  realisierbar ist.

Nachdem nun die wichtigen Eigenschaften Empfindlichkeit, Auflösung und Ätzresistenz einiger Calixarenderivate untersucht wurden, sollen im folgenden Abschnitt des Kapitels Versuche zur Aufklärung der bei der Belichtung von Calixarenderivaten stattfindenden Vernetzungsmechanismen beschrieben werden.

### 3.5 Aufklärung des Vernetzungmechanismus

Wie bereits erwähnt, sind die Prozesse, die in Calixaren - Filmen während einer Bestrahlung mit Elektronen ablaufen, noch weitgehend unbekannt. Um die Empfindlichkeit von Calixarenderivaten durch gezieltere chemische Veränderun-

gen noch weiter erhöhen zu können, ist jedoch ein besseres Verständnis dieser Vernetzungsmechanismen wünschenswert. Bei den in Abschnitt 3.3 beschriebenen Versuchen zur Strukturübertragung in Bilayer - Prozessen, wurden erste Anhaltspunkte gewonnen, dass die phenolischen Hydroxylgruppen des Tetraallylcalix[4]arens bei der Belichtung verändert werden. Um diese Anhaltspunkte weiter zu verfolgen, wurden mit diesem Derivat Messungen mittels zweier typischer Methoden der Oberflächenanalytik durchgeführt: *Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)* und auf *abgeschwächter Totalreflexion* beruhende *Infrarotspektroskopie (ATR-IR)*. In beiden Fällen wurde zunächst eine unbelichtete Schicht des erwähnten Tetraallylcalix[4]arens untersucht; anschließend wurde dieselbe Schicht im belichteten und entwickelten Zustand erneut analysiert.

### 3.5.1 Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) [45] beruht auf dem äußeren Photoeffekt. Durch die Anregung mit Photonen werden aus Atomen, Molekülen oder Festkörpern Elektronen emittiert, deren kinetische Energie man bestimmt. Für Atome ergibt sich für die kinetische Energie der emittierten Elektronen:

$$E_{kin,i} = h\nu - I_i = h\nu - E_b^V \quad (3.1)$$

Die Ionisierungsenergie  $I_i$  wird der auf das Vakuumniveau bezogenen Bindungsenergie  $E_b^V$  gleichgesetzt, wobei man annimmt, dass während des Emissionsprozesses die elektronische Struktur des neutralen Atoms bzw. Moleküls unverändert bleibt. Durch Vergleich der experimentell beobachteten Rumpfniveaulinien mit tabellierten Werten für die Bindungsenergien von Elektronen lassen sich Informationen über die elementare Zusammensetzung der untersuchten Probe gewinnen. Eine vom reinen Element abweichende lokale Umgebung der betrachteten Spezies bewirkt durch die veränderte effektive Ladungsverteilung eine Verschiebung der gemessenen Bindungsenergie. Diese *chemische Verschiebung* liefert somit zusätz-

lich Informationen über den Bindungszustand der betrachteten Spezies.

Die XPS - Messungen wurden am Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen durchgeführt und ausgewertet. Das Spektrometer wurde zunächst unter Verwendung frisch präparierter Schichten der Elemente *Cu*, *Ag* und *Au* kalibriert. Zur Untersuchung wurde ein mit ca. 20 nm Tetraallylcalix[4]aren beschichtetes quadratisches  $\langle 111 \rangle$  - Si - Probenstück mit einer Größe von 1 cm<sup>2</sup> verwendet. Da die Lackschicht nichtleitend ist, ist während der Messung mit einer positiven Aufladung der Schicht zu rechnen, die zu einer Verschiebung zu höheren Bindungsenergien führt. Zur Bestimmung dieser Aufladung wurde der der aliphatischen und aromatischen C<sub>1s</sub>-Spezies zugeordnete Wert im Detailspektrum (rechts oben in Abb. 3.22 (1)) mit dem zu erwartenden Referenzwert [46] von 284.7 eV verglichen. Durch Differenzbildung wurde die Aufladung damit zu 0.9 V bestimmt [26]. Die Bindungsenergien in den Abb. 3.21 und 3.22 müssen daher zusätzlich noch um den entsprechenden Wert korrigiert werden.

In Abb. 3.21 ist das bei der Vermessung der unbelichteten Lackschicht erhaltene Übersichtsspektrum dargestellt, in dem die der C<sub>1s</sub> und O<sub>1s</sub> - Spezies zugeordneten Signale leicht erkannt werden können. Dass das Spektrum kein entsprechendes Si-Signal enthält, lässt darauf schließen, dass der untersuchte Film trotz seiner geringen Dicke von ca. 20 nm keine Fehlstellen enthält. Durch Aufnahme von Spektren mit höherer Auflösung wurden die in Abb. 3.22 dargestellten Detailspektren gewonnen.

Nach Untersuchung der unbelichteten Schicht wurde dieselbe Probe ganzflächig bei 25 keV mit einer Dosis von 10 mC/cm<sup>2</sup> belichtet, um eine vollständige Vernetzung der Schicht zu erzielen. Um möglicherweise unbelichtete Randbereiche des Films zu entfernen, wurde die Probe in MIBK entwickelt, in Isopropanol gespült und mit Stickstoff getrocknet. Anschließend fand eine erneute XPS - Messung statt.

Im linken Teil der Abb. 3.22 sind die Detailspektren der O<sub>1s</sub>-Spezies vor und nach der Belichtung dargestellt. Da im Tetraallylcalix[4]aren lediglich in den pheno-

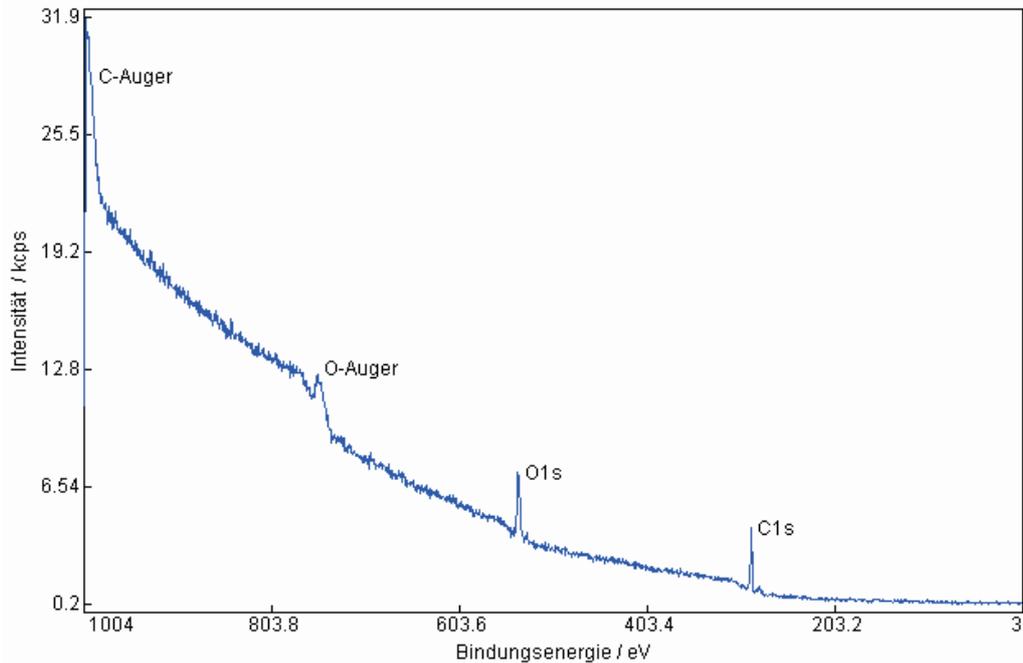
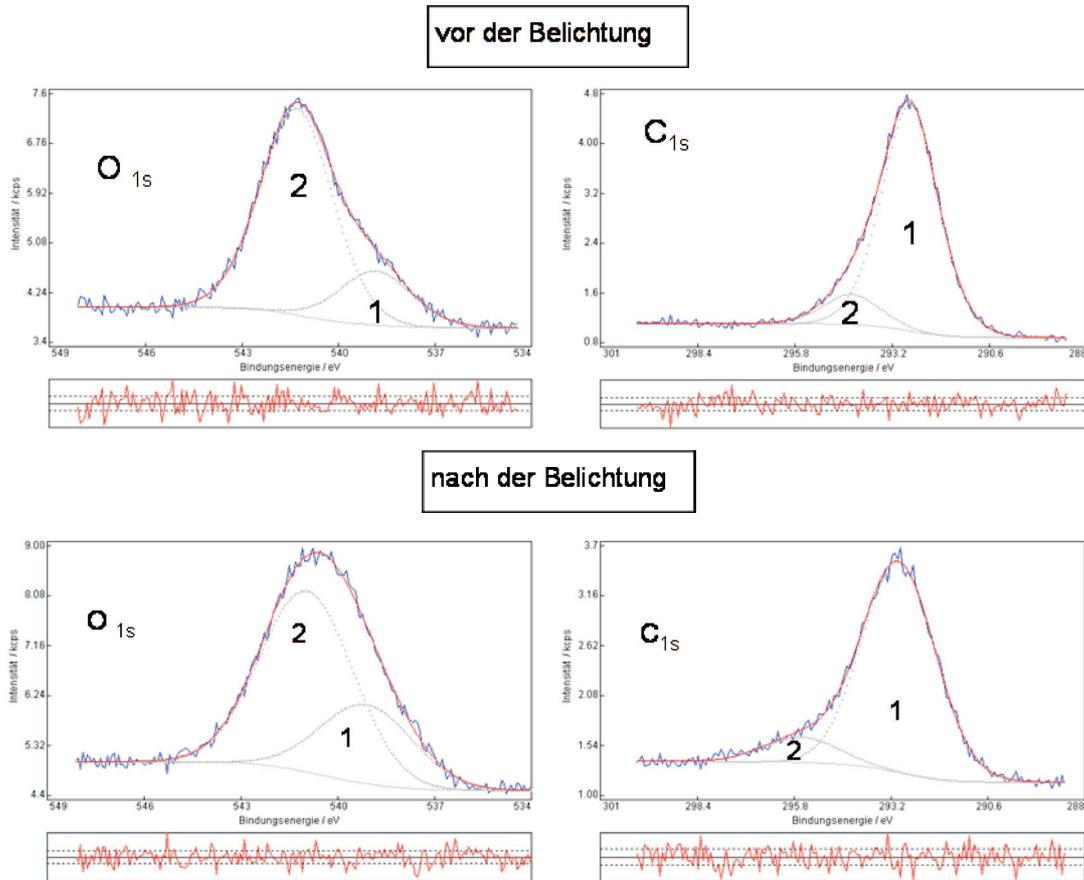


Abbildung 3.21: XPS - Übersichtsspektrum eines mit Tetraallylcalix[4]aren belackten Si - Wafers [26]

lischen Hydroxylgruppen Sauerstoff vorhanden ist, wäre hier eigentlich nur ein Signal zu erwarten; dennoch zeigt sich eine unerwartete zweite Komponente. Da die Signalverhältnisse des Signals (1) gut mit den Kohlenstoffsignalen korrelieren, und der für die Bindungsenergie erhaltene Wert von  $530.1\text{ eV}$  gut mit einem bei *tert.*-Butylcalix[4]aren gefundenem Wert von  $532.0\text{ eV}$  [47] übereinstimmt, wird Signal (1) als das der phenolischen Hydroxylgruppe identifiziert. Bei Signal (2) dürfte es sich um Wasser handeln, das aus der in den Laborräumen vorherrschenden Luftfeuchtigkeit stammt und in der Kavität des Calixarens eingeschlossen wurde; die Bindungsenergie von  $532.5\text{ eV}$  lässt sich auch hier mit dem Referenzwert ( $533.4\text{ eV}$  [48]) in Verbindung bringen.

Nach der Belichtung ist das zuvor der Hydroxylgruppe zugeordnete Signal lediglich um  $0.3\text{ eV}$  verschoben. Da die durch Änderung der chemischen Umgebung zu erwartenden Verschiebungen im Falle der  $O_{1s}$ -Spezies ohnehin recht klein sind, ist

Abbildung 3.22: Detailspektren der  $O_{1s}$  und  $C_{1s}$  Spezies [26]

eine schlüssige Zuordnung bei der begrenzten Geräteauflösung hier nicht möglich. Im Falle der  $C_{1s}$ -Spezies erhält man durch geeignetes Anfitzen zwei Signale (siehe Abb. 3.22 rechts). Im unbelichteten Fall dürfte hierbei Signal (2) das der Hydroxylgruppe benachbarte Kohlenstoffatom repräsentieren, Signal (1) beinhaltet alle weiteren im Molekül vorhandenen Kohlenstoffatome. Das Signalfächenverhältnis von 9 : 1, das dem stöchiometrischen Verhältnis entspricht, sowie die relative Verschiebung  $\Delta E = 1.55 \text{ eV}$  legen diese Zuordnung nahe.

Im Falle des belichteten Lacks wurde im Vergleich zur unbelichteten Schicht eine deutlich Verbreiterung der Signale festgestellt, was auf eine zunehmende chemische Inhomogenität der Schicht schließen lässt. Signal (2) ist um  $1.4 \text{ eV}$  zu höheren

Bindungsenergien verschoben. Dies deutet auf einen höheren Oxidationszustand der entsprechenden Kohlenstoffatome hin. Der Vergleich mit tabellierten Werten [46] lässt vermuten, dass es sich hier um funktionelle Carbonyl - Gruppen eines Ketons oder Aldehyds handeln könnte. Leider sind aufgrund der in diesen Versuchen erreichten Auflösung keine genaueren Aussagen möglich, im folgenden Abschnitt werden daher Versuche beschrieben, mit Hilfe der Infrarotspektroskopie weitere Aufschlüsse zu gewinnen.

### 3.5.2 Infrarotspektroskopie

Neben der XPS - Untersuchung wurden am Institut für Physikalische Chemie auch Messungen mittels auf abgeschwächter Totalreflexion basierender Fourier - Transformations - Infrarotspektroskopie durchgeführt [45]. Dazu wurde ein Si - Kristall beidseitig mit ca. 100 nm Tetraallylcalix[4]aren beschichtet. Bei der ATR-FTIR wird Infrarotlicht an dessen abgeschrägten Kanten in den Kristall eingekoppelt, so dass an der Ober- und Unterseite jeweils Totalreflexion stattfindet. Bei dieser mehrfachen Totalreflexion ragt das evaneszente Feld jeweils in die auf den Kristall aufgebraute Schicht hinein. Der am anderen Ende des Kristalls austretende Strahl wird in seine Wellenzahlen zerlegt und liefert somit das Absorptionsspektrum der aufgebrauten Schicht.

Nach Untersuchung der unbelichteten Schicht wurde derselbe Film wieder bei 25 keV mit 10 mC/cm<sup>2</sup> an Ober- und Unterseite bestrahlt. Um die ohnehin recht lange Belichtungszeit einzugrenzen, wurde der ca. 1 cm<sup>2</sup> große Kristall nicht ganzflächig belichtet, sondern es wurden beidseitig nur 0.5 cm × 1 cm große Streifen erzeugt. Nach der Entwicklung in MIBK zeigte sich, dass die Streifen an Ober- und Unterseite nicht vollständig in Deckung lagen, so dass bei der Untersuchung der belichteten Probe Intensitätsverluste zu erwarten waren.

In Abb. 3.23 sind die Extinktionsspektren der unbelichteten und der belichteten Tetraallylcalix[4]arenschicht, dargestellt, bezogen auf das Transmissionsspek-

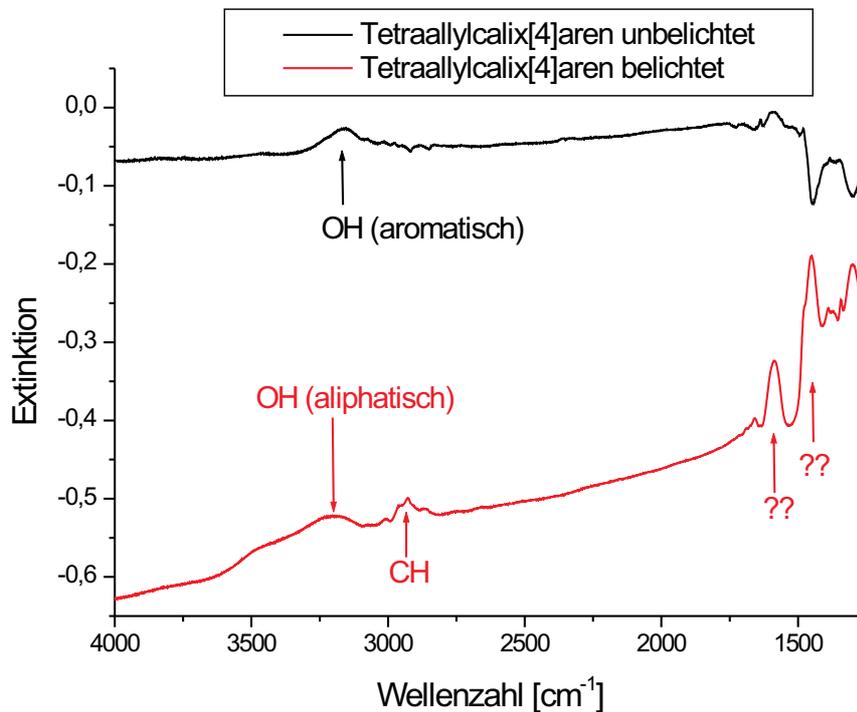


Abbildung 3.23: ATR-IR - Extinktionsspektren von belichtetem und unbelichtetem Tetraallylcalix[4]aren

trum eines unbeschichteten Siliziumkristalls. Bei Vergleich der beiden Spektren lässt sich erkennen, dass die O—H Valenzschwingung bei der belichteten Schicht breiter ausfällt. Dies deutet auf eine schon bei den XPS - Messungen beobachtete Zunahme der chemischen Inhomogenität hin. Das Signal ist außerdem zu höheren Wellenzahlen verschoben. Daher wird vermutet, dass nach der Belichtung aliphatisch gebundene Hydroxylgruppen auftreten, was ein Aufbrechen der aromatischen Struktur bedeuten würde. Diese Annahme wird dadurch gestützt, dass das Signal der aliphatischen C—H - Schwingungen ebenfalls deutlich zunimmt.

Im Bereich von  $1500\text{ cm}^{-1}$  treten nach der Belichtung neue Banden mit recht

hoher Intensität auf. Eine mögliche Interpretation wäre eine partielle Oxidation der Molekülstrukturen, wie schon bei den XPS - Messungen vermutet wurde.

Für weitere Interpretationen müssten auch hier weitere Messungen nachfolgen, evtl. auch in klassischer Transmissions- FTIR - Spektroskopie. Auch wenn sich derzeit aus den Ergebnissen kein eindeutiger Mechanismus der Abläufe während der Belichtung rekonstruieren lässt, können dennoch folgende Aussagen getroffen werden:

- Durch die Belichtung wird kein definierter Endzustand erreicht, sondern es wurde eine Zunahme der chemischen Inhomogenität beobachtet.
- Der Oxidationszustand des Kohlenstoffatoms der ursprünglich phenolischen Hydroxylgruppe wird erhöht.
- Die aromatischen Strukturen werden teilweise aufgebrochen.

Nachdem nun die Eigenschaften verschiedener Calixarenderivate evaluiert wurden, soll zu Vergleichszwecken kurz auf die verwandte Klasse der Resorcinarene eingegangen werden.

## 3.6 Resorcinarene

Wie in Abschnitt 2.3 bereits angesprochen, können auch die der Klasse der Calixarene verwandten Resorcinarene als Negativlack in der Elektronenstrahlithografie eingesetzt werden. Resorcinarene weisen im Vergleich zu den Calixarenderivaten eine höhere Anzahl von Hydroxylgruppen auf [38], was ihr Verhalten in Bezug auf Löslichkeit und Schichtqualität deutlich verändert.

In [42] wurde *C*-Methylresorcinaren als Elektronenstrahllack bei der Herstellung von parallelen Quantenpunktkontakten eingesetzt. Dieses Resorcinaren wurde hier mit dem strukturell ähnlichen Calix[4]aren verglichen. Hierbei zeigte sich bereits bei der Löslichkeit ein deutlicher Unterschied: Das Resorcinaren löste sich

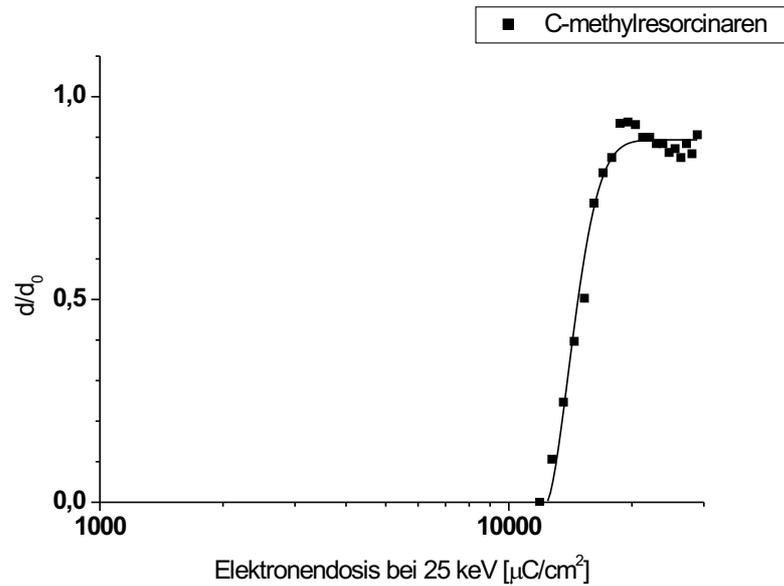


Abbildung 3.24: Kontrastkurve von C-Methylresorcinaren bei 25 keV

schnell und mit hoher Konzentration (5% wt.) in MIBK, während sich beim Calix[4]aren nur geringe Mengen lösten und daher wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben DCM eingesetzt wurde. Der mit den Standardparametern aufgeschleuderte Film war im Gegensatz zum Calix[4]aren regelmäßig und wies keine Fehlstellen auf. Auch hier wurden Graukeile belichtet und die Probe in MIBK entwickelt.

In Abb. 3.24 ist die Kontrastkurve von C-Methylresorcinaren dargestellt. Die praktische Dosis liegt wie bei dem ähnlichen Calix[4]aren bei ca.  $20 \text{ mC}/\text{cm}^2$ . Die verwandte Struktur führt also zu einer ähnlichen Empfindlichkeit.

Um das Auflösungsvermögen dieses Lackes zu testen, wurde eine auf 0,5% wt. verdünnte Lösung auf eine Si- Probe aufgeschleudert und bei 30 keV die üblichen Linien- und Punktmuster zur Auflösungsbestimmung belichtet. Wie Abb. 3.25 zeigt, konnten hier Punktstrukturen mit einem Durchmesser von 17 nm erzeugt werden, wobei die Dosis  $65 \text{ fC}/\text{dot}$  betrug.

Nach diesen Versuchen kann davon ausgegangen werden, dass sich Calixarene

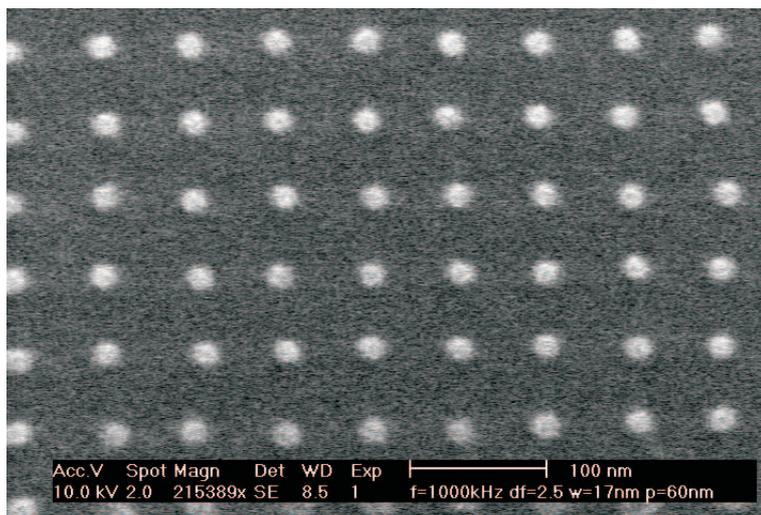


Abbildung 3.25: Dots mit  $17\text{ nm}$  Durchmesser und einer Periode von  $60\text{ nm}$  ( $65\text{ fC/dot}$  bei  $30\text{ keV}$ )

und Resorcinarene prinzipiell ähnlich verhalten. Auf Versuche mit weiteren Resorcinarenderivaten wurde verzichtet, da keine neuen Aufschlüsse daraus erwartet wurden.

Zum Abschluss dieses Kapitels kann gesagt werden, dass sich die Eigenschaften wie Löslichkeit, Schichtqualität und Empfindlichkeit von Calixaren- und Resorcinarenderivaten durch chemische Modifikationen gezielt verbessern lassen, wobei das dieser Stoffklasse zugrunde liegende Potential zur Erzeugung kleinster Strukturen im sub  $20\text{ nm}$  - Bereich erhalten bleibt. Die mit diesen Methoden erreichte Verbesserung der Empfindlichkeit um mehr als eine Größenordnung ist jedoch für eine weitläufige Anwendung noch immer nicht ausreichend. Die geringste, mit chemischer Modifikation erreichte Flächendosis von  $0.7\text{ mC/cm}^2$  [7] würde noch immer zu für kommerzielle Anwendungen viel zu langen Belichtungszeiten führen. Daher sollen in den nächsten Kapiteln andere Ansätze beschrieben werden, um eine nachhaltigere Steigerung der Empfindlichkeit zu erreichen.

# Kapitel 4

## „Physikalische Verstärkung“

Im Gegensatz zu den chemischen Ansätzen zur Erhöhung der Empfindlichkeit soll hier nun ein Weg diskutiert werden, den man unter dem Begriff „physikalische Verstärkung“ zusammenfassen kann. Wie in den Abschnitten 2.1.2 und 2.1.3 gezeigt, lässt sich durch Erhöhung der mittleren Ordnungszahl der Resistmoleküle erreichen, dass die Primärelektronen auf ihrer Bahn durch die Lackschicht mehr Energie pro Volumeneinheit abgeben und damit den Lack stärker modifizieren.

In diesem Kapitel soll diskutiert werden, in welchem Ausmaß sich die Empfindlichkeit auf diesem Wege verbessern lässt. Hierzu wurden verschiedene Ionen schwerer Metalle durch verschiedene Calixarenderivate komplexiert, um sowohl die mittlere Ordnungszahl als auch die atomare Masse der Moleküle zu erhöhen. Außerdem wurde durch Monte - Carlo - Simulationen der zu erwartende Energieübertrag in das Lackmaterial bestimmt.

### 4.1 Calixaren - Metallionen - Komplexe

Die Komplexierung von Ionen und neutralen Molekülen ist eine herausragende Eigenschaft der Familie der Calixarene [38]. Im Folgenden wurden unter vielen in der Literatur beschriebenen Komplexsystemen drei ausgewählt, wobei bei der

Auswahl der Metallionen darauf geachtet wurde, dass die erzeugten Komplexe eine für die Prozessierung ausreichende Stabilität an Luft besaßen. Für die Anwendung in der CMOS - Technologie besteht zudem die Gefahr, dass die Metallionen die belichteten und somit veränderten Komplexe verlassen und in das Substrat eindiffundieren könnten. Es wurden drei Komplexsysteme ausgewählt:

- **Wolfram:** Als Komplexbildner für den W - Komplex wirkt der bereits beschriebene Grundkörper *tert.*-Butylcalix[4]aren [49]. Das Metallion wechselwirkt hier mit den phenolischen Hydroxylgruppen am *lower rim*.
- **Barium:** Dieser Komplex wird durch Tetrakis(carboxymethoxy)-*tert.*-Butylcalix[4]aren mit einer freien Säure am *lower rim* gebildet [50, 51]. Hier findet die Wechselwirkung mit den zyklisch angeordneten Carbonylfunktionalitäten der Carboxylgruppen statt.
- **Cäsium:** Auch hier findet die Wechselwirkung über Carbonylfunktionalitäten statt; als Wirtsmolekül dient hier Hexakis(ethoxycarbonylmethoxy)calix[6]aren [51]

Die Synthesen wurden im Wesentlichen analog zur oben angegebenen Literatur durchgeführt und sind in [26] näher beschrieben.

## 4.2 Simulation der Energiedeposition

Die pro Volumeneinheit zu erwartende Energiedeposition wurde mit Hilfe einer Monte - Carlo -Simulation bestimmt. Als Ausgangspunkt hierzu diente ein bestehendes Pascal - Programm, das die Bahnen von Primärelektronen in einem (Bulk-)Material simuliert und anzeigt. Der prinzipielle Programm - Ablauf sieht dabei wie folgt aus:

- Als Parameter werden einerseits die Energie als auch die Anzahl der zu simulierenden Primärelektronen benötigt. Das Material wird durch seine

mittlere Ordnungszahl  $Z$ , die mittlere atomare Masse  $A$ , sowie dessen Dichte  $\rho$  charakterisiert. Daraus wird das mittlere Ionisierungspotential  $J$  nach Glg. (2.6) berechnet.

- Die Simulation beginnt mit einem mit der Energie  $E$  auf das Substrat treffenden Elektron. Zunächst wird aus der atomaren Dichte  $n = \rho/A$  und dem totalen Wirkungsquerschnitt für die elastische Streuung  $\sigma_{el}$  die mittlere freie Weglänge  $\lambda$  berechnet:

$$\lambda = n\sigma_{el} \quad (4.1)$$

Damit wird per Zufallszahlgenerator ein Wert erzeugt, der den vom Teilchen bis zur nächsten elastischen Streuung zurückgelegten Weg  $s$  darstellt und der folgende Wahrscheinlichkeitsverteilung  $f(s)$  um  $\lambda$  besitzt:

$$f(s) = \frac{1}{\lambda} \exp\left(-\frac{s}{\lambda}\right) \quad (4.2)$$

- Das Teilchen legt diese Strecke  $s$  geradlinig zurück. Dabei wird angenommen, dass es entlang dieses Weges inelastischen Streuprozessen unterliegt und dabei die Energie

$$\Delta E = S\rho s \quad (4.3)$$

abgibt. Die *stopping power*  $S$  wird dabei aus Glg. (2.5) berechnet.

- Nun findet eine elastische Streuung statt. Der Streuwinkel wird per Zufallszahlgenerator bestimmt, wobei der differentielle Wirkungsquerschnitt für ein abgeschirmtes Kernpotential aus Glg. (2.3) zugrunde liegt.
- Nach der Streuung wird die mittlere freie Weglänge mit der jetzt geringeren Energie des Elektrons berechnet, und das Teilchen legt wieder den neu zu bestimmenden Weg  $s$  zurück, diesmal unter dem zuvor bestimmten Streuwinkel. Diese Schleife wird wiederholt, bis die Energie auf unter  $500 \text{ eV}$

abgenommen hat; danach bricht die Simulation ab und beginnt mit der Simulation der nächsten Elektronenbahn. Verlässt das Elektron aufgrund von Mehrfachstreuungen um große Winkel die Oberfläche wieder, geht das Programm ebenfalls zum nächsten Teilchen über.

Das ursprüngliche Programm zeigt die so bestimmten Elektronenbahnen lediglich an; außerdem können keine Schichtsysteme aus verschiedenen Materialien als Target eingesetzt werden. Daher wurden folgende Änderungen eingeführt:

- Um die Simulation für Schichtsysteme zu erweitern, wird jeweils überprüft, ob die Wegstrecke  $s$  über eine Grenzfläche hinausführt. Ist dies der Fall, so setzt das Elektron seinen Weg nur bis zur Grenzfläche zum neuen Material fort. Dort werden  $\lambda$  und  $s$  sowie alle anderen materialabhängigen Größen neu berechnet. Das Teilchen wird als neues, mit seiner aktuellen Flugrichtung und Energie auf die Grenzfläche treffendes Teilchen betrachtet.
- Die von den Primärelektronen abgegebene Energie wird zusammen mit den aktuellen Koordinaten des Teilchens in eine Datei geschrieben. Dabei wird die entlang der oben gegebenen Wegstrecke  $s$  abgegebene Energie gleichmäßig in Intervallen  $\Delta x$  verteilt. Die so erzeugte Datei kann mit Hilfe eines weiteren Programms ausgewertet werden, so dass die an einem Ort insgesamt abgegebene Energie jeweils aufsummiert wird. Die so erhaltene Energieverteilung kann z.B. mit Microcal Origin ausgewertet werden.

In Abb. 4.1 ist die Energiedeposition in einer  $100\text{ nm}$  Schicht *tert.*-Butylcalix[4]aren auf Silizium für 5000 Elektronen mit einer Startenergie von  $25\text{ keV}$  dargestellt. Dabei wurde über die senkrecht zur Zeichenebene stehende Achse summiert; die Abbildung entspricht somit dem Querschnitt durch eine unendlich lange Linie mit einer Liniendosis von  $8\text{ nC/cm}$ .

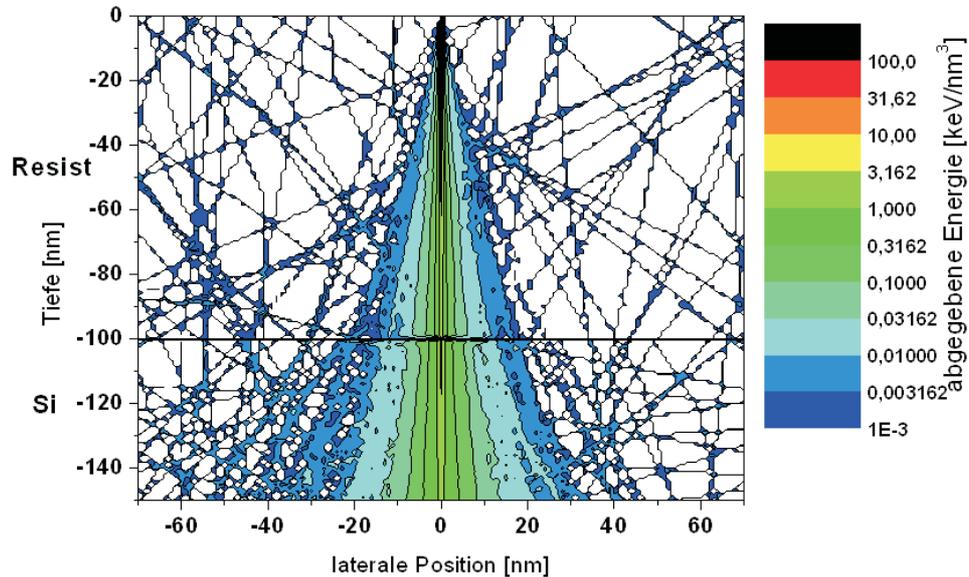


Abbildung 4.1: Energiedeposition in *tert.*-Butylcalix[4]aren auf Si beim Schreiben einer unendlich langen Linie mit  $8 \text{ nC/cm}$  bei  $25 \text{ keV}$

### 4.3 Ergebnisse der Simulation

In Tabelle 4.1 sind die mittleren Werte für die Ordnungszahl und atomare Masse der hier betrachteten Materialien, sowie deren Dichte dargestellt. Da nicht die Dichte aller Derivate bekannt war, wurde für *tert.*-Butylcalix[4]aren der in [47] gegebene Wert von  $1.2 \text{ g/cm}^3$  übernommen; die Dichte der Komplexe wurde unter der Annahme, dass die Moleküle in erster Näherung dieselbe Größe besitzen, mit  $\rho = 1.2 \text{ g/cm}^3 \times A/A_0$  abgeschätzt, wobei  $A_0$  die mittlere atomare Masse von *tert.*-Butylcalix[4]aren ist.

Man erkennt, dass  $Z_{eff}$  bei den Komplexen im Vergleich zum Grundkörper *tert.*-Butylcalix[4]aren um ca. 20 – 30% erhöht ist;  $A_{eff}$  nimmt um ca. 25 – 35% zu. Für diese Materialien wurden die Bahnen von 5000 Elektronen mit  $25 \text{ keV}$  simu-

	$Z_{eff}$	$A_{eff}$	$\rho [g/cm^3]$
<i>tert.</i> -Butylcalix[4]aren	3.38	6.24	1.2
W - Komplex	4.04	7.93	1.53
Ba - Komplex	4.09	7.89	1.52
Cs - Komplex	4.38	8.48	1.63

Tabelle 4.1: : Mittlere Kernladungszahl, atomare Masse und Dichte der simulierten Materialien

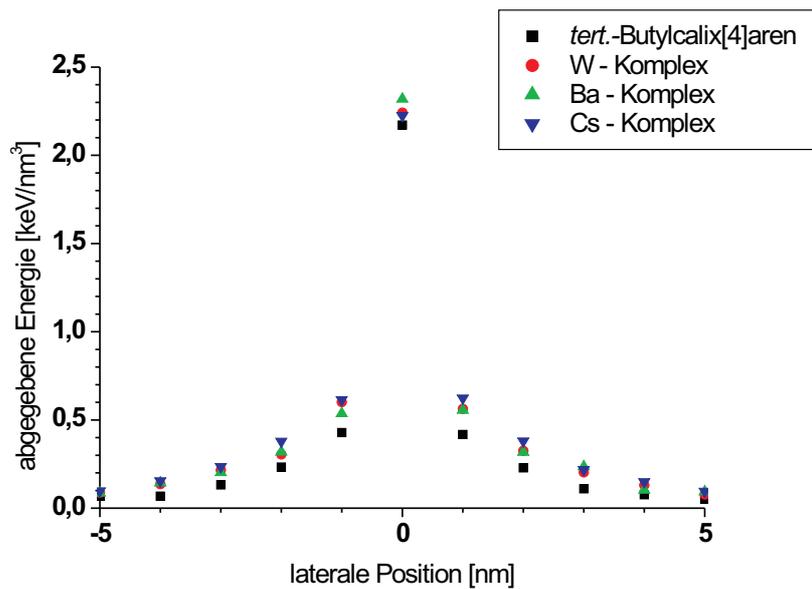


Abbildung 4.2: Energiedeposition in einer Tiefe von  $98\text{ nm}$  für eine Liniendosis von  $8\text{ nC/cm}$  bei  $25\text{ keV}$

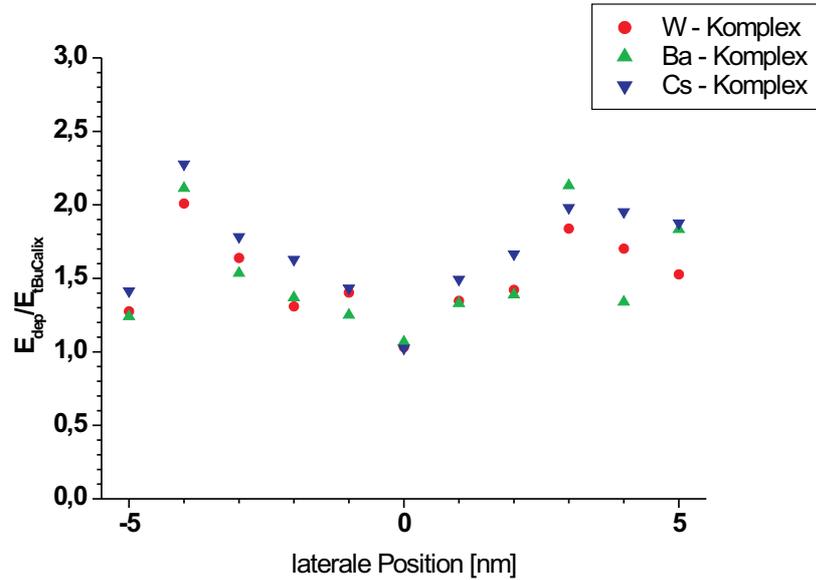


Abbildung 4.3: Im Verhältnis zu *tert.*-Butylcalix[4]aren abgegebene Energie

liert, wobei von einer Lackdicke von  $100\text{ nm}$  ausgegangen wurde. Dabei wurden jeweils Volumeneinheiten von  $1\text{ nm}^3$  betrachtet. Abb. 4.2 zeigt die knapp über der Resistunterseite in einer Tiefe von  $98\text{ nm}$  abgegebene Energie pro Volumeneinheit. Wie in Abb. 4.1 wurde über die senkrecht zur Zeichenebene stehende Achse summiert, so dass das Diagramm den Querschnitt durch eine mit  $8\text{ nC/cm}$  geschriebene Linie darstellt.

An der Stelle  $x = 0$  treffen die Elektronen auf die Oberflächen der Lackschichten auf. Da ein großer Teil der Elektronen ohne elastische Streuung durch die nur  $100\text{ nm}$  dicken Filme gelangt, die Energieabgabe aber in diesem Modell als kontinuierlich angenommen wurde, ist die Energiedeposition für  $x = 0$  im Vergleich zu den anderen lateralen Positionen sehr hoch und liegt für alle Materialien zwischen  $2.2 - 2.4\text{ keV/nm}^3$ . Für alle anderen Positionen liegt die in den Komplexen deponierte Energie signifikant höher als bei *tert.*-Butylcalix[4]aren. Um das Ausmaß dieser Erhöhung besser abschätzen zu können, wurde in Abb. 4.3 das Verhältnis

zwischen der im jeweiligen Komplex abgegebenen Energie und dem entsprechenden Wert für *tert.*-Butylcalix[4]aren in Abhängigkeit der Position gebildet.

Man erkennt, dass das Verhältnis  $E_{dep} : E_{tBuCalix}$  für zunehmende Entfernung vom zentralen Strahl zunimmt, was zeigt, dass in den Komplexen neben der Zunahme der inelastischen Prozesse auch die elastische Streuung zunimmt, was eine breitere räumliche Verteilung der Energiedeposition bewirkt. Wie aufgrund der Werte in Tab. 4.1 erwartet, wird im Falle des Cs - Komplexes die meiste Energie in der Lackschicht deponiert; im Verhältnis zu *tert.*-Butylcalix[4]aren wird der annähernd zweifache Wert erreicht. Der W- und der Ba- Komplex liegen relativ eng beieinander; im Mittel wird in der Nachbarschaft des zentralen Strahls das 1.8-fache der Energie abgegeben. Für andere Schichtdicken und Tiefen im Resist ergeben sich ähnliche Werte. Geht man von einer zur Energiedeposition proportionalen Anzahl von Belichtungsereignissen aus, so lassen sich für die hier betrachteten Komplexe um diese Faktoren erhöhte Empfindlichkeiten erwarten. Geht man stattdessen davon aus, dass die Primärelektronen die Lackschicht mit nahezu unverminderter Energie durchdringen, lassen sich nach Glg. (2.8) und (2.9) der differentielle und der totale Wirkungsquerschnitt für eine Sekundärelektronenemission berechnen und somit aus der Elektronendichte die Zahl der im Lack erzeugten Sekundärelektronen bestimmen. Ein so bestimmtes Spektrum für *tert.*-Butylcalix[4]aren und den W- Komplex ist in Abb. 4.4 gezeigt. Absolut ergeben sich die in Tab. 4.2 gegebenen Werte für das mittlere Ionisierungspotential  $J$ , den totalen Wirkungsquerschnitt für die Sekundärelektronenerzeugung  $\sigma_{SE}$ , die Elektronendichte  $n_e$  und die Anzahl der generierten Sekundärelektronen  $N_{SE}$ . Für die Abschätzung der Elektronendichte wurde ein molekulares Volumen von  $1 \text{ nm}^3$  angenommen.

Bei den Komplexen ist das mittlere Ionisierungspotential  $J$  nach Glg. (2.6) aufgrund der höheren mittleren Ordnungszahl höher, was eine leichte Abnahme von  $\sigma_{SE}$  bewirkt. Durch die erhöhte Elektronendichte werden dennoch mehr Sekundärelektronen generiert. Diese Zunahme beträgt im besten Fall allerdings le-

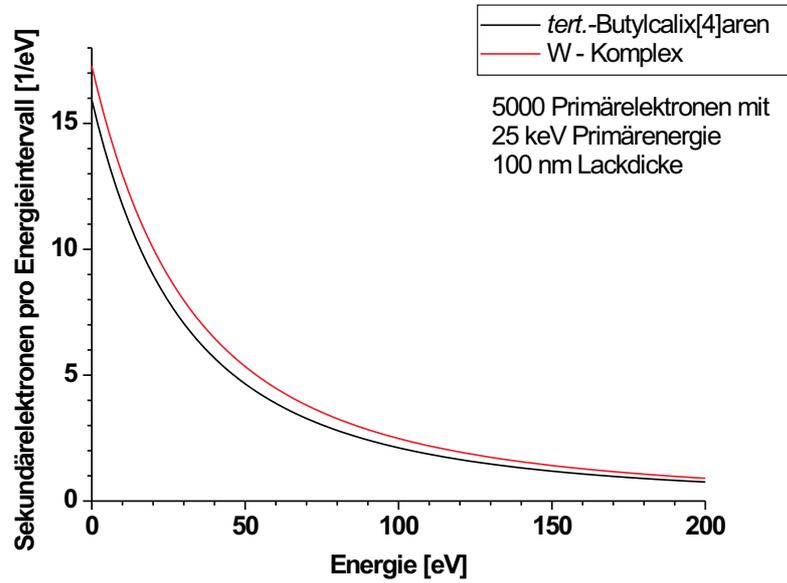


Abbildung 4.4: Energieverteilung der Sekundärelektronen

	$J$ [eV]	$\sigma_{SE}$ [cm <sup>2</sup> ]	$n_e$ [cm <sup>-3</sup> ]	$N_{SE}$
<i>tert.</i> -Butylcalix[4]aren	78.9	$5.48 \times 10^{-20}$	$3.38 \times 10^{23}$	925
W- Komplex	84.6	$5.12 \times 10^{-20}$	$4.05 \times 10^{23}$	1037
Ba- Komplex	84.9	$5.10 \times 10^{-20}$	$4.09 \times 10^{23}$	1043
Cs- Komplex	87.2	$4.97 \times 10^{-20}$	$4.38 \times 10^{23}$	1088

Tabelle 4.2: : Mittleres Ionisierungspotential  $J$ , totaler Wirkungsquerschnitt  $\sigma_{SE}$ , Elektronendichte  $n_e$  und Zahl der ausgelösten Sekundärelektronen (5000 Primärelektronen bei 25 keV; Lackdicke 100 nm)

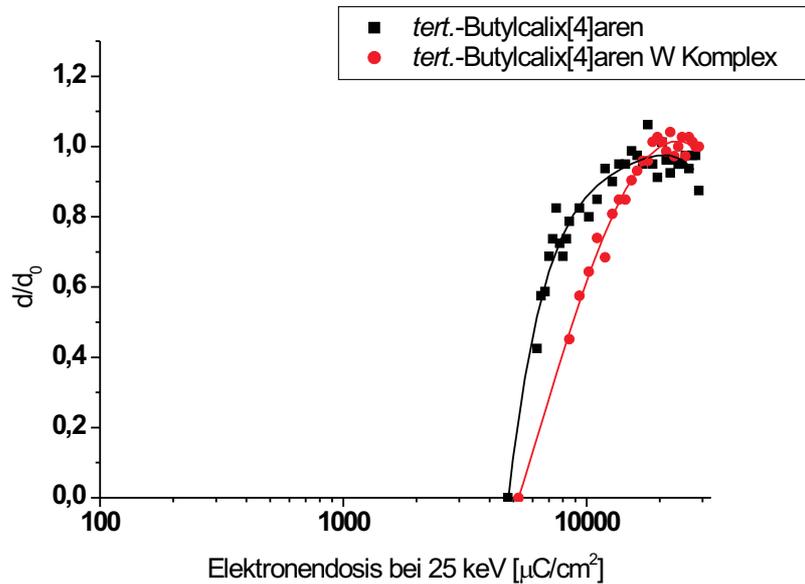


Abbildung 4.5: Kontrastkurven für *tert.*-Butylcalix[4]aren und den dadurch gebildeten W- Komplex

diglich ca. 18%.

## 4.4 Empfindlichkeit

Zum Vergleich mit den Ergebnissen der Simulation wurden die Komplexe mit einer Konzentration von 1% wt. in DCM gelöst und auf Si - Wafer aufgeschleudert. Dabei entstanden, ähnlich wie im Falle der Calixaren - Grundkörper in Abschnitt 3.1.1, sehr inhomogene, unregelmäßige Filme. Dennoch wurden auch auf diesen Filmen Graukeile mit einer Strahlenergie von 25 keV belichtet. Nach der Entwicklung in MIBK wurden Kontrastkurven aufgenommen.

Abb. 4.5 zeigt die Kontrastkurven von *tert.*-Butylcalix[4]aren und dem damit gebildeten W- Komplex. Die praktische Dosis liegt in beiden Fällen bei ca.  $15 \text{ mC}/\text{cm}^2$ ; d.h. es ist keine Erhöhung der Empfindlichkeit erkennbar. Im Falle

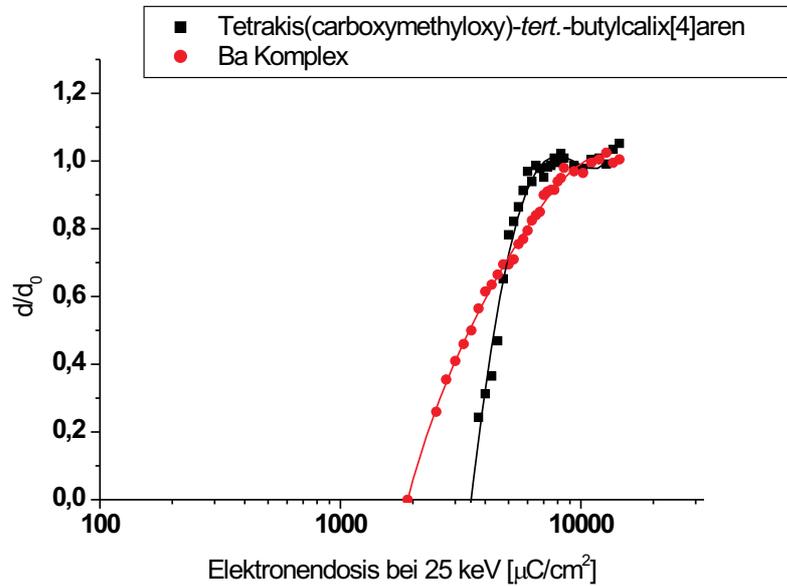


Abbildung 4.6: Kontrastkurven für Tetrakis(carboxymethoxy)-tert.-Butylcalix[4]aren und den dadurch gebildeten Ba- Komplex

des Ba-Komplexes wurde die praktische Dosis zu  $10 \text{ mC}/\text{cm}^2$  bestimmt. Hier liegt im Vergleich zum Calixaren - Grundkörper und zum W- Komplex eine reduzierte Flächendosis vor. Dieser Komplex wird durch Tetrakis(carboxymethoxy)-tert.-Butylcalix[4]aren gebildet. Vergleicht man die Kontrastkurve des Ba- Komplexes mit diesem Derivat (siehe Abb. 4.6), so erkennt man auch hier keine erhöhte Empfindlichkeit.

Der Cs- Komplex konnte innerhalb der Projektlaufzeit nicht mehr synthetisiert werden; hier liegen somit keine Daten vor. Die aufgrund der Simulationsergebnisse zu erwartende Steigerung der Empfindlichkeit scheint auszubleiben. Da diese Steigerung bei Betrachtung der Sekundärelektronenerzeugung ohnehin nur wenige Prozent beträgt, besteht die Möglichkeit, dass eine durch die Komplexbildung bewirkte erhöhte Löslichkeit der Komplexe bei der Entwicklung diesem Effekt entgegenwirkt und somit die experimentellen Ergebnisse erklärt werden könnten.

Die Ergebnisse der Simulationen zeigen, dass mit Hilfe der Komplexierung von Metallionen die erreichbare Verbesserung der Empfindlichkeit im Vergleich zur angestrebten Verbesserung um mehrere Größenordnungen bei weitem zu gering ausfällt. Daher wurden die Versuche zur „physikalischen Verstärkung“ an diesem Punkt nicht fortgeführt, sondern stattdessen die im nächsten Kapitel beschriebenen Versuche zur chemischen Verstärkung begonnen.

# Kapitel 5

## Chemisch verstärkter Calixarenresist

Wie in den letzten Kapiteln gezeigt wurde, lassen sich die für die Lithografie entscheidenden Eigenschaften der Calixaren - Filme wie z.B. Löslichkeit, Regelmäßigkeit der Schicht, Empfindlichkeit und Ätzresistenz durch geeignete chemische Modifikation der Moleküle positiv beeinflussen. Eine Erhöhung der Empfindlichkeit durch eher physikalische Effekte wie im letzten Kapitel beschrieben, scheint hingegen weitgehend wirkungslos zu sein.

In diesem Kapitel soll nun eine Methode beschrieben werden, wie sich die Empfindlichkeit durch Einsatz sog. *chemischer Verstärkung* erhöhen lässt. Im ersten Abschnitt soll dieses hier angewandte Prinzip näher erläutert werden, anschließend werden die für diese Arbeit entscheidenden Eigenschaften Empfindlichkeit, Ätzresistenz und Auflösungsvermögen dieses damit entwickelten Lacks untersucht.

## 5.1 Prinzip der Verstärkung

Wie in Abschnitt 2.3 erwähnt, besteht eine auffallende strukturelle Verwandtschaft zwischen der Klasse der Calixarene und den in der Lackchemie häufig eingesetzten Novolak - Harzen. Diese Tatsache legt den Ansatz nahe, die bei den kommerziell eingesetzten Novolak - Lacken eingesetzten Methoden der chemischen Verstärkung (siehe Abschnitt 2.2.3) auf die Klasse der Calixarene zu übertragen.

Bei den hier vorgestellten Versuchen wurde die bekannte Methode der chemischen Verstärkung durch säureinduzierte katalytische kationische Vernetzung von Epoxy - Derivaten eingesetzt [6, 29]. Hier wird während der Belichtung aus dem *Photoacid Generator* (PAG) eine starke Säure erzeugt. Während des anschließenden *Post Exposure Bake* (PEB) protoniert diese die Oxiran - Substrukturen der Derivate. Dies führt zur Öffnung des Oxiran - Ringes und zur Bildung eines Carbokations (siehe Abb. 5.1 oben). Das Carbokation kann mit anderen, neutralen Epoxiden reagieren, was zu einer Vernetzung und zur Entstehung eines neuen Carbokations führt. Somit wird eine Serie von weiteren Vernetzungsereignissen ermöglicht (Abb. 5.1 unten).

Mehrere Negativlacke beruhen auf diesem Prinzip, wobei kommerziell erhältliche Epoxy - Harze mit Triarylsulfonium - Salzen als PAG gemischt wurden [52, 53, 54]. Ein sehr bekanntes Lacksystem dieser Art ist das auf Epoxy - Novolak (Abb. 5.2 links) beruhende SU-8 [55, 56], das als dicker optischer Lack in mikromechanischen Anwendungen eingesetzt wird. In letzter Zeit wird er jedoch auch verstärkt für den Einsatz mit dünneren Filmen in der Elektronenstrahlithografie erprobt [57, 58, 59].

Im rechten Teil der Abb. 5.2 ist die Struktur des dem Epoxy - Novolak analogen Epoxy - Calix[4]arenderivat Tetra(oxiran-2-ylmethoxy)-tetra-*tert.*-butylcalix[4]aren (TOMCA4) dargestellt. Dieses Derivat wurde analog zu in der Literatur beschriebener Methoden [60, 61] am Institut für Organische Chemie der Univer-

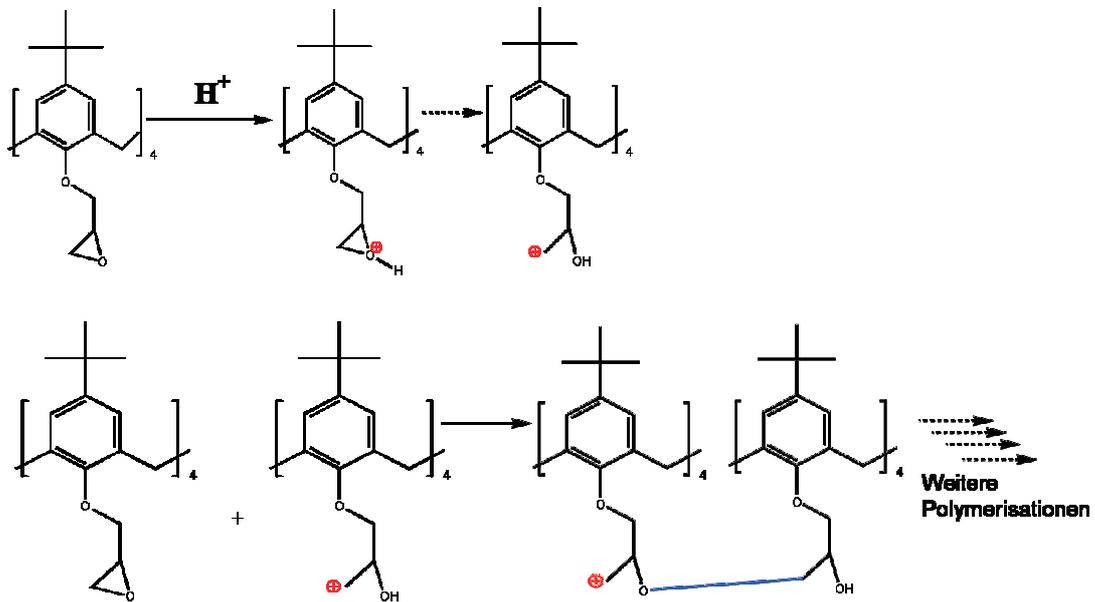


Abbildung 5.1: Mechanismus der säureinduzierten kationischen Polymerisation

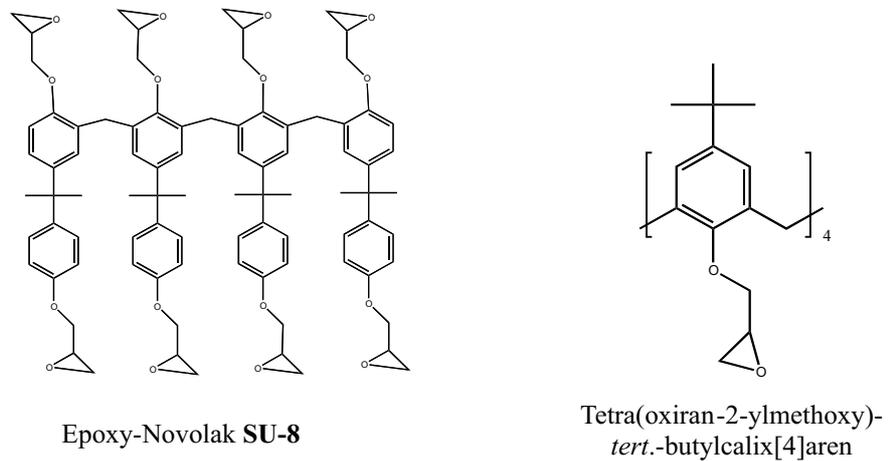


Abbildung 5.2: Vergleich der Strukturen des polymeren SU-8 (links) mit TOM-CA4 (rechts)

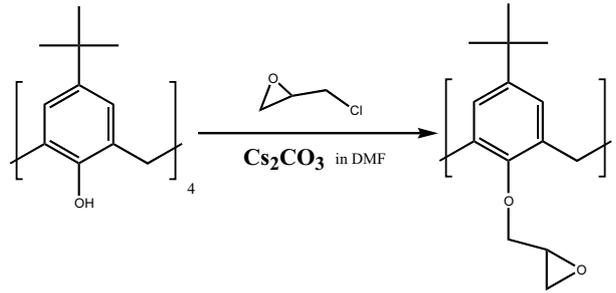


Abbildung 5.3: Herstellung des Tetra(oxiran-2-ylmethoxy)-tetra-*tert.*-butylcalix[4]aren (TOMCA4) (aus [26])

sität Tübingen synthetisiert [26, 62] (siehe Abb. 5.3).

## 5.2 Empfindlichkeit

Die TOMCA4 - Moleküle sind im Vergleich zum Grundkörper *tert.*-Butylcalix[4]aren am *lower rim* durch die Einführung der Oxiran - Gruppen chemisch modifiziert. Daher wurde zunächst der Einfluss dieser Funktionalisierung getestet, ohne noch zusätzlich einen PAG einzusetzen. Damit gilt der im letzten Abschnitt beschriebene Vernetzungsmechanismus nicht, vielmehr sind Effekte zu erwarten, die den in Abschnitt 3.5 beschriebenen ähnlich sind.

TOMCA4 wurde mit 1% wt. in DCM gelöst und nach dem Standardverfahren (4000 Umdrehungen pro Minute) aufgeschleudert. Dabei ergaben sich homogene Filme mit einer Dicke von ca. 100 nm. Zur Bestimmung der Empfindlichkeit wurden die üblichen Graukeile bei 25 keV Strahlenergie belichtet; anschließend wurden die Proben wieder in MIBK entwickelt, mit Isopropanol abgespült und mit Stickstoff getrocknet.

In Abb. 5.4 ist die Kontrastkurve der TOMCA4 - Schicht im Vergleich zum Grundkörper *tert.*-Butylcalix[4]aren dargestellt. Man erkennt, dass die chemische Funktionalisierung allein bereits eine signifikante Verbesserung der Empfindlich-

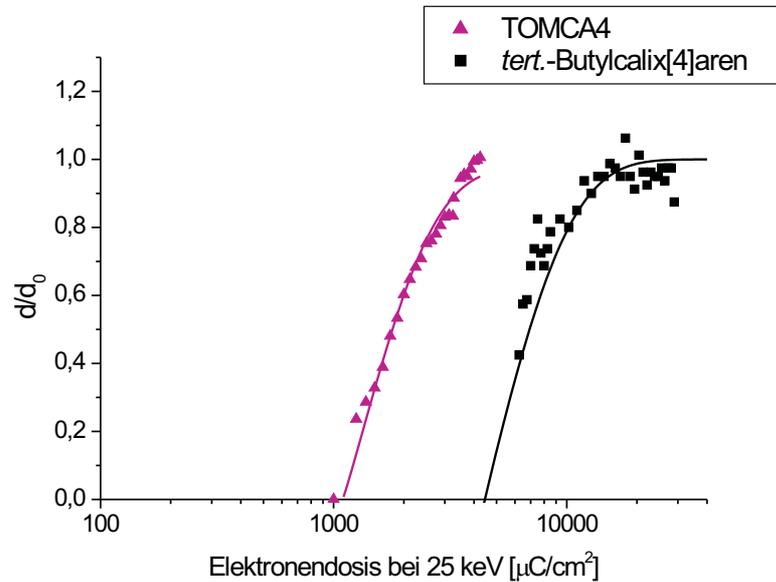
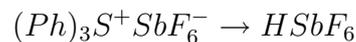


Abbildung 5.4: Kontrastkurve von TOMCA4 im Vergleich zu *tert.*-Butylcalix[4]aren

keit um annähernd eine Größenordnung bewirkt. Die praktische Dosis wurde zu ca.  $3 \text{ mC/cm}^2$  bestimmt, was mit dem in Abschnitt 3.1.2 für Tetraallylcalix[4]aren erhaltenen Wert vergleichbar ist.

Im nächsten Schritt wurde den TOMCA4 - Lösungen der PAG Cyracure<sup>©</sup> von Union Carbide in verschiedenen Konzentrationen hinzugefügt. Dieser besteht aus einem Gemisch verschiedener Triarylsulfonium - Hexafluorantimonat - Salze und bildet bei Elektronen- und UV- Bestrahlung eine starke Säure [26, 29]:



Die Konzentration des PAG wurde dabei so gewählt, dass sich die Gewichtsverhältnisse *PAG* : *TOMCA4* von 2 : 10, 3 : 10 und 4 : 10 ergaben. Da die vollständige Zusammensetzung des PAG nicht bekannt ist, können keine genauen Aussagen über die entsprechenden molaren Verhältnisse gemacht werden.

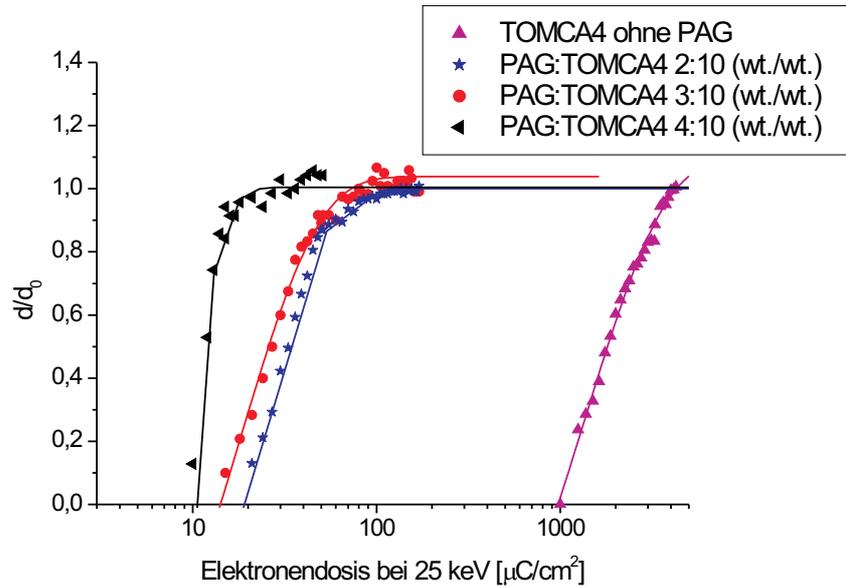


Abbildung 5.5: Kontrastkurven von TOMCA4 mit verschiedenen PAG - Konzentrationen

Durch Abschätzung erhält man in Bezug auf die an den TOMCA4 - Molekülen für die Vernetzung relevanten funktionellen Oxiran - Gruppen die Verhältnisse  $SbF_6 : Oxiran$  1 : 12, 1 : 8 und 1 : 6. Dabei entspricht der mittlere Wert der üblicherweise in SU-8 eingesetzten PAG - Konzentration.

Auch hier wurden nach dem üblichen Verfahren die in Abb. 5.5 dargestellten Kontrastkurven aufgenommen, wobei zwischen Belichtung und Entwicklung ein *Post Exposure Bake* (PEB) von 3 min bei 95 °C durchgeführt wurde. Wie leicht zu erkennen ist, bewirkt die Zugabe des PAG im Vergleich zu 'reinem' TOMCA4 eine beeindruckende Verbesserung der Empfindlichkeit. Die praktische Flächendosis bei 25 keV liegt je nach PAG - Konzentration bei  $15 \mu C/cm^2$ ,  $50 \mu C/cm^2$  und  $70 \mu C/cm^2$  und ist somit im Vergleich zu nicht verstärktem TOMCA4 um zwei Größenordnungen, im Vergleich zum nicht funktionalisierten Grundkörper *tert.*-Butylcalix[4]aren sogar um drei Größenordnungen reduziert.

Diese Verbesserung zeigt, dass der im letzten Abschnitt beschriebene Mechanismus tatsächlich stattfindet und die Vernetzung damit nicht mehr hauptsächlich über eine Veränderung der gesamten Calixarenmoleküle abläuft, sondern die Oxiran - Substrukturen für die Polymerisation verantwortlich sind. Ein Vergleich mit Literaturwerten [57, 58, 59] zeigt jedoch, dass die Flächendosis eines SU-8 - Lackes mit ähnlicher PAG - Konzentration mit Werten von unter  $5 \mu C/cm^2$  bei  $50 keV$  deutlich geringer ausfällt. Ein Grund für die bei den TOMCA4 - Filmen benötigte höhere Dosis könnte eine mögliche intramolekulare Vernetzung der funktionellen Gruppen innerhalb eines TOMCA4 - Moleküls sein, die sich negativ auf die Eigenschaften des Lackmaterials auswirkt. Dieser Effekt ist zwar bei dem auf Epoxy - Novolak basierten SU-8 ebenso denkbar, möglicherweise tritt er aber aufgrund der anderen Anordnung der Oxiran - Substrukturen zueinander beim Calixarenderivat häufiger auf. Mögliche Aufschlüsse über diese intramolekulare Vernetzung könnten durch die Untersuchung von Calixarenderivaten gewonnen werden, die definiert nur einen, zwei oder drei Oxiranreste tragen. Da der vorliegende vollständig derivatisierte TOMCA4 - Lack aber bereits sehr viel versprechende Eigenschaften zeigte, wurden diese weiter untersucht und auf weitergehende Versuche mit teilfunktionalisierten Derivaten vorerst verzichtet.

### 5.3 Ätzresistenz

Um für praktische Anwendungen geeignet zu sein, muss der Lack eine ausreichende Stabilität in den der Lithografie nachfolgenden Prozess - Schritten besitzen. Da es sich hierbei häufig um Strukturübertragung durch reaktives Ionenätzen (RIE) handelt, wurde das Verhalten des neu entwickelten TOMCA4- Lackes beim Ätzen in Silizium untersucht und mit PMMA und SU-8 als analoges Novolak basiertes System verglichen.

Dazu wurde die 1% wt. TOMCA4 - Lösung in einem Gewichtsverhältnis von  $PAG : TOMCA = 3 : 10$  mit dem PAG gemischt und mit einer Dicke von

120 nm auf Si- Wafer aufgeschleudert. Mittels Elektronenstrahlithografie wurden bei 25 keV und  $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  Teststrukturen erzeugt, die nach einem PEB von 3 min bei 95 °C in MIBK entwickelt wurden. Von PMMA und SU-8 wurden Lösungen in solchen Konzentrationen hergestellt, dass sich beim Aufschleudern Schichten ähnlicher Dicke ergaben. In PMMA wurden die Teststrukturen ebenfalls durch Elektronenstrahlithografie definiert; bei SU-8 wurde optische Lithografie eingesetzt.

Die Ätzversuche wurden mit einer Oxford Plasmalab RIE - Anlage mit einem Gasgemisch von 45 sccm  $\text{CHF}_3$  und 6 sccm  $\text{O}_2$  bei einem Druck von 75 mTorr und einer Leistungsdichte von  $0.5 \text{ W}/\text{cm}^2$  durchgeführt. Die Höhe der Stufen an den Rändern der Teststrukturen wurden mit einem  $\alpha$  - Step - Gerät von Tencor Instruments vermessen. Anschließend wurden die nach dem Ätzschritt verbleibenden Lackschichten in einem Sauerstoffplasma verascht. Nach einer erneuten Vermessung der Stufenhöhe konnte somit sowohl die in Si geätzte Tiefe als auch durch Differenzbildung die Dicke der nach dem Ätzen verbleibenden Lackfilme bestimmt werden.

In Abb. 5.6 sind die aus diesem Experiment erhaltenen verbleibenden Lackdicken und die Ätztiefe in Si in Abhängigkeit der Ätzdauer dargestellt. Unter Verwendung obiger Parameter erhält man für Si eine mittlere Ätzrate von  $0.33 \text{ nm}/\text{s}$ . Der entsprechende Wert für TOMCA4 beträgt  $0.44 \text{ nm}/\text{s}$ , so dass eine Selektivität  $\text{TOMCA4} : \text{Si}$  von 1.3 : 1 resultiert. Dieses Ergebnis ist mit den für den SU-8 - Film erhaltenen Werten ( $0.40 \text{ nm}/\text{s}$  bzw. 1.2 : 1) vergleichbar. Gemäß dem in Abschnitt 5.1 beschriebenen Vernetzungsmechanismus bleibt die Calixarenstruktur der TOMCA4 - Moleküle erhalten; man erkennt also, dass die einander ähnlichen Calixarene und Novolake auch ein ähnliches Verhalten in Ätzprozessen zeigen und eine wesentlich höhere Stabilität besitzen als die PMMA - Schicht, für die eine Ätzrate von  $0.95 \text{ nm}/\text{s}$  und eine Selektivität von 2.9 : 1 erhalten wurde.

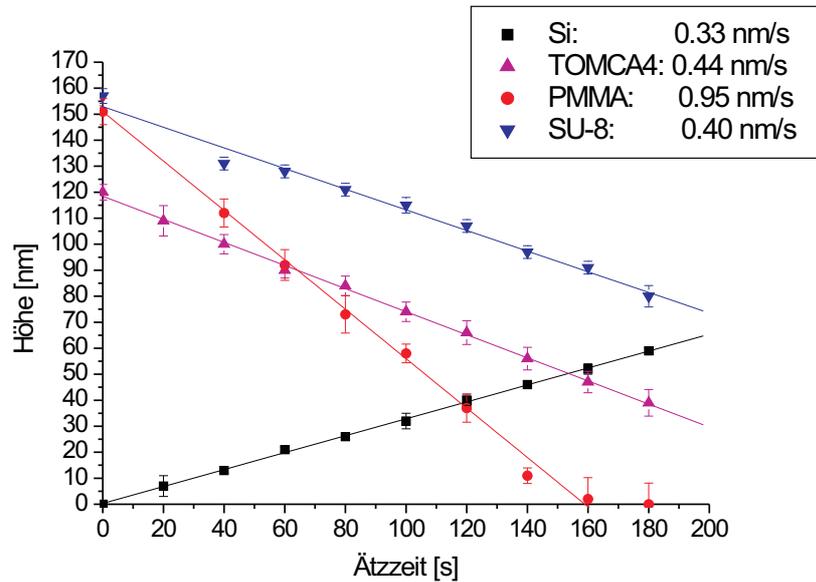


Abbildung 5.6: Verbleibende Dicke für verschiedene Lacke und in Si geätzte Tiefe in Abhängigkeit der Ätzdauer

## 5.4 Optimierung der Auflösung

Nachdem in den letzten Abschnitten sowohl die hohe Empfindlichkeit als auch die gute Ätzstabilität des TOMCA4 - Systems gezeigt wurden, soll in diesem Abschnitt diskutiert werden, wo die Auflösungsgrenzen dieses chemisch verstärkten Lacks liegen.

Alle in diesem Abschnitt beschriebenen Versuche wurden mit einem Philips XL30 FEG Rasterelektronenmikroskop bei einer Strahlenergie von  $30\text{ keV}$  und einem Strom von  $65\text{ pA}$  durchgeführt. Die für die Lithografie notwendigen Ablenk- und Blanksignale wurden von einem mit dem Elektronenmikroskop verbundenen XE-NOS XPG2 Musterschreiber erzeugt.

Die Auflösung eines chemisch verstärkten Resists wird stark durch Diffusion der aus dem PAG erzeugten Säure beim *post exposure bake* beeinflusst [16, 17].

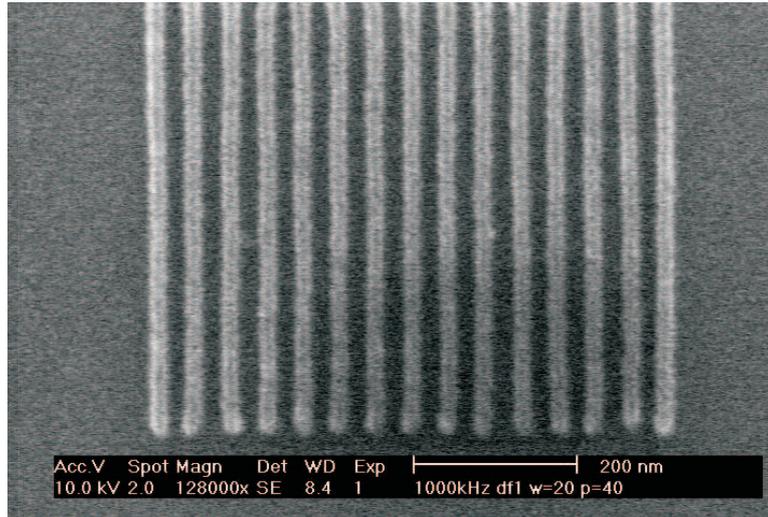


Abbildung 5.7: 20 nm breite Linien mit einer Periode von 40 nm, hergestellt mit nicht verstärktem TOMCA4 [62] (Liniendosis 7.9 nC/cm bei 30 keV)

Um diese Effekte zunächst außer Betracht lassen zu können, wurde zuerst die Auflösung der TOMCA4 - Moleküle ohne PAG - Zugabe bestimmt. Zu diesem Zweck wurde eine 0.7% wt. Lösung TOMCA4 mit einer Dicke von 50 nm auf einen Si- Wafer aufgeschleudert.

Abb. 5.7 zeigt Linien mit einer Breite von 20 nm und einer Periode von 40 nm, die mit einer Dosis von 7.9 nC/cm belichtet und in MIBK entwickelt wurden. Außerdem konnten Punktstrukturen mit einem Durchmesser von 25 nm und einer Periode von 60 nm erzielt werden; die Dosis betrug hierbei 70 fC/dot. Die TOMCA4 - Moleküle allein ermöglichen also ebenso wie die in Abschnitt 3.2 erprobten Derivate eine Auflösung im Bereich von 20 nm.

In einem ersten Versuch wurde das Experiment mit einem PAG:TOMCA4 - Gewichtsverhältnis von 3 : 10 wiederholt. Nach der Belichtung wurde ein PEB für 3 min bei 95 °C durchgeführt. Nach der Entwicklung ergaben sich die in Abb. 5.8 gezeigten Linienstrukturen mit einer Breite von 40 nm und einer Periode von 80 nm. Die Liniendosis lag hier bei 0.3 nC/cm. Die kleinsten erzeugbaren Punkt-

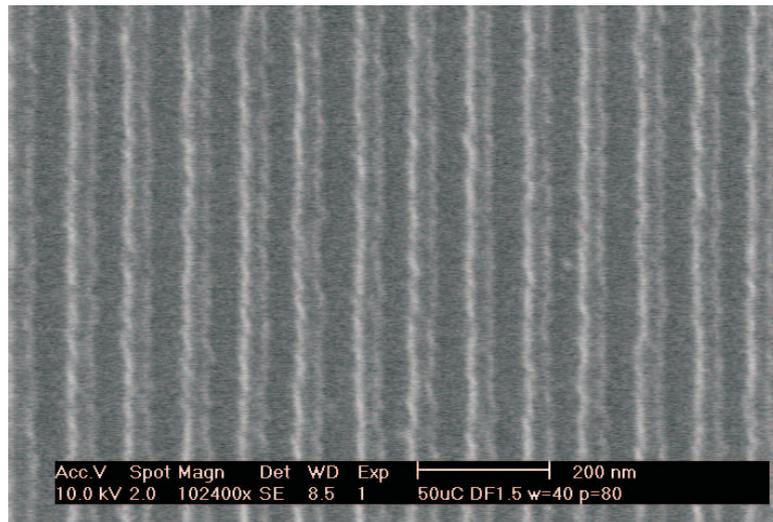


Abbildung 5.8: 40 nm breite Linien mit einer Periode von 80 nm, erzeugt mit chemisch verstärktem TOMCA4 [62] ( $PAG : TOMCA = 3 : 10$  (wt./wt.)), Liniendosis 0.3 nC/cm bei 30 keV)

strukturen besaßen einen Durchmesser von 50 nm bei einer Dosis von 2.5 fC/dot. Vergleicht man die Linien in Abb. 5.8 mit denen in Abb. 5.7, so erkennt man, dass im Falle des chemisch verstärkten Lacks neben der geringeren Auflösung eine signifikant höhere Kantenrauhigkeit vorliegt. Ursache hierfür dürfte eine durch den nicht optimierten Prozess begünstigte Diffusion der bei der Belichtung erzeugten Säure während des PEB sein. Daher soll im Folgenden überprüft werden, ob sich die Auflösung und Kantenrauhigkeit durch systematische Anpassung der Resistzusammensetzung und des Prozesses weiter verbessern lässt. Dazu wurden am Prozess folgende Modifikationen durchgeführt:

- Der PAG - Anteil wurde im Vergleich zum ersten Hochauflösungs - Versuch auf ein Gewichtsverhältnis von  $PAG : TOMCA4 = 2 : 10$  reduziert.
- Durch systematische Variation von PEB - Dauer und -temperatur wurde versucht, einen maximalen Resistkontrast  $\gamma$  zu erzielen.

- Bei praktischen Anwendungen ist bei der anschließenden Strukturübertragung eine Lackschicht ausreichender Dicke notwendig. Daher wurden alle weiteren Versuche bei einer Lackdicke von  $100\text{ nm}$  durchgeführt. Da bei der Erzeugung kleinster Strukturen aufgrund des daraus resultierenden hohen Aspektverhältnisses die Gefahr besteht, dass die beim Trocknen auftretenden Adhäsionskräfte die Strukturen zerstören, wurden die Proben nach der Entwicklung mit MIBK durch *Critical Point Drying* [63, 64, 65] in  $\text{CO}_2$  getrocknet. Als Übergangsmedium wurde Aceton eingesetzt, das die belichteten TOMCA4 - Strukturen nicht löst.

Um optimale Parameter für einen maximalen Resistkontrast  $\gamma$  zu erhalten, wurden auf mehreren identischen Proben Graukeile bei  $30\text{ keV}$  belichtet und anschließend unter verschiedenen Bedingungen auf einer Heizplatte getempert. Abb. 5.9 zeigt die Kontrastkurven für eine PEB - Temperatur von  $95^\circ\text{C}$  und Zeiten zwischen  $30\text{ s}$  und  $3\text{ min}$ . Die praktische Dosis liegt dabei zwischen  $80\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$  für die längste und  $150\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$  für die kürzeste Dauer.

Durch Anfitten von Funktionen der Form  $A(1 - \exp(-k(x - x_c)))$  wurde aus den Fit - Parametern  $A$ ,  $k$  und  $x_c$  der Resistkontrast  $\gamma = Akx_c \ln 10$  bestimmt. Mit der Zunahme der PEB - Dauer von  $30\text{ s}$  auf  $1\text{ min}$  steigt  $\gamma$  von 1.5 auf 1.9. Eine weitere Verlängerung der Zeit bringt keine weitere Erhöhung des Kontrasts, wie die Kurve für  $3\text{ min}$  mit  $\gamma = 1.8$  zeigt.

Im nächsten Schritt wurde die Dauer bei  $1\text{ min}$  konstant gehalten, während die Temperatur zwischen  $80^\circ\text{C}$  und  $110^\circ\text{C}$  variiert wurde. Die daraus resultierenden Kontrastkurven sind in Abb. 5.10 gezeigt. Hier sinkt die praktische Dosis mit steigender PEB - Temperatur von  $150\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$  bei  $80^\circ\text{C}$  auf  $80\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$  bei  $110^\circ\text{C}$ . Der Resistkontrast steigt mit der Temperatur; bei  $110^\circ\text{C}$  wird  $\gamma = 2.1$  erreicht. Auf höhere Temperaturen wurde wegen der zu erwartenden gleichzeitigen Zunahme der Diffusionslänge der Photosäure vorerst verzichtet.

Neben den Graukeilen wurden auf jede Probe Linien- und Punktstrukturen mit

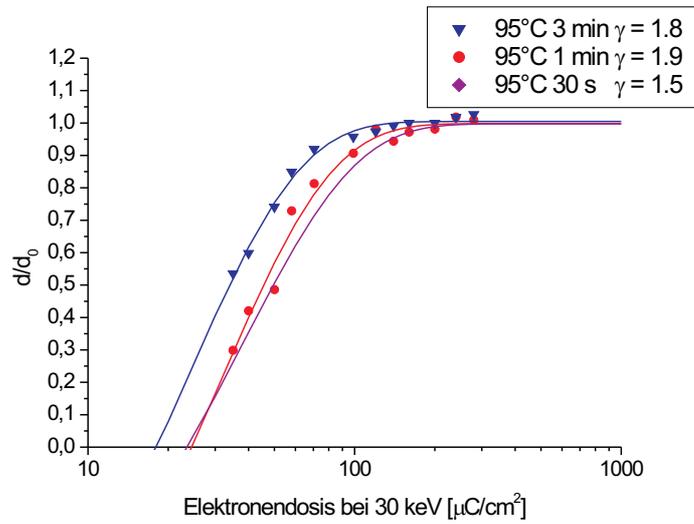


Abbildung 5.9: Kontrastkurven für verschiedene PEB - Zeiten [65] ( $PAG : TOMCA4 = 2 : 10$  (wt./wt.))

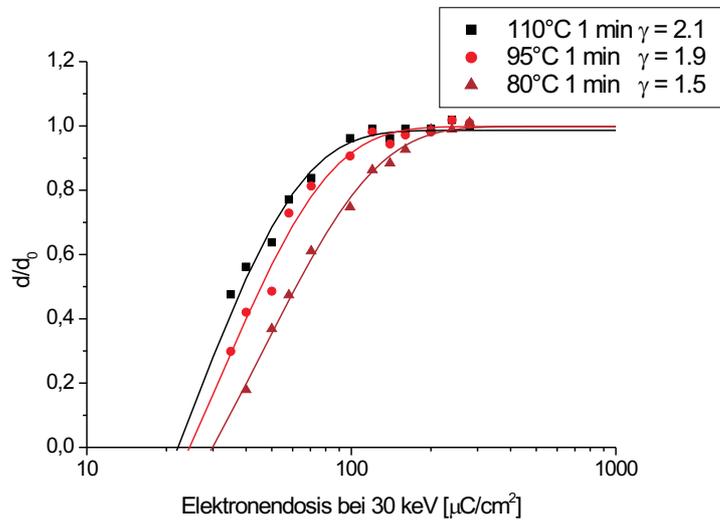


Abbildung 5.10: Kontrastkurven für verschiedene PEB - Temperaturen [65] ( $PAG : TOMCA4 = 2 : 10$  (wt./wt.))

verschiedenen Abständen und Dosen belichtet. Nach der Entwicklung und dem oben beschriebenen Trocknen im *Critical Point Dryer* wurden diese Strukturen zur Abschätzung der erreichten Auflösung im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Leider zeigten sich hier gewisse Schwierigkeiten: Auf der Probenoberfläche war teilweise ein Niederschlag zu erkennen, der möglicherweise durch während des Trocknungsprozesses angelöste und anschließend auf der Oberfläche abgeschiedene Lackreste hervorgerufen wurde. Belichtete und entwickelte TOMCA4 Filme zeigen zwar unter normalen Laborbedingungen keinerlei Löslichkeit in Aceton, da das Trocknen jedoch unter erhöhter Temperatur ( $40^{\circ}\text{C}$ ) und erhöhtem Druck (bis zu  $80\text{ bar}$ ) stattfindet, besteht die Möglichkeit, dass die Strukturen geringfügig angegriffen werden, so dass der Niederschlag entsteht. Das Trocknen ist somit noch verbesserungsbedürftig; Versuche mit anderen Übergangsmedien wie Isopropanol, Ethanol und Methanol ergaben bislang noch keine Verbesserungen. Dennoch waren die meisten Strukturen frei von Verunreinigungen und konnten problemlos vermessen werden. In Abb. 5.11 sind die gemessenen Breiten von isolierten Linien ( $1\ \mu\text{m}$  Abstand) in Abhängigkeit der Liniendosis für die PEB - Temperaturen von  $95^{\circ}\text{C}$  und  $110^{\circ}\text{C}$  (Dauer  $1\ \text{min}$ ) aufgetragen. Die Fehlerbalken im Diagramm wurden durch Messungen an jeweils fünf Linien erhalten. Man erkennt eine gleichmäßige Zunahme der Strukturbreite mit der Dosis, wobei für die Strukturen bei der Temperatur von  $95^{\circ}\text{C}$  durchgehend höhere Werte gemessen wurden. Der Grund hierfür dürfte in dem geringeren Kontrast liegen, der einen flacheren Anstieg der Linienflanken bewirkt, so dass die Strukturen in der Draufsicht insgesamt breiter erscheinen.

Wie in Abb. 5.11 zu sehen, wurden für den PEB bei  $110^{\circ}\text{C}$  für  $1\ \text{min}$  Linienbreiten von bis zu  $25\ \text{nm}$  erreicht. Solche Linien sind mit einem Abstand von ca.  $200\ \text{nm}$  in Abb. 5.12 dargestellt. Die Liniendosis betrug hier  $0.65\ \text{nC/cm}$ .

Bei Linien mit geringerem Abstand sowie bei Punktstrukturen trat das Problem auf, dass die kleinen Strukturen aufgrund des hohen Aspektverhältnisses nicht mehr stabil waren und kollabierten. Als 'Grenzfall' sind in Abb. 5.13 Dots mit

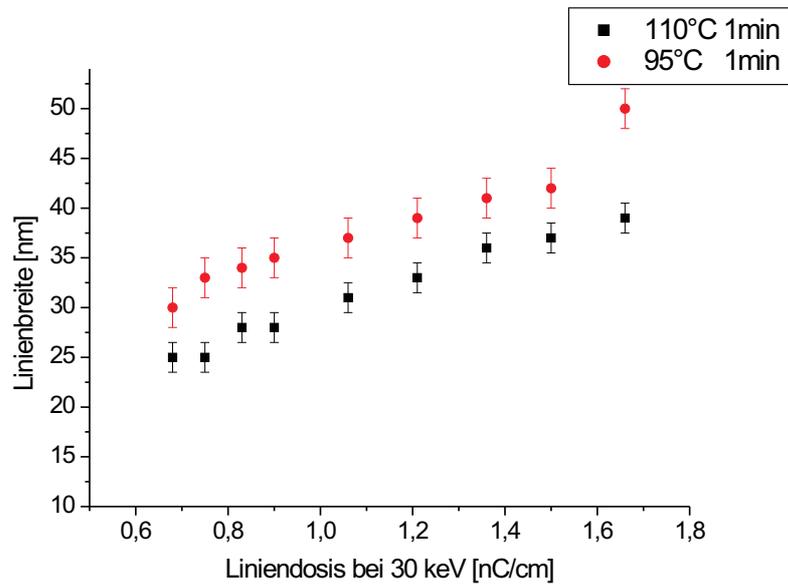


Abbildung 5.11: Linienbreite gegen Liniendosis bei 30 keV für verschiedene PEB - Temperaturen [65] ( $PAG : TOMCA4 = 2 : 10$  (wt./wt.))

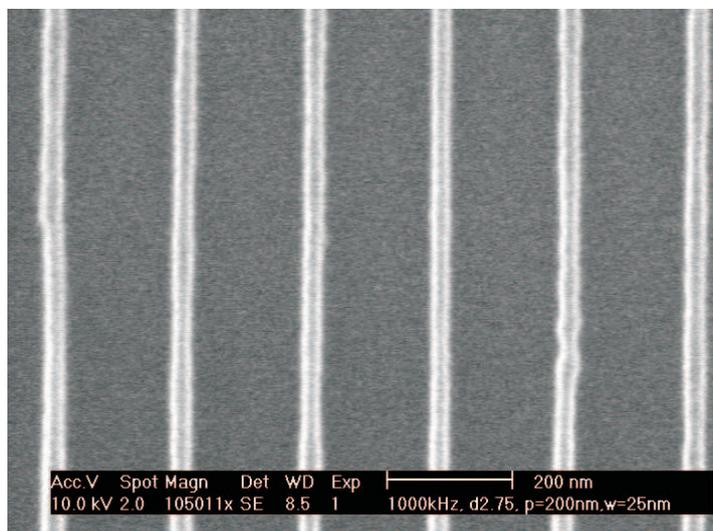


Abbildung 5.12: 25 nm breite Linien im Abstand von 200 nm [65] ( $PAG : TOMCA4 = 2 : 10$  (wt./wt.); PEB: 1 min bei 110°C; 0.65 nC/cm bei 30 keV)

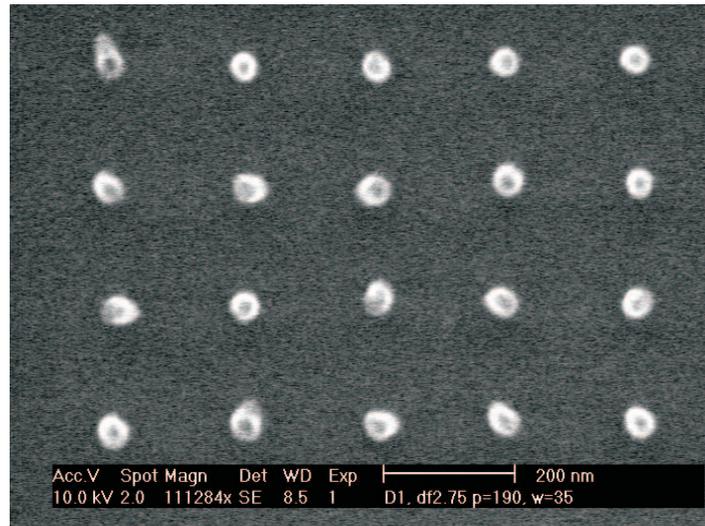


Abbildung 5.13: Dots mit einem Durchmesser von  $35\text{ nm}$  im Abstand von  $200\text{ nm}$  [65] ( $PAG : TOMCA4 = 2 : 10$  (wt./wt.); PEB:  $1\text{ min}$  bei  $110^\circ\text{C}$ ;  $3.4\text{ fC/dot}$  bei  $30\text{ keV}$ )

einem Durchmesser von  $35\text{ nm}$  und einem Abstand von  $200\text{ nm}$  dargestellt. Die Dosis betrug  $3.4\text{ fC/dot}$ . Man erkennt an der leicht asymmetrischen Form mancher Dots, dass auch hier manche Strukturen bereits schief stehen.

Mit dem in diesem Kapitel beschriebenen TOMCA4 - Lack wurde somit ein sehr viel versprechender, auf Calixaren basierender, chemisch verstärkter Negativlack gefunden, der auch bei einer relativ hohen Lackdicke von  $100\text{ nm}$  hohe Auflösung zeigt und dabei eine im Vergleich zu anderen Calixarenlacken um Größenordnungen reduzierte Flächendosis von unter  $100\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$  bei  $30\text{ keV}$  besitzt.

# Kapitel 6

## Zusammenfassung und Ausblick

### Zusammenfassung

Diese Arbeit basiert auf dem Ansatz, die üblicherweise in der Elektronenstrahlolithografie eingesetzten polymeren Lackmaterialien durch kleinere, nicht polymere Moleküle zu ersetzen. Hierfür wurde die Stoffklasse der Calixarene und deren Derivate ausgewählt, die aufgrund ihrer Molekülgröße, ihrer Stabilität sowie ihrer starken Ähnlichkeit zu den bislang eingesetzten Novolaken viel versprechend erschien.

Bei der Untersuchung der Calixaren - Grundkörper wurden die in der Literatur bereits hinlänglich beschriebenen Probleme einer schlechten Löslichkeit und Filmqualität sowie einer sehr geringen Empfindlichkeit vorgefunden. Zur erstmaligen systematischen Evaluierung des Einflusses chemischer Veränderungen wurde eine Vielzahl von Derivaten im Hinblick auf diese Eigenschaften untersucht. Dabei konnte die zur Belichtung benötigte Flächendosis bei gleichzeitiger Verbesserung von Löslichkeit und Filmqualität um eine Größenordnung gegenüber den Calixaren - Grundkörpern reduziert werden.

Es konnte gezeigt werden, dass sich die Ätzresistenz von Calixarenderivaten durch Silylierung der phenolischen Hydroxylgruppen signifikant erhöhen lässt. Mit dem

vollständig vorsilylierten Trimethylsilyloxy-calix[4]aren können prinzipiell Strukturen in einem Bilayer - Prozess in Silizium übertragen werden; ein Vorgehen, das sich insbesondere für Belichtungen mit geringer Strahlenergie eignet.

Die Tatsache, dass eine Silylierung von belichtetem Trimethylsilyloxy-calix[4]aren nicht möglich ist, legt die Vermutung nahe, dass die am *lower rim* der Moleküle vorhandenen Hydroxylgruppen bei der Belichtung verändert werden. Somit konnten erste Erkenntnisse über den bislang noch nicht aufgeklärten durch die Elektronenbestrahlung induzierten Vernetzungsmechanismus gewonnen werden. Die darauf aufbauenden spektroskopischen Untersuchungen belichteter und unbelichteter Filme von Tetraallyl-calix[4]aren brachten weitere Erkenntnisse, wie z.B. das Aufbrechen der aromatischen Systeme oder die Erhöhung des Oxidationszustandes der die Hydroxylgruppe tragenden Kohlenstoffatome im Molekül. Die beobachtete allgemeine Zunahme der chemischen Inhomogenität legt die Vermutung nahe, dass nach der Belichtung kein chemisch eindeutig definierter Endzustand des vernetzten Moleküls vorliegt.

Neben der systematischen chemischen Modifikation wurden noch zwei weitere Ansätze zur Steigerung der Empfindlichkeit verfolgt. Durch Komplexierung von Ionen höherer Ordnungszahl wurde versucht, über die erhöhte mittlere Ordnungszahl eine erhöhte Energieabgabe und somit eine verbesserte Empfindlichkeit zu erhalten. Die durch Monte - Carlo Simulation abgeschätzte Energiedeposition und die Abschätzung der Sekundärelektronenerzeugung ließen jedoch nur einen geringfügigen Effekt erwarten, so dass auf eine weitere Verfolgung dieses Ansatzes verzichtet wurde.

Erfolgreich war der Ansatz, die bekannte und bei Polymeren vielfach angewandte Methode der chemischen Verstärkung durch katalytische, säureinduzierte kationische Polymerisation auf das mit Oxiranresten modifizierte Calixarendervat TOMCA4 zu übertragen, wobei ein Triarylsulfoniumsalz als PAG eingesetzt wurde. Mit diesem Konzept konnte die Empfindlichkeit gegenüber unfunktionalisiertem Calix[4]aren um mehr als drei Größenordnungen gesteigert werden, so dass

für die Flächendosis Werte von deutlich unter  $100 \mu C/cm^2$  bei  $30 keV$  erreicht wurden, was mit kommerziell erhältlichen Lacken durchaus vergleichbar ist. Es wurde gezeigt, dass sich mit diesem neuen Lacksystem durch Optimierung des Prozesses Strukturgrößen von  $25 nm$  erzeugen lassen. Die ebenfalls gezeigte gute Ätzresistenz lässt dieses Material für praktische Anwendungen sehr vielversprechend erscheinen. Der PAG spricht auch auf UV - Strahlung an, somit ist mit angepasster Zusammensetzung auch ein Einsatz in der optischen Lithographie denkbar.

## Ausblick

Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse zeigen eindeutig, dass die beschriebene strukturelle Verwandtschaft zwischen Calixarenen und Novolak - Harzen dazu führt, dass sich die bei Novolak eingesetzten Methoden der Lackchemie auf die erstgenannten, nicht polymeren Materialien übertragen lassen. Dies eröffnet ein ganzes Spektrum an Möglichkeiten, die sich auf Calixarene anwenden lassen, um deren Eigenschaften als Lacke an die gegebenen Anforderungen anzupassen. Durch Einführung geeigneter funktioneller Gruppen wäre z.B. auch ein alkalisch entwickelbarer positiver Calixarenlack denkbar. Dies wurde mit Resorcinarenen bereits erfolgreich demonstriert [66].

Im Hinblick auf die Anwendung im Niederenergie - Bereich wäre außerdem die lithografische Strukturierung von Calixaren Monolagen von Interesse. Diese Form der Strukturierung wurde bereits mit verschiedenen auf Gold- und Si- Substraten erzeugten molekularen Monolagen anderer Materialien durchgeführt [67]. Die Herstellung von Resorcinaren - Monolagen auf Goldoberflächen wurde bereits erfolgreich demonstriert [68]. Hier müssten allerdings noch geeignete Verfahren zur weiteren Strukturübertragung entwickelt werden.

Bezüglich der weiteren Forschung an nicht polymeren Lackmaterialien wäre auch eine Weiterentwicklung des anorganischen Elektronenstrahllacks HSQ (siehe Ab-

schnitt 2.2.2) wünschenswert, insbesondere im Hinblick auf eine Anwendung für die EUV - Lithografie bei einer Wellenlänge von  $13.5\text{ nm}$ . Neben der Steigerung der Empfindlichkeit wäre es hierbei von höchstem Interesse, entsprechende Lacksysteme zu entwickeln, die sich als Positivlack verhalten und die die gleiche hohe Kompatibilität mit der CMOS- Technologie besitzen. Auch ein für konventionelle optische Lithografie geeigneter Lack würde ein weites Anwendungsfeld finden.

Allgemein lässt sich somit sagen, dass die Forschung an nicht polymeren, hochauflösenden Lacksystemen auch in der weiteren Zukunft für die Weiterentwicklung der Halbleiter- und Nanotechnologie eine wichtige Rolle spielen kann.

# Literaturverzeichnis

- [1] *International Technology Roadmap for Semiconductors*, 2005.
- [2] SZE, S.M.: *Semiconductor Devices: Physics and Technology*. John Wiley & sons, 1985.
- [3] S. YASIN, D.G. HASKO, H. AHMED. *Appl. Phys. Lett.*, 78:S. 2760 ff, 2001.
- [4] *Maskless lithography (ML2), Workshop in Erfurt, Deutschland, März 2002*. Zusammenfassung von Patrick de Jager.
- [5] T.H.P. CHANG, D.P. KERN, L.P. MURAY. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 10:S. 2743, 1992.
- [6] HIROSHI ITO, ELSA REICHMANIS, OMKARAM NALAMASU, TAKUMI UENO (Herausgeber): *Micro - and Nanopatterning Polymers*. ACS Symposium Series 706, 1997.
- [7] J. FUJITA, Y. OHNISHI, Y. OCHIAI, S. MATSUI. *Appl. Phys. Lett.*, 68:S. 1297, 1996.
- [8] J. FUJITA, Y. OHNISHI, Y. OCHIAI, E. NOMURA, S. MATSUI. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 14:S. 4272, 1996.
- [9] Y. ONISHI, J. FUJITA, Y. OCHIAI, S. MATSUI. *Microelec. Eng.*, 35:S. 117, 1997.

- [10] F.E. PRINS, J. PFEIFFER, S. RAIBLE, D.P. KERN, V. SCHURIG. *Microelec. Eng.*, 41-42:S. 359, 1998.
- [11] S. YASIN, D.G. HASKO, F. CARECANAC. *J. Vac. Sci. Technol B*, 19:S. 311, 2001.
- [12] H. SAILER, A. RUDERISCH, D.P. KERN, V. SCHURIG. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 20:S. 2958, 2002.
- [13] A. RUDERISCH, H. SAILER, V. SCHURIG, D.P. KERN. *Microelec. Eng.*, 67-68:S. 292, 2003.
- [14] S. WOLF, R.N. TAUBER (Herausgeber): *Silicon Processing for the VLSI Era*, Band 1. Lattice Press, 2000.
- [15] M.A. MCCORD, M.J. ROOKS: *Handbook of Microlithography, Micromachining and Microfabrication*, Band 1. SPIE, 1997.
- [16] E. DOBISZ, T. FEDYNYSHYN, D. MA, L. SHIREY, R. BASS. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 16:S. 3773, 1998.
- [17] G. PATSIS, N. GLEZOS, E. GOGOLIDES. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 21:S. 254, 2003.
- [18] S. YASIN, D.G. HASKO, H. AHMED. *Microelec. Eng.*, 61-62:S. 745, 2002.
- [19] REIMER, L.: *Scanning Electron Microscopy*. Springer - Verlag, 1985.
- [20] L. REIMER, E.R. KEFTING. *Scanning*, 6:S. 128, 1984.
- [21] VRIENS, L. *Proc. Phys. Soc. Jpn.*, 89:S. 13, 1966.
- [22] B. WU, A.R. NEUREUTHER. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 19:S. 2508, 2001.
- [23] S. EDER-KAPL, H. LOESCHNER, M. ZEININGER, W. FALLMANN, O. KIRCH, G.P. PATSIS, V. CONSTANTOUDIS, E. GOGOLIDES. *Microelec. Eng.*, 73-74:S. 252, 2004.

- [24] GALLATIN, G.M. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, 4404:S. 123, 2001.
- [25] CAMPBELL, S.A.: *The Science and Engineering of Microelectronic Fabrication*, Kapitel Kapitel 9: Nonoptical Lithographic Techniques. Oxford University Press, 1996.
- [26] RUDERISCH, A.: *Synthese von Calixaren- und Resorcinarenderivaten und deren Anwendung in Chromatographie und Nanotechnologie*. Doktorarbeit, Eberhard - Karls - Universität Tübingen, 2003.
- [27] H. NAMATSU, V. TAKAHASHI, K. YAMAZAKI, T. YAMAGUCHI, M. NAGASE, K. KURIHARA. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 16:S. 69, 1998.
- [28] W. HENSCHEL, Y.M. GEORGIEV, H. KURZ. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 21:S. 2018, 2003.
- [29] R. LEUSCHNER, G. PAWLOWSKI: *Processing of Semiconductors*, Band 16, Kapitel Photolithography, materials science and technology. Wiley VCH, 1997.
- [30] RABEK, J.F.: *Mechanisms of photophysical and photochemical reactions in polymers: theory and practical applications*. John Wiley VCH, New York, 1987.
- [31] K.D. SCHOCK, F.E. PRINS, S. STRÄHLE, D.P. KERN. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 15:S. 2323, 1997.
- [32] J.M. SHAW, M. HATZAKIS, E.D. BABICH, J.R. PARASZCZAK, D.F. WITMAN, K.J. STEWART. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 7:S. 1709, 1989.
- [33] E. GOGOLIDES, D. TZEVELEKIS, S. GRIGOROPOULOS, E. TEGOU, M. HATZAKIS. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 14:S. 3332, 1996.
- [34] K. ELIAN, M. IRMSCHER, J. BUTSCHKE, F. LETZKUS, C. REUTER, R. SPRINGER. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 17, 1999.

- [35] K.Y. LEE, Y. HSU, P. LE, Z.C.H. TAN, T.H.P. CHANG, K. ELIAN. *J. Vac. Sci. Technol B*, 18:S. 3408, 2000.
- [36] M. BÖTTCHER, L. BAUCH, I. STOLBERG. *J. Vac. Sci. Technol B*, 12:S. 3473, 1994.
- [37] M. IRMSCHER, B. HÖFFLINGER, C. REUTER, R. SPRINGER, C. STAUFER. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 15:S. 2605, 1997.
- [38] GUTSCHE, C.D.: *Calixarenes*. Royal Society of Chemistry, 1989.
- [39] C.D. GUTSCHE, M. IQBAL. *Org. Synth.*, 68:S. 234, 1990.
- [40] A. TILKE, M. VOGEL, S. SIMMEL, A. KRIELE, R.H. BLICK, H. LORENZ, D.A. WHARAM, J.P. KOTTHAUS. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 17:S. 1594, 1999.
- [41] P. TIMMERMANN, W. VERBOOM, D.N. REINHOUDT. *Tetrahedron*, 52:S. 2663, 1996.
- [42] PANTELEIT, FRIEDHELM: *Magnetotransportuntersuchungen an parallelen Quantenpunktkontakten*. Doktorarbeit, Eberhard - Karls - Universität Tübingen, 2004.
- [43] C.D. GUTSCHE, J.A. LEVINE, P.K. SUJEETH. *J. Org. Chem.*, 50:S. 5802, 1985.
- [44] C.D. GUTSCHE, B. DHAWAN, J.A. LEVINE, K.H. NO, L.J. BAUER. *Tetrahedron*, 39:S. 409, 1983.
- [45] GÖPEL/ZIEGLER: *Struktur der Materie: Grundlagen, Mikroskopie und Spektroskopie*. B.G. Teubner Verlagsgesellschaft, 1994.
- [46] G. BEAMSON, D. BRIGGS: *High Resolution XPS of Organic Polymers – The Scienta ESCA300 Database*. Wiley VCH, 1992.

- [47] MAUTE, OLIVER: *Preparation of Ordered tert.-Butylcalix[4]arene Layers on Modified Surfaces: Comparative FTIR, SFM, TPD and Contact Angle Studies*. Doktorarbeit, Eberhard - Karls - Universität Tübingen, 1999.
- [48] G.U. KULKARNI, C.N.R. RAO, M.W. ROBERTS. *Langmuir*, 11:S. 2572, 1995.
- [49] A. LEHTONEN, R. SILANPÄÄ. *Polyhedr.*, 17:S. 3327, 1998.
- [50] S.-K. CHANG, I. CHO. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, Seite S. 211, 1986.
- [51] F. ARNAUD-NEU, G. BARRETT, S. HARRIS, M. OWENS, M. MCKERVEY, M.-J. SCHWING-WEILL, P. SCHWINTÉ. *Inorg. Chem.*, 32:S. 2644, 1993.
- [52] M. HATZAKIS, J. SHAW, E. BABICH, J. PARASZCZAK. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 6:S. 2224, 1988.
- [53] M. HATZAKIS, K.J. STEWART, J.M. SHAW, S.A. RISHTON. *J. Electrochem. Soc.*, 138:S. 1076, 1991.
- [54] P. ARGITIS, I. RAPTIS, C.J. AIDINIS, N. GLEZOS, M. BACIOCCHI, J. EVERETT, M. HATZAKIS. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 13:S. 3030, 1995.
- [55] K.Y. LEE, N. LABIANCA, S.A. RISHTON, S. ZOGHAMAIN, J.D. GELORME, J. SHAW, T.H.-P. CHANG. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 13:S. 3012, 1995.
- [56] H. LORENZ, M. DESPONT, N. FAHRNI, N. LABIANCA, P. RENAUD, P. VETTIGER. *J. Micromech. Microeng.*, 7:S. 121, 1997.
- [57] W.H. WONG, E.Y.B. PUN. *J. Vac. Sci. Technol B*, 19:S. 732, 2001.
- [58] M. AKTARY, M.O. JENSEN, K.L. WESTRA, M.J. BRETT, M.R. FREEMAN. *J. Vac. Sci. Technol B*, 21:S. L5, 2003.
- [59] A. PÉPIN, V. STUDER, D. DECANINI, Y. CHEN. *Microelec. Eng.*, 73-74:S. 233, 2004.

- [60] T. TAKATA, H. TAKAGI, Y. FURUSHO. *Enantiomer*, 7:S. 129, 2001.
- [61] P. NERI, A. BOTTINO, C. GERACI, M. PIATELLI. *Tetrahedron: Asymmetry*, 7:S. 17, 1996.
- [62] H. SAILER, A. RUDERISCH, D.P. KERN, V. SCHURIG. *Microelec. Eng.*, 73-74:S. 228, 2004.
- [63] H. NAMATSU, K. YAMAZAKI, K. KURIHARA. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 18:S. 780, 2000.
- [64] NAMATSU, H. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, 5376:S. 482, 2004.
- [65] H. SAILER, A. RUDERISCH, W. HENSCHEL, V. SCHURIG, D.P. KERN. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 22:S. 3485, 2004.
- [66] K. YOUNG-GIL, J.B. KIM, T. FUJIGAYA, Y. SHIBASAKI, M. UEDA. *J. Mater. Chem.*, 12:S. 53, 2002.
- [67] T. WEIMANN, W. GEYER, P. HINZE, V. STADLER, W. ECK, A. GÖLZHÄUSER. *Microelec. Eng.*, 57-58:S. 903, 2001.
- [68] S. RAIBLE, J. PFEIFFER, T. WEISS, W. CLAUSS, W. GOEPEL, V. SCHURIG, D.P. KERN. *Appl. Phys. A*, 700:S. 607, 2000.

## Lebenslauf

Name: Holger Jörg Sailer

Geburtsdatum: 7.6.1974

Geburtsort: Tübingen

Familienstand: ledig

Schulbildung: 1981 - 1985 Grundschule Kuppelnau, Ravensburg  
1985 - 1994 Albert - Einstein Gymnasium, Ravensburg  
Juni 1994 Abitur

Zivildienst August 1994 - Oktober 1995  
Städtisches Krankenhaus Ravensburg

Studium: Oktober 1995 - November 2000  
Studium der Physik an der Eberhard - Karls Universität Tübingen  
November 2000 Diplom

Diplomarbeit: August 1999 - Juli 2000  
Robert Bosch GmbH, Reutlingen und  
Institut für Angewandte Physik, Universität Tübingen  
Titel: Charakterisierung dünner Oxidschichten aus unterschiedlichen  
Prozessvarianten

Dissertation: Dezember 2000 - September 2006  
Anfertigung am Institut für Angewandte Physik, Universität Tübingen  
unter Anleitung von Prof. Dr. D. Kern  
Titel: Evaluierung hochauflösender, nicht polymerer  
Elektronenstrahllacke auf Calixaren - Basis

**Meine akademischen Lehrer waren:**

Gönnenwein, Grabmayr, Fischer, Strähle, Ebert, Lutz, Mertens, Baumann, Pfister, Wagner, Hübener, Wolff, Kaul, Müther, Nüsslin, Zimmermann, Kern, Wharam, Schwenk, Plies