

Molekulare Erkennung in selbstorganisierten integrierten Schaltkreisen: kontrollierte Verkleinerung**

Yong-beom Lim und Myongsoo Lee*

Blockcopolymerer · Halbleiter · Lithographie ·
Molekulare Erkennung · Selbstorganisation

Not ist die Mutter aller Erfindungen. Die immer kleineren Dimensionen elektronischer Bauteile stellen Wissenschaftler und Ingenieure vor neue Aufgaben. Die Abmessungen von elektronischen wie Speichereinheiten sollen vermindert werden, was zugleich bedeutet, dass mehr Information pro Flächeneinheit gespeichert werden muss. Die konventionelle Mikrofabrikation integrierter Schaltkreise (ICs) mit optischer Lithographie (auch Photolithographie genannt), bei der man ein geometrisches Muster von einer Photomaske durch Belichten auf eine lichtempfindliche Chemikalie (Photolack) überträgt, hat ihre wirtschaftlichen und technischen Grenzen erreicht. Moderne Anwendungen verlangen die weitere Verkleinerung des lithographischen Musters unter 30 nm, was mit dieser Technik nur unter Schwierigkeiten und mit hohem Zeitaufwand möglich wäre. An diesem Punkt kommt die Selbstorganisation ins Spiel.

Die Selbstorganisation ist ein spontaner und kostengünstiger Prozess, der die einzelnen Moleküle (Bausteine) mittels nichtkovalenter Wechselwirkungen in eine geordnete Struktur bringt.^[1] Als Wechselwirkung kommen in Frage: hydrophobe Kräfte, Wasserstoffbrücken, Van-der-Waals-Kräfte, π - π -Wechselwirkungen, die Metallkoordination und elektrostatische Wechselwirkungen. Obwohl die einzelnen nichtkovalenten Wechselwirkungen für sich genommen recht schwach sind, führen sie in ihrer Gesamtheit zur Bildung sehr stabiler Aggregate. Von den zahlreichen Arten synthetischer Bausteine für die Selbstorganisation sind die Blockcopolymerer eines der gängigsten und am intensivsten untersuchten Systeme.^[2-4] Blockcopolymerer bestehen aus wenigstens zwei verschiedenen kovalent verknüpften Polymeren und bilden

eine Vielzahl mikrophasenseparierter Nanostrukturen. Entscheidende Einflussgrößen dabei sind die relative Länge und die Inkompatibilität der Polymerblöcke, Einschränkungen ihrer Konnektivität und der Typ der wirksamen nichtkovalenten Wechselwirkungen.

Ein Vorteil der Selbstorganisation ist die Möglichkeit, die nanostrukturierten Morphologien/Muster auf „molekularer Ebene“ zu beeinflussen. Daher war man bestrebt, Blockcopolymerer für die Mikrofabrikation von ICs zu nutzen.^[5,6] Das Molekulargewicht des Blockcopolymerers bestimmt die Abmessungen der bei der Blockcopolymer-Lithographie gebildeten Struktur, und man kann sehr kleine Strukturen im Bereich von 10–30 nm erzeugen. Dem industriellen Einsatz derartiger Strukturierungsmethoden stehen allerdings noch einige ungelöste Probleme entgegen, darunter die notwendige Erweiterung der herstellbaren nanoskaligen Strukturtypen.

In einer neuen Arbeit beschäftigten sich Tang, Hawker et al. mit diesem Thema, und sie geben ein Beispiel für die Vielseitigkeit der auf Blockcopolymeren basierenden Lithographietechnik.^[7] In einer zweidimensionalen Monoschicht bilden Blockcopolymerer normalerweise eine hexagonal dichte Anordnung. Für die vollständige Kompatibilität mit den Designstandards für ICs wird allerdings eine andere Art der geordneten Morphologie, z. B. quadratische Felder, benötigt. Um dies bei gleichzeitig langreichweitiger Ausrichtung zu erreichen, haben die Autoren das Prinzip der molekularen Erkennung genutzt. Zuerst werden zwei Diblockcopolymerer, A-B und B'-C, gemischt. Analog wie bei der Synthese von ABC-Triblockcopolymerensystemen entstehen hier Polymerer mit reicheren und komplizierten Strukturen als die einfacher AB-Diblockcopolymerensysteme.^[8] Jedoch überwiegt bei solchen Gemischen die Tendenz zur Makrophasentrennung, die einer Herstellung von dünnen Filmen aus Blockcopolymergemischen mit einheitlicher langreichweitiger Ordnung bisher im Wege stand. Tang, Hawker et al. konnten dieses Problem nun dadurch lösen, dass sie die anziehenden Kräfte der Wasserstoffbrückenbindung nutzen.^[9]

Die Diblockcopolymerer Polyethylenoxid-*b*-poly(styrol-*r*-4-hydroxystyrol) [PEO-*b*-P(S-*r*-4HS)]; A-B) und Poly(styrol-*r*-4-vinylpyridin)-*b*-poly(methylmethacrylat) [P(S-*r*-4VP)-*b*-PMMA]; B'-C) wurden synthetisiert, die den H-Brücken-Donor 4-Hydroxystyrol bzw. den H-Brücken-Akzeptor 4-

[*] Prof. M. Lee

Center for Supramolecular Nano-Assembly
und Department of Chemistry
Yonsei University, Seoul 120-749 (Korea)
Fax: (+82) 2-393-6096
E-Mail: mslee@yonsei.ac.kr
Homepage: <http://csna.yonsei.ac.kr>

Dr. Y.-b. Lim
Department of Materials Science and Engineering,
Yonsei University

[**] Diese Arbeit wurde durch das National Creative Research Initiative Program des koreanischen Ministeriums für Erziehung, Wissenschaft und Technologie gefördert.

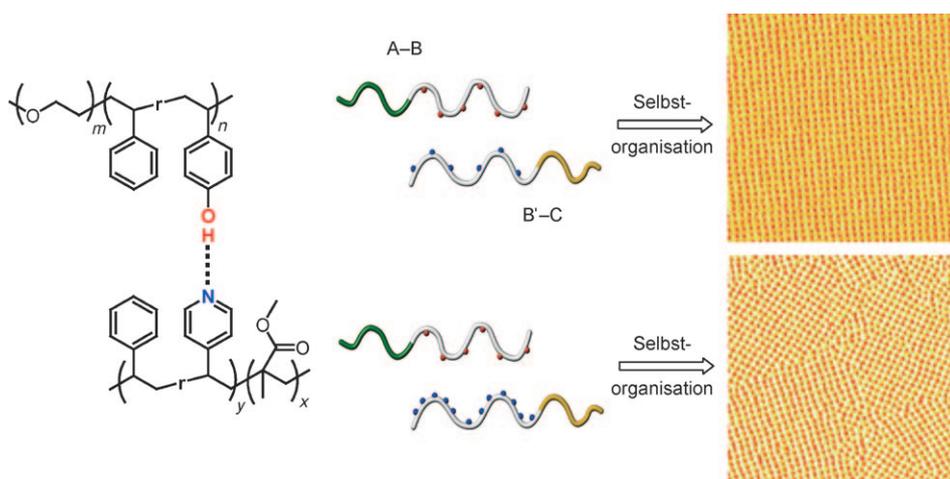


Abbildung 1. Selbstorganisation von Gemischen aus A-B- und B'-C-Diblockcopolymeren auf Siliciumwafern. Die AFM-Bilder zeigen, dass wohlorientierte quadratische Felder nur dann entstehen, wenn in den zwei Blockcopolymeren die gleiche Zahl an H-Donoren (rot) und -Akzeptoren (blau) vorliegt. (Aus Lit. [7]; Copyright 2008, American Association for the Advancement of Science.)

Vinylpyridin zufällig (r) in die Polystyrolblöcke eingebaut enthalten. Eine ausgeprägte molekulare Erkennung stellte sich ein, wenn eine Lösung mit einem akzeptor- und einem donorsubstituierten Polymer im Molverhältnis 1:1 durch Schleuderbeschichtung auf einem Siliciumwafer aufgebracht und danach weiterverarbeitet wurde (Abbildung 1). Wurden Blockcopolymer gemischt, die unterschiedlich viele H-Brücken-Donoren und -Akzeptoren enthielten, so war die anschließend gebildete nanostrukturierte Morphologie nur wenig geordnet und hexagonal oder quadratisch gepackt. Mit Gemischen, bei denen die Zahl der H-Brücken-Donoren und -Akzeptoren etwa gleich groß war, erhielt man dagegen ausschließlich dünne Filme mit quadratischen Feldern und außerordentlich hohem Ordnungsgrad in der Ebene. Die Größe der Körner mit einer solchen durch quadratische Felder charakterisierten Morphologie lag über $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. Kontrollexperimente zeigten, dass die H-Brücken-Wechselwirkungen sowohl für die quadratische Packung als auch für die langreichweitige Ordnung ausschlaggebend sind.

Ähnliche molekulare Erkennungsprozesse sind bei einem weiteren Diblockcopolymerensystem gefunden worden, bei dem jedoch eine andere Art nichtkovalenter Wechselwirkung vorliegt.^[10] Harada und Kataoka stellten Blockcopolymer mit entgegengesetzter Ladung her, und zwar Polyethylenoxid-*b*-poly(L-lysin) [PEO-*b*-PLL] und Polyethylenoxid-*b*-poly(L-asparaginsäure) [PEO-*b*-PAA]. In wässriger Lösung trat molekulare Erkennung nur ein, wenn Blockcopolymer gemischt wurden, deren Polyanionen und Polykationen dieselbe Blocklänge hatten, und dann entstanden supramolekulare Kern-Schale-Aggregate. Die beiden angeführten Beispiele zeigen, dass der Schlüssel zu solchen molekularen Erkennungsprozessen die strikte und regelmäßige Phasentrennung zwischen den interagierenden Polymerblöcken ist, sowohl im Festkörper als auch in Lösung und gleichgültig, ob der Prozess auf der Wasserstoffbrückenbindung oder auf elektrostatischen Wechselwirkungen beruht.

Tang, Hawker et al. demonstrierten außerdem, dass sich solche selbstorganisierten Filme mit quadratischen Anord-

nungen für die Mikrofabrikation verwenden lassen. Nutzte man den Film als Lithographiemaske zur Übertragung des Templatbildes auf ein darunter liegendes Siliciumsubstrat mithilfe der herkömmlichen Ätztechnik, so entstanden dort wohlausgerichtete quadratisch angeordnete Löcher. Die sehr gute Übereinstimmung der Lochdurchmesser und -abstände (22 bzw. 50 nm) im Substrat mit den Merkmalen der quadratischen Felder vor der Strukturübertragung bezeugt die hohe Abbildungstreue des lithographischen Verfahrens.

Die größere Strukturauswahl bei der Blockcopolymerlithographie reicht noch nicht aus, um die Industriestandards für Halbleiter zu erfüllen. Für den industriellen Einsatz sollte der Film nahezu defektfrei und die Strukturen sollten vollständig adressierbar sein. Als Lösung bietet sich die Selbstorganisation der Blockcopolymer mithilfe eines Templat

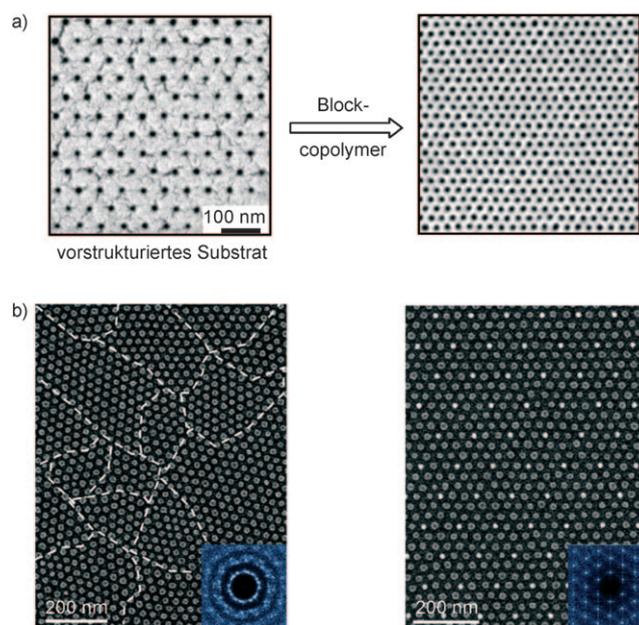


Abbildung 2. a) Gesteuerte Selbstorganisation eines Blockcopolymeren (PS-*b*-PMMA) auf einem chemisch vorstrukturierten Substrat zur Vervielfachung der Strukturichte und Verbesserung der Strukturqualität (aus Lit. [13]; Copyright 2008, American Association for the Advancement of Science). b) Links: kaum geordnete Monoschicht aus kugelförmigen Domänen eines Blockcopolymeren (Polystyrol-*b*-polydimethylsiloxan; PS-*b*-PDMS), die sich auf einer ebenen Oberfläche gebildet hat. Die Grenzen zwischen verschiedenen Kornorientierungen sind durch Strichlinien markiert. Rechts: wohlgeordnete Anordnung von PS-*b*-PDMS-Kugeln, die sich in einem dünn besetzten 2D-Gitter aus Stützen (hellere Punkte) gebildet hat. (Aus Lit. [14]; Copyright 2008, American Association for the Advancement of Science.)

an, etwa durch chemische Vorstrukturierung^[11] oder Graphoepitaxie.^[12] Unabhängig voneinander haben jüngst zwei Forschungsgruppen über die Herstellung defektfreier und adressierbarer hexagonaler Anordnungen von Blockcopolymerfilmen durch chemische Vorstrukturierung oder graphoepitaktische Methoden berichtet (Abbildung 2).^[13,14] Der Vorteil dieses Verfahrens ist die Vervielfachung der Strukturdichte und die Verbesserung der Musterqualität. Quadratische Muster sind für Anwendungen in der Halbleiterindustrie, deren Standard auf einem rechtwinkligen Koordinatensystem beruht, am besten geeignet, während hexagonale Muster eine umfangreiche und teure Umarbeitung der Entwurfssoftware für Schaltkreise, Fertigungsprotokolle usw. erforderlich machen würden.^[7]

Das von Tang, Hawker et al. beschriebene Verfahren hat deshalb ein so großes Potenzial, weil es eine rationale Methode für die Erzeugung großflächiger quadratischer Anordnungen von Blockcopolymeren offeriert. Es sollte im Verbund mit der Methode der Selbstorganisation mithilfe von Templaten ermöglichen, die gegenwärtige maximale Korngröße (ca. $5 \times 5 \mu\text{m}^2$) weiter zu steigern und noch gleichmäßigere, vollständig adressierbare quadratische Felder herzustellen.^[11–14] Neben den Blockcopolymeren kommen für die Strukturierung noch andere sich selbst organisierende Bausteine in Frage. Da die Strukturgrößen vom Molekulargewicht der Bausteine bestimmt werden, könnte man zu kleineren Strukturen unter Umständen dadurch gelangen, dass man Bausteine verwendet, deren Molekulargewicht geringer ist als dasjenige von typischen Blockcopolymeren ($20\text{--}2000 \text{ kg mol}^{-1}$).^[15–17] Man könnte sich eine Fortsetzung dieser Entwicklung so vorstellen, dass eines Tages eine beliebige Struktur einfach dadurch erzeugt wird, dass man eine

Blockcopolymerlösung über ein festes Substrat gießt und der Selbstorganisation ihren Lauf lässt.

Online veröffentlicht am 12. März 2009

-
- [1] G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1991**, 254, 1312.
 - [2] A. C. Balazs, T. Emrick, T. P. Russell, *Science* **2006**, 314, 1107.
 - [3] M. Lee, B. K. Cho, W. C. Zin, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3869.
 - [4] M. Schappacher, A. Deffieux, *Science* **2008**, 319, 1512.
 - [5] J. Y. Cheng, C. A. Ross, H. I. Smith, E. L. Thomas, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 2505.
 - [6] M. Park, C. Harrison, P. M. Chaikin, R. A. Register, D. H. Adamson, *Science* **1997**, 276, 1401.
 - [7] C. B. Tang, E. M. Lennon, G. H. Fredrickson, E. J. Kramer, C. J. Hawker, *Science* **2008**, 322, 429.
 - [8] C. B. Tang, J. Bang, G. E. Stein, G. H. Fredrickson, C. J. Hawker, E. J. Kramer, M. Sprung, J. Wang, *Macromolecules* **2008**, 41, 4328.
 - [9] J. Ruokolainen, R. Mäkinen, M. Torkkeli, T. Mäkelä, R. Serimaa, G. ten Brinke, O. Ikkala, *Science* **1998**, 280, 557.
 - [10] A. Harada, K. Kataoka, *Science* **1999**, 283, 65.
 - [11] M. P. Stoykovich, M. Muller, S. O. Kim, H. H. Solak, E. W. Edwards, J. J. de Pablo, P. F. Nealey, *Science* **2005**, 308, 1442.
 - [12] R. A. Segalman, H. Yokoyama, E. J. Kramer, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1152.
 - [13] R. Ruiz, H. M. Kang, F. A. Detcheverry, E. Dobisz, D. S. Kercher, T. R. Albrecht, J. J. de Pablo, P. F. Nealey, *Science* **2008**, 321, 936.
 - [14] I. Bitá, J. K. W. Yang, Y. S. Jung, C. A. Ross, E. L. Thomas, K. K. Berggren, *Science* **2008**, 321, 939.
 - [15] M. Lee, M. H. Park, N. K. Oh, W. C. Zin, H. L. Jung, D. K. Yoon, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 6627; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6465.
 - [16] C. Tschierske, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1930.
 - [17] T. Shimizu, M. Masuda, H. Minamikawa, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1401.