

# Feldemissions-Rastersondenlithographie mittels Diamantspitzen zur Erzeugung von sub-10 nm Strukturen

## Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades  
**Doktoringenieur (Dr.-Ing.)**

vorgelegt der Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik  
der **Technischen Universität Ilmenau**

von **M. Sc. Martin Hofmann**,  
geboren am 17.05.1989 in Erfurt, Thüringen

---

Betreuender Professor:	Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Ivo W. Rangelow Technische Universität Ilmenau
2. Gutachter:	Univ.-Prof. Dr.-Ing. Steffen Strehle Technische Universität Ilmenau
3. Gutachter:	Prof. Dr.-Ing. Teodor Gotszalk Wroclaw University of Science and Technology

---

---

Tag der Einreichung:	06.04.2020
Tag der wissenschaftlichen Aussprache:	18.06.2020

---



# Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise unentgeltlich geholfen:

- 1) Stephan Mechold (HiWi und Bachelorarbeit):  
Generierung von Strukturen mittels Rastersondenlithographie und deren Messung. Herstellung von Lift-Off-Strukturen. Aufkleben von Diamanten auf aktive Cantilever.
- 2) Tzvetan Ivanov (Mitarbeiter MNES):  
Hilfe bei der Herstellung diamantbeschichteter Siliziumspitzen.
- 3) Laura Weidenfeller (Mitarbeiter GraKo):  
Herstellung von DLW-Strukturen im Zuge der Mix & Match Lithographie. Korrekturlesen der Arbeit.
- 4) Shraddha Supreeti (Mitarbeiter GraKo):  
Herstellung von UV-NIL-Strukturen im Zuge der Mix & Match Lithographie.

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder anderer Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer Prüfungsbehörde vorgelegt.

Ich bin darauf hingewiesen worden, dass die Unrichtigkeit der vorstehenden Erklärung als Täuschungsversuch bewertet wird und gemäß § 7 Abs. 10 der Promotionsordnung den Abbruch des Promotionsverfahrens zur Folge hat.

Ilmenau, 26. August 2020

.....

Unterschrift



# Danksagung

Zuallererst möchte ich der Person danken, die den größten Einfluss auf meine wissenschaftliche Karriere hatte: Prof. Dr. Ivo W. Rangelow. Als mein Betreuer und Doktorvater an der TU Ilmenau hat er mich mit seinem Enthusiasmus und Forscherdrang dazu bewegt nach meiner Masterarbeit in der Wissenschaft zu verbleiben. Er wies mir neue Wege, sodass ich wissenschaftliche und private Problemstellungen während meiner Arbeit erfolgreich meistern konnte. Des Weiteren zeigte er sich stets geduldig, selbst als er die Umfänge meiner geschriebenen Arbeit gesehen hat.

Als Nächstes möchte ich meiner Familie danken, die mich selbst in schweren Zeiten stets mit offenen Armen empfangen hat. Zusammen mit all meinen Freunden gaben sie mir an Wochenenden und Feiertagen die Stärke, den Rückhalt und die Unterstützung um mit meiner Doktorarbeit fortzufahren.

Einen besonderen Dank möchte ich den Leuten vom Graduiertenkolleg (GraKo) „Tip- and laser-based 3D-Nanofabrication in extended macroscopic working areas“ zukommen lassen. Wir fingen als Kollegen an und gehen als Freunde auseinander. Danke für die vielen Diskussionen, Freizeitaktivitäten und Kaffeepausen, durch die wir alle Probleme, die während der Zeit als Doktorand/-in auftreten, meistern (und manchmal ignorieren) konnten.

Ein Dank geht auch an meine Kollegen des Fachgebietes Mikro- und nanoelektronische Systeme der TU Ilmenau, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Allen voran Claudia Lenk und Diana Nechepurenko (für die Einführung in FE-SPL), Burkhard Volland (für die Unterstützung im Bereich des kryogenen Plasmaätzens), Tzvetan Ivanov (für die Hilfe bei der Herstellung von Cantilevern), Yana Krivoschapikina (für die Einführung in die Resisttechnologie), Mathias Holz (für Diskussionen über technische Details der FE-SPL-Plattform und die Zeit an der FIB), Christoph Reuter (für elektrotechnische Problemlösungen), Ahmad Ahmad und Alexander Reum (für die Lösung von Regelungs- und Softwareproblemen), Stephan Mecholdt (für die unzähligen Experimente, die er unter meiner Führung ausgeführt hat) sowie Jens-Peter Zöllner und Gabriele Winkler (für Hilfestellung im organisatorischem Bereich).

Zusätzlich möchte ich dem gesamten Team vom ZMN (Zentrum für Mikro- und Nanotechnologien / DFG Gerätezentrum) der TU Ilmenau für den Zugang zu ihren Einrichtungen danken. Ein besonderer Dank geht hier an Arne Albrecht, Manuela Breiter, Joachim Döll, Henry Romanus und David Venier, ohne deren Hilfe und Ratschläge viele Experimente dieser Arbeit nicht möglich gewesen wären.

Ich möchte mich außerdem bei Laura Weidenfeller für das Korrekturlesen dieser Arbeit bedanken.

Abschließend möchte ich Sertac Güneri Yazgi und Steve Yianni danken, die ich während ihrer Zeit an der TU Ilmenau betreuen durfte. Danke für die wissenschaftlichen Erkenntnisse und den interkulturellen Austausch.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Erklärung</b>	<b>iii</b>
<b>Danksagung</b>	<b>v</b>
<b>Symbolverzeichnis</b>	<b>xvii</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>xix</b>
<b>Kurzzusammenfassung</b>	<b>xxi</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1. Motivation, Ziele und Struktur der Arbeit . . . . .	2
<b>2. Prinzipien der Rastersondenlithographie: Passive und Aktive Cantilever</b>	<b>7</b>
2.1. Klassifizierung von möglichen Spitzen-Proben Interaktionen . . . . .	8
2.2. Von der EBL zur FE-SPL - Die Belichtung durch Elektronen . . . . .	9
2.3. Fowler-Nordheim Feldemissionstheorie nanoskaliger Spitzen . . . . .	13
2.3.1. Der quantenmechanische Tunnelprozess und die Feldemission - Welcher Mechanismus ist für die FE-SPL relevant? . . . . .	14
2.3.2. Theorie und Praxis der Feldemission nach Fowler und Nordheim . . . . .	15
2.4. Die Feldemissions-Rastersondenlithographie (FE-SPL) Technologieplattform . . . . .	17
<b>3. Der Diamant als Feldemitter</b>	<b>23</b>
3.1. Herstellung von nanoskaligen Diamantenspitzen . . . . .	25
3.2. Feldemissionsmechanismus des Diamanten . . . . .	27
<b>4. Resistmaterialien der strahlungsbasierten Nanolithographie</b>	<b>31</b>
4.1. Chemisches Reaktionsverhalten von Resisten . . . . .	31
4.2. Der Zusammenhang zwischen Auflösung, Rauigkeit und Sensitivität . . . . .	33
4.3. Vom Polymer zu den Molekularglasresisten . . . . .	35
4.4. Relevanz von Calixarenen für die Nanofabrikation . . . . .	36

<b>5. Musterübertragung von nanoskaligen Strukturen in Silizium</b>	<b>39</b>
5.1. Plasmaätzen von Silizium . . . . .	41
5.1.1. Chemisches Ätzen . . . . .	41
5.1.2. Physikalisches Ätzen . . . . .	43
5.1.3. Reaktives Ionenätzen . . . . .	44
5.2. Musterübertrag in der Mikro- und Nanotechnologie . . . . .	46
5.2.1. Reaktives Ionentiefenätzen . . . . .	46
5.2.2. Atomlagenätzen . . . . .	48
5.2.3. Reaktives Ionenätzen bei kryogenen Temperaturen . . . . .	48
<b>6. Herstellung aktiver Cantilever mit nanoskaligen Diamantspitzen für die FE-SPL</b>	<b>53</b>
6.1. Herstellung aktiver Cantilever mit Siliziumspitze . . . . .	53
6.2. Diamantbeschichtete Siliziumspitzen . . . . .	55
6.3. Einkristalline Diamantspitzen . . . . .	59
6.4. Elektronenemissionsstabilität von Diamantspitzen . . . . .	62
<b>7. Strukturierbarkeit ultradünner Resistmaterialien durch FE-SPL mittels Diamantspitze</b>	<b>67</b>
7.1. Experimentelle Untersuchung der Spannungsabhängigkeit . . . . .	68
7.2. Experimentelle Untersuchung der Abhängigkeit von der Liniendosis . . . . .	70
7.3. Strukturierung im Bereich von sub-10 nm . . . . .	73
<b>8. Musterübertrag in ein Siliziumsubstrat mittels cRIE und ultradünner Resiste</b>	<b>79</b>
8.1. Verifizierung der Anisotropie . . . . .	81
8.2. Silizium-zu-Siliziumdioxid Selektivität . . . . .	82
8.3. Charakterisierung der Musterübertragung . . . . .	85
8.4. Musterübertrag im Bereich von 10 nm . . . . .	87
8.5. Herstellung eines Einzelelektronentransistors . . . . .	89
<b>9. Mix &amp; Match Lithographie</b>	<b>95</b>
9.1. Ergänzende Mix & Match Lithographie von DLW und FE-SPL . . . . .	95
9.2. Herstellung einer nanostrukturierten Stempelvorlage für NIL-Anwendungen mit- tels ergänzender Mix & Match Lithographie und kryogenem Plasmaätzen . . . . .	98
<b>10. Additive Herstellung von Metallstrukturen mit „nano-gap“ durch FE-SPL</b>	<b>101</b>
10.1. Voruntersuchungen . . . . .	102

10.2. Erzeugung nanoskaliger Chromstrukturen auf Silizium . . . . .	104
<b>11. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>109</b>
<b>Literatur</b>	<b>115</b>
<b>A. Wissenschaftliche Vita</b>	<b>137</b>



# Abbildungsverzeichnis

1.1. Integrierte Funktionsmöglichkeiten durch aktive Cantilever . . . . .	2
2.1. Interaktionsmöglichkeiten in der spitzenbasierten Lithographie . . . . .	9
2.2. Systemvergleich zwischen EBL und FE-SPL . . . . .	10
2.3. Verschiedene Elektronenemissionsmechanismen . . . . .	13
2.4. Unterschied zwischen Tunnel- und Feldemissionsstrom . . . . .	15
2.5. Verwendung aktiver Cantilever lässt die Implementierung von zwei unabhängig voneinander agierenden Regelschleifen zu . . . . .	18
2.6. Aufbau der FE-SPL-Plattform mit den wichtigsten Komponenten. REM-Abbildung eines aktiven Cantilevers . . . . .	19
3.1. Kristallstruktur von Graphit und Diamant . . . . .	23
3.2. AFM-Messungen verschiedener Diamantoberflächen . . . . .	25
3.3. Banddiagramm einer Diamantoberfläche . . . . .	28
3.4. Illustration des Feldemissionsmechanismus eines $sp^2/sp^3$ -Systems . . . . .	29
4.1. Verschiedene Resisttypen in der Lithographie . . . . .	32
4.2. Der Zusammenhang zwischen Auflösung, Rauigkeit und Sensitivität . . . . .	34
4.3. Größenvergleich zwischen Polymer- und Molekularglasmolekül . . . . .	36
5.1. CCP- und ICP-Prozesskammer . . . . .	40
5.2. Mögliche Reaktionsmechanismen beim Plasmaätzen . . . . .	43
5.3. Synergieeffekt während RIE . . . . .	44
5.4. Einfluss der Struktur auf das Ergebnis der Musterübertragung . . . . .	45
5.5. Prinzip vom reaktiven Iontiefenätzen und Atomlagenätzen . . . . .	47
5.6. Prinzip des kryogenen Plasmaätzens . . . . .	49
6.1. Prozessablaufplan zur Herstellung von aktiven Siliziumcantilevern mit extrem scharfer Siliziumspitze . . . . .	54
6.2. REM-Aufnahmen eines Siliziumcantilevers und zugehöriger Siliziumspitze . . . . .	54
6.3. Prozessablauf zur Herstellung von diamantbeschichteten Siliziumspitzen . . . . .	56
6.4. Prozesskontrolle mittels optischer Emissionsspektroskopie . . . . .	57

---

6.5. REM-Aufnahme eines aktiven Siliziumcantilevers mit zugehöriger diamantbeschichteter Siliziumspitze . . . . .	58
6.6. Mikromanipulator und Klebevorgang . . . . .	59
6.7. REM-Bilder während des Schärfeprozesses eines Diamanten . . . . .	60
6.8. Winkelabhängige Oberflächenmodifikationen des Diamanten nach FIB-Bearbeitung	61
6.9. REM-Abbildung einer durch einen fokussierten Ionenstrahl geschärfte Diamantspitze . . . . .	62
6.10. Bedeutung der Elektronenemissionsstabilität während der FE-SPL . . . . .	63
6.11. Emissionsstromsignal von Silizium, diamantüberzogenem Silizium und einkristallinem Diamant . . . . .	64
6.12. REM-Aufnahmen der Spitzenmaterialien vor und nach der Verwendung . . . . .	65
7.1. L-förmige Strukturen für Parametertests . . . . .	67
7.2. AFM-Aufnahmen einer $U_{bias}$ -vs.- $I$ -Parametermatrix direkt nach der Belichtung .	69
7.3. AFM-Messung eines Dosistests ( $I$ vs. $v$ ) direkt nach der Belichtung . . . . .	71
7.4. Bestimmung des Kontrastes vom Molekularglasresist 4M1AC68A . . . . .	72
7.5. Unterschiedliche Strukturen für 30 V und 40 V . . . . .	73
7.6. Strukturen mit unterschiedlichem Linienabstand und Liniendosis . . . . .	75
7.7. Hochaufgelöste AFM-Aufnahmen von sub-10 nm Strukturen . . . . .	76
8.1. Kontrolle des cRIE-Prozesses durch Dummyprozess mittels OES . . . . .	80
8.2. Verifizierung der Anisotropie . . . . .	81
8.3. Transformation von Silizium zu Siliziumdioxid . . . . .	82
8.4. $\text{SiO}_2$ ist effektive Ätzmaske für Musterübertrag in Silizium . . . . .	84
8.5. Musterübertrag in Silizium durch Calixarenmaske. Bestimmung wichtiger Selektivitäten . . . . .	85
8.6. $I$ -vs.- $v$ -Teststrukturmatrix nach dem Plasmaätzen . . . . .	87
8.7. Bestimmung der kleinsten Liniendosis . . . . .	89
8.8. Layout eines SET . . . . .	90
8.9. Bild eines SOI-Chips und vier mögliche SET-Strukturen . . . . .	91
8.10. Elektrische Charakterisierung eines Einzelelektronentransistors . . . . .	92
9.1. Szenario für eine Mix & Match Lithographie von DLW und FE-SPL . . . . .	96
9.2. Machbarkeitsnachweis einer ergänzenden Mix & Match Lithographie von DLW und FE-SPL . . . . .	97

---

9.3. Vervielfältigung durch UV-NIL mittels Mix & Match-Strukturierung und cRIE . . . . .	99
10.1. Grundlegendes Prinzip des verwendeten Lift-Off-Prozesses . . . . .	101
10.2. AFM-Messungen der Oberfläche verschiedenener Resistschichtsysteme . . . . .	102
10.3. <i>I</i> -vs.- <i>v</i> Strukturen vor und nach Entwicklung mit dem Entwickler 101A . . . . .	103
10.4. Zweischichtsystem brauchbar für Lift-Off . . . . .	104
10.5. REM-Aufnahmen von Strukturen nach dem Lift-Off . . . . .	105
10.6. SET-Metallstruktur mit extrem kleinem Elektrodenabstand . . . . .	106



# Tabellenverzeichnis

- 1. Materialeigenschaften eines polykristallinen Diamanten, von Silizium und eines Metalls . . . . . 24
- 2. Einflussparameter auf die Strukturierung mittels EBL . . . . . 32
- 3. Verwendete Ätzrezepte dieser Arbeit . . . . . 79
- 4. Ätzraten und Selektivitäten . . . . . 86



# Symbolverzeichnis

$h$	Plancksches Wirkunsquantum ( $6.626\,070\,15 \cdot 10^{-34}$ J s)
$p_e$	Elektronenimpuls
$m_e$	Elektronenmasse ( $9.109\,383\,701\,5 \cdot 10^{-31}$ kg)
$e$	Elementarladung ( $1.602\,176\,634 \cdot 10^{-19}$ C)
$U_{bias}$	Spannung
$d_p$	Eindringtiefe
$E_p$	Primärelektronenstrahlenergie
$p$	Dichte des Resists
$Z$	Atomzahl
$A$	Atomgewicht
$J$	Ionisierungsenergie des Resists
$\sigma_{bw}$	Belichtungswirkungsquerschnitt
$J_s$	Tunnelstromdichte
$\bar{\phi}$	mittlere Barrierenhöhe
$\phi_0$	Austrittsarbeit
$\alpha$	Korrekturfaktor
$E_F$	Fermienergie
$E_V$	Vakuumpkante
$E_{PP}$	elektrisches Feld zwischen zwei Platten
$d_{PP}$	Plattenabstand
$E$	elektrisches Feld
$k$	geometrischer Faktor
$r_s$	Spitzenradius
$d_{sp}$	Abstand zwischen Spitze und Probe
$\beta$	Feldüberhöhungsfaktor
$\chi$	Elektronenaffinität



# Abkürzungsverzeichnis

<b>SPM</b>	Rastersondenmikroskopie
<b>RTM</b>	Rastertunnelmikroskop
<b>STM</b>	Scanning Tunneling Microscope
<b>REM</b>	Rasterelektronenmikroskop
<b>AFM</b>	Atomkraftmikroskop
<b>SPL</b>	Rastersondenlithographie
<b>LAO</b>	lokale anodische Oxidation
<b>UHV</b>	Ultrahochvakuum
<b>hp</b>	half-pitch
<b>EBL</b>	Elektronenstrahlolithographie
<b>FE-SPL</b>	Feldemissions-Rastersondenlithographie
<b>SE</b>	Sekundärelektronen
<b>RSE</b>	Rückstreuelektronen
<b>IMFP</b>	inelastische mittlere freie Weglänge
<b>MFP</b>	mittlere freie Weglänge
<b>MVM</b>	Metall-Vakuum-Metall
<b>FN</b>	Fowler-Nordheim
<b>UHV</b>	Ultrahochvakuum
<b>CVD</b>	Gasphasenabscheidung
<b>HPHT</b>	Hochdruck-und-Hochtemperatur
<b>UNCD</b>	ultrananokristalliner Diamand
<b>a-C</b>	amorpher Kohlenstoff
$V_K$	Vakuumkante
$E_C$	Leitungsband
<b>NEA</b>	negative Elektronenaffinität
<b>ARDE</b>	aspektratenabhängiges Ätzen
<b>SWP</b>	Seitenwandpassivierung

<b>MG</b>	Molekularglasresist
<b>PMMA</b>	Polymethylmethacrylat
<b>OES</b>	optische Emissionsspektroskopie
<b>cRIE</b>	Reaktives Ionenätzen bei kryogenen Temperaturen
<b>LFM</b>	Reibungskraftmessung
<b>CFM</b>	chemische Kraftmikroskopie
<b>EFM</b>	elektrische Kraftmikroskopie
<b>MFM</b>	magnetische Kraftmikroskopie
<b>KPFM</b>	Raster-Kelvin-Mikroskopie
<b>SNOM</b>	optisches Rasternahfeldmikroskop

# Kurzzusammenfassung

Die Strukturerzeugung im Einzelnanometerbereich stellt einen der kritischsten technologischen Aspekte der Nanofabrikation dar. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll ein Fowler-Nordheim Feldemissionsprozess am Spitzenapex einer diamanthaltigen Rastersonde genutzt werden, um in Molekularglasresistsystemen lithographisch nutzbare Reaktionen auszulösen. Dabei bieten

- 1) aktive Cantilever die Möglichkeit von Detektion und Lithographie mit der gleichen Rastersonde
- 2) niederenergetische ( $< 100$  eV) Elektronen einen effizienten und räumlich sehr begrenzten Belichtungsprozess bei gleichzeitig Standardumgebungsbedingungen
- 3) Molekularglasresiste eine hohe lithographische Auflösung

und vielversprechende Möglichkeiten für eine gezielte Strukturierung im Bereich weniger Nanometer. Gleichzeitig hängt die Herstellung von zukünftigen Quantenbauteilen zu einem großen Teil von der Qualität der Musterübertragung in ein Siliziumsubstrat ab. Daher ist ein weiterer Bestandteil der vorliegenden Dissertationsschrift die Einführung und Charakterisierung eines reaktiven Ionenätzprozesses bei kryogenen Temperaturen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfolgt erstmalig die Strukturierung von Calixarenresist mittels Feldemissions-Rastersondenlithographie (FE-SPL) durch die Verwendung von Diamantspitzen. Dafür wurden zunächst aktive Cantilever mit diamantbeschichteten Siliziumspitzen und einkristallinen Diamantspitzen hergestellt. Es konnte gezeigt werden, dass (i) die Elektronenemissionsstabilität und (ii) die mechanische Stabilität dieser Materialien besser ist als die der standardmäßig genutzten Siliziumspitzen. Auch nach langer Nutzungsdauer einer einzelnen Diamantspitze ist die Strukturerzeugung im Bereich von sub-10 nm möglich. Die Zukunftsfähigkeit dieser Materialien im Rahmen einer FE-SPL-Anwendung ist somit signifikant. In Verbindung mit einem reaktiven Ionenätzprozess bei kryogenen Temperaturen (cRIE) erfolgt zudem die Charakterisierung eines Ätzprotokolls für den erfolgreichen Musterübertrag im Bereich von sub-10 nm. Weiterhin werden herausfordernde Aspekte bezüglich der Anwendbarkeit, des Durchsatzes und des Strukturübertrages untersucht und durch geeignete Techniken gelöst. Eine neuartige Kombination aus direktem Laserschreiben (DLW) und FE-SPL verbindet Strukturgrößen im Mikro- und Nanometerbereich durch eine sogenannte Mix & Match Lithographie. Eine maskenlose und gleichzeitig großflächige Strukturerzeugung ist möglich, woraus sich wiederum höhere Durchsätze ergeben. Die breit gefächerten Einsatzmöglichkeiten von FE-SPL werden im Abschluss der vorliegenden Arbeit durch die erfolgreiche Herstellung von Lift-Off-Strukturen mit einer Breite von 60 nm und einem Abstand von 15 nm unterstrichen. In Verbindung mit cRIE ist die Erzeugung von neuartigen und technisch vielversprechenden Bauelementen im Einzelnanometerbereich möglich.



# Abstract

Patterning at single digit nanoscale is the main bottleneck in the fabrication of next generation nanoelectronics. In this thesis a Fowler-Nordheim field emission process at the foremost front of a scanning proximal probe tip is utilized in order to apply spatially confined exposure on molecular type resist materials. In fact, the combination of:

- 1) active cantilevers provide the possibility of reading and writing with the same scanning probe,
- 2) low energy ( $< 100\text{ eV}$ ) electrons provide an efficient and spatial confined exposure process,
- 3) molecular type resist provide high lithographic resolution,

offers a promising approach for single digit nanometer lithography. Furthermore, the generation of novel quantum devices is highly dependent on the quality of pattern transfer in silicon. Hence, an anisotropic plasmaetching process at cryogenic temperatures (cRIE) is an integral part of this thesis.

For the first time a calixarene resist is patterned by field emission scanning probe lithography (FE-SPL) utilizing diamond tips. Therefore, diamond coated silicon tips and single crystalline diamond tips were generated on so-called active cantilevers. It can be shown, that electron emission and mechanical stability of this material is enhanced compared to standard silicon tips. The capability of pattern in the sub-10 nm regime underlines the viability of those tips for FE-SPL applications. A successful pattern transfer into silicon with feature sizes down to the single digit nanometer could be shown by cRIE.

Challenging aspects regarding usability, throughput and feature transfer are examined and solved by appropriate techniques. A novel combination of direct laser writing (DLW) and FE-SPL allows patterning of resist in micro- and nanometer range. Effective large scale feature generation, thus higher throughput is possible by the so-called mix & match lithography. This thesis closes with the successful production of 60 nm broad chromium lines with an distance to each other of 15 nm. Thus, the combination of FE-SPL and cRIE is a viable strategy in order to manufacture novel and technological promising nanoscaled devices.



# Einleitung

Wenige Jahre nach der Erfindung von integrierten Schaltungen hat der Intel-Mitbegründer Gordon Moore im Jahr 1965 seine damaligen Beobachtungen geäußert und so eine Prognose über die Chipentwicklung der Zukunft getroffen. Mit seiner Vorhersage, dass sich die Zahl von Transistoren auf einem Siliziumchip alle zwei Jahre verdoppeln würde, sollte er Recht behalten. Seitdem versucht die Halbleiterindustrie diesem Trend durch einen selbst auferlegten Strategieplan (die sogenannte International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS)) zu folgen, sodass sich letztendlich die Miniaturisierung von beispielsweise Feldeffekttransistoren in den letzten fünf Jahrzehnten zu einer treibenden Kraft entwickelt hat. Oft wird auch von einer sogenannten selbsterfüllenden Prophezeiung gesprochen.

Immer wieder wurde in den letzten Jahrzehnten vom baldigen Ende des Mooreschen Gesetzes berichtet, doch durch technologische Entwicklungen ist es auch heute noch in etwas abgewandelter Form gültig. Aktuelle Aussagen von TSMC zu Folge, soll 2020 allerdings die Massenproduktion von FinFETs mittels 5 nm-Technologie beginnen [1, 2]. Dies entspricht der Fertigung von Bauelementen mit Dimensionen im Bereich von wenigen Atomen und könnte damit tatsächlich das baldige Ende des Mooreschen Gesetzes in seiner jetzigen Form einläuten.

Um industrierelevante Strukturen dieser Größen zu erzeugen, wird auch weiterhin auf optische Maskenlithographie gesetzt. Hierbei ist der vielversprechendste Kandidat die Lithographie mit extremer UV-Strahlung (EUVL:  $\lambda = 13.5$  nm), wobei die Verwendung dieser geringen Wellenlänge einige Probleme mit sich bringt. An dieser Stelle seien z.B. Lichtquellen- und Resistleistung sowie die Infrastruktur der nötigen Masken erwähnt. Auch wenn diese immensen Herausforderungen gemeistert werden könnten, stellen die Kosten solcher Systeme oft eine Hürde dar. 1970 kostete ein optisches Lithographiesystem beispielsweise etwa \$0.25 Millionen [3]. Im Gegensatz dazu, muss man heutzutage für einen modernen EUV-Scanner mit Kosten von bis zu \$120 Millionen rechnen [4]. Schon aufgrund der hohen Anfangskosten findet EUVL (zumindest derzeit) abseits der Massenproduktion keine verbreitete Anwendung bei der Produktion niedriger Stückzahlen, der Maskenherstellung oder in der Forschung.

Genutzt werden hier oft die weitaus preiswerteren maskenlosen Schreibverfahren, wobei für die Strukturierung im Nanometerbereich meist die sogenannte Elektronenstrahlolithographie (EBL) verwendet wird. Bei dieser Technologie löst ein hochenergetischer (10 - 200 keV) Elektronenstrahl lithographisch relevante Reaktionen in einem Zielmaterial aus. Aus physikalischen Gründen (siehe hierfür Abschnitt 2.2) ist die räumliche Auflösung der EBL allerdings limitiert und stagniert derzeit beim Schreiben von isolierten sub-10 nm und dicht gepackten sub-20 nm Strukturen. Die kosteneffektive Strukturierung im Einzelnanometerbereich benötigt daher einen technologischen Durchbruch.

Mitunter werden hierfür sehr spezielle Methoden angewendet und getestet [5]. Bei diesen unkonventionellen Lithographieverfahren sind neben Prägeverfahren (z.B. Soft-Lithographie, Nanoimprintlithographie und Mikrokontaktprägen) vor allem spitzenbasierte Technologien weit verbreitet [5]. Die sogenannten Rastersondenmikroskope wurden ursprünglich entwickelt um Oberflä-

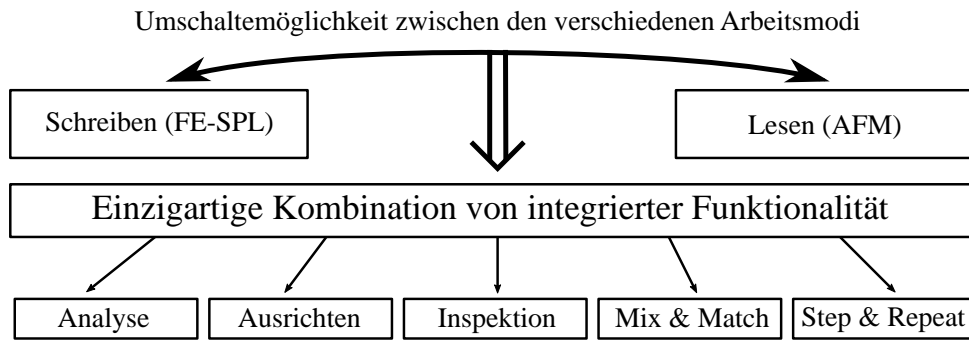


Abbildung 1.1.: Rastersondensysteme unter Verwendung von aktiven Cantilevern ermöglichen eine hohe Funktionsintegration durch das sequentielle Umschalten zwischen Abbilden und Schreiben. Das abwechselnde Messen mittels AFM und Strukturieren durch Feldemissions-Rastersondelithographie (FE-SPL) lässt eine Analyse, Ausrichtung und Inspektion von Strukturen zu. Außerdem sind speziellere Techniken wie Mix & Match Lithographie und Step & Repeat möglich. Abbildung nach [9].

chen abzubilden [6, 7]. Mittlerweile sind sie allerdings auch für die Vermessung von Oberflächeneigenschaften und die hochpräzise Oberflächenstrukturierung bis in den Einzelnanometerbereich bekannt [3, 8]. Die Menge an möglichen Spitzen-Proben-Interaktionen (siehe Abschnitt 2.1) zeigt, wie vielseitig einsetzbar solche Systeme sind. Im Gegensatz zu konventionellen Lithographiemethoden ist die Auflösung nicht durch die Belichtungswellenlänge oder Proximityeffekte begrenzt. Stattdessen ist die räumliche physikalische und/oder chemische Interaktion durch die verwendete Spitze definiert.

Die integrierten Funktionsmöglichkeiten von spitzenbasierten Lithographieverfahren sind enorm. So kann beispielsweise derselbe aktive Cantilever zum Erzeugen einer Nanostrukturen als auch zum anschließenden Auslesen dieser Strukturen genutzt werden (siehe Abbildung 1.1). Die sequentielle Lese- und Schreibmöglichkeit solcher Systeme ermöglicht (i) die Oberflächeninspektion vor der eigentlichen Strukturierung, (ii) eine Strukturierungsmöglichkeit (in der vorliegenden Arbeit durch Feldemissions-Rastersondenlithographie (FE-SPL)), (iii) das Zusammenfügen und Überlagern verschiedener Muster, (iv) eine hohe Justiergenauigkeit mehrerer Strukturen zueinander und (iv) die in-situ AFM-Inspektion nach jedem Schreibzyklus. Da für AFM bzw. FE-SPL verschiedene physikalische Effekte genutzt werden, ergibt sich zusätzlich ein weiterer Vorteil. Im Gegensatz zur Abbildung durch ein Rasterelektronenmikroskop, bei dem teils hohe Elektronenenergien verwendet werden, tritt während einer AFM-Messung keine Beschädigung des Substrates auf [10, 11]. Durch die Kombination aus einfacher Bedienbarkeit, niedrigen Kosten, enormer Funktionalitätsmöglichkeit und der hohen Flexibilität sind Rastersondenmikroskope somit attraktive Werkzeuge für die universitäre Nanofabrikation.

## 1.1. Motivation, Ziele und Struktur der Arbeit

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen des Graduiertenkolleg (GraKo) „Tip- and laser-based 3D-Nanofabrication in extended macroscopic working areas“, (GRK 2182). Durch die

finanzielle Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) ist es dem GraKo möglich bis zu drei Doktorantengenerationen zu finanzieren. Als Teil der ersten Generation sehe ich die Aufgabe dieser Abschlussarbeit in der Grundsteinlegung für die künftige Bauteilherstellung im Nanometerbereich. Genauer gesagt wird die sogenannte Feldemissions-Rastersondenlithographie (FE-SPL) genutzt, um Strukturen bis in den sub-10 nm Bereich in ultradünne Molekularglasresist zu erzeugen. Sowohl Abbildungsqualität als auch Strukturierungsgüte aller spitzenbasierten Verfahren werden, zu einem großen Teil, durch die Dimension, Geometrie und Integrität der verwendeten Spitze definiert [12]. Die Wahl des Emittermaterials ist daher von enormer Bedeutung. Werden Spitzen außerhalb von Ultrahochvakuum (UHV)-Bedingungen als Feldemitter eingesetzt, sind sie Oxidationen und/oder Sputterprozessen ausgesetzt. Beispielsweise werden Metallemitter in einem hohen elektrischen Feld schon ab einem Partialdruck von ca. 1.3 mbar signifikant zerstäubt [13]. Während des Emissionsprozesses können Gase mit hoher Masse eine anfangs extrem scharfe Spitze mit der Zeit abstumpfen. Es ist außerdem bekannt, dass leichtere Gase wie zum Beispiel  $H_2$  und He eine intrinsische Atomdiffusion unterstützen, die zur Ausdehnung der Emitteroberfläche führt. Dabei besteht die Möglichkeit einer kompletten Zerstörung des Emitters [13]. In diesem Zusammenhang gelang Huang et al. der Nachweis einer Phasenumwandlung von kristallinem zu amorphem Silizium [14]. Durch Adsorption von Inertgasen an der Spitzenoberfläche treten zudem erhebliche Dipolmomente auf, die die Austrittsarbeit spürbar verändern, wodurch es zu fluktuierenden Elektronenemissionsströmen kommt [15]. Zusammenfassend kann daher gesagt werden, dass vor allem Metall- und Siliziumemitter schlechte Emissionsstabilitäten und Integritäten besitzen und ihre aktive Lebenszeit sowie Nutzbarkeit außerhalb von Vakuum beschränkt ist [16]. Große Fortschritte in diesen Bereichen konnten durch die Verwendung von kohlenstoffhaltigen Materialien erreicht werden [17]. Aufgrund seiner außergewöhnlichen mechanischen, elektrischen und chemischen Eigenschaften soll in dieser Arbeit Diamant als Emittermaterial genutzt werden.

Bekanntermaßen verfügt dieses Material über eine ausgezeichnete Festigkeit, wodurch wiederum der Widerstand gegen Spannungen und Dehnungen hoch ist. Die theoretische Festigkeit ist dabei etwa 1/10 des Elastizitätsmoduls und beträgt für Silizium und Diamant ca. 167 GPa bzw. 1020 GPa [18].

Neben der Festigkeit gibt es allerdings noch andere Vorteile gegenüber Silizium. Sobald Silizium Luft bei Raumtemperatur ausgesetzt ist, bildet sich ein Siliziumoxid an der Oberfläche. Oft wird diese Schicht auch natürliches Oxid genannt und besitzt eine Dicke von etwa 1 - 5 nm. Aufgrund ihrer isolierenden Wirkung tritt eine zusätzliche Tunnelbarriere auf, was wiederum die Performance während der FE-SPL beeinflusst. Arbeiten von Chung et al. [19] führten außerdem zu dem Schluss, dass Oxidationen der Siliziumoberfläche einer der Hauptfaktoren für den Verschleiß solcher Spitzen während Atomkraftmikroskop (AFM)-Messungen ist. Diamant hingegen oxidiert bei Standardbedingung nicht. Dies wiederum liegt an der energetisch starken Favorisierung einer Bindung zwischen  $H_2$  bzw.  $H_2O$  mit Oberflächenkohlenstoffatomen des Diamanten. Konicsek et al. [20] gehen davon aus, dass diese Passivierungsschicht während AFM-Messungen für einen niedrigen Reibungskoeffizienten und wenig Abrieb sorgt.

Diamant ist außerdem chemisch inert und besitzt hohe thermische Leitfähigkeit als auch eine extreme Durchschlagsfestigkeit (ausführliche Beschreibung erfolgt in Kapitel 3.2).

Dieses Material soll damit für eine erhöhte Lebenszeit einer einzelnen Spitze und gleichzeitig

für eine stabilere Elektronenemission während der FE-SPL sorgen. Im Anschluss wird ein zuverlässiges Rezept für einen kryogenen Plasmaätzprozess vorgestellt und charakterisiert. Das so gesammelte Wissen findet Verwendung in der Erzeugung einer Vorlage für die Nanoimprintlithographie. Der praktische Teil dieser Arbeit schließt mit der Herstellung von nanometergroßen Chromstrukturen durch einen Lift-Off-Prozess ab. Die vorliegende Arbeit ist dafür wie folgt aufgebaut:

**Kapitel 2** startet mit einer Klassifizierung namhafter SPL-Methoden und deren Interaktionsmechanismen. Um das Konzept hinter FE-SPL zu verstehen, werden die theoretischen Grundlagen ausgearbeitet. Dafür wird zunächst der Unterschied zwischen EBL und FE-SPL geklärt. Die Vorteile des spitzenbasierten Pendants werden aufgezeigt und die zugrundeliegende Fowler-Nordheim Feldemissionstheorie erörtert. Abschließend wird die in dieser Arbeit verwendete FE-SPL-Technologieplattform beschrieben.

**Kapitel 3** verschreibt sich ganz dem Diamanten. Nach einer Definition dieses Materials, werden die üblichsten Herstellungsweisen industriell genutzter Diamantschichten erläutert. Das größte Augenmerk lag allerdings auf der Herstellung und dem Feldemissionsmechanismus von Diamantspitzen.

**Kapitel 4** behandelt Resistmaterialien und ihre Verwendung in der Lithographie. Es wird geklärt, wie sich Resiste während der Belichtung verhalten und welche Mechanismen hinter deren chemischer Veränderung steckt. Die theoretische Auflösung, Rauigkeit und Sensitivität dieser Materialien ist begrenzt. Das Konzept hinter Molekularglasresisten und der grundlegende Unterschied zu polymerhaltigen Resisten wird erläutert.

**Kapitel 5** beschreibt, wie Nanostrukturen durch einen Plasmaätzprozess vom Resist in Silizium übertragen werden können. Angefangen bei einer grundlegenden Einteilung der verschiedenen Ätzmechanismen werden im Anschluss die wichtigsten Techniken in der Mikro- und Nanotechnologie behandelt. Eine Ausarbeitung des Mechanismus hinter dem sogenannten reaktiven Ionenätzprozess bei kryogenen Temperaturen (cRIE) schließt dieses Kapitel ab.

**Kapitel 6** ist das erste experimentelle Kapitel dieser Arbeit. Angefangen mit Herstellungsprozess von aktiven Cantilevern mit Siliziumspitze auf Waferlevel, erfolgt im weiteren Verlauf die Erzeugung von aktiven Cantilevern mit diamanthaltigen Spitzen. Ein CVD-Prozess wird in den bereits bestehenden Cantileverherstellungsprozess integriert, wodurch diamantüberzogene Siliziumspitzen erzeugt werden. Des Weiteren wird in diesem Kapitel ein Verfahren beschrieben, durch das es möglich ist Diamantbrocken an aktive Cantilever zu befestigen und daraus Spitzen mittels fokussiertem Galliumionenstrahl zu formen. Im Anschluss werden Silizium-, diamantüberzogene Silizium- und einkristalline Diamantspitzen hinsichtlich ihrer Elektronenemissionsstabilität untersucht.

**Kapitel 7** behandelt die experimentelle Untersuchungen von FE-SPL hinsichtlich Spannung und Liniendosis. Es zeigt sich, dass Diamantspitzen hervorragend für die Strukturherzeugung geeignet sind. Die Ergebnisse hieraus sind mit vorangegangenen Versuchen vergleichbar. Durch das Wissen der grundlegenden Verhaltensweisen (Änderung von Spannung und/oder Liniendosis) der FE-SPL lassen sich Strukturen bis in den Bereich von sub-10 nm herstellen.

**Kapitel 8** behandelt die Untersuchungen zum Strukturübertrag von FE-SPL-Strukturen in Silizium durch einen kryogenen Ätzprozess. Zunächst wird bewiesen, dass aufgrund von Oxidationen des Siliziums während der Lithographie ein einfacher Musterübertrag nicht möglich ist, da das erzeugte Siliziumdioxid als hoch selektive Maske dient. Dem Siliziumprozess wird daher ein standardmäßiger  $\text{SiO}_2$ -Plasmaätzprozess vorangestellt. Beide Prozesse werden charakterisiert. Der Liniendosisbereich (während der FE-SPL) der für einen erfolgreichen Musterübertrag notwendig ist und kleinste Linienbreiten werden bestimmt.

**Kapitel 9** zeigt eine Verbindung von direktem Laserschreiben und FE-SPL zu einer sogenannten Mix & Match Lithographie. Die Stärke der Rastersondentechnologien wird hierbei ausgenutzt, indem FE-SPL-Nanostrukturen durch eine AFM-Messung direkt mit den Mikrostrukturen der DLW verbunden werden. Anschließend wird diese Methodik verwendet und um einen cRIE-Prozess erweitert. Die Erzeugung einer Vorlage für die Nanoimprintlithographie ist möglich.

**Kapitel 10** beschreibt die Herstellung von Metallstrukturen durch einen Lift-Off-Prozess mittels FE-SPL. Voruntersuchungen klären die prinzipielle Durchführbarkeit der in dieser Arbeit angestrebten Methodik. Hierbei wird der Fokus auf die chemische Stabilität der zu strukturierenden Calixarenschicht während der TEAH-Entwicklung und die Oberflächenrauigkeit des verwendeten Zweischichtsystems (PMGI-Calixaren) gelegt. Die zuverlässige Herstellung von Chromstrukturen im Nanometerbereich wird präsentiert. Darunter zwei koplanare Metallelektroden mit einem Abstand von sub-15 nm.

**Kapitel 11** fasst die vorliegende Arbeit zusammen und gibt einen Ausblick in die Zukunft.



# Prinzipien der Rastersondenlithographie:

## Passive und Aktive Cantilever

Mit der Rastersondenmikroskopie (SPM) entstand in den letzten dreißig Jahren eine der leistungstärksten Mikroskopietechniken. Die Geschichte der SPM begann 1981 bei IBM. Gerd Binnig und Heinrich Rohrer entwickelten das erste Rastertunnelmikroskop (RTM) und wurden dafür bereits 1986 mit dem Nobelpreis in Physik geehrt [6]. Bei dieser Technologie veranlasst eine Biasspannung die Elektronen am Apex einer ultrascharfen Spitze (bis zu einem einzelnen Atom am Spitzenapex) in eine leitfähige Probe zu tunneln (oder anders herum, je nach Polarisierung der Biasspannung). Der Abstand zwischen Spitzenapex und Probenoberfläche beträgt dabei ca. 1 nm. Mit dieser Entwicklung war es erstmals ohne größere Anstrengung möglich Strukturen mit einer Auflösung bis in den sub-Ångströmbereich zu vermessen [21].

Eine weitere großartige Entwicklung in diesem Bereich ist das AFM. Dieses wurde im Jahr der Nobelpreisverleihung (1986) von Gerd Binnig, Calvin Quate und Christoph Gerber vorgestellt. Bei dieser Technik wird eine vergleichsweise stumpfe Spitze (typischerweise etwa 10 nm) in die unmittelbare Nähe oder in direkten Kontakt mit der Probe gebracht. Die Spitze ist dabei an einem flexiblen Biegebalken befestigt. Oftmals besitzt die Kombination aus Spitze und flexiblem Biegebalken die Bezeichnung „Cantilever“. Anziehende und abstoßende Kräfte an der Spitze werden an den Biegebalken übertragen und führen zu einer Auslenkung. Eine spezielle Auswertelektronik lässt wiederum einen Rückschluss auf die lokale Probentopographie zu. Mit typischen lateralen Auflösungen im Bereich von 5–10 nm ist diese Technik jedoch meist nicht so hochauflösend wie das RTM. Da die Leitfähigkeit der Probenoberfläche für das AFM weitestgehend irrelevant ist, können allerdings auch isolierende Oberflächen vermessen werden. Der Vollständigkeit halber sei an dieser Stelle erwähnt, dass mit dem AFM unter bestimmten Umständen (im Ultrahochvakuum, Verwendung von speziellen ultrascharfen Spitzen oder durch extrem spezialisierte Techniken) auch bessere Auflösungen als mit dem RTM erreichbar sind [22].

Durch eine einfache Modifikation der Spitze ist heutzutage die Messung, selektiver, verschiedenartigster Kräfte (magnetisch, elektrisch, chemisch, biologisch, etc.) möglich. Je nach gewünschtem Anwendungsbereich haben sich dadurch diverse spitzenbasierte Abbildungsmöglichkeiten entwickelt (LFM, CFM, EFM, MFM, SNOM, KPFM, etc. [23]). Die Funktionsweise aller SPM-Techniken ist dabei immer ähnlich: Mit einer Spitze wird eine Probenoberfläche abgerastert und die auftretende Wechselwirkung analysiert. Die Spitze dient dabei als örtlich hochauflösender Sensor. Oft wird durch die Implementierung einer Regelschleife während der Messung die Interaktion von Spitze und Probe konstant gehalten und der Abstand zwischen Spitze und Probe dynamisch variiert. Damit repräsentiert das gemessene Signal („Höhenprofil“) die lokale Wechselwirkung zwischen Probenoberfläche und Spitze. Die Verbiegung des Biegebalkens wird dabei meist durch einen externen Laserstrahl optisch ausgelesen. Diese Art der SPM-Sonde bezeichnet man häufig auch als passive Cantilever. Die Entwicklung des SPM hat die wissenschaftliche Erkenntnis im Bereich der Nanotechnologie erheblich geprägt und fundamentale Errungenschaften

in Physik, Chemie und Biologie erst möglich gemacht. Auch heute gehört diese Technologie noch zu den mikroskopischen Techniken mit der höchsten Auflösung und ist aus den Bereichen der Forschung und Entwicklung nicht mehr wegzudenken.

Einerseits ist ein SPM-System unter Verwendung von passiven Cantilevern relativ einfach zu realisieren, andererseits bringt dies einige Einschränkungen mit sich. So ist der Wechsel der AFM-Sonden aufwendig und der Standardaufbau solcher Systeme lässt das parallele Abrastern der Probenoberfläche durch ein Cantileverarray nicht zu. Diese Nachteile konnten durch die Entwicklung von Cantilevern mit integrierter Auslesefunktion bewältigt werden. Die sogenannten aktiven Cantilever besitzen spezielle kapazitive, piezoelektrische oder piezoresistive Detektorstrukturen. Wie in Kapitel 6 gezeigt, soll diese Art der aktiven AFM-Sonde auch im Zuge der vorliegenden Arbeit eine zentrale Rolle spielen. Die Verbindung von thermomechanischer Aktuation und piezoresistiver Detektion machen aus den hier verwendeten aktiven Cantilevern ein multifunktionales Werkzeug für die Nanofabrikation.

## 2.1. Klassifizierung von möglichen Spitzen-Proben Interaktionen

Ursprünglich wurden SPM-Systeme entwickelt, um nanoskalige Interaktionen zwischen einer Spitze und der Probenoberfläche zu vermessen. Um dabei die Integrität der Oberfläche auch nach der Messung zu gewährleisten, ist deren Modifikation bei diesen bildgebenden Verfahren daher normalerweise nicht vorgesehen. Allerdings konnte schon in den Anfangszeiten der SPM-Entwicklung auch eine lithographische Relevanz nachgewiesen werden. Erste Erfolge im Kontext der sogenannten Rastersondenlithographie (SPL) wurden bereits im Jahre 1985 in einer Arbeit von Ringger et al. [24] veröffentlicht. Die Erzeugung von Linien im Bereich von sub-20 nm wurde demonstriert. Wie auch beim abbildenden Modus sorgt der kleine Spitzen-zu-Proben Abstand für einen lateral sehr definierten Bereich in dem Interaktionen für eine kontrollierbare Nanostrukturierung möglich sind. In Abbildung 2.1 sind typische Ursachen für Spitzen-Proben Interaktionen und die daraus resultierenden Auswirkungen zu sehen. Je nach primärer und/oder sekundärer Wechselwirkung innerhalb der Probe kann Material lithographisch abgetragen, verdrängt, abgelagert und/oder (chemisch) modifiziert werden. In der vorliegenden Arbeit sei eine Ablation die Umwandlung von nichtflüchtigem in flüchtiges Material und eine Ablagerung der umgekehrte Prozess. Eine Verdrängung wiederum soll das Verschieben von Material ohne chemische oder physikalische Materialveränderungen sein. Demgegenüber steht die Modifikation, bei der Material chemisch verändert wird.

Sollen die verschiedenen Wirkungsweisen bei der Rastersondenlithographie klassifiziert werden, so ließen sich diese in Kraft- [8], Wärme- [25], Photon- [26], Katalysator- [27] oder Tinteneinwirkung [28] einordnen. Die größte Vielfalt möglicher Reaktionsmöglichkeiten gibt es allerdings wohl im Bereich der Rastersondenlithographie mittels Elektronen bzw. elektrischer Felder [29–35].

Von Martinez et al. wurden so Strukturen mit einer Auflösung von 2 nm und 3 nm half-pitch (hp) bei Standardumgebungsbedingungen erzeugt [36]. Es sollte im Zuge dieses Kapitels allerdings darauf aufmerksam gemacht werden, dass es auch heute noch nicht-lösbare praxisrelevante Probleme gibt. Hierbei seien vor allem der niedrige Durchsatz, die Reproduzierbarkeit der Struk-

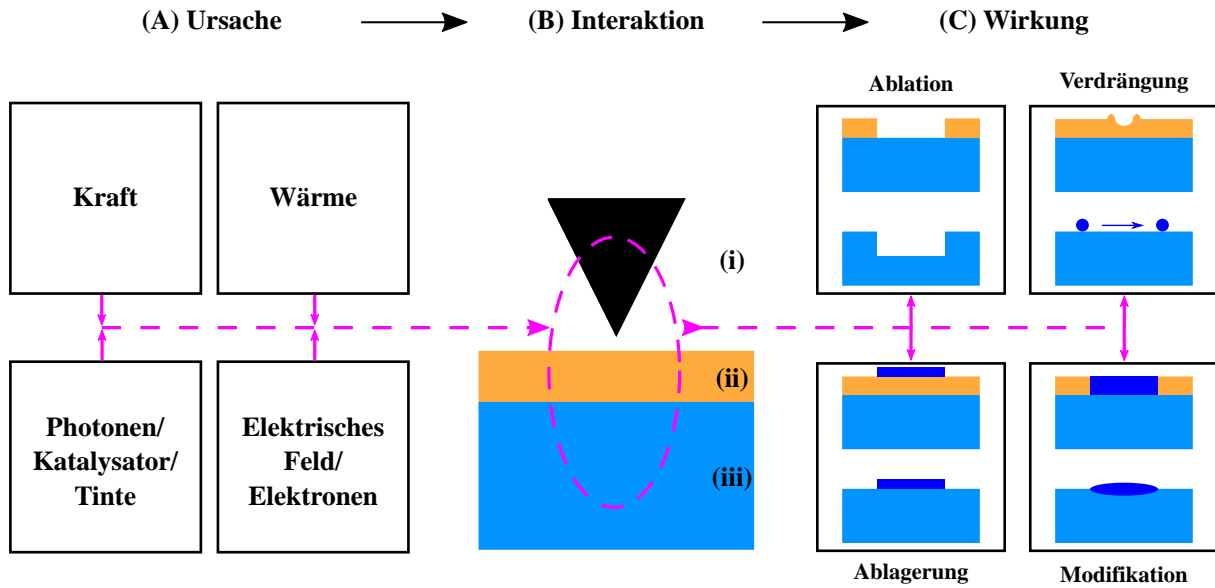


Abbildung 2.1.: Ursachen (A) erzeugen während der Lithographie eine Wechselwirkung von Spitze und Probe (B). Es lassen sich, je nach Prozess, diverse Auswirkungen im Zielmaterial feststellen (C). Das lithographische Resultat reicht vom Abtrag, über Ablagerung hin zur möglichen Verdrängung und Modifikation (C). In diesem Bild sei (i) der Spitzenapex, (ii) eine mögliche Resistschicht und (iii) das Substrat. Diese schematische Darstellung basiert auf [9]

turierung, die teilweise relativ anspruchsvolle Probenpräparation, die SPM-Spitzen Technologie und der reaktive Charakter von sauberen Probenoberflächen erwähnt. Durch diese Probleme ist der Einsatz der Rastersondenlithographie auf einzelne Laboranwendungen beschränkt. Der Weg von der Demonstration einzelner atomarer Bauteile [37, 38] hin zum gezielten Einsatz für die Fabrikation ist somit noch weit.

## 2.2. Von der EBL zur FE-SPL - Die Belichtung durch Elektronen

Um Kosten zu minimieren, sind maskenlose Strukturierungsverfahren für die Prototypenfertigung neuer Halbleiterbauelemente unabdingbar. Vor allem die Elektronenstrahlolithographie (EBL) hat sich hier stark etabliert. Bei dieser Technologie wird ein hochenergetischer Elektronenstrahl mit typischerweise 10 - 100 keV erzeugt und auf ein Substrat beschleunigt. Durch starke Fokussierung mittels elektromagnetischer Linsen im Strahlengang wird eine Belichtung einer mit Resist überzogenen Probe ermöglicht (siehe Abbildung 2.2) [39]. Resistmaterialien werden in Kapitel 4 behandelt.

Aufgrund der Massendiskrepanz zwischen den extrem leichten einfallenden Elektronen und den schweren Atomkernen des Resists stößt die EBL bei der Strukturierung im Bereich unter 100 nm allerdings auf ein physikalisches Problem. Die Folge daraus wird auch als Proximityeffekt bezeichnet. Der einfallende Primärelektronenstrahl erfährt elastische und inelastische Streueffekte in seiner Trajektorie durch den Resist. Dadurch entstehen sowohl Sekundärelektronen (SE) und Rückstreuelektronen (RSE) als auch Plasmonen, Phononen und Photonen, die wiederum das

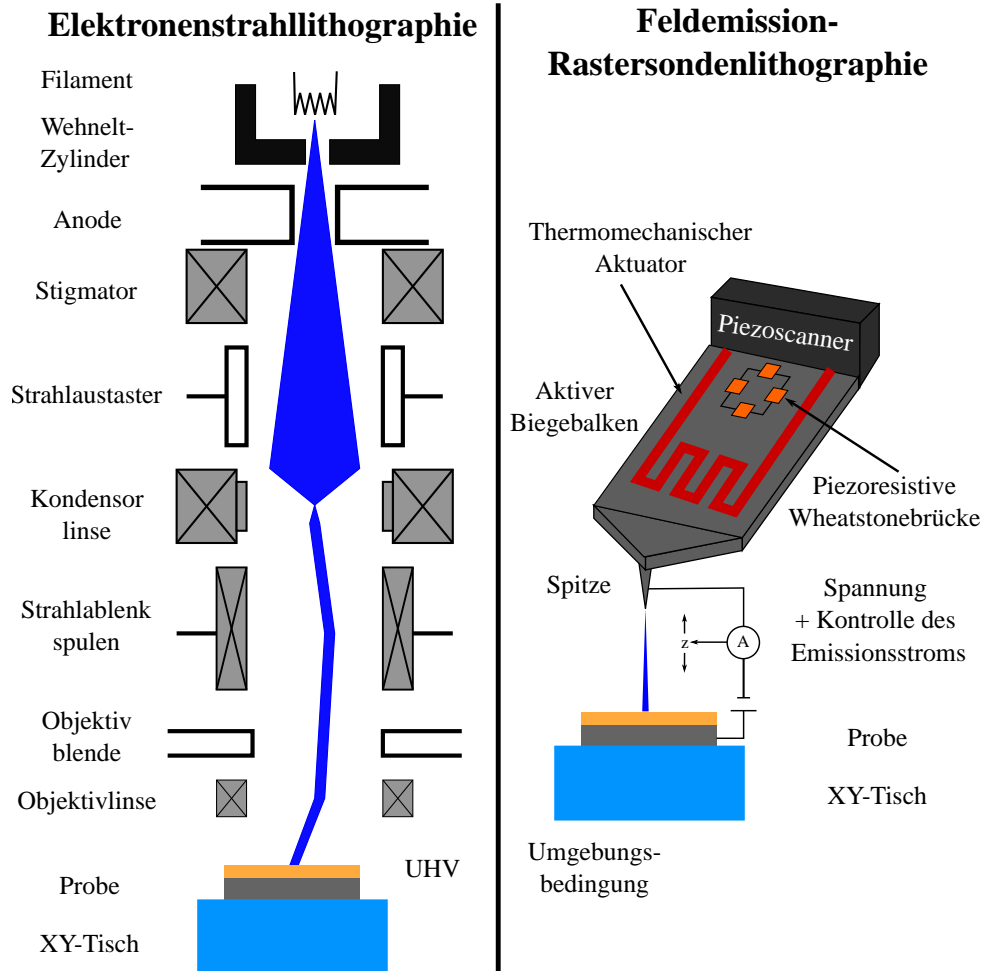


Abbildung 2.2.: Ein Systemvergleich zwischen traditioneller EBL und der neuartigen FE-SPL mittels aktivem Biegebalken. Im Falle der EBL sind mehr Bauteile und auch eine Vakuumkammer nötig, was diese Technologie teurer macht. FE-SPL ist im Gegensatz dazu billiger und platzsparend.

wirksame Interaktionsvolumen über den Bereich des einfallenden Strahls hinaus vergrößern. Beispielsweise kann der einfallende Elektronenstrahl zwar auf Spotgrößen  $\leq 1$  nm fokussiert werden, trotzdem kann der Bereich in dem letztendlich lithographierelevante Interaktionen auftreten, einige Quadratmikrometer betragen [40]. In einer Veröffentlichung konnte Manfrinato et al. zeigen, dass es durch erheblichen Aufwand dennoch möglich ist Strukturauflösungen im Bereich von sub-10 nm zu erzielen [40]. Dafür wurde mit Beschleunigungsspannungen im Bereich von 100 - 350 kV gearbeitet, wodurch sich zum einen der Primärelektronenstrahl besser fokussieren und zum anderen die SE-Erzeugung hemmen lässt. Um Elektronenstreuungseffekte weiter zu reduzieren, wurden außerdem ultradünne (10 nm) Resiste verwendet. Damit gelang die Herstellung isolierter 2 nm breiter Strukturen sowie extrem dicht gepackter 5 nm hp Linien.

Mit zunehmender Primärelektronenenergie treten allerdings andere Probleme auf. Durch die relativ hohe inelastische mittlere freie Weglänge (IMFP) von hochenergetischen Elektronen, gibt der Elektronenstrahl seine Energie vorzugsweise im Probensubstrat ab. Dies wiederum führt zu einer verminderten Belichtungseffizienz des Resists, wohingegen gleichzeitig die Gefahr von

Schädigungen durch Strahlung und Erwärmung zunimmt. Der Ansatz von Manfrinato et al. ist daher lediglich auf extrem dünne (10 nm) Substratmembranen beschränkt.

Eine Möglichkeit dieses Problem zu lösen, ist die Verwendung von niederenergetischen Elektronen. Einige Versuche wurden in der Vergangenheit unternommen, um dieses Energieregime für die EBL zu öffnen. Aus dieser Idee folgte beispielsweise eine Miniaturisierung der Elektronensäule [41] und die Nutzung von Elektronenoptiken mit elektronenbremsender Wirkung [42]. Die Fokussierung des Elektronenstrahls bei solch kleinen Energien ist allerdings sehr anspruchsvoll, sodass sich diese Techniken im Endeffekt als nicht sonderlich Anwenderfreundlich herausgestellt haben.

Verwendung findet im Zuge der vorliegenden Arbeit daher die sogenannte FE-SPL. Dafür erfolgt die Emission eines niederenergetischen Elektronenstrahls aus dem Apex einer sehr scharfen Rastersondenspitze. Ein prinzipieller Systemvergleich zwischen EBL und FE-SPL ist in Abbildung 2.2 zu sehen. Im Gegensatz zur standardmäßigen EBL, bei der die Strahlerzeugung, -verarbeitung und -fokussierung sehr weit von der Probenoberfläche entfernt stattfindet, verhält sich dies mit der FE-SPL anders:

- 1) Aufgrund ihrer nanoskaligen Dimension erfährt die Spitze eine Verstärkung des elektrischen Feldes genau an ihrem Apex. Daher sind nur kleine Spannungen von 10 - 100 V nötig, um Elektronen durch den sogenannten Fowler-Nordheim Prozess emittieren zu können (hierfür sei auf Kapitel 2.3 verwiesen). Der Elektronenstrahl wird dabei durch den kleinen Spitzen-Proben Abstand und durch das extrem lokalisierte elektrische Feld fokussiert. Dies macht eine komplexe Elektronenoptik, wie sie bei der EBL benötigt wird, obsolet.

- 2) Da kleinere Elektronenstrahlenergien genutzt werden ist die de Broglie Wellenlänge größer. Diese wird durch

$$\lambda_{dB} = \frac{h}{p_e} = \frac{h}{\sqrt{2 \cdot m_e \cdot e \cdot U_{bias}}} \quad (2.1)$$

definiert. Hierbei ist  $h$  das Planck'sche Wirkungsquantum,  $p_e$  der Elektronenimpuls,  $m_e$  die Elektronenmasse,  $e$  die Elementarladung und  $U_{bias}$  die Spannung. Damit ergeben sich 0.006 nm für 40 kV und 0.193 nm für 40 V. Die Wellenlängenerhöhung ist somit nur marginal und beeinflusst die Auflösungsgrenze in der Praxis nicht.

- 3) Die mittlere freie Weglänge (MFP) von Elektronen an Luft beträgt etwa 340 - 570 nm [43] und ist damit sehr viel kleiner als der Abstand zwischen Probe und Spitze während des Feldemissionsprozesses. Hieraus ergibt sich wiederum, dass FE-SPL auch unter Standardumgebungsbedingungen funktioniert. Ein einfacher und damit billiger Systemaufbau ist möglich.

FE-SPL und EBL unterscheiden sich aufgrund des gewaltigen Energieunterschiedes auch bezüglich des Belichtungsprozesses. Sowohl die Wahrscheinlichkeit lithographisch relevante Interaktionen in einem Resist auszulösen als auch die Eindringtiefe in diesem hängt beispielsweise extrem mit der verwendeten Elektronenenergie zusammen. Hinsichtlich der Eindringtiefe kann ein Primärelektronenstrahl mit einer Energie von 30 keV beispielsweise mehr als 14  $\mu\text{m}$  tief in Polymethylmethacrylat (PMMA) eindringen [44]. Wird seine Energie allerdings auf 1 keV begrenzt,

reicht bereits eine 50 nm dicke PMMA-Schicht aus, um den einfallenden Strahl komplett zu absorbieren [45]. Empirische Untersuchungen von Schock et al. fanden eine Beziehung zwischen Eindringtiefe ( $d_p$ ) und Primärelektronenstrahlenergie ( $E_p$ ) die sich durch

$$d_p \sim E_p^{1.6 \pm 0.35} \quad (2.2)$$

beschreiben lässt. Der Energieverlust der Elektronen im Resist ist damit proportional zu  $1/E_p$  [45]. Dies hängt mit der Reduzierung des IMFP für kleinere Elektronenenergien zusammen, was wiederum zu einer Verringerung des möglichen Interaktionsvolumen der Elektronen in sowohl lateraler als auch vertikaler Richtung führt. So geben 500 eV Elektronen beispielsweise ca. 50 mal mehr Energie an den Resist ab als Elektronen mit einer Energie von 20 keV [46]. Aufgrund dieser Erkenntnis konnten Wu und Neureuther [47] den Energieverlust von SE auf ihrem Weg durch den Resist  $\frac{dE_p}{ds}$  (diese sind hauptsächlich für Resistmodifikationen zuständig [48]) in Form einer modifizierten Bethe-Formel [49] wie folgt beschreiben:

$$\frac{dE_p}{ds} \sim -785 \cdot \frac{pZ}{E_p A} \cdot \ln \left[ \frac{1.166(E_p + 0.85J)}{J} \right]. \quad (2.3)$$

Der Energieverlust lässt sich somit aus der Dichte des Resists ( $p$ ), der Atomzahl ( $Z$ ), dem Atomgewicht ( $A$ ) und der Ionisierungsenergie des Resists ( $J$ ) (beträgt beispielsweise 74 eV für PMMA [47]) berechnen. Dadurch konnte eine typische Reaktionstiefe von 1 - 3 nm für Elektronen mit 50 - 100 eV abgeschätzt werden.

In dieser Arbeit werden allerdings Resistdicken von etwa 10 nm genutzt. Mit typischen Reaktionstiefen von unter 3 nm würde dies bedeuten, dass eine komplette Durchbelichtung des Resists mittels FE-SPL nicht möglich ist. Diese Werte gelten allerdings nur für die EBL, da hier die Elektronen in vergleichsweise großer Entfernung von der Probe erzeugt und beschleunigt werden. Damit kann der Elektronenstrahl innerhalb des Resistes gut durch einen kontinuierlichen Abbremsvorgang angenähert werden. Im Falle von FE-SPL liegt das elektrische Feld allerdings über den kompletten Spalt zwischen emittierender Spitze und Zielsubstrat an, sodass dieser Bereich als nicht feldfrei zu betrachten ist. Elektronen erhalten nach Streuungen an Resistmolekülen und den damit einhergehenden Energieverlusten erneut Energie und sind dadurch wiederum in der Lage Schichten zu belichten, die dicker als deren IMFP sind. [39].

Des Weiteren gibt es bei FE-SPL und EBL auch Unterschiede bezüglich der Belichtungsausbeute. Hierfür ist der sogenannte Belichtungswirkungsquerschnitt  $\sigma_{bw}$  von enormer Bedeutung.  $\sigma_{bw}$  ist die Wahrscheinlichkeit einen Dissoziationsprozess im Resistmaterial auszulösen und lässt sich mit dem Gesetz nach Vriens beschreiben [50]. Damit konnte Markus Kästner den Belichtungswirkungsquerschnitt als Funktion der Elektronenenergie für den in dieser Arbeit verwendeten Calixarenresist berechnen [9]. Maxima (höchste Wahrscheinlichkeit einen lithographischen Prozess zu starten) im Bereich von 8 - 12 eV für die vier wichtigsten chemischen Verbindungen (C-C, C=C, O-H, C-O) konnten bestimmt werden, wobei der Wirkungsquerschnitt für größere Elektronenenergien abnimmt [47]. Durch die Nutzung von niederenergetischen Elektronen ist ein Dissoziationsprozess im Falle von FE-SPL somit wahrscheinlicher als bei EBL. In anderen Worten: Die Sensitivität des Resists ist durch die Verwendung von FE-SPL gesteigert. Die Auswirkung davon wird in Abschnitt 4.2 behandelt.

## 2.3. Fowler-Nordheim Feldemissionstheorie nanoskaliger Spitzen

Begeben sich Elektronen aus einem Festkörper in ein Vakuum, so spricht man vom Prozess der so genannten Elektronenemission [51]. Normalerweise sind Elektronen in ihren Festkörpern durch elektrostatische Kräfte an die jeweiligen Atomkerne gebunden. Folglich muss eine energetische Barriere überwunden werden, um den Elektronen die Möglichkeit zum Verlassen des Festkörpers zu geben. Diese sogenannte Potentialbarriere wird auch als Austrittsarbeit ( $\phi_0$ ) bezeichnet. Die am häufigsten genutzten Elektronenemissionsprozesse sind thermionische Emission, thermionische Feldemission und kalte Feldemission. Hier wird die Potentialbarriere durch Energiezugabe in Form von Wärme und/oder durch ein externes elektrisches Feld überwunden. Für ein besseres Verständnis der unterschiedlichen Mechanismen ist bietet sich die Darstellung eines Banddiagramms eines einfachen Metall-Vakuum-Systems an. Eine entsprechende Abbildung ist in 2.3 zu sehen. Bei der thermionischen Emission emittieren Elektronen aufgrund von Wärmezugabe. Bei

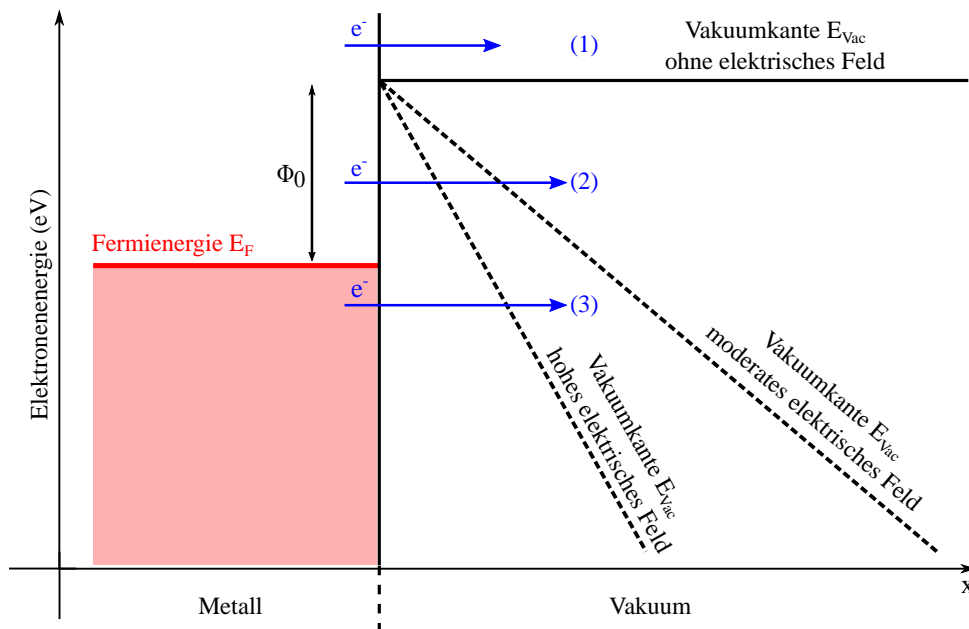


Abbildung 2.3.: Elektronenemissionsmechanismen: (1) Bei der thermionische Emission emittieren Elektronen aufgrund von Temperaturen  $> 1500\text{ }^\circ\text{C}$ ; (2) Die thermionische Feldemission funktioniert bei moderaten Temperaturen und elektrischen Feldern; (3) Die kalte Feldemission benötigt für den Austritt von Elektronen aus dem Festkörper extreme elektrische Felder von  $10^9\text{ V/nm}$ . Bei der thermionischen Feldemission (2) handelt es sich damit um einen Zwischenbereich von thermionischer Emission (1) und Feldemission (2). Diese schematische Darstellung basiert auf [51].

einer Temperatur von  $0\text{ K}$  besitzen alle Elektronen eine Energie unterhalb der Fermienergie ( $E_F$ ). Bei Temperaturerhöhung wird die kinetische Energie der Elektronen soweit erhöht, sodass diese eine Gesamtenergie oberhalb der Vakuumkanke ( $E_V$ ) besitzen können. Diese Elektronen [(1) in Abbildung 2.3] sind in der Lage ohne äußeres elektrisches Feld in das Vakuum übertreten. Je nach Austrittsarbeit des Metalls findet ein Emissionsprozess bei Temperaturen von  $> 1500\text{ }^\circ\text{C}$  statt [52].

Bei niedrigeren Temperaturen besitzen einige Elektronen eine Energie zwischen  $E_F$  und  $E_V$  und werden somit durch eine kleine Energiebarriere am Austritt gehindert. Durch ein zusätzliches moderates elektrisches Feld wird diese Energiebarriere (aufgrund einer Verbiegung der Vakuumkante/Potentialbarriere) abgedünnt. Damit sind Elektronen in der Lage durch den quantenmechanischen Tunnelprozess in das Vakuum zu emittieren. Dieser Vorgang wird als thermionische Feldemission bezeichnet [(2) in Abbildung 2.3].

Bei niedrigen Temperaturen (beispielsweise Raumtemperatur) ist das Energieniveau der Elektronen unterhalb von  $E_F$ . Um hier einen Elektronenemissionsprozess zu initiieren, muss ein extrem starkes elektrisches Feld (im Bereich von  $10^9$  V/nm) angelegt werden. Dieses ist vergleichbar mit dem Feld, das ein kernnahes Elektron in einem Atom erfährt [53]. Dieser Mechanismus wird als (kalte) Feldemission [(3) in Abbildung 2.3] bezeichnet, da das elektrische Feld die Hauptenergiequelle der Elektronenemission ist.

Grenzbedingungen und genauere Untersuchungen von thermionischer Emission und kalter Feldemission sind in einer Arbeit von Murphy und Good beschrieben [54]. Der Vollständigkeit halber sei an dieser Stelle erwähnt, dass es auch andere Prozesse der Elektronenemission aus einem Metall gibt [55–57]. Diese gehen allerdings über den Umfang der vorliegenden Arbeit hinaus und sollen nicht weiter behandelt werden.

### 2.3.1. Der quantenmechanische Tunnelprozess und die Feldemission - Welcher Mechanismus ist für die FE-SPL relevant?

1963 veröffentlichte John G. Simmons ein Modell, mit dem es erstmals möglich war die Tunnelstromdichte  $J_s$  über einen großen Bereich von verschiedenen Spitze-Probe Abständen theoretisch zu beschreiben [58]. Basierend auf der Wentzel-Kramer-Brillouin-Näherung konnte von Simmons folgender Zusammenhang abgeleitet werden:

$$J_s = J_0 \left( \bar{\phi} \exp\left(-K\sqrt{\bar{\phi}}\right) - \left(\bar{\phi} + eU_{bias}\right) \exp\left(-K\sqrt{\bar{\phi} + eU_{bias}}\right) \right), \quad (2.4)$$

mit  $J_0 = \frac{e}{2\pi h(\alpha\Delta s)^2}$  und  $K = \frac{4\pi\alpha\Delta s\sqrt{2m_e}}{h}$ . Die Stromdichte lässt sich damit aus, der mittleren Barrierenhöhe  $\bar{\phi}$ , dem Abstand  $\Delta s$  der Fermi-niveaus beider Oberflächen 1 und 2, der Vorspannung  $U_{bias}$  entlang des kompletten Metall-Vakuum-Metall (MVM)-Stapels, der Elementarladung  $e$ , der Elektronenmasse  $m_e$ , dem Planck'schem Wirkungsquantum  $h$  und einem Korrekturfaktor  $\alpha$  bestimmen. Im vorliegenden Fall gilt  $\alpha \simeq 1$ .

Des Weiteren konnte Simmons zwei Emissionsprozesse vorhersagen, deren jeweilige Dominanz von der angelegten Spannung ( $U_{bias}$ ) und der Austrittsarbeit  $\phi_0$  abhängt. Für den Fall das  $U_{bias} \ll \phi_0/e$  gilt, dominiert ein Tunnelstrom. Falls  $U_{bias} > \phi_0/e$  gilt, überwiegt der Feldemissionsstrom. In Abbildung 2.4 sind die Banddiagramme der jeweiligen Prozesse im direkten Vergleich zu sehen. Das Verhältnis zwischen dem emittiertem Tunnelstrom und des Feldemissionsstrom ist abhängig von der angelegten Spannung und verändert sich graduell. Experimentell konnte dies erstmals durch eine Arbeit von Young et al. [59] unter der Verwendung eines Topografiner [60] bestätigt werden. In seiner Veröffentlichung konnte Young zeigen, dass der MVM Tunnelprozess für ein elektrisches Feld von  $0.3$  V/Å, einem Abstand zwischen Spitze und

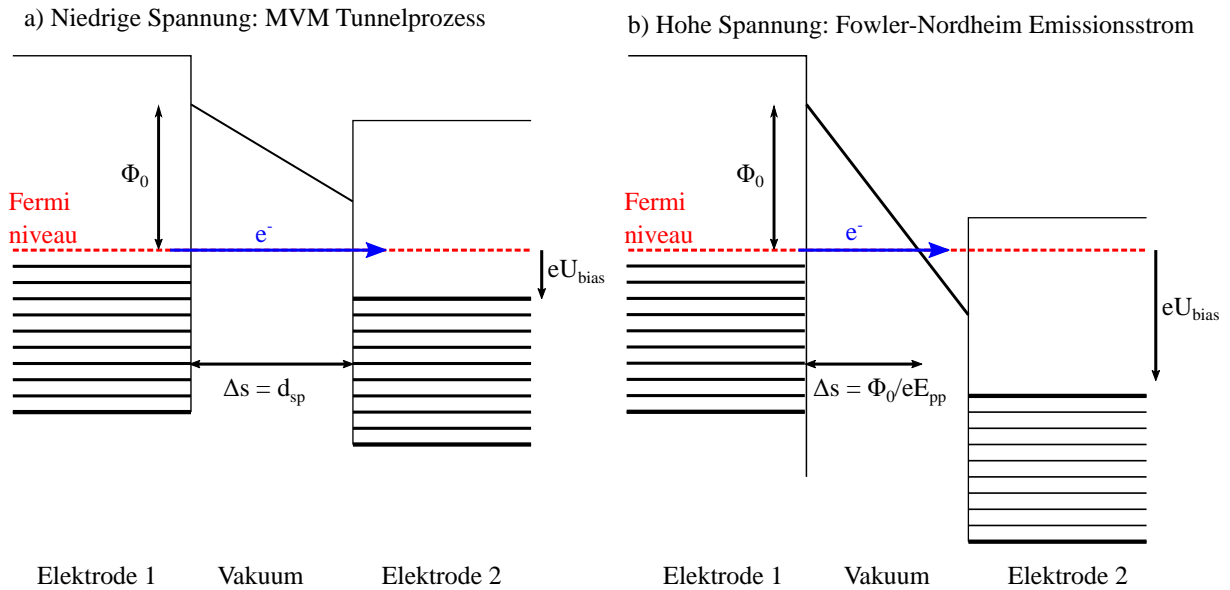


Abbildung 2.4.: Unterschied zwischen Tunnel- und Feldemissionsstrom. a) Eine niedrige Spannung zwischen Elektrode 1 und 2 sowie ein kleiner Abstand zueinander lässt Elektronen direkt von einem Material in das Andere tunneln. b) Beim Feldemissionsprozess nach Fowler und Nordheim ist der Abstand und die Spannung zwischen beiden Elektroden sehr viel größer. Eine extreme Bandverbiegung lässt Elektronen aus Elektrode 1 in das Vakuum emittieren. Von dort werden die geladenen Teilchen gegen Elektrode 2 beschleunigt. Diese schematische Darstellung basiert auf [58].

Probe ( $d_{sp}$ ) von  $10 \text{ \AA}$  sowie einer Potentialbarriere  $\phi_0$  von  $4.5 \text{ eV}$  dominiert und noch bis in den Bereich  $< 20 \text{ \AA}$  einen erheblichen Anteil am Emissionsstrom besitzt. Im Falle von FE-SPL wird allerdings eine dielektrische Schicht in Form von Resist zwischen leitendem Substrat und emittierender Spitze gebracht. Um eine mechanische Interaktion von Substrat und Spitze auszuschließen, werden höhere Spannungen benötigt.  $d_{sp}$  ist dadurch während der FE-SPL groß genug um den Anteil des Tunnelstroms im Zuge dieser Arbeit vernachlässigen zu können. Lediglich der Feldemissionsstrom wird im Folgenden berücksichtigt.

### 2.3.2. Theorie und Praxis der Feldemission nach Fowler und Nordheim

Zunächst sei eine einfache Anordnung zweier zueinander parallel ausgerichteter Metallplatten mit einem Abstand von  $d_{PP}$  angenommen. Jegliche Spiegelpotentiale werden ignoriert. Wird eine Spannung zwischen beiden Platten angelegt, so entsteht ein gleichförmiges elektrisches Feld ( $E_{PP}$ ), welches sich durch

$$E_{PP} = \frac{U_{bias}}{d_{PP}} \quad (2.5)$$

beschreiben lässt. Bei hohen Spannungen  $U_{bias} > \frac{\phi_0}{e}$  verändert sich das Aussehen der Potentialbarriere von rechteckig nach dreieckig mit einer Breite  $\Delta s = \frac{\phi_0}{eE_{PP}}$  und einer mittleren Bar-

rirenhöhe  $\bar{\phi} = \frac{\phi_0}{2}$ . Dieses Szenario ist in Abbildung 2.4 (b) skizziert. Damit lässt sich Simmons allgemeine Gleichung 2.4 zu [61]:

$$J_{FN} = \frac{2.2e^3 E_{PP}^2}{8\pi h \phi_0} \exp\left(\frac{8\pi\sqrt{2m_e}\phi_0^{\frac{3}{2}}}{2.96h e E_{PP}}\right) \quad (2.6)$$

vereinfachen. Dieser Effekt bzw. Zusammenhang wurde schon 1928 von Fowler und Nordheim beschrieben [62] und wird daher oft auch Fowler-Nordheim (FN) Feldemission genannt.

Weiterhin lässt sich das Verhalten der Stromdichte bei großen elektrischen Feldstärken durch eine Taylorentwicklung approximieren. Es ergibt sich

$$J_{FN} \sim E_{PP}^2. \quad (2.7)$$

Die Stromdichte der Feldemission skaliert damit näherungsweise quadratisch mit der angelegten Feldstärke  $E_{PP}$ . Außerdem wird im Zuge dieser Arbeit in einem Modus gearbeitet, der einen konstanten Stromfluss erlaubt (genauere Erläuterung in Kapitel 2.4). Dadurch gilt  $J_{FN} = \textit{konstant}$  und damit  $E_{PP} = \textit{konstant}$ . Unter Vernachlässigung jeglicher geometrischer Effekt ergeben sich aus den Gleichungen 2.7 und 2.5:

$$J_{FN} \sim \frac{U_{bias}^2}{d_{PP}^2} \quad (2.8)$$

$$U_{bias} \sim d_{PP} \quad (2.9)$$

Durch diese beiden Gleichungen wird in erster Näherung das grundsätzliche Verhalten der Spitze während der FE-SPL ersichtlich. Zum Einen wächst die Stromdichte in etwa quadratisch mit der angelegten Spannung und zum Anderen wird dabei der Abstand der Platten (bzw. im Falle von FE-SPL, der Abstand von Spitze und Probe) zueinander größer.

Es sei allerdings darauf hingewiesen, dass Gleichung 2.6 unter verschiedensten Vereinfachungen hergeleitet wurde. Eine der Annahmen ist beispielsweise die von flachen planaren Emittern mit konstanten gleichförmigen Austrittsarbeiten und gleichmäßigem elektrischem Feld. Um sich dem FE-SPL Experiment theoretisch zu nähern, soll die Kathode daher im Folgenden als scharfer Kegel betrachtet werden.

Das elektrische Feld (E) zwischen Spitze und Substrat verändert sich dadurch erheblich. Aufgrund des sogenannten Feldüberhöhungseffekts ist E am Apex der Spitze am größten und verringert sich rapide nach Außen hin. Man spricht daher auch von einem nicht gleichförmigen elektrischen Feld. Um hierfür theoretische Potential- und Feldverteilungen sowie Emissionsströme bestimmen zu können, müsste die dreidimensionale Poissongleichung und die Schrödingergleichung gelöst werden. Aufgrund der Komplexität solcher Berechnungen wird Gleichung 2.5 in der Praxis oft durch eine vereinfachte Modifikation erweitert [63]. Das elektrische Feld (E) wird damit zu

$$E = \beta U_{bias}, \quad (2.10)$$

wobei  $\beta$  der sogenannte Feldüberhöhungfaktor ist. Unter Annahme einer idealen hemisphärischen Spitze [64] lässt sich dieser wiederum durch

$$\beta = \frac{1}{kr_s}, \quad (2.11)$$

ausdrücken. Die Feldüberhöhung kann aus dem geometrischen Faktor  $k$  und dem Spitzenradius ( $r_s$ ) bestimmen werden. Dabei hängt der  $k$ -Faktor sowohl von der Spitzen- als auch von der allgemeinen Systemgeometrie ab. Sáenz und Mesa [64] haben den Einfluss des Erscheinungsbildes der Spitze auf deren erzeugtes elektrisches Feld untersucht und einen Zusammenhang zwischen dem Spitze-Probe Abstand ( $d_{sp}$ ) und  $r_s$  gefunden. Demnach kann der Emittor als einfach planar angenommen werden solange  $d_{sp} < 0.5r_s$  gilt. Durch das Einführen einer dielektrischen Resistschicht zwischen Spitze und Substrat (Fall von FE-SPL) verändert sich die Ungleichung zu  $d_{sp} > 0.5r_s$ . In diesem Fall hängt  $k$  empfindlich von den Geometrien der Spitze und der Probe ab. Selbst kleine Irregularitäten und Unebenheiten beeinflussen  $k$  und damit die Elektronenemission.

Durch die Gleichungen 2.10 und 2.11 lässt sich das elektrische Feld als  $E \sim 1/r_s$  beschreiben. Zusammen mit Näherung 2.7 wird ersichtlich, dass die Emissionsstromdichte bei Spitzen mit kleinem  $r_s$  größer ist als bei stumpfen Spitzen (bei gleicher Spannung). Dieser grundlegende Zusammenhang konnte experimentell bei verschiedenen Feldemittern nachgewiesen werden [65–68]. An dieser Stelle sei erwähnt, dass Gleichung 2.6 jegliche Spiegelladungen, Effekte in der Bandstruktur (wichtig für Halbleiter) und weitere andere Effekte vernachlässigt. Da die vereinfachte Fowler-Nordheim Gleichung meist mit großem Erfolg angewandt werden kann [15], würde eine weitere theoretische Aufarbeitung im Zuge der vorliegenden Arbeit zu weit führen.

## 2.4. Die FE-SPL Technologieplattform

Zur Strukturierung im Nanometerbereich wird im Zuge der vorliegenden Arbeit unsere selbst entwickelte FE-SPL Technologieplattform verwendet. Die grundlegende Steuerung dieses Systems basiert auf einem Field Programmable Gate Array (FPGA) und wurde komplett hausintern entwickelt [69–71]. Durch selbst-aktuierende und selbst-detektierende sogenannte aktive Cantilever ist zudem die Implementierung von zwei unabhängig voneinander agierenden Regelschleifen möglich. Eine schematische Darstellung der Regelung ist in Abbildung 2.5 zu sehen. Die erste besteht aus einer konventionellen AFM-Regelung. In diesem Modus können Strukturen und Oberflächen mit hoher Auflösung abgebildet werden. Um Lithographie mittels FE-SPL-Strukturierung zu betreiben, erfolgte die Implementation einer zweiten Regelschleife. In diesem sogenannten Lithographiemodus wird auf einen vom Benutzer vordefinierten Stromsollwert geregelt. Um gleichzeitig einen möglichst konstanten Feldemissionsstrom gewährleisten zu können, wird der Spitzen-Proben Abstand ( $d_{sp}$ ) während der FE-SPL dauerhaft geregelt und vom System gegebenenfalls variiert. Eine entsprechende Aufnahme der Plattform mit allen wichtigen Komponenten ist in Abbildung 2.6 a) zu sehen. Abbildung 2.6 b) zeigt einen Cantilever in direktem Kontakt mit einer Probenoberfläche. Der prinzipielle Aufbau eines solchen Cantilevers ist in c) zu sehen. Am Ende des Cantilevers sitzt typischerweise eine leitfähige Siliziumspitze

mit einem Apexradius von  $< 15$  nm. Die mäanderförmige Linie auf dem Cantileverkörper definiert den thermomechanischen Aktuator. Dieser besteht aus einem Al-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Si-Stapel. Durch einen entsprechenden Stromfluss und der damit einhergehenden jouleschen Wärme tritt ein Bi-metalleffekt auf, der es dem Balken ermöglicht autonom statische (DC) oder dynamische (AC) Verbiegungen auszuführen [73]. Die statische Aktuation ermöglicht eine Parallelisierung von mehreren Cantilevern [74]. Gleichzeitig detektieren Piezoresistoren jegliche Bewegungen bzw. Bewegungsänderungen des Cantilevers [75]. Vier dieser Detektoren sind zu einer Wheatstone-Brücke zusammengeschlossen, um Temperatureffekte auf das detektierte Signal zu reduzieren [76]. Zusätzlich unterdrückt eine thermische Isolierung zwischen Heizelement und Detektoren ein elektronisches Übersprechen [77]. Das thermomechanische Grundrauschen der aktiven Cantilever beträgt  $80 \text{ fm/Hz}^{0,5}$  [78].

Zur Minimierung thermischer Drifteffekte, wurde ein Mechanismus implementiert, um schnell

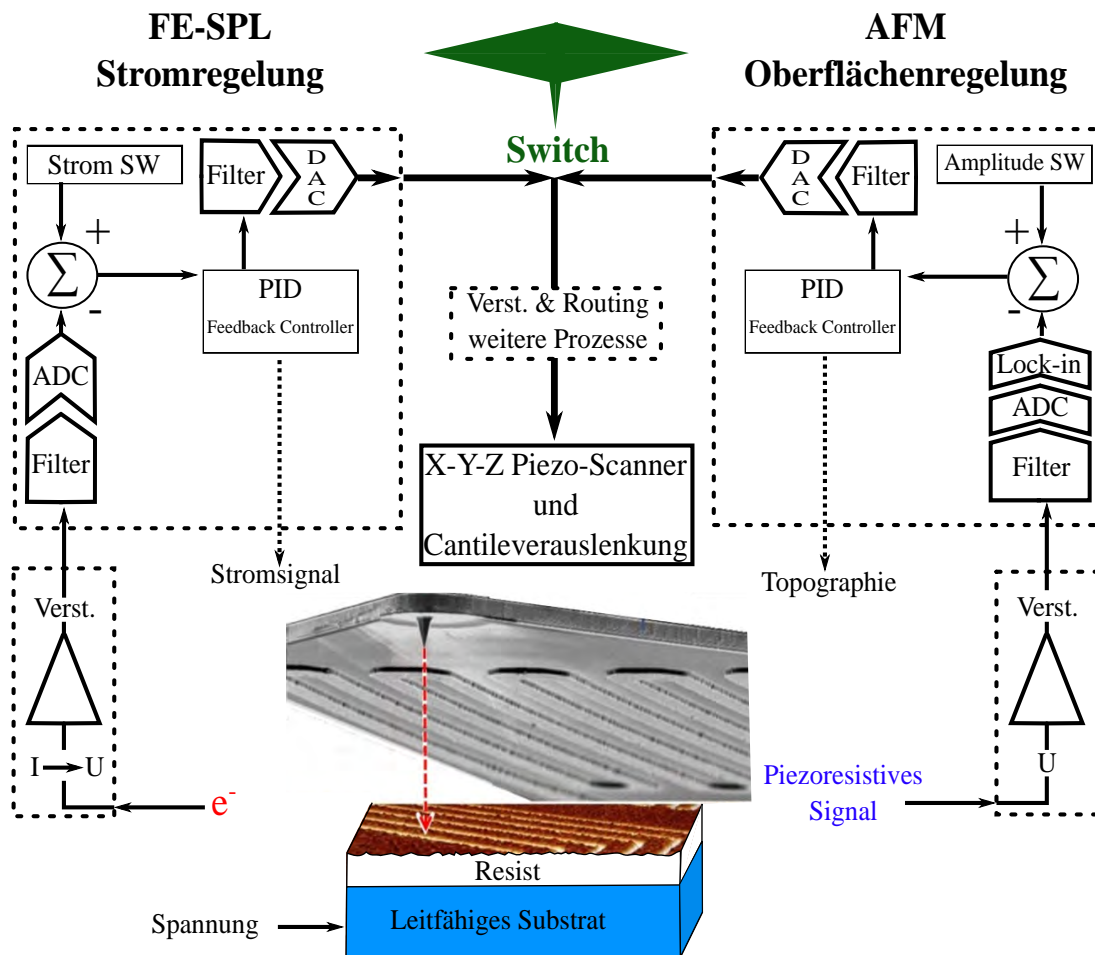


Abbildung 2.5.: Die FE-SPL Technologieplattform besitzt zwei unabhängig voneinander agierende Regelschleifen. Durch die Verwendung von aktiven Cantilevern ist so das Messen mittels AFM und Strukturieren durch FE-SPL ohne Cantileverwechsel möglich. Damit können Strukturen analysiert, ausgerichtet und inspiziert werden. Abkürzungen: Verst. (Verstärkung), ADC (Analog-Digital-Wandler), DAC (Digital-Analog-Wandler), SW (Sollwert), PID (proportionaler-integraler-ableitender Regler). Diese schematische Darstellung basiert auf [9].

zwischen beiden Regelschleifen hin und her zu schalten [72]. Damit besteht die Möglichkeit zyklischen Abbildens, Ausrichtens und Strukturierens. Der Umschaltprozess kann durch den Benutzer mittels eigens entwickelter Software initialisiert werden, wobei das FPGA anschließend auf den gewünschten Modus schaltet. Die Spitze befindet sich dabei in einem sicheren Abstand zur Oberfläche, um potentielle Zusammenstöße zu vermeiden. Damit ergibt sich die Möglichkeit einer hochauflösenden Abbildung durch die AFM-Regelschleife für *in situ* Inspektionen und Musterausrichtungen sowie einer Belichtung der Probe zur Erzeugung von definierten Nanostrukturen durch FE-SPL, ohne dabei den Cantilever wechseln zu müssen [79].

Der Grundaufbau besteht aus afrikanischem schwarzem Granit. Durch seinen geringen linearen Ausdehnungskoeffizienten von  $6.5 \times 10^{-6} / \text{K}$  und der gleichzeitig hohen Masse besitzt er hervorragende Eigenschaften, um parasitäre Effekte wie beispielsweise thermische Drift oder mechanische Schwingungen vorzubeugen. Die Stabilität des Aufbaus wurde durch eine Finite-Elemente-Methode (FEM) simuliert und auf eine möglichst robuste Z-Regelung hin optimiert [72]. Gleichzeitig begünstigt die Integration des großen X-Y- $\theta$ -Positionierers unterhalb des Cantilevers ebenfalls die mechanische Stabilität. Durch diesen ist es möglich in einem 150 mm x 150 mm großen X-Y-Bereich zu verfahren. Eine 360°-Rotation ist möglich. Die Positionsgenauigkeit dieses Grobpositionierers liegt bei  $< 10 \text{ nm}$  (X,Y) und  $< 1.3 \mu\text{rad}$  ( $\theta$ ).

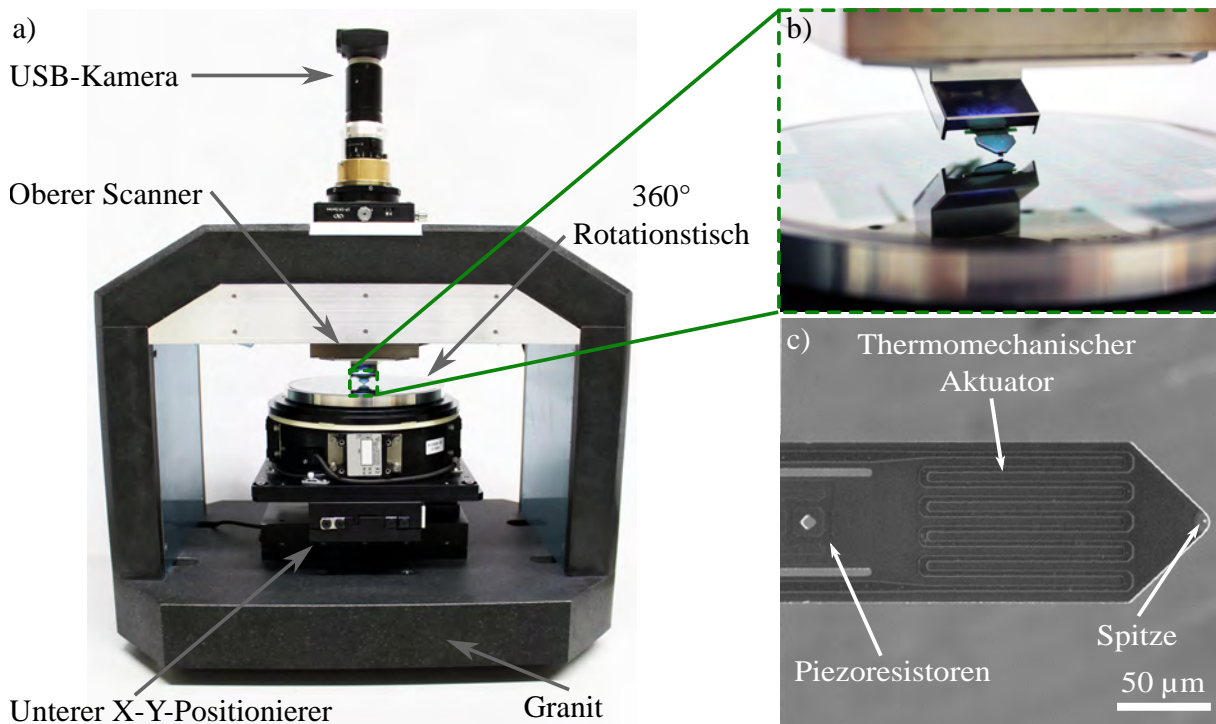


Abbildung 2.6.: a) Aufbau der FE-SPL-Plattform mit den wichtigsten Komponenten von nano analytik GmbH. b) Detaillierte Aufnahme eines Cantilevers im Kontakt mit einer Probe. REM-Bild eines aktiven Cantilevers. Bestandteile sind: Thermomechanischer Aktuator um Verbiegungen des Balkens zu ermöglichen; Piezoresistoren zur Detektion der Balkenbewegung; Eine Spitze mit einem Apexradius von  $< 15 \text{ nm}$  zur Strukturierung und Bilderfassung mit sub-10 nm Auflösung. Abbildungen der eigenen Publikation [72] entnommen.

Der X-Y-Z-Piezoscanner des Cantilevers ist mittig des Granitquerbalkens befestigt und besitzt eine Abtast- bzw. Strukturierungsfläche von  $200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$  bei einem Bewegungsbereich von  $20\ \mu\text{m}$  in Z-Richtung. Durch eine sogenannte Step-and-Repeat-Funktion wird die Bearbeitungsfläche des Cantileverscanners auf die des X-Y- $\theta$ -Positionierers erweitert, sodass die Abbildung und Beschriftung eines kompletten 6"-Wafers möglich ist. Für eine zusätzliche Schwingungsisolation ist das komplette System eingekapselt.

Die FE-SPL Technologieplattform arbeitet im Fowler-Nordheim-Regime und regelt dafür auf einen konstanten Strom. Ein dünner, niederenergetische ( $E < 100\ \text{eV}$ ) Elektronenstrahl erzeugt positive oder negative Muster in Resist (siehe hierzu Kapitel 4). Sowohl Art der Struktur als auch deren Linienbreite hängen von Resistmaterial und verwendeter Elektronendosis ab (siehe Kapitel 7). Es ist daher möglich durch die Software sowohl Emissionsstrom ( $I$ ) als auch Schreibgeschwindigkeit ( $v$ ) festzulegen. Die resultierende Liniendosis ( $LD$ ) berechnet sich aus

$$LD = \frac{I}{v}. \quad (2.12)$$

Ein Strombereich von 3 - 200 pA und Geschwindigkeiten von 0.01 - 10  $\mu\text{m}/\text{s}$  stehen dafür zur Verfügung. Neben der Elektronendosis ist auch der Abstand zwischen Spitze und Probe für einen stabilen lithographischen Prozess ein wichtiger Faktor. Nach Mayer [80] ist der Strom für eine gewisse Abstandsvariation zuständig, hauptsächlich wird dieser allerdings durch die Spannung geregelt. Daher und weil eine Elektronenemission sonst nicht möglich wäre, stehen zusätzlich Vorspannungen bis zu 100 V zur Verfügung. Die optimale Spannung hängt von Resist, Resistdicke, Probenmaterial und verwendeter Spitze ab. Weiterhin müssen auch die Umgebungsbedingungen für einen stabilen Prozess möglichst konstant gehalten werden. Die Kammer der FE-SPL Technologieplattform ist daher auf eine optimale Prozesstemperatur und Luftfeuchtigkeit von  $(21 \pm 2)^\circ\text{C}$  bzw.  $(35 \pm 2)\%$  geregelt. Größere Variationen können die Qualität der lithographierten Strukturen erheblich beeinflussen und eine Kollision von Spitze und Probe herbeiführen.

## Zusammenfassung des Kapitels 2

Im Zuge dieses Kapitels wurden die grundlegenden Prinzipien der Rastersondenlithographie behandelt. Nach einer kurzen Einführung in die Geschichte der Rastersondenmikroskopie, folgte eine Klassifizierung der möglichen Interaktionsmöglichkeiten zwischen SPM-Spitze und Probenoberfläche. Durch die Einwirkung von Kraft, Wärme, Photonen, Katalysatoren, Tinten, Elektronen oder elektrischer Felder, lassen sich Strukturauflösungen bis in den Bereich weniger Nanometer erreichen. Hierbei stechen vor allem die auf Elektronen und elektrische Felder basierenden Techniken heraus. Im nachfolgenden Abschnitt wurden Gemeinsamkeiten und Unterschiede der klassischen Elektronenstrahlolithographie (EBL) und der in dieser Arbeit genutzten Feldemissions-Rastersondenlithographie (FE-SPL) beschrieben. Aufgrund der niedrigeren Elektronenenergien lässt sich bei der FE-SPL theoretisch eine bessere Strukturauflösungen erzielen. Gleichzeitig tritt auch eine reduzierte Beschädigung des Substrates auf. Die Ausarbeitung der zugrundeliegenden Elektronenemissionstheorie folgte. So wurde die Frage geklärt, welcher Mechanismus für die FE-SPL relevant ist - der quantenmechanische Tunnelprozess oder die Felde-

mission. Entsprechende theoretische Arbeiten legen nahe, dass im hier vorliegenden Fall nur ein Feldemissionsstrom fließen kann. Dieses Kapitel schließt mit der Beschreibung der verwendeten FE-SPL-Plattform und zugehörigen aktiven Cantilever ab.



# Der Diamant als Feldemitter

Kohlenstoff ist das sechste Element des Periodensystems und hat eine besondere Relevanz in der organischen Chemie, in biologischen Molekülen und somit für das gesamte Leben auf der Erde. Das Kohlenstoffatom besitzt in seinem Grundzustand die elektronische Konfiguration  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Als Element kann es in mehreren Allotropen existieren. Die zwei Wichtigsten sind allerdings Graphit und Diamant. Deren Kristallstruktur ist in Abbildung 3.1 abgebildet. Graphit (a) besteht

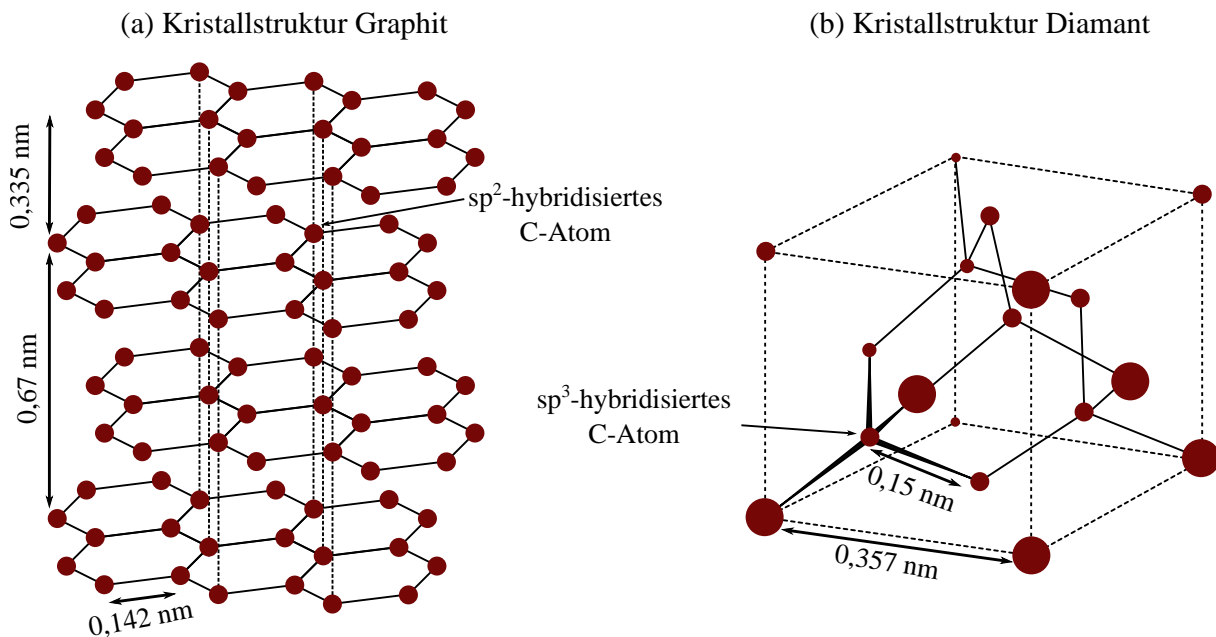


Abbildung 3.1.: Kristallstruktur von Graphit und Diamant.

aus symmetrischen und hexagonalen Basalebene. Die Valenzelektronen jedes Kohlenstoffatoms innerhalb einer Ebene besteht aus drei  $sp^2$ -Orbitalen und bildet so extrem starke kovalente  $\sigma$ -Bindungen mit einem Abstand von 0,142 nm (durchgezogene schwarze Linie). Die einzelnen Basalebene halten durch van-der-Waals-Kräfte zusammen und besitzen einen Abstand von 0,335 nm (gestrichelte schwarze Linie). Diese werden auch als  $\pi$ -Bindungen bezeichnet. Durch die ungleichmäßige Kristallstruktur sind auch die Materialeigenschaften des Graphits extrem richtungsabhängig. Delokalisierte  $\pi$ -Elektronen über- und unterhalb einer Basalebene machen aus Graphit einen elektrischen Leiter. Dabei ist die Leitfähigkeit entlang einer Ebene größer als entlang der Senkrechten dazu. Des Weiteren sind  $\pi$ -Bindungen sehr schwach, wodurch die einzelnen Ebenen übereinander hinweggleiten können. Das macht Graphit zu einem weichen Material, welches oft Verwendung als Schmiermittel findet.

Dem gegenüber besitzt der Diamantkristall ein kubisch-flächenzentriertes Gitter, wobei seine Kohlenstoffatome  $sp^3$ -hybridisiert und dadurch tetraedrisch angeordnet sind. Eine einzelne Elementarzelle verfügt über eine Kantenlänge von 0,357 nm und ist in Abbildung 3.1 (b) zu sehen. Aufgrund der kleinen Größe eines C-Atoms können sich zwei Kohlenstoffatome relativ nah kommen (0,15 nm) bevor sie sich gegenseitig abstoßen. In Kombination mit der kovalenten Bindung

des  $sp^3$ -Gitters und den schwer zu komprimierenden C–C-Bindungen führt dies zur höchsten mechanischen Stabilitäten aller bekannten Naturmaterialien [81]. Neben den außergewöhnlichen mechanischen, tribologischen und thermischen Eigenschaften, ist Diamant auch chemisch gesehen extrem inert und besitzt eine hohe elektrische Durchschlagsfestigkeit.

Eigenschaft	Diamant	Silizium	Metall
Elektronenaffinität ( $eV$ )	Niedrige EA und mögliche NEA	4.05	4 - 6
Durchschlagsfestigkeit ( $V/cm$ )	$1 \times 10^7$	$2.5 \times 10^7$	N/A
Thermische Leitfähigkeit ( $W/cmK$ )	20	1.5	5 - 0.5
Ladungsträgermobilität ( $cm^2/Vs$ )	$1.5 \times 10^3$	$2 \times 10^3$	$10^2 - 10^3$
Chemische Oberflächenabsorption	Inert	Sehr sensitiv	sensitiv

Tabelle 1.: Zusammenfassung der Materialeigenschaften eines möglichen polykristallinen Diamanten, von Silizium und eines Metalls. Werte aus Liu et al. [82]

In Tabelle 1 sind die Materialeigenschaften eines möglichen polykristallinen Diamanten sowie von Silizium und Metall aufgelistet [82]. Aufgrund seiner Eigenschaften ist dieses Material nicht nur in der Luxusindustrie als Schmuckstein begehrt, sondern auch in der Industrie und Medizin. Der industrielle Bedarf übertrifft mittlerweile sogar die jährliche Fördermenge, sodass auf künstlich erzeugte Exemplare zurückgegriffen werden muss.

Zwischen 1879 und 1928 erhoben zahlreiche Forscher den Anspruch den ersten Diamanten synthetisiert zu haben. Trotz sorgfältiger Analysen konnte ein Erfolg zu dieser Zeit nie wirklich bestätigt werden. In den 1940er Jahren wurde das Wachstum von Diamant dann erstmals systematisch mittels Gasphasenabscheidung (CVD)- und Hochdruck-und-Hochtemperatur (HPHT)-Prozessen untersucht. Der erste gut dokumentierte Erfolg wurde 1954 durch Howard Tracy Hall bekanntgegeben [83]. Auch heute noch sind CVD und HPHT die meist genutzten Methoden für die Erzeugung von Diamanten.

Durch ihre gute Integrationsfähigkeit in bestehende Siliziumtechnologieprozesse werden in der Mikro- und Nanotechnologie vor allem CVD-Prozesse genutzt [84]. Hierbei wird ein Gasgemisch aus Wasserstoff (H) und Methan ( $CH_4$ ) bei niedrigen Drücken durch Wärme (heißdraht-aktivierter CVD (HFCVD)) [85], ein Mikrowellenplasma (PECVD) [86] oder ein thermisches Plasma (TPCVD) [87] aktiviert, sodass bei guter Prozesskontrolle feste Diamant- und Kohlenstoffphasen entstehen.

Durch die HPHT- und CVD-Synthese können sowohl einkristalline als auch polykristalline Diamanten auf die unterschiedlichsten Oberflächen gewachsen werden. Die Korngröße kann dabei gezielt ultranano-, nano- oder mikrokristalline Dimensionen annehmen. Je nach Herstellungsprozess weisen diese verschiedenartigste Eigenschaften auf [88–90]. In Abbildung 3.2 sind zwei AFM-Aufnahmen von unterschiedlich gewachsenen CVD-Diamantschichten zu sehen.

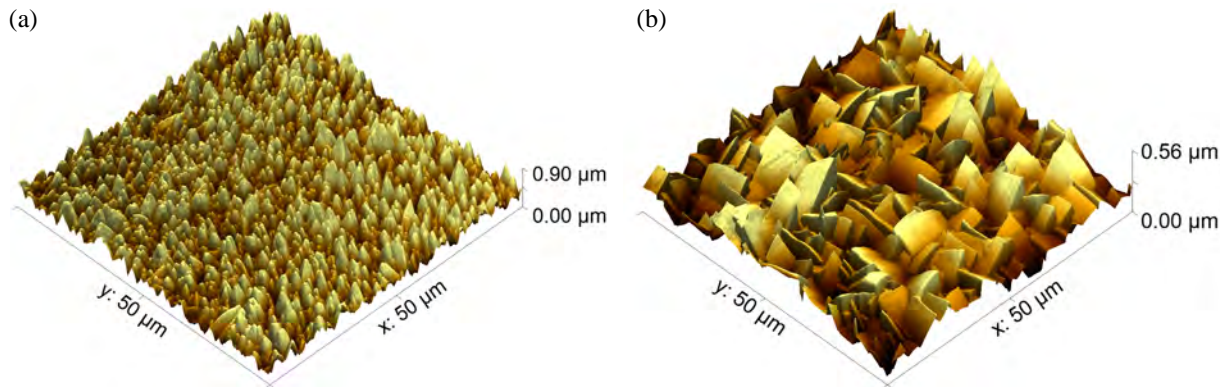


Abbildung 3.2.: AFM-Messungen verschiedener Diamantoberflächen. (a) Nanokristalline CVD-Diamantschicht; (b) Mikrokristalline CVD-Diamantschicht. Bilder wurden von C. Reuter (nano analytik GmbH) zur Verfügung gestellt.

Durch Polieren sind Diamantfilme mit atomarer Glätte herstellbar [91]. Außerdem erlaubt reaktives Ionenätzen oder Diamantwachstum auf vorgeformten Oberflächen die Fertigung diverser technisch relevanter Formen wie beispielsweise Nanodrähte [92], Diamantschäume [93] und Fasern [94]. Hinsichtlich FE-SPL ist auch die Erzeugung von Feldemittern aus Diamantmaterial möglich. Dies ist im Zuge der vorliegenden Arbeit ein zentrales Thema und soll daher im Folgenden detaillierter behandelt werden.

### 3.1. Herstellung von nanoskaligen Diamantenspitzen

Diamanthaltige Feldemitter können prinzipiell in drei Klassen eingeteilt werden. Als Erste sei der einfache planare Diamantemitter ohne definierte Spitzenstruktur erwähnt. Diese Art wird erzeugt indem Diamantschichten mittels CVD-Prozess auf planare Metall- oder Siliziumoberflächen abgeschieden werden. Die Nutzung dieser Emitterart beschränkt sich meist auf elektrochemische Analysen [84] und findet aufgrund der fehlenden Spitzenstrukturen im Zuge dieser Arbeit keine Anwendung. Die zweite Gruppe ist die der diamantbeschichteten Metall- oder Siliziumspitzen. Monolithische Diamantemitter mit gut definierten Diamantspitzen werden einer dritten Klasse zugeschrieben.

Je nach Morphologie der Beschichtung können diamantüberzogene Feldemitter wiederum in zwei Typen unterteilt werden. Die erste Möglichkeit besteht in der Spitzenbeschichtung mit einem Partikel. Hier wächst man einen einzelnen sphärischen Diamantpartikel mit Größen im Bereich von 0.1 - 1 µm auf der Spitze [95]. Die zweite Möglichkeit ist das Wachstum einer kontinuierlichen und dünnen Diamantschicht. Hierfür wird die Oberfläche der Spitze zunächst in einer speziellen Suspension mit Nanodiamanten bedeckt. Im anschließenden CVD-Prozess dienen diese Suspensionsdiamanten als Keimzellen für das Diamantwachstum und damit die Beschichtung der kompletten Spitze [96, 97]. Diesem Vorgehen sehr ähnlich haben Choi et al. [98] einen Dielektrophoreseprozess entwickelt, mit dem sie Spitzen mit einkristallinem Diamant überziehen konnten. Bei dieser Methode wird Diamantpulver zu einer nicht leitfähigen Lösung angemischt

und ein elektrisches Feld angelegt. Anschließend wird die positiv gepolte Metall- oder Siliziumspitze in die Lösung getaucht. Durch Polarisierungseffekte tritt eine Anziehung der neutralen Diamantpartikel zur Spitze hin auf. Eine weitere Beschichtungsmöglichkeit wurde von Geis et al. vorgestellt [99]. Bei deren Methode wird Diamantpaste über einer Gittermaske abgezogen, sodass die Löcher des Gitters mit Diamant aufgefüllt werden. Durch einen anschließenden Sinterprozess bei 1080 °C kann so eine durch die Maske definierte Diamantstruktur erzeugt werden. Ursprünglich hatte man gehofft, dass eine erfolgreiche Entwicklung von Diamantbeschichtungen auf Metall- oder Siliziumfeldemittern zu ihrer ökonomischen Rentabilität führen würde. Allerdings sind jegliche Verbesserungen der Feldemissionseigenschaften, die mit der Beschichtungstechnik einhergehen nicht optimal, da die Spitze durch das Beschichten nicht so scharf ist wie ihr unbeschichtetes Pendant. Ein Nachbearbeitungsschritt zum Schärfen der Spitzen durch beispielsweise einen Ionenätzprozess ist für optimale Feldemissionseigenschaften notwendig [100]. Zusätzlich ist es schwierig eine gleichförmige und wiederholbare Bedeckung der Metall- oder Siliziumspitzen durch Diamant zu gewährleisten. Letztendlich entspringt hieraus die schlechte Zuverlässigkeiten in Bezug auf Emissionsstabilität und Aussehen der Spitze.

Spitzen aus monolithischem Diamant sind daher die präferierten Strukturen. Auch hier wurden verschiedenste Techniken entwickelt und getestet. Beispielsweise haben die Forscher in einer Arbeit von Obratsov et al. [101] eine mikrokristalline Diamantschicht für 10 h bei 650 °C oxidiert. Dadurch werden fehlerhafte und nicht-diamanthaltige Phasen des CVD-Films entfernt. Lediglich die monokristalline Diamantphase der Schicht bleibt übrig. Aufgrund der Wachstumseigenschaften dieser Phase bleiben pyramidale Spitzen mit Radien von 2 - 20 nm zurück.

Eine weitere Möglichkeit ist die Maskierung einer Diamantschicht durch Metalle [102], Siliziumdioxid [103] oder Ionenimplantation [104] und einem anschließenden Ätzprozess mittels Sauerstoffplasma. Aufgrund der isotropen Ätzeigenschaften des Diamanten wird die Maske dabei unterschritten und hinterlässt, bei optimierten Ätzparametern, nanoskalige Spitzen mit Apexradien um die 10 nm.

Ein weiterer prominenter Weg ist das sogenannte Abformen (engl. moulding), welches der Methodik von Geis et al. [99] sehr ähnelt. Bei dieser Technik wird zunächst eine Negativform in einem Opfermaterial (beispielsweise Silizium) erzeugt. Diese Negativstruktur wird dann mit CVD-Diamant aufgefüllt und im Anschluss durch einen hoch selektiven Ätzprozess entfernt. Lediglich die abgeschiedene Diamantstruktur bleibt als Positivform zurück. Ursprünglich von Quate und Mitarbeitern für Spitzen aus Silizium und Siliziumnitrid eingeführt [105], wurde diese Technik von Oesterschulze et al. auf Diamantspitzen erweitert [106]. Die Erzeugung von Spitzen mit Apexradien von weniger als 10 - 13 nm sind möglich [107].

Des Weiteren wird zur Erzeugung von kegelförmigen Diamantspitzen das maskenlose Schärfen von Diamanten oder Diamantschichten mittels fokussiertem Ionenstrahl (meist Gallium) genutzt [108]. Die Schärfe der Spitzen hängt dabei unter anderem vom Winkel zwischen Oberfläche und einfallendem Ionenstrahl ab [109]. Die Herstellung von nanoskaligen Diamantspitzen mit Spitzenradien im sub-10 nm Bereich ist möglich [108]. Aufgrund der sehr niedrigen Abtragsrate sind Diamantsputterprozesse allerdings extrem zeitaufwendig. Die niedrige Sputterrate des Diamanten ist der starken C–C-Bindungsenergie von 7.5 eV zuzuschreiben, wodurch hohe Ionenenergien (20 - 50 keV) eine Rate von  $0.09 \mu\text{m}^3/\text{nAs}$  besitzen. Dies entspricht etwa 2 Atomen/Ion [110–112]. Zum Vergleich, kristallines Silizium mit einer Si–Si Bindungsenergie von 1.8 eV [113] besitzt bei

35 keV eine Abtragsrate von etwa  $0.33 \mu\text{m}^3/\text{nAs}$  [114].

Viele Versuche wurden unternommen, um die Spanbarkeit von Diamant durch einen Ionenstrahl zu erhöhen. Die üblichste Strategie besteht in der Zuführung von reaktiven Gasen zur bombardierten Fläche. Dieser Prozess wird meist als chemisch-unterstütztes Ätzen bezeichnet und wird in Kapitel 5 näher erläutert. Wie von Harriott [115] beschrieben, erhöht das perfekte Gas die Sputterrate, minimiert Redepositionseffekte und reduziert gleichzeitig die Implantation von Primärionen in der Diamantprobe. Eine frühe Arbeit von Efremov et al. [116] hat mittels  $\text{Xe}^+$ -Ionen und dem Assistenzgas  $\text{NO}_2$  eine zehnmal höhere Abtragsrate nachgewiesen. Russell et al. hat später Wasserdampf und damit ein weitaus ungefährlicheres Gas verwendet [117]. Verglichen mit Prozessen ohne  $\text{H}_2\text{O}$  konnte er so eine 5 - 11x höhere Abtragsrate erreichen.

Abhängig von der verwendeten Ionenenergie wird der Diamant am Ort des Ioneneinschlages nicht nur abgetragen sondern auch beschädigt. Dadurch entsteht eine 10 - 30 nm dicke Schicht aus amorphem Kohlenstoff (a-C) [118, 119]. Tong und Luo [120] haben diese Schicht untersucht und konnten so die Erzeugung von atomaren Defekten, deren Rekristallisation und lokale thermische Spitzen beobachten. Außerdem besteht die a-C Schicht aus einer Mischung aus Graphit, Diamant und einem nicht unerheblichen Anteil implantiertem Galliums, wodurch wiederum die Eigenschaften des ursprünglichen Materials erheblich verändert werden.

Im nachfolgenden Abschnitt sollen die besonderen elektronischen Eigenschaften des Diamanten sowie die Auswirkung von Graphit und Implantationen im Bezug eines möglichen Einsatzes als Feldemitter beschrieben werden.

## 3.2. Feldemissionsmechanismus des Diamanten

Historisch gesehen wurde undotiertem Diamant aufgrund seiner isolierenden Eigenschaft die Möglichkeit abgesprochen einen kontinuierlichen Emissionsstrom erzeugen zu können. Durch die Arbeit von verschiedenen Gruppen wurde allerdings schnell klar, dass das genaue Gegenteil der Fall ist. Selbst beim Anlegen sehr kleiner elektrischer Felder konnten bei polykristallinen Diamantschichten gute Elektronenemissionseigenschaften und hohe Feldüberhöhungsfaktoren erzielt werden [84, 121, 122]. Woher dieses Verhalten kommt war zunächst reine Spekulation.

Trotz ihres intrinsisch höchst isolierenden Charakters gibt es seit Beginn der „CVD-Diamant Ära“ viele Bestrebungen die Ladungsträgertransporteigenschaften synthetisch zu beeinflussen. So konnten halbleitende und sogar leitende Diamantstrukturen erzeugt werden. Beispielsweise wurde eine p- und n-Leitung beschrieben, die durch in situ B- oder N-Dotierung während des Diamantenwachstums hervorgerufen wurde [123]. Die Verwendung von Oxiden oder metallorganischen Verbindungen resultiert in halbleitenden oder metallischen Eigenschaften [124, 125]. Doch auch undotierter polykristalliner Diamant zeigt sehr gute Emissionseigenschaften. Neben der Dotierung muss es daher auch noch andere Einflussfaktoren geben.

Eine davon ist die Beeinflussung der sogenannten Elektronenaffinität (EA). Diamant besitzt eine große indirekte Bandlücke mit  $E_g = 5.5 \text{ eV}$ . Die Emissionswahrscheinlichkeit kann verbessert werden, wenn die Elektronen möglichst ungehindert, d.h. ohne Energiebarriere, austreten können. Bei Metallen bzw. Halbleitern ist diese Barriere unter dem Namen Austrittsarbeit bzw. Elektronenaffinität bekannt. Während beim Metall diese Energiebarriere nicht entfernt werden

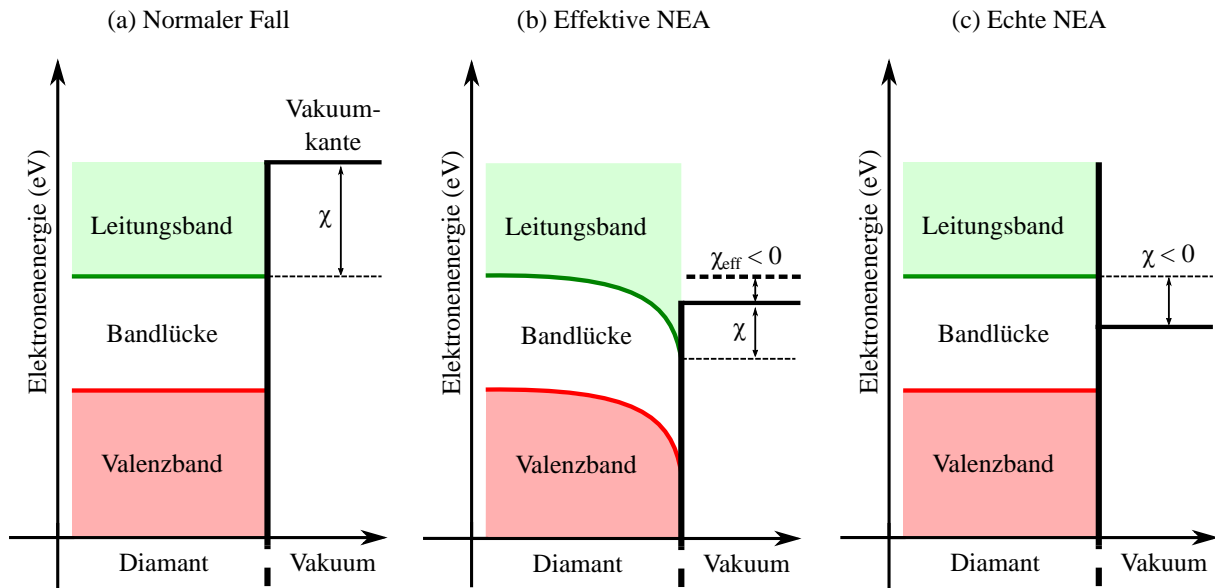


Abbildung 3.3.: Banddiagramm einer Diamantoberfläche, die (a) positive Elektronenaffinität, (b) effektive negative Elektronenaffinität und (c) echte negative Elektronenaffinität aufweist. Diese schematische Darstellung basiert auf [126].

kann, gibt es bei Halbleitern einige Wege diese zu reduzieren oder sogar komplett zu eliminieren. Dies geschieht meist durch chemische Oberflächenmodifikationen [126]. Die pure Diamantoberfläche besitzt eine kleine aber positive Elektronenaffinität ( $\chi$ ) von 0.37 eV. Bild 3.3 (a) zeigt ein entsprechendes Bänderdiagramm. Durch eine geeignete Modifikation ist es möglich, dass die Vakuumschicht ( $V_K$ ) energetisch unter das Leitungsband ( $E_C$ ) des Diamantvollkörpers fällt und somit  $\chi < 0$  gilt. Hier spricht man von einer Oberfläche mit negativer Elektronenaffinität (NEA). Werden (111) und (100) Diamantoberflächen hydriert, bildet der abgelagerte Wasserstoff Oberflächendipole aus. Die Verbindung mit Wasser auf der Oberfläche bzw. der Luft führt zu einer Reduzierung der Energiebarriere [127]. An der Oberfläche tritt eine Bandverbiegung auf und bildet eine sogenannte effektive NEA aus.  $V_K$  liegt dabei zwischen  $E_C$  des Diamantvollkörpers und  $E_C$  der Diamantoberfläche (siehe Abbildung 3.3 (b)). Neben teilweise hydrierten Oberflächen weisen auch Diamantoberflächen mit einer dünnen Schicht aus Zirkonium (Zr) [128], Kobalt (Co) [129], Ni [130], und (111)-(2x1) Diamant-TiO Oberflächen [131] eine effektive NEA auf. Ist die Bandverbiegung an der Oberfläche sehr steil, spricht man von der sogenannten echten NEA (siehe Abbildung 3.3 (c)).  $V_K$  liegt hier noch unterhalb des  $E_C$ -Minimums der Diamantoberfläche. Elektronen, die aus solchen Materialoberflächen emittieren, erfahren im Idealfall keine inelastischen Streueffekte. Dieses Verhalten tritt bei (100)-(2x1):H Diamant [127], komplett hydrierten Diamantoberflächen [132], sowie Cäsium oder Cäsiumoxid beschichteten (100) Diamanten [133] auf.

Effektive NEA lässt sich auch bei anderen Halbleitern z.B. III-V-Nitride [134, 135] nachweisen. Diamant hingegen ist bis jetzt der einzige anorganische Halbleiter mit echter NEA-Oberfläche [126]. Die Anwesenheit einer NEA in Diamant beeinflusst  $\phi_0$ , d.h. die Energiedifferenz zwischen Fermi- und Vakuumniveau. Dadurch können die Emissionseigenschaften dem von Graphit oder anderen C-Materialien gleichkommen.

Stabile Elektronenemissionen wurden allerdings auch aus Diamantoberflächen nachgewiesen, die keine negative Elektronenaffinität (NEA) aufweisen konnten [136–138]. Erklärungsversuche beinhalten hier oftmals hohe lokale Feldverstärkungen (siehe Kapitel 2.3.2), die aufgrund von Einschlüssen oder säulenförmigen Korngrenzen mit hohen Aspektverhältnissen auftreten [139]. Hierfür sind typischerweise Feldüberhöhungsfaktoren  $\beta$  von 1000 oder höher nötig um die experimentellen Daten zu erklären. Es wiesen allerdings auch einfache dünne ( $< 1 \mu\text{m}$ ) CVD-Schichten gute Emissionseigenschaften auf, obwohl diese nicht die dafür notwendigen langen, schmalen und leitfähigen Tunnel innerhalb ihrer isolierenden Diamantmatrix besitzen. Karabutov et al. [140] geht daher von einer essenziellen Verringerung der Tunnelbarriere an der Oberfläche aus.

Während des CVD-Prozesses werden sowohl Defekte als auch graphithaltige  $\text{sp}^2$ -Phasen in das Gitter des Diamanten eingebracht.

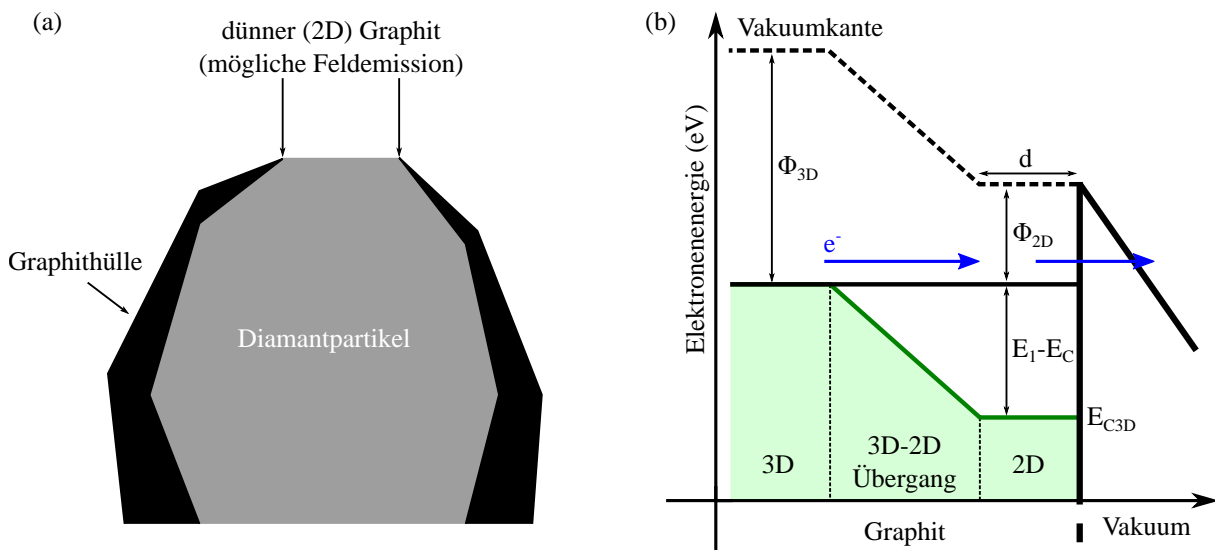


Abbildung 3.4.: Illustration des Feldemissionsmechanismus eines  $\text{sp}^2/\text{sp}^3$ -Systems. (a) Schematische Oberflächenstruktur eines Diamantpartikels mit Graphithülle. Die Feldemission wird aufgrund einer dünnen (2D) Graphitschicht erleichtert. (b) Bänderdiagramm für einen weichen 3D-2D-Graphitübergang. Aufgrund von Zustandsquantisierung ist die Austrittsarbeit beim 2D-Graphit geringer. Die Energiebarriere sinkt. Beim Anlegen einer Spannung werden Elektronen vom Graphitvollmaterial in die dünne Graphitschicht transportiert und können dort aufgrund des reduzierten  $\phi$  einfacher ins Vakuum emittieren. Diese schematische Darstellung basiert auf [141].

Ähnlich verhält sich dies bei der Bearbeitung durch ein Plasma und/oder Ionen. Die Phase des Diamantgitters wird lokal zu Graphit und/oder nicht-diamanthaltigen Kohlenstoff [118, 119]. Diese Einschlüsse haben einen starken Effekt auf die Feldemissionseigenschaften des Diamanten und dürfen nicht vernachlässigt werden. Tatsächlich sind sie sogar von fundamentaler Bedeutung, um die gute Feldemissionseigenschaft von polykristallinem Diamanten erklären zu können. Besonders unter Rücksichtnahme das dieses Material aufgrund seiner Bandlücke als eher unattraktiv hinsichtlich eines stabilen Emissionsprozesses anzusehen wäre [142].

Es war die Pionierarbeit von Wisitsora et al., die erstmals bewies, dass die Kathodenperformance

nicht nur durch die Schärfe des Diamantemitters sondern auch durch dessen  $sp^2$ -Gehalt bestimmt wird [143]. Seither konnte dies durch einige Arbeiten bestätigt werden [136–138]. Abbildung 3.4 illustriert den weithin akzeptierten Emissionsmechanismus für polykristallinen Diamant [141, 144]. Wie in (a) schematisch dargestellt, sieht der Mechanismus eine Graphitschicht vor, die den Diamanten ummantelt bzw. zwischen den Diamantkörnern liegt. An manchen Stellen ist die Schicht derart dünn, dass eine Quantisierung des Leitungsbandes auftritt. Dies resultiert in diskreten Energiezuständen ähnlich denen eines einzelnen Atoms. Das Bänderdiagramm für einen solchen „weichen“ 3D-2D-Übergang des Graphits ist in Abbildung 3.2 (b) illustriert. Der Abstand zwischen dem ersten Energiezustand  $E_1$  des 2D-Materials und  $E_C$  des Graphitvollmaterials hängt von der Dicke  $d$  der Graphitschicht ab und lässt sich mit  $\Delta E = E_1 - E_C = \hbar^2 d^2 m_e / 8$  berechnen. Damit wächst  $\Delta E$  mit sinkendem  $d$ . Da die Austrittsarbeit  $\phi_{2D}$  des 2D-Materials dadurch geringer sein kann als die des Vollmaterials wird wiederum die Elektronenemission unterstützt [141]. Die Tunnelbarriere für Elektronen kann bei einer 2D-Schichtdicke von 0.6 nm auf bis zu 1 eV reduziert werden. Sowohl dickere als auch dünnere Schichten zeigten bei den Untersuchungen von Karabutov et al. [141] schlechtere Elektronenemissionseigenschaften. Durch ein speziell präpariertes Rastertunnelmikroskop wurde die Grenzfläche von Diamant und 2D-Graphit analysiert. Es zeigte sich, dass die Austrittsarbeit an diesen Stellen besonders gering ist und dadurch Elektronen vornehmlich hier emittieren [141, 145].

## Zusammenfassung des Kapitels 3

Die gute Elektronenemission lässt sich vermutlich nicht auf die Diamanteigenschaften im Speziellen zurückzuführen, sondern liegt in kleinen nanoskaligen  $sp^2$ -gebundenen Kohlenstoffphasen begründet. Für beste Emissionseigenschaften ist die Anwesenheit von Diamant trotzdem wünschenswert. Dies liegt an der besseren thermischen Leitfähigkeit und des favorisierten Wachstums von feinen Graphitphasen an Diamant. Die Rolle des Graphits ist damit nicht nur eine elektrische Leitfähigkeit des Materials zu sichern, es geht auch um die Erzeugung feiner Diamant/Graphit-Nanostrukturoberflächen und  $sp^2$ -gebundener Kohlenstoffphasen, die wiederum eine Elektronenemission vereinfachen bzw. ermöglichen. Abschließend sei gesagt, dass der von Karabutov et al. [141] vorgestellte Mechanismus nur einer von vielen Versuchen ist die guten Emissionseigenschaften aus Diamanten zu erklären. Dieser benötigt allerdings keine dotierten Diamantgitter und NEA-Oberflächen. Beides ist bei den Feldemittern dieser Arbeit nicht vorhanden, daher gehen wir davon aus, dass eine Kombination aus vergrößertem geometrischen Faktor  $k$  (Kapitel 2.3.2) und Diamant/Graphit-Oberfläche für die guten Feldemissionseigenschaften verantwortlich ist.

# Resistmaterialien der strahlungsbasierten Nanolithographie

Aufgrund des Mooreschen Gesetzes und den damit verbundenen weiter sinkenden Strukturgrößen spielt die Auswahl der richtigen Resistmaterialien eine immer wichtigere Rolle. Moderne polymerhaltige Photoresiste sind komplexe Gemische aus verschiedensten funktionellen Gruppen, Entwicklungshemmern, Vernetzern und weiteren Modifikatoren. Die Summe aller Komponenten eines Resists definiert dessen Performance und wird hauptsächlich durch fünf folgenden Eigenschaften beschrieben:

- 1) Das **Auflösungsvermögen** definiert die kleinst mögliche stabile laterale Strukturgröße, die mit optimalen Prozessparametern erzeugt werden kann. Aufgrund von verschiedensten Proximityeffekten muss zwischen einzelnen (isolierten) und dicht gepackten Strukturen unterschieden werden.
- 2) Die **Sensitivität** ist (im Falle von EBL und FE-SPL) als die kleinste nötige Elektronendosis definiert um die gewünschte chemische Modifikation durch die komplette Resistdicke zu erreichen. Dieser Parameter ist extrem prozessabhängig.
- 3) Der (vertikale) **Kontrast** steht in Verwandtschaft mit der Sensitivität und beschreibt die Resistsdicke in Abhängigkeit der verwendeten Belichtungs-dosis. Die Resistdicke wird dabei nach der Entwicklung gemessen.
- 4) Die **Rauigkeit** der erzeugten Linie beschreibt die Fluktuation ( $3\sigma$ ) der Linienkante (engl. line edge roughness (LER)) bzw. Linienbreite (engl. line width roughness (LWR)).
- 5) Die **Prozesskompatibilität** beschreibt den Spielraum der Prozessierbarkeit. Dieser beinhaltet wiederum Prozesswiederholbarkeit oder Kontrollierbarkeit der Linienbreite bei Änderung der Belichtungs-dosis. Weiterhin ist damit auch die thermische, mechanische und chemische Stabilität, sowie die Beständigkeit gegenüber Plasmaätzprozessen gemeint.

Für mehr Details zu diesem Thema sei an dieser Stelle auf das Buch von Robinson und Lawson [146] verwiesen.

## 4.1. Chemisches Reaktionsverhalten von Resisten

Die lithographische Reaktion innerhalb des Resistmaterials und die damit verbundene chemische Reaktion definiert die Art der erzeugten Struktur. Die zwei klassischsten Resistarten sind in Abbildung 4.1 zu sehen. Während der Lithographie ändert sich die Löslichkeit des Resists im belichteten Bereich. Dadurch werden diese entweder resistent (Negativresist) oder anfällig

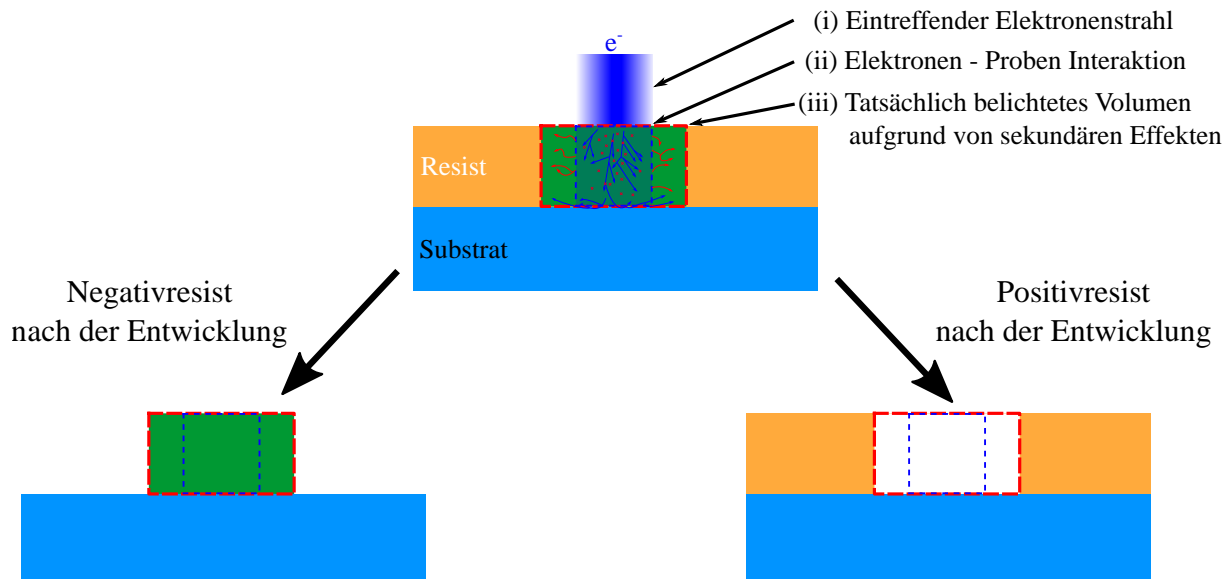


Abbildung 4.1.: Verschiedene Resisttypen in der Lithographie. Die blauen Pfeile zeigen Pfade von vor- und rückwärtsgestreuten Elektronen. Die Erzeugung und Diffusion chemisch aktiver Spezies (beispielsweise Radikale, Ionen oder Säuren innerhalb der Resistschicht) wird durch die roten Kreuze und Pfeile dargestellt. Diese schematische Darstellung basiert auf [146].

(Positivresist) gegenüber der darauf folgenden Entwicklung. Belichtete und unbelichtete Bereiche verhalten sich dabei konträr zueinander. Die lithographische Auflösung wird über das ganze Interaktionsvolumen hinweg definiert. Damit geht nicht nur die ursprüngliche Breite des eintreffenden Elektronenstrahls (i) und die Interaktion zwischen Elektronen und Probe (ii) in die Auflösung ein, sondern auch sekundäre Effekte im Resist (iii) müssen berücksichtigt werden. In Abbildung 4.1 sind beispielsweise chemische Reaktionen und Diffusionen der involvierten reaktiven Spezies für eine signifikante Verschlechterung der erzielbaren Auflösung zuständig. Dies kann bei Positivresisten auch zur Erzeugung einer Gelschicht und zum Anschwellen der Strukturen führen [147]. Tabelle 2 stellt die große Anzahl an Parametern dar, die die Strukturierung mittels EBL auf unterschiedlichste Art beeinflusst. Wie in Abschnitt 2.2 besprochen ist der Primärelek-

Parameter	Prozessauswirkung
Belichtungsenergie	Auflösung, Sensitivität, Proximityeffekt
Belichtungs-dosis	Strukturqualität
Struktur-dichte	Proximityeffekt, Strukturqualität
Resistmaterial	Sensitivität, Auflösung, Kontrast
Resistdicke	Sensitivität, Auflösung, Strukturqualität
Entwickler	Sensitivität, Auflösung, Entwicklungsspielraum
Entwicklungstemperatur	Sensitivität, Auflösung, Belichtungsspielraum
Entwicklungszeit	Sensitivität, Auflösung, Belichtungsspielraum

Tabelle 2.: Einflussparameter auf die Strukturierung mittels EBL. Tabelle aus [147].

tronenstrahl auf seinem Weg durch den Resist elastischer und inelastischer Streuung ausgesetzt. Die Erzeugung von sekundären (SE) und zurückgestreuten (RSE) Elektronen sowie Plasmonen, Phononen und Photonen ist die Folge [39, 40], wobei der lithographisch relevante Energieeintrag hauptsächlich auf die SE zurückzuführen ist [45, 49]. Dadurch entstehen Ionisationen, Molekülanregungen und freie Radikale, die wiederum als Reaktionsinitiatoren für weitere chemische Prozesse fungieren [48]. Die Reaktivität, Stabilität und Diffusionslänge dieser Initiatoren hat direkten Einfluss auf die lithographische Auflösung. Je nach Art des Resistes und chemischer Reaktanten sind nur ganz spezifische Reaktionspfade möglich.

Im Gegensatz zum stochastischen Ereignis des Elektronenenergieverlustes ist die damit einhergehende Änderung der Resistchemie nicht zufällig [48]. Um die Sensitivität von Resisten zu erhöhen, werden typischerweise katalytische Reaktionen zur Verstärkung der Primärreaktionen genutzt [39]. Dabei wird dem Resist ein sogenannter Photoacid Generator (PAG) hinzugefügt, der durch Säurekatalyse die eigentlich unlöslichen Resistmoleküle in lösliche Polymerketten umwandelt. Erstmals wurde dieses Konzept 1982 von Ito, Willson und Fréchet vorgestellt [148] und führte damit zur Entwicklung von sogenannten chemisch verstärkten Resisten (CAR). Verschiedenste weitere Mechanismen der Verstärkung (z.B. Depolymerisation, Kondensation, Polymerisation, Dehydratisierung) wurden entwickelt und von Ito et al. [149] detailliert beschrieben.

O'Donnell [48] wies darauf hin, dass die Umgebung auf den Ausgang der Belichtung einen erheblichen Einfluss hat. Im Falle eines Negativresistes kann der zur Verfügung stehende Luftsauerstoff beispielsweise die Molekülsplaltung einer Vernetzung vorziehen [48]. Dabei gibt es Anzeichen, dass der oxidative Einfluss auf Resistmoleküle mit kleinem Molekulargewicht größer ist als anders herum [150]. Je nach Hydrophilie und Hygroskopie des verwendeten Materials lässt sich, abhängig von der Luftfeuchtigkeit, auch Wasser auf und innerhalb des Resists finden. Nach Nikjoo et al. [151] beträgt der IMFP von niederenergetischen Elektronen in Wasser lediglich  $\approx 1$  nm. Gleichzeitig können Wasserschichten an Luft einige Nanometer dick sein. Da FE-SPL im Zuge der vorliegenden Arbeit vornehmlich an Luft eingesetzt wird, ist eine Interaktion der emittierten Elektronen mit Wassermolekülen aufgrund des hohen elektrischen Feldes sehr wahrscheinlich. Durch Radiolyse und/oder Dissoziation sowie verwandter Reaktionen des Wassers [29, 35] werden chemisch aktive Reaktanten erzeugt. Im Fall von FE-SPL sind wichtige Reaktionsprodukte beispielsweise  $H^+$ - und  $OH^-$ -Ionen. Kationen können durch eine weitere Reaktion mit ROH resistvernetzende  $ROH_2^+$ -Teilchen erzeugen. Sie sind damit einem Negativton zuträglich. Demgegenüber unterstützen Anionen spaltende Prozesse, wodurch Strukturen im Positivton wahrscheinlicher werden [146]. Durch Wasserradiolyse können zusätzlich auch die Radikale  $OH^\bullet$  und  $H^\bullet$  entstehen. Diese sind dafür bekannt noch reaktiver zu sein als  $H^+$  und  $OH^-$  [152].

## 4.2. Der Zusammenhang zwischen Auflösung, Rauigkeit und Sensitivität

Die Resistsensitivität mittels katalytischer Reaktionen zu erhöhen (CAR in Abschnitt 4.1) offenbart ein generelles Problem. Es existiert ein natürlicher Zusammenhang, da Resistmodifikationen

die die Auflösung verbessern meist mit einer schlechteren räumlichen Effizienz (niedrigere Sensitivität) einhergehen. Simulationen und Experimente zeigten, dass dieser Zusammenhang nicht nur zwischen Auflösung (A) und Sensitivität (S), sondern auch noch mit der LER (bzw. LWR) besteht. Gewöhnlich findet man in der Literatur dafür Begriffe wie „RLS trade-off“, „trilateral challenge“ oder etwas bedrohlicher „triangle of death“ [153]. Dabei meinen alle drei Ausdrücke im Grunde das Gleiche, zwei Parameter können verbessert werden, allerdings nur auf Kosten des Dritten. An dieser Stelle sei dies durch die Schemata 4.2 dargestellt. Das bedeutet, dass die Leistung eines Resistes bezüglich Auflösung, Sensitivität und Rauigkeit nur innerhalb eines Parameterdreiecks (türkise Fläche) einstellbar ist. Schnell zeigt sich, dass CAR (violett) zwar

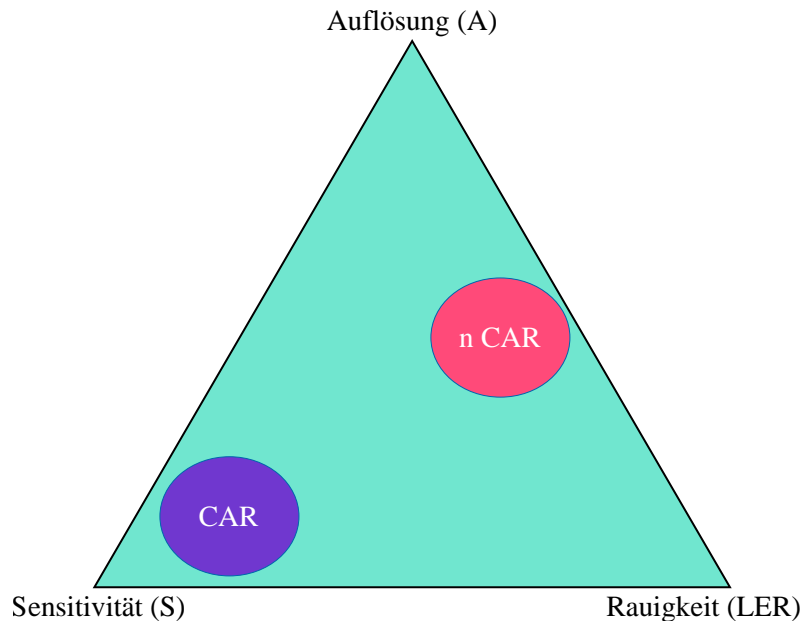


Abbildung 4.2.: Die Leistung eines Resistes kann nur innerhalb eines Parameterdreieckes eingestellt werden, dass durch Auflösung, Sensitivität und Rauigkeit aufgespannt wird. Aufgrund der hohen Sensitivität bedeutet dies für CAR-Resiste beispielsweise niedrigere Auflösung und Rauigkeit im Vergleich zu nicht verstärkten Resisten.

erhöhte Sensitivität aufweisen, dafür lassen sich mit nicht verstärkten Resisten (rot) eine bessere Auflösung und LER erreichen [39, 154].

Basierend auf diesen Entdeckungen wurde die empirische Formel

$$A^3 \cdot LER^2 \cdot S \approx \textit{konstant} \quad (4.1)$$

entwickelt [154]. Mittels EBL konnte dieses Verhalten auch für anorganische und organische Resiste gezeigt werden [155]. Diesbezüglich sei daran erinnert, dass bei der Belichtung mit niederenergetischen Elektronen eine Sensitivitätserhöhung des Resists zu beobachten ist (Abschnitt 2.2). Dies bedeutet für FE-SPL ein schlechteres Auflösungsvermögens bzw. LER im Vergleich zur herkömmlichen EBL.

Zusammenfassend sei gesagt, dass es bisher keinen Resist gibt der alle Bedingungen für nanolithographische Anwendungen erfüllt. Soll höchste Strukturauflösung erreicht werden, sind

Materialien mit niedriger Sensitivität vorzuziehen, auch wenn hierdurch der mögliche Durchsatz verringert wird. Außerdem ist das Auflösungsvermögen eines Resistes durch eine Mehrzahl anderer Faktoren wie beispielsweise Strahlbreite, Streueffekte, Temperatur beim Ausheizen, Zeit zwischen Ausheizen und Belichtung, nasschemische Entwicklung, Belichtungstechnik, Resistdicke und Adhäsion des Resists zum Substrat limitiert [146].

### 4.3. Vom Polymer zu den Molekularglasresisten

Historisch gesehen bestehen fast alle Resiste aus polymerhaltigen Harzen. Dies liegt an einigen besonderen Eigenschaften wie beispielsweise der Möglichkeit qualitativ hochwertige amorphe Schichten erzeugen zu können und der für die Prozessierung günstigen hohen Glasübergangstemperatur. Kurz nachdem Strukturen unterhalb von 10 nm erzeugt werden konnten, offenbarten sich allerdings die Grenzen von polymerhaltigen Resistmaterialien [156]. Ein großes Problem ist beispielsweise die Größe eines einzelnen Makromoleküls. Diese sind mit 5 - 10 nm in der gleichen Größenordnung wie die gewünschte Strukturgröße im Resist. Des Weiteren beträgt die Resistschichtdicke  $< 10$  nm, um höchste Auflösungen erreichen zu können [157]. Aufgrund der Polymermolekülgröße ist es daher nicht mehr möglich homogene Schichten mit niedriger Oberflächenrauigkeit zu präparieren. Abschließend sei erwähnt, dass moderner Resist eine Mischung aus verschiedenen Polymeren mit unterschiedlichsten Molekulargewichten und funktionalen Gruppen ist. Diese chemische Inhomogenität ist nach Dai et al. ebenfalls ein limitierender Faktor [158].

In den letzten Jahren wuchs daher das Interesse an Resisten mit kleiner Molekülgröße. Hier waren sogenannte Molekularglasresiste, Molekularresiste oder Molekulargläser (MG) die ersten, die großflächig untersucht wurden. Das Größenverhältnis zwischen Polymer- und Molekularglasresisten ist in Abbildung 4.3 zu sehen. Der Name „Molekularglasresist“ entstand aufgrund der Möglichkeit stabile amorphe glasartige Oberflächen erzeugen zu können. Gleichzeitig besitzen sie eine hohe Glasübergangstemperatur, die eigentlich Polymeren zugeschrieben wird [160]. Außerdem sind die Resistschichten aufgrund der kleinen Molekülgröße monodispers, was wiederum zu sehr homogenen Filmen und minimaler Entmischung der Komponenten führt. Allerdings neigen MG-Verbindungen bei falscher Synthese aufgrund der kleinen Molekülgröße zur Kristallbildung. Um dieses zu unterdrücken und gleichzeitige gute Schichtqualitäten zu garantieren, werden MG-Moleküle in nicht-planare, irreguläre Formen gebracht. So wurden beispielsweise kelchförmige Calixarene [161], sternförmige Moleküle [162] sowie Fullarene und andere polyaromatische Verbindungen [163] erzeugt. Durch Calixarene und seine Derivate war schon in den späten 1990er Jahren die Erzeugung höchster Auflösungen bis in den Bereich von 10 nm möglich [164].

Trotz der vielen Vorteile der Molekularglasresiste konnten die erwünschten Verbesserungen in Bezug auf LER und Auflösung nicht erzielt werden. Zwar wurde einige Arbeit in die Untersuchung dieser Materialien gesteckt, doch sind trotzdem kaum LER-Werte unterhalb von 4 nm bekannt. Meist liegen veröffentlichte Werte eher im Bereich von 4 - 8 nm. Viele Polymere erreichen ähnliche Ergebnisse. Verglichen mit neuartigen EUV-Resisten schneiden MG sie sogar schlechter ab. Dies liegt an einer Kombination verschiedener Faktoren. Zunächst sei auf die Entdeckungen von Michaelson et al. [165] hingewiesen, der zeigen konnte, dass die LER invers proportional

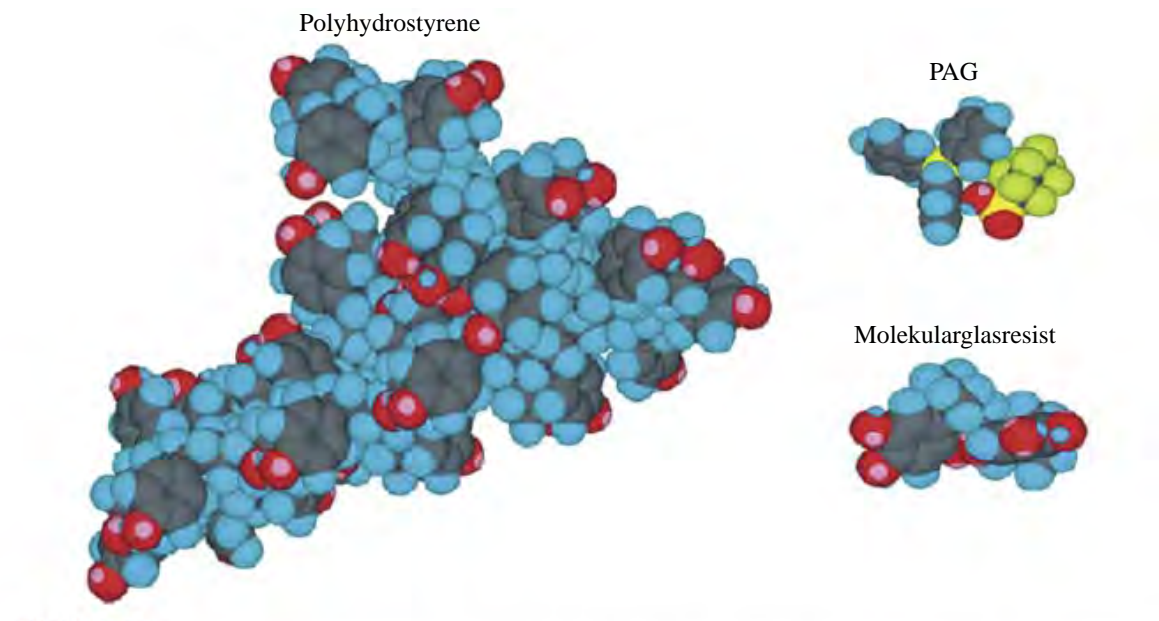


Abbildung 4.3.: Größenvergleich zwischen Polymerresist und Molekularglasresist. Links: Polyhydrostyrene mit 50 sich wiederholenden Einheiten. Dies entspricht etwa der Größe eines Polymerresistmoleküls. Rechts: Molekularglasresist (unten) besitzt etwa die Ausmaße eines PAG-Moleküls (oben). Diese Abbildung stammt aus [159].

zur Menge an Schutzgruppen eines Moleküls ist. Hier sind Polymere klar im Vorteil, denn die Performance kann durch verschiedene Monomerverhältnisse und die Zugabe einzelner Monomer verbessert werden, ohne die Eigenschaften extrem zu verändern. Demgegenüber ist das Feintuning bei MG schwierig. Schon kleine Änderungen der Struktur können extreme Auswirkungen haben [166]. Weiterhin vermindern Probleme verbunden mit dem Lösungsmittel (Instabilitäten und Kapillarkräfte während der nasschemischen Entwicklung) das Auflösungsvermögen.

Trotzdem gibt es Arbeiten, die gleiche oder sogar bessere Performance von MGs verglichen mit Polymerresisten versprechen [157]. Im Anschluss soll eine Beschreibung ihrer Relevanz bezüglich FE-SPL folgen.

#### 4.4. Relevanz von Calixarenen für die Nanofabrikation

Calixarene und seine Derivate sind kleine, kelchförmige Oligomere mit Größen im Bereich von 0.5 - 1 nm und gehören zur Klasse der makrocyclischen Verbindungen. Das klassische Calixarene wird durch eine Wiederholung von Phenolgruppen gebildet, wobei die Größe der dadurch auftretenden räumlich definierten hydrophoben Kavitäten durch die Anzahl  $[n]$  an verwendeten Phenolgruppen frei einstellbar ist (kleinste Einheit  $n = 4$ ). Verwendung finden diese Hohlräume beispielsweise im gezielten Einfangen von Ionen und Molekülen für Anwendungen in der Chemie und Biologie [167]. Derivate wurden auch schon als Materialien für die Sensorik [168], in der nichtlinearen Optik [169] und als hitzebeständiges Dielektrikum mit niedrigem  $k$ -Faktor genutzt [170].

In Bezug auf Lithographie fanden Calixarenresiste erstmals 1996 Anwendung [164]. Kurz darauf fand auch ein Nachweis ihrer Strukturierbarkeit im Rahmen von FE-SPL [69, 171] statt. Trotz eingehender Untersuchungen ist auch heute nicht eindeutig geklärt, welche Mechanismen während der Belichtung von Calixaren wirken. Experimente von Ruderisch [172] und Sailer [173] legen nahe, dass die aromatischen Strukturen während der EBL durch einen Oxidationsprozess teilweise aufgebrochen werden. Spektroskopische Messungen zeigten dabei keinen fest definierten Endzustand des Zerfalls. Stattdessen wurde eine erhöhte chemische Inhomogenität gemessen, die wiederum darauf hindeuten, dass während der Belichtung mehrere Mechanismen im Calixaren ausgelöst werden. Prins et al. [174] schlossen aus eigenen Untersuchungen, dass sich zerfallene Arene vernetzen und so resistent gegen die nasschemische Entwicklung werden. Des Weiteren erwies sich Calixarene als sogenannter Multiton-Resist. Während der FE-SPL an Luft ist nicht nur eine Vernetzung (Negativton) möglich, bei höheren Dosen kann auch ein Positivton ohne nachfolgende nasschemische Entwicklung erzielt werden. Untersuchungen von Kästner [9] zufolge basiert diese sogenannte direkte Ablation auf der oxidativen Degradierung durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Radikale und/oder -Ionen. Strukturauflösungen von unter 5 nm konnten erreicht werden [157].

Zusätzlich wird die praktische Relevanz durch die hohe Hitzebeständigkeit, chemische Stabilität sowie die möglichen harten und flachen Oberflächen unterstrichen [175]. Außerdem sind Calixarene für ihre gute Resistenz gegenüber Plasmaätzprozessen bekannt [173]. Daher wird diese Art der Molekularglasresiste auch als mögliches Material für die zukünftige Nanofabrikation gehandelt [146].

## Zusammenfassung des Kapitels 4

Das verwendete Resistmaterial hat sowohl im Hinblick auf Strukturqualität als auch auf die erzielbare Strukturauflösung einen erheblichen Einfluss. In diesem Kapitel wurden daher die Grundlagen der Resistmaterialien in der strahlungsbasierten Lithographie behandelt. Eröffnet wurde dieses mit der Definition der fünf wichtigsten Eigenschaften eines Resistes: (i) Auflösungsvermögen, (ii) Sensitivität, (iii) Kontrast, (iv) Rauigkeit und (v) Prozesskompatibilität. Im ersten Abschnitt folgte die Ausarbeitung des chemischen Reaktionsverhaltens von Resist während der Belichtung durch Elektronen. Der Reaktionsmechanismus ist extrem abhängig von der chemischen Zusammensetzung des Resistes, dem Lithographieprozess sowie der Umgebung in der die Belichtung stattfindet. Es ist daher extrem aufwendig die zugrundeliegenden lithographischen Mechanismen im Resist zu definieren, da meist mehrere aktive Spezies und Reaktionspfade gleichzeitig involviert sind [48, 149]. Im darauf folgenden Abschnitt wird der Zusammenhang zwischen der Auflösung, Sensitivität und Linienrauigkeit beschrieben. Dieser wird oft als „RLS trade-off“ bezeichnet. Wird die Performance eines Resistes hinsichtlich einer dieser Eigenschaften verändert hat dies Einfluss auf die anderen Beiden. So besitzen CAR-Resiste zwar extrem gute Sensitivitäten, dafür lassen sich mit nicht verstärkten Resisten im Allgemeinen bessere Auflösungen und LER erreichen. Standardmäßige polymerhaltige Makromoleküle sind mit 5 - 10 nm in der gleichen Größenordnung wie die zu erzielenden Strukturen. Gleichzeitig wird für die Erzeugung von Strukturen unterhalb von 10 nm eine ebenso dünne Resistschicht benötigt, was es schwierig macht homogene Schichten mit niedriger Oberflächenrauigkeit zu präparieren. Daher

beschäftigen sich die letzten Abschnitte mit Molekularglasresisten und im speziellen mit Calixarenen. Durch diese ist die Erzeugung von stabilen glasartige Oberflächen möglich. Aufgrund der kleinen Molekülgrößen sind die entsprechenden Resistschichten gleichzeitig monodispers, was zu sehr homogenen Filmen und minimaler Entmischung der Komponenten führt. Zusätzlich besitzen Calixarene eine gute Resistenz gegenüber Plasmaprozessen und eine hohe Hitzebeständigkeit und chemische Stabilität. Da gleichzeitig auch Strukturauflösungen unterhalb von 5 nm erreicht werden konnten, haben Molekularglasresiste möglicherweise eine erhebliche Relevanz in der zukünftigen Nanofabrikation.

# Musterübertragung von nanoskaligen Strukturen in Silizium

Die fortwährende Miniaturisierung von Halbleiterbauteilen hängt zu einem großen Teil von der Qualität der Musterübertragung ab. Plasmaätzen von Silizium ist ein essentieller Bestandteil für die Fertigung moderner mikro- und nanoelektronischer Systeme. Allerdings benötigt ein reproduzierbarer Ätzprozess umfassendes Verständnis über die Erzeugung reaktiver Spezies im Plasma sowie deren Transport zur Probe, die Reaktion mit dem Zielmaterial und der Plasma/Oberflächen Kinetik. Der Musterübertrag durch einen Plasmaätzprozess ist ein durchaus komplexes Thema. Bei vielen Ätzanlagen lässt sich das Ergebnis durch folgende Parameter steuern:

- 1) ICP und CCP Leistung
- 2) Frequenz der eingespeisten Leistung
- 3) Druck im Reaktor
- 4) Gaszusammensetzung
- 5) Flussrate der Prozessgase
- 6) Temperatur der Probe
- 7) Ätzzeit

Aufgrund der Vielzahl an Einflussfaktoren sind trotz jahrzehntelanger Forschung die Mechanismen hinter dem Plasmaätzen nur teilweise verstanden. Auch wenn es Bestrebungen gibt das Verhalten der Ätzspezies während des Musterübertrags zu simulieren, verbleibt deren Untersuchung doch meist höchst empirisch. Eine Kombination aus physikalischem und chemischem Verständnis aber auch viel Erfahrung und Intention sind daher nötig um Prozesse und Prozesseigenschaften im Zuge der Bauteilherstellung verbessern zu können [176].

Die bestimmenden Faktoren zur technischen Erzeugung eines Plasmas sind Anregung und Transport von Elektronen in einem Gas. Durch ein externes elektrisches und/oder magnetisches Feld nehmen diese kinetische Energie auf und zünden so das Plasma (bzw. ionisieren die Prozessgase). Aufgrund verschiedener Prozesse (Rekombinationen im Plasmainternen, Diffusion aus diesem heraus und/oder Absorption/Neutralisierung an den Reaktorwänden) werden ständig Ladungsträger des Plasmas eliminiert [177]. Dem System muss daher durchgehend Energie, meist elektrische, zugeführt werden, wobei es hierfür prinzipiell zwei Möglichkeiten gibt. Die Energiezufuhr durch Wechselspannung (AC) bzw. Gleichspannung (DC). Bei DC-Entladungen können aufgrund von Aufladungseffekten lediglich elektrisch leitende Materialien bearbeitet werden. In der praktischen Anwendung findet man daher meist AC-Entladungen. Diese sollen im Nachfolgenden näher beschrieben werden.

Die Plasmaerzeugung mittels AC-Entladung lässt sich im Grunde in zwei Arten unterteilen.

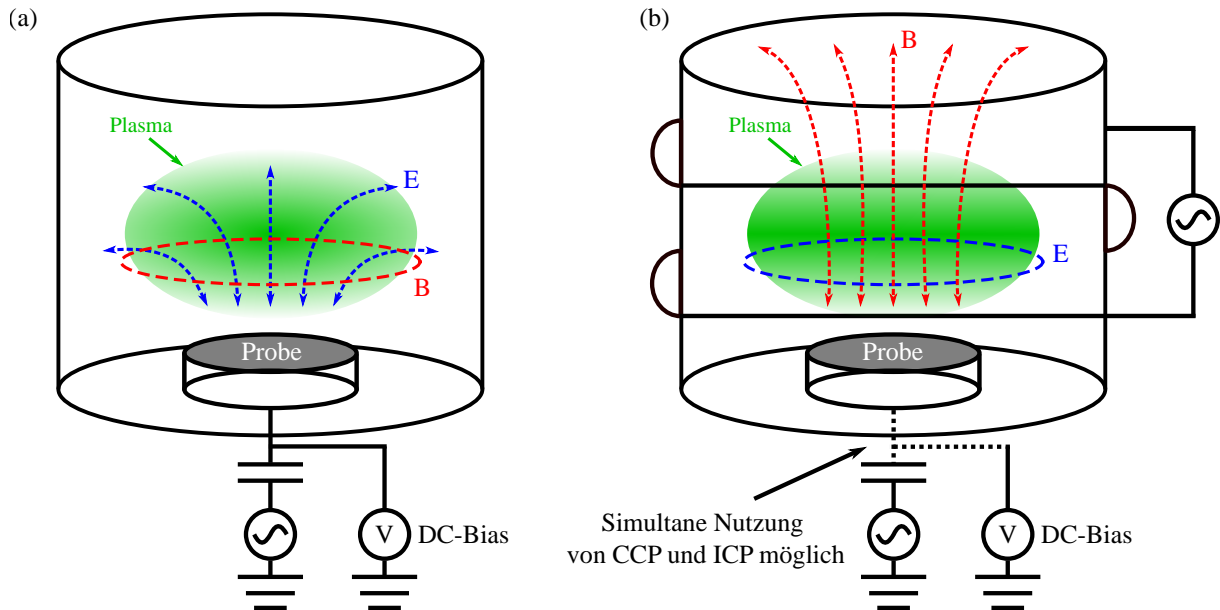


Abbildung 5.1.: In der Prozesskammer wird ein Plasma entweder kapazitiv (a) oder induktiv (b) erzeugt. Bei CCP wird das Gehäuse (meist) auf Masse gelegt und der Proben-teller mit einer Spannung beaufschlagt. So werden elektrische Wechselfelder und magnetische Wirbelfelder erzeugt. Bei ICP wird durch eine externe Spule ein magnetisches Wechselfeld und ein elektrisches Wirbelfeld im Plasma erzeugt. Bei modernen Anlagen ist auch eine simultane Nutzung von CCP und ICP möglich um die Plasmadichte von Plasmaenergie zu trennen. Diese schematische Darstellung basiert auf [177].

Zum einen gibt es sogenannte kapazitiv gekoppelte Plasmen (CCP), die im Grunde dem Aufbau und der Funktionsweise eines Kondensators ähneln. Diese bestehen aus zwei Elektroden (meist Substrat und Reaktorwand) und einem Dielektrikum (Plasma). Der prinzipielle Aufbau ist in Abbildung 5.1 (a) illustriert. Bei dieser Art der Kopplung verlaufen die elektrischen Feldlinien zwischen den Elektroden (blau gestrichelte Linien). Gleichzeitig entsteht ein magnetisches Wirbelfeld (rot gestrichelte Linie) im Plasma [177]. Nachteilig ist allerdings, dass Ionenfluss und Ionenenergie miteinander gekoppelt sind. Es können beispielsweise keine niedrigen Ionenflüsse mit gleichzeitig hohen Energien eingestellt werden. Wie stark positive Teilchen aus dem Plasma zur negativen Elektrode hin beschleunigt werden und damit letztlich ihre Energie, hängt von der Potentialdifferenz zwischen Plasma und Kathode ab. In der Anlagenpraxis ist dieses Potential allerdings nur schwer zu ermitteln. Für eine quantitative Aussage wird daher meist der sogenannte DC-Bias (das Kathodenpotential) genutzt (siehe Abbildung 5.1 (a)).

Die zweite Art der AC-Entladung ist die der induktiven Kopplung (siehe Abbildung 5.1 (b)), bei der durch eine externe Spule ein magnetisches Wechselfeld erzeugt wird. In dieser Anordnung tritt das elektrische Feld innerhalb des Plasmas als Wirbelfeld auf [177]. Verglichen mit CCP lassen sich mit induktiv gekoppelten Plasmen (ICP) bis zu zehnmal höhere Plasmadichten erzeugen. Um Plasmadichte und Ionenenergie (DC-Bias) unabhängig voneinander einstellen zu können, ist bei modernen Anlagen der Proben-teller zusätzlich als Kathode ausgeführt. Somit ist eine simultane Verwendung von CCP und ICP möglich. Die Probe wird dafür mit einer Wechselspannung beaufschlagt und das Gehäuse auf Masse gelegt. Angedeutet durch die gestrichelte

schwarze Linie in Abbildung 5.1. Dadurch können Ionen beispielsweise aus einem extrem dichten Plasma (ICP) mit variabler Energie (CCP) gegen das Ziel beschleunigt werden um dort Ätzprozesse zu initiieren.

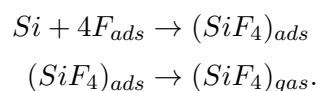
## 5.1. Plasmaätzen von Silizium

Das Prozessplasma besteht aus Neutralteilchen, Radikalen und Ionen. Beim Plasmaätzen wird durch eine Reaktion einer reaktiven Spezies mit der Siliziumoberfläche ein flüchtiges Produkt erzeugt [178]. Der Prozesszyklus lässt sich auf drei Einzelsequenzen zurückführen, Adsorption  $\rightarrow$  Reaktion  $\rightarrow$  Desorption, wobei der Zyklus nach Ablauf immer wieder von Neuem beginnt [179, 180]. Ionen werden aufgrund der Potentialdifferenz zwischen Kathode und Plasma zur Probe hin beschleunigt und treffen dort weitestgehend senkrecht auf. Allerdings ist das Ergebnis des Prozesses nicht nur von energetischen Ionen bestimmt, sondern auch von reaktiven Neutralteilchen. Für ein Verständnis über den Transport von geladenen/ungeladenen Teilchen aus dem Plasma hin zur Probenoberfläche und innerhalb der Strukturen sei auf Arbeiten von Ivo W. Rangelow [181] hingewiesen.

Zum Ätzen von Silizium werden meist Halogenplasmen (Fluor, Chlor, Brom und Iod) genutzt [176]. Aufgrund der vergleichsweise hohen Ätzrate wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit  $\text{SF}_6$  verwendet. Die Untersuchung der Ionenzusammensetzung einer  $\text{SF}_6$ -Entladung an der Probenoberfläche erfolgte durch Becker et al. [182]. In ihrer Arbeit konnten sie durch das Anlegen einer Wechselspannung an die Kathode/Probe beim negativen Spannungsdurchlauf  $\text{SF}_x^+$  (mit  $x = 1 - 5$ ),  $\text{F}^+$ ,  $\text{F}_2^+$  und beim positiven Durchlauf  $\text{F}^-$  detektieren. Gleichzeitig zeigte Yang et al. [183], dass  $\text{F}_2$  an der Reaktorwand gebildet, in das Plasmaintere emittiert und dort neutrale Fluoratome erzeugt. Die Dichte dieser neutralen Plasmaspezies steigt dabei mit dem Druck und der angelegten Leistung. Reaktionen fluorhaltiger Neutralteilchen und Ionen mit dem Siliziumsubstrat äußern sich in drei grundlegenden Mechanismen und sollen im Folgenden erläutert werden.

### 5.1.1. Chemisches Ätzen

Fluoratome greifen Silizium und Siliziumgemische spontan an und sind damit für das sogenannte chemische Ätzen verantwortlich. Innerhalb des Plasmas dissoziiert  $\text{SF}_6$  aufgrund von Stößen mit Elektronen und generiert auf diese Art F-Atome. Diese sind dann in der Lage an die Siliziumoberfläche zu chemisorbieren und erzeugen dort zunächst eine stabile Fluorschicht [184]. Laut Winters et al. [185] erzeugt das Fluor so eine 10 - 20 Å dicke  $\text{SiF}_x$ -Schicht ( $x = 1 - 3$ ) auf der Probenoberfläche. Gleichzeitig dringt es aber auch in das Siliziumgitter ein und existiert dort als negativ geladene  $\text{F}^-$ -Ionen. Der darauf folgende Ätzvorgang lässt sich nach Coburn und Winters [180] wie folgt beschreiben



Fluor reagiert mit Silizium zu  $\text{SiF}_4$  und verlässt anschließend als flüchtiges Gas die Probe. Auch spätere Arbeiten von McFeely et al. [186] und Yarmoff et al. [187] unterstützten diese Beschreibung. Bei Raumtemperatur ist das Hauptätzprodukt demzufolge  $\text{SiF}_4$  sowie kleinere Mengen  $\text{Si}_2\text{F}_6$  und  $\text{Si}_3\text{F}_8$ . Zu anderen Ergebnissen kamen allerdings Arbeiten von Donnelly et al. [188] und Flamm et al. [184], die als Hauptätzprodukt  $\text{SiF}_2$  bzw.  $\text{SiF}_3$  identifiziert haben. Bis heute gibt es zwischen den Forschern keinen wirklichen Konsens. Aufgrund ihrer umfangreichen Arbeit und den Resultaten einiger anderer Forschergruppen scheint allerdings die Annahme von Coburn und Winters richtig zu sein.

Nach Flamm et al. [184] hängt die Ätzrate des Siliziums proportional vom Fluorfluss zur Probe ab. Des Weiteren haben die Autoren die Reaktionswahrscheinlichkeit eines Fluoratomstrahls in Abhängigkeit der Temperatur gemessen und herausgefunden, dass diese dem Gesetz von Arrhenius folgt. Deren Resultat bei Raumtemperatur (Reaktionswahrscheinlichkeit = 0,00168) ist allerdings um einen Faktor geringer als Messungen anderer Gruppen (Reaktionswahrscheinlichkeit = 0,2-0,11) [189, 190]. In den Experimenten von Flamm et al. war die Siliziumoberfläche vollständig mit Fluor abgesättigt, wohingegen unter Plasmabedingungen die Oberfläche sehr viel weniger Fluor enthält. Dies führt zu einer abweichenden Struktur und Dicke der  $\text{SiF}_x$ -Schicht in Abhängigkeit der Temperatur und dadurch zu Abweichungen der Ätzrate bzw. Reaktionswahrscheinlichkeit [191]. Ein weiterer Grund für die höhere Reaktionswahrscheinlichkeit unter Plasmabedingungen könnte die vermehrte Anwesenheit schwefelhaltiger  $\text{SF}_2$ -Radikale und/oder atomaren Schwefels sein. Diese sind dafür bekannt die Ätzrate von Silizium zu beeinflussen [192].

Die laterale und vertikale Ätzrate sind beim Ätzen von Silizium mit Fluor annähernd gleich, sodass sich ein isotropes Strukturprofil ergibt. Solche ungerichteten Angriffe erzeugen Unterätzungen des strukturierten Resistes und halbkreisförmige Profile. Mechanismus und Profil sind in Abbildung 5.2 (a) skizziert. Die chemische Ätzrate  $ER_{chem}$  in Abhängigkeit der Temperatur  $T$  kann durch

$$ER_{chem} = \eta_{F-Si} \Phi_F = k_0 \Phi_F^2 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (5.1)$$

abgeschätzt werden [181]. Hierbei ist  $\Phi_F$  der Fluorfluss auf die Siliziumoberfläche,  $\eta_{F-Si}$  der Koeffizient der thermischen Reaktionsfähigkeit,  $k_0$  eine Konstante und  $E_a$  die Aktivierungsenergie (ca. 0,108eV).

Die Ätzraten von Silizium und Resist sind während des Ätzzvorganges unterschiedlich. Dies wird oft durch den Quotienten

$$S = \frac{ER(Si)}{ER(X)} \quad (5.2)$$

ausgedrückt, wobei  $ER$  die Ätzrate von Silizium (Si) bzw. eines beliebigen zweiten Materials (X) ist. In diesem Kontext wird  $S$  auch Selektivität genannt. Abschließend sei erwähnt, dass das chemische Ätzen im Allgemeinen ein schneller und selektiver Prozess ist [194]. Aufgrund der meist isotropen Profile ist ein rein chemischer Prozess für die Bauteilherstellung auf der Nanoskala oftmals allerdings nicht geeignet. Dazu mehr in Abschnitt 5.1.3.

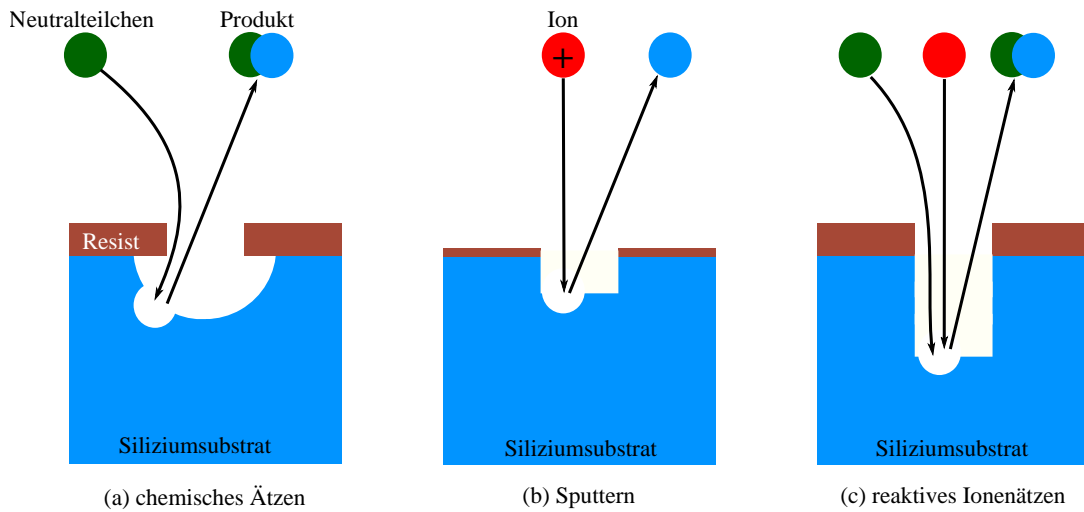


Abbildung 5.2.: Drei grundlegende Reaktionsmechanismen sind mit dem Plasmaätzen verbunden. (a) spontanes Ätzen durch chemisch reaktive Neutralteilchen. (b) physikalisches Ätzen von Atomen eines Materials durch energetische Ionen. (c) ionenunterstütztes Ätzen. Diese schematische Darstellung basiert auf [193].

### 5.1.2. Physikalisches Ätzen

Durch ein Ionenbombardement wird die Energie und der Impuls vom angreifenden Ion auf die Zieloberfläche übertragen, wodurch schlussendlich Material entfernt werden kann. Dieser Mechanismus wird physikalisches Ätzen oder auch Sputtern genannt. Anders als beim chemischen Ätzen ist ein Materialabtrag im Allgemeinen immer möglich, solange die Ionenenergie groß und der Kammerdruck klein genug ist um herausgeschlagene Atome/Moleküle mit möglichst wenig Kollisionen aus der Reaktorkammer abpumpen zu können [184].

Peter Sigmund hat diese Art des Materialätzens 1969 als erstes physikalisch beschrieben [195]. Laut seiner weithin akzeptierten Theorie erzeugen auftreffende energetische Ionen eine Stoßkaskade mit den oberflächennahen Probenatomen. Dabei erhalten einige Atome genug Energie, um deren Gitter zu verlassen. Wie durch Abbildung 5.2 (b) angedeutet handelt es sich um einen sehr anisotropen Prozess. Allerdings lassen sich Strukturschäden der prozessierten Oberfläche aufgrund des Ionenbombardements nicht vermeiden [196].

Die sogenannte Sputterrate  $Y$  (herausgeschlagene Oberflächenatome pro auftreffendes Ion) hängt von der Ionenenergie des auftreffenden Ions und dessen Einfallwinkels ab. Der Einfluss der Ionenenergie  $E$  wurde von Steinbrüchel [196] untersucht und konnte durch die Formel

$$Y(E) \approx A(\sqrt{E} - \sqrt{E_{min}}) \tag{5.3}$$

approximiert werden. Hierbei ist  $A$  eine Konstante und  $E_{min}$  der minimale Energiewert der nötig ist, um den Sputterprozess aufrecht zu erhalten. Diese sind wiederum abhängig von der Projektil-Target-Kombination.

Die Winkelabhängigkeit der Sputterrate sowie das jeweils auftretende Profil wurden von Ranglow et al. [197] für verschiedene Materialien (Si, Au, Cr, PMMA und AZ1350) untersucht. Typische Sputterraten für Silizium durch 1 keV  $\text{Ar}^+$ -Ionen liegen im Bereich von 10 - 30  $\text{nm min}^{-1}$ . Zum Vergleich, der Abtrag von PMMA bei gleichen Bedingungen beträgt etwa 70  $\text{nm min}^{-1}$ . Abschließend sei gesagt, dass das physikalische Ätzen im Allgemeinen ein langsamer und unselektiver Prozess ist, bei dem allerdings anisotrope Profile erzeugt werden können [194]. Besonders in der Nanolithographie finden oftmals Resistdicken von unter 30 nm eine Verwendung. Dies schließt einen Musterübertrag durch reines Sputtern aufgrund des nicht selektiven Charakters oftmals aus.

### 5.1.3. Reaktives Ionenätzen

Wie bereits in Kapitel 5.1.1 erwähnt, erzeugt atomarer oder molekularer Fluor an der Siliziumoberfläche eine Schicht aus  $\text{SiF}_x$  ( $x = 1 - 3$ ). Werden diese Gruppen mit energiereichen Edelgasionen bombardiert, wird die gebildete Schicht schneller als Reaktionsprodukt in die Gasphase übergehen als beim rein chemischen Ätzen. Solch eine Kombination aus chemischem und physikalischem Ätzen nennt sich reaktives Ionenätzen (RIE) und ist in Abbildung 5.2 (c) skizziert.

Beide Mechanismen können an der Oberfläche simultan auftreten und sogar einen Synergieeffekt erzeugen. Dadurch ist es möglich, dass die Ätzrate des RIE-Prozesses die Rate der einzelnen Ätz-

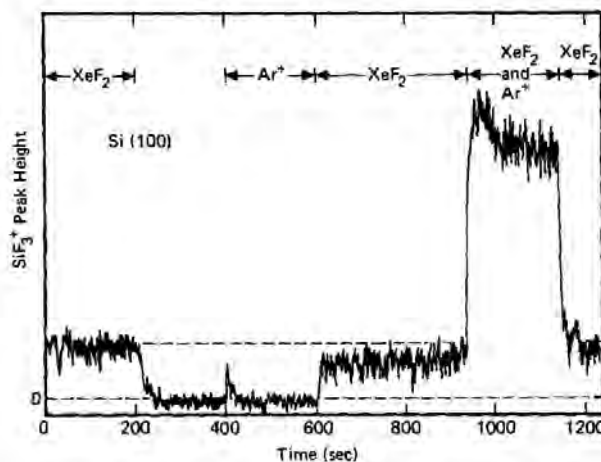


Abbildung 5.3.: Das  $\text{SiF}_3^+$ -Signal (ein Indikator für das Ätzprodukt  $\text{SiF}_4$ ) wurde durch Massenspektroskopie aufgenommen. Si(100) war sequenziell der neutralen Spezies  $\text{XeF}_2$  und 2 keV  $\text{Ar}^+$ -Ionen ausgesetzt. Eine höhere Ätzrate ist nachweisbar, wenn Beide gleichzeitig involviert sind. Dieser Graph wurde aus [198] entnommen.

mechanismen (chemisch und physikalisch) bei Weitem übersteigt [198]. Nach den Arbeiten von Yarmoff und McFeely [187] verringert das Ionenbombardement nicht nur die Fluorkonzentration sondern auch die Zusammensetzung der fluorierten Siliziumoberfläche. Nach den Autoren disproportioniert das eigentlich stabile  $\text{SiF}_3$  durch Ionenbeschuss zu flüchtigen  $\text{SiF}_2$ - und  $\text{SiF}_4$ -Molekülen. Anders als beim rein chemischen Ätzen konnte das Reaktionsprodukt  $\text{SiF}_2$  beim

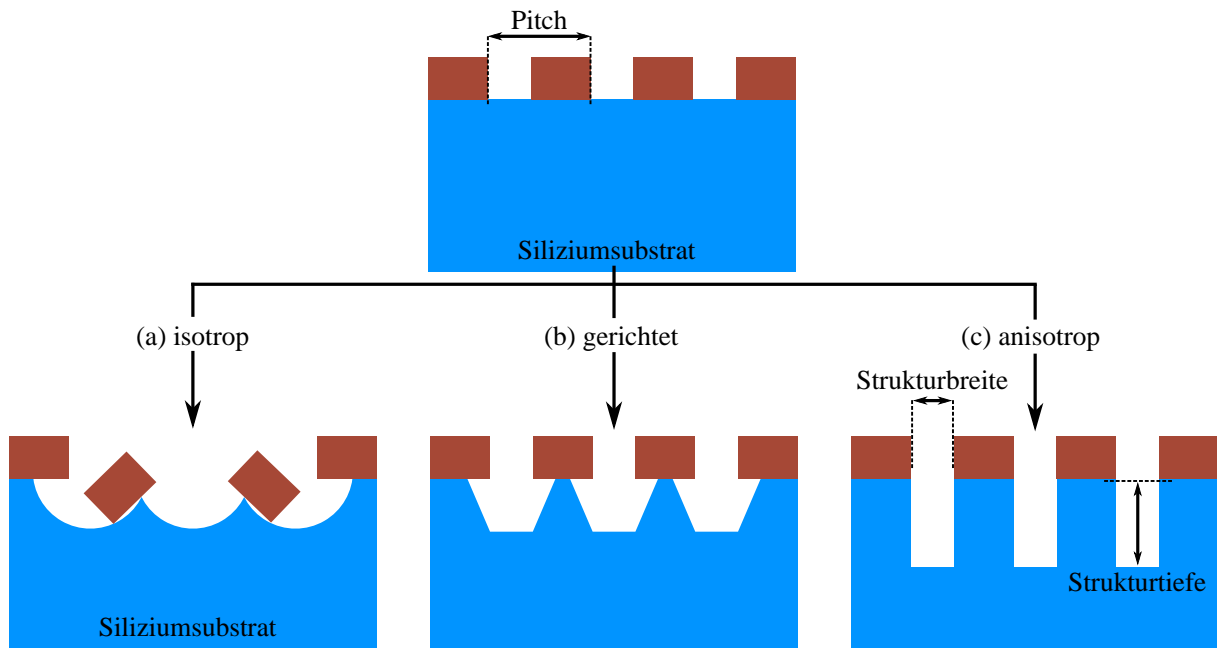


Abbildung 5.4.: Einfluss der Struktur auf das Ergebnis der Musterübertragung. Ist der Ätzprozess isotrop (a), so droht bei nanoskaligen Strukturen ein Kollaps. Für die Anwendung in der Nanoelektronik sind daher gerichtete (b) oder anisotrope (c) Ätztechniken präferiert.

reaktiven Ionenätzen auch durch Winters und Coburn bestätigt werden [191].

Durch den Ätzprozess wird Fluor an der Siliziumoberfläche verbraucht, worauf wiederum ein erhöhter Angriff von F-Atomen folgen kann. Damit ist ein wichtiger Einflussparameter dieses Prozesses die Relation zwischen Ionenfluss und Fluss der reaktiven Neutralteilchen. Ist der Quotient aus Neutralteilchen- und Ionenfluss klein, so ist die Unterstützung durch die Ionen am Größten [191].

Neben der hohen Ätzrate besteht ein weiterer Vorteil dieses Ätzprozesses in der hohen Selektivität zwischen Silizium und einer Vielzahl von organischen und anorganischen Resistmaterialien [199].

Fluor ätzt Silizium isotrop, das bedeutet laterale und vertikale Ätzrate sind annähernd gleich. Ein entsprechendes Ätzprofil ist in Abbildung 5.4 (a) gezeigt. Profile mit hohen Aspektverhältnissen (AR) sind nicht möglich. Definiert ist dieses als das Verhältnis

$$AR = \frac{\text{Strukturtiefe}}{\text{Strukturbreite}}. \quad (5.4)$$

Ist  $AR$  zu groß tritt der Effekt des sogenannten aspektatenabhängigen Ätzens (ARDE) auf. Dabei wird der Fluss der Ätzspezies zum Zielmaterial hin durch Substrataußenkanten abgeschattet. Ätzraten (und Selektivitäten) sind damit abhängig von der Dimension der Struktur die übertragen werden soll [200]. Außerdem darf ein minimaler Abstand der Strukturen untereinander (oftmals als sogenannter Pitch bezeichnet) nicht unterschritten werden, da sonst ein Strukturkollaps droht.

Im Gegensatz zu Neutralteilchen treffen Ionen aus dem Plasma sehr gerichtet auf die Probenoberfläche. Die Seitenwände der zu ätzenden Struktur liegen damit im „Schatten“ der Ionen und können daher nur durch ungeladene Spezies angegriffen werden. Der Strukturboden ist wiederum beidem, den energetischen Ionen und reaktiven Neutralteilchen, ausgesetzt. Damit können sogenannte gerichtete Ätzprofile erzeugt werden, bei denen die horizontale Ätzrate kleiner ist als die der Vertikalen (siehe Abbildung 5.4 (b)). Verglichen mit dem isotropen Verhalten können so schon größere AR und kleinere Pitches im Silizium erzeugt werden. Für einige Anwendungen in der Mikro- und Nanotechnologie ist es allerdings erstrebenswert den horizontalen Angriff zu unterdrücken um so die Erzeugung von sehr senkrechten (anisotropen) Ätzprofilen (siehe Abbildung 5.4 (c)) zu ermöglichen.

Wie in vorangegangenen Kapiteln erläutert, ist es mit einer reinen  $\text{SF}_6$ -Chemie aufgrund von spontanen Reaktionen der Neutralteilchen mit der Seitenwand nicht möglich anisotrope Strukturen in Silizium zu erzeugen. Um diese Reaktionen zu verringern, bedarf es einer sogenannten Seitenwandpassivierung (SWP), die wie der Name schon andeutet, die Seitenwand der Struktur vor einem lateralen Angriff schützt. Laut Jansen et al. [201] kann eine Passivierungsschicht im Falle des Siliziumätzens durch vier Mechanismen entstehen:

- 1) Einströmendes Gas fungiert als Oxidationsmittel für das Silizium und nicht flüchtiges Siliziumoxyhalogenid entsteht
- 2) Die eigentlich flüchtigen Produkte adsorbieren auf dem Silizium
- 3) Einströmendes Gas unterstützt die Polymerisation und erzeugt Kohlenstoffhalogenid
- 4) Abtrag und anschließende Abscheidung des Maskenmaterials

Anders als beispielsweise  $\text{SiF}_x$  ( $x = 1 - 3$ ), das auch durch neutrale F-Teilchen angreifbar ist, ist die Entfernung von Passivierungsfilmern meist nur durch Ionenbombardment möglich. Die gerichteten Ionen treffen senkrecht auf die Probe und entfernen die Passivierungsschicht am Strukturboden. In vertikaler Richtung wird ein Angriff fortgesetzt. Gleichzeitig sind die Seitenwände weiterhin durch die Passivierungsschicht bedeckt, wodurch eine extreme Reduktion der lateralen Ätzrate auftritt. Höchst anisotrope Ätzprofile mit großen Aspektverhältnissen sind möglich.

## 5.2. Musterübertrag in der Mikro- und Nanotechnologie

Grundsätzlich gibt es zwei Möglichkeiten um Strukturen durch ein Plasma in Silizium zu übertragen; das kontinuierliche und das sequentielle Ätzen. Nachfolgend sollen die drei wichtigsten Methoden für die (zukünftige) Mikro- und Nanoelektronik beschrieben werden.

### 5.2.1. Reaktives Iontiefenätzen

Beim reaktiven Iontiefenätzen (oder auch Gas-Chopping-Prozess) werden zwei Prozessgase abwechselnd in die Kammer eingelassen. Im ersten Schritt wird das Zielmaterial isotrop geätzt.

In dieser Sequenz wird das Muster übertragen. Darauf folgt die Erzeugung einer Passivierungsschicht durch eine zweite Plasmaspezies auf der kompletten Probenoberfläche. Durch den senkrechten Einfall von Ionen aus dem Plasma der ersten Sequenz wird die Passivierungsschicht am Strukturboden entfernt, wobei die Maske als Schutz dient. Hier können reaktive Teilchen nun den isotropen Ätzprozess fortsetzen. Passivierungs- und Ätzschritt werden alternierend durchgeführt. Schematisch ist der Prozessablauf in Abbildung 5.5 (a) illustriert. Nach einigen ersten

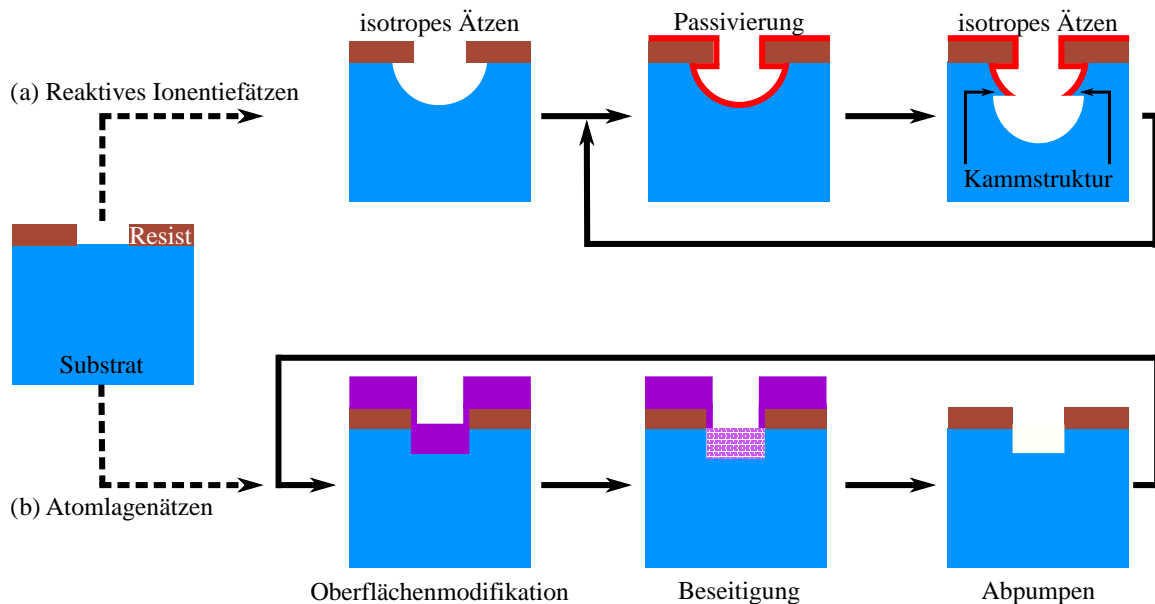


Abbildung 5.5.: Zwei wichtige Techniken für den sequentiellen Materialabtrag in der Mikro- und Nanotechnologie. (a) Der Gas-Chopping-Prozess findet Verwendung für die Erzeugung von HAR-Strukturen bis in die Nanoskala. Ein isotroper Plasmaätzschritt wechselt sich mit einem Passivierungsschritt ab. (b) Für die Herstellung von modernen NEMS-Strukturen wird derzeit unter Hochdruck am Atomlagenätzen geforscht. Hier lagert sich ein reaktives Gas auf das Substrat ab und modifiziert es. Durch niederenergetisches Ionenbombardement wird die modifizierte Schicht entfernt. Durch diesen Prozess kann höchst selektiv, sauber und anisotrop Atomlage für Atomlage abgetragen werden.

Experimenten [202] wurde es von Ivo W. Rangelow unter dem Akronym GChDRIE (Gas Chopping Deep Reactive Ion Etching) weiterentwickelt [203]. Aufgrund der Prozessabfolge entstehen allerdings Strukturen mit rauen, kammartigen Seitenwänden. Diese frühen experimentellen Untersuchungen wiesen darauf hin, dass die Anisotropie dabei durch die Seitenwandpassivierung gefördert wird und so die Musterübertragung mit großen Aspektverhältnissen möglich ist. Owen et al. [204] konnten durch GChDRIE 3  $\mu\text{m}$  breite Gräben mit einem  $AR$  von 97 nachweisen. Die verwendeten Prozessgase erzeugen jedoch eine nicht unerhebliche Verunreinigung der Prozesskammer, wodurch wiederum die Kontamination der erzeugten Strukturen sehr wahrscheinlich wird [205]. Dennoch ist diese Technologie in der industriellen Mikrotechnologie extrem weit verbreitet, da diese sehr robust ist und keine speziellen Umgebungsbedingungen benötigt. Aufgrund von Kontaminationen und kammartigen Seitenwänden eignet sich diese Methode allerdings kaum für den Übertrag von nanometergroßen Strukturen [205].

### 5.2.2. Atomlagenätzen

Atomlagenabscheidung (ALD) wurde in den frühen 1977er Jahren von Suntola und Antson [206] entwickelt und ist heutzutage eine gebräuchliche Technologie für die Abscheidung extrem dünner Schichten in der Bauteilherstellung. Das Gegenstück zu ALD, das Atomlagenätzen (ALE), wird zwar schon seit 25 Jahren in der Literatur erwähnt, doch trotz der immer häufigeren Anwendungsbeispiele befindet sich diese Technologie weiterhin in der Entwicklungsphase. ALE nutzt sequentielle Reaktionen um Schichten mit atomarer Präzession abzutragen (siehe Abbildung 5.5 (b)).

In alternierenden Zyklen wird erst ein reaktives Gas (im Fall von Silizium beispielsweise  $C_4F_8$  [207] oder  $Cl_2$  [208]) in die Kammer eingeführt. Die Erzeugung einer sehr dünnen (wenige Å) Oberflächenschicht auf dem Probenmaterial findet statt. Diese Schicht ist energetisch nicht in der Lage das Material zu verlassen (d.h. einen Ätzprozess zu initiieren), ist allerdings leichter entfernbar als das Ausgangsmaterial (pures Silizium). Anschließend wird das reaktive Gas komplett aus der Kammer abgepumpt und ein niederenergetisches Plasma (meist Argon) gezündet. Hierdurch erfolgt die Entfernung der modifizierten Schicht. Ist die Ionenenergie dabei unterhalb der Energieschwelle für einen Abtrag des puren Siliziums, so stoppt der Prozess sobald die modifizierte Oberflächenschicht abgetragen wurde. Da sowohl die Erzeugung der dünnen modifizierten Oberflächenschicht durch das reaktive Plasma als auch deren Abtrag durch niederenergetische Ionen trotz gezündetem Plasma mit zunehmender Prozessdauer gedrosselt oder im besten Fall gestoppt wird, wird ALE auch als sogenannter selbstlimitierender Prozess bezeichnet [209].

Eine Hauptaugenmerk liegt bis heute in der Reduzierung der langen Prozesszeit und dem damit verbundenen niedrigen Waferdurchsatz sowie den hohen Kosten. In den letzten Jahren konnten hier große Fortschritte erzielt werden [209].

### 5.2.3. Reaktives Ionenätzen bei kryogenen Temperaturen

Im Zuge dieser Arbeit soll ein RIE-Prozess bei kryogenen Temperaturen (cRIE) verwendet werden. Diese Technik wurde erstmals 1988 von Tachi et al. [210] vorgestellt und ist in Abbildung 5.6 illustriert. Die Probe wird dafür auf Temperaturen von mindestens  $-100\text{ °C}$  gebracht wodurch unter Anderem die Haftwahrscheinlichkeit der F-Atome und anderer Stoffgemische an Silizium verändert werden [211]. Beispielsweise haben Rangelow et al. [199] gezeigt, dass Fluoride bei niedrigen Temperaturen weniger in das Siliziumgitter eindringen. Eine spontane Reaktion des Fluors mit dem Silizium wird dadurch zwar reduziert, aber nicht komplett eliminiert. Dies führt trotz kryogener Temperaturen zu einer Unterätzung der Maske. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass das Ätzprodukt  $Si_2F_6$  bei Temperaturen kleiner als  $-196\text{ °C}$  an der Siliziumoberfläche kondensiert und damit jegliche Ätzprozesse stoppt [212]. Diese Schicht ist extrem stabil und deren Erzeugung für den hier beschriebenen Prozess nicht beabsichtigt. In der Praxis ist die nutzbare Temperatur daher auf etwa  $-100\text{ °C}$  bis  $-140\text{ °C}$  limitiert.

Die Zugabe von Sauerstoff zum  $SF_6$ -Prozessplasma kann einen lateralen Angriff effektiv verhindern [213]. D'Agostino et al. [214] haben die Ätzraten von Silizium in  $SF_6/O_2$ -Gemischen in Abhängigkeit der Fluorkonzentration untersucht. Sie berichten von einer Korrelation zwischen Ätzrate und Konzentration des atomaren Fluors, was darauf schließen lässt, dass Silizium

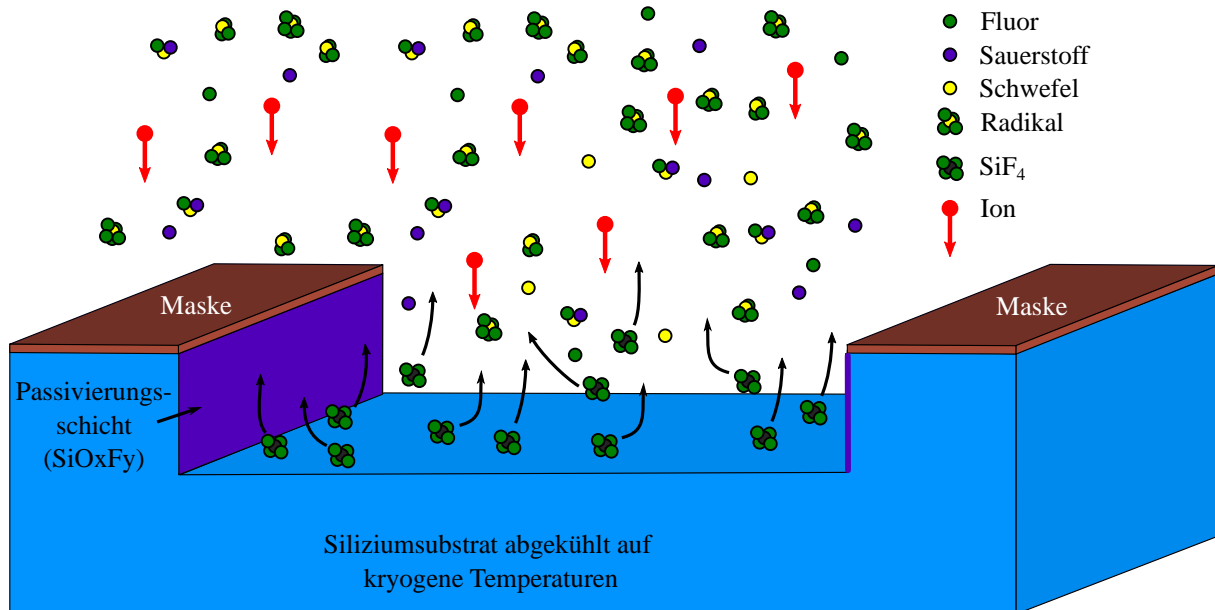


Abbildung 5.6.: Prinzip der physikalischen und chemischen Mechanismen die beim kryogenen Plasmaätzen ablaufen. Durch die Anwesenheit des Sauerstoffs wird eine SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>-Passivierungsschicht gebildet. Senkrechter Ioneneinfall entfernt diese am Substratboden. Silizium kann daher mit Neutralteilchen zu flüchtigem SiF<sub>4</sub> reagieren, wohingegen die Seitenwände weiterhin vor jeglichem Angriff geschützt sind. Höchst anisotrope Strukturgräben sind möglich. Diese schematische Darstellung basiert auf [205].

hauptsächlich durch Fluoratome geätzt wird (siehe Abschnitt 5.1.1). Allerdings befinden sich Fluor- und Sauerstoffatome im ständigen Konkurrenzkampf um Plätze auf der Si-Oberfläche an denen sie chemisorbieren können. Des Weiteren wird durch extrem niedrige Temperaturen eine Rekombination von Si, F und O energetisch bevorzugt. Das Resultat ist die Erzeugung und anschließende Ablagerung des Polymers SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> auf der kompletten Siliziumoberfläche. Dabei haben Dussart et al. [215] gezeigt, dass die Werte x und y direkt vom Verhältnis zwischen SF<sub>6</sub> und O<sub>2</sub> abhängen. In diesem Zusammenhang fungiert SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> als Passivierungsschicht, da es einen Angriff von fluorhaltigen Neutralteilchen auf das Silizium verhindert.

Zu diesem Zeitpunkt hemmt die Passivierung damit jeglichen Ätzfortschritt in lateraler und horizontaler Richtung. Wie in Abschnitt 5.1.3 beschrieben wird das Zielmaterial beim RIE-Prozess nicht nur chemisch geätzt, sondern ist gleichzeitig auch einem Ionenstrom ausgesetzt. Durch präzises einstellen der CCP-Leistung besitzen die Ionen ausreichend Energie um die SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub>-Schicht abzutragen und gleichzeitig eine Rekombination zu unterdrücken [213]. Die verwendeten Energien sind prozessabhängig, betragen aber wenige zehn Elektronenvolt. Aufgrund des höchst gerichteten Einfalls der Ionen wird SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> nur am Strukturboden abgetragen, wohingegen die Seitenwände bedeckt bleiben. Die Ätzrate in lateraler Richtung beträgt somit etwa Null. Demgegenüber kann der Prozess entlang des Ionenstrahls durch chemische und physikalische Ätzvorgänge fortgesetzt werden. Bei optimalen Prozessbedingungen ist durch diese Kombination die Erzeugung von höchst anisotrope Strukturen möglich.

Mellhaoui et al. [216] zeigten, dass das Wachstum der  $\text{SiO}_x\text{F}_y$ -Schutzschicht stark von der Sauerstoffzufuhr, der Temperatur und dem DC-Bias abhängt. Außerdem wird die Schicht mit steigendem Sauerstoffanteil dicker, um danach bei weiterer Erhöhung des  $\text{O}_2$ -Anteils wieder dünner zu werden. Extrem hohe Sauerstoffkonzentrationen veranlassen die Passivierungsschicht anschließend wieder zu wachsen. Einfluss hat die Dicke dieser Schicht beispielsweise auf die Ätzrate. So haben Tillocher et al. [217] herausgefunden, dass die Schicht ab einem bestimmten Sauerstoffschwellwert zu dick wird und damit zu einer starken Reduktion der Siliziumätzrate führt. Untersuchungen von Puech et al. [218] legen außerdem nahe, dass sich dieser Schwellwert mit steigender Temperatur oder größerem DC-Bias zu höherem Sauerstoffanteil verschiebt. Weiterhin war eine wichtige Erkenntnis, dass die Passivierung desorbiert, sobald die Wafertemperatur ansteigt und bei Raumtemperatur sogar komplett verschwunden ist. Das Desorptionsverhalten wurde von Pereira et al. [219] mittels *in situ* Röntgenphotoelektronenspektroskopie untersucht, wobei sie die Probe langsam von kryogenen  $\approx -100^\circ\text{C}$  auf Raumtemperatur erhitzt haben. Aufgrund der gesammelten Daten haben die Autoren einen Erzeugungsmechanismus der  $\text{SiO}_x\text{F}_y$ -Schutzschicht bei kryogenen Temperaturen und dessen Desorption vorgeschlagen. Sie vermuten, dass die nicht flüchtige  $\text{SiO}_x\text{F}_y$ -Passivierungsschicht durch eine Verbindung von Fluor und Sauerstoff innerhalb des Siliziumgitters entsteht. Bei Temperaturerhöhung tritt eine Diffusion von Fluor und Sauerstoff auf, was wiederum die Erzeugung von flüchtigem  $\text{SiF}_4$  zur Folge hat. Durch ihre Messungen konnte eine Korrelation zwischen erzeugtem  $\text{SiF}_4$  und Desorption der Passivierungsschicht nachgewiesen werden. Diesbezüglich konnten Shih et al. [220] eine Abhängigkeit der Ätzprodukte von der CCP-Leistung nachweisen. Eine Umwandlung der Reaktanten in stabile  $\text{SiF}_4$ -,  $\text{SO}_2$ - und  $\text{F}_2$ -Produkte findet statt, wobei für Leistungen  $< 40\text{ W}$  auch Schwefeloxylfluoride ( $\text{SO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{SOF}_2$ ,  $\text{SOF}_4$ ,  $\text{S}_2\text{OF}_{10}$  und  $\text{S}_2\text{O}_2\text{F}_{10}$ ) detektierbar waren. Trotz des allgemein guten Verständnisses für cRIE bleiben auch heute noch viele Fragen offen. Die genaue Stöchiometrie der Passivierungsschicht ist beispielsweise genauso wenig bekannt wie der chemische Mechanismus, der zur wärmebedingten Transformation von nicht flüchtigem  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  hin zu flüchtigem  $\text{SiF}_4$  führt [205]. Mittels cRIE konnten selbst für nanoskalige Profile bemerkenswert hohe (10:1) Selektivitäten und Aspektverhältnisse erreicht werden [221].

Heutzutage findet cRIE trotzdem kaum Anwendung, da sich einige Schwierigkeiten aufgrund der nötigen Kryotemperaturen ergeben [222]. Zum einen werden komplexe Anlagen benötigt um derart tiefe Temperaturen erreichen und auch halten zu können. Zum anderen braucht der Wafer eine gewisse Zeit um auf diese Temperaturen abgekühlt zu werden [222]. Darüber hinaus ist die Wahl der Maskenmaterialien wichtig. Harte Masken (z.B. Oxide oder Nitride) neigen beispielsweise dazu Spannungen in das Substrat zu induzieren oder sogar zu springen. Zusätzlich ist eine gute thermische Kontaktierung bzw. Wärmeabfuhr des Prozesswafers nötig, da es aufgrund des Ionenbombardement und der Reaktion beim chem. Ätzen zu einer nicht unerheblichen Wärmeentwicklung kommt. Dies kann wiederum nur für Proben mit flacher Rückseite garantiert werden, bereits prozessierte MEMS-strukturierte Proben (z.B. Siliziummembrane) sind problematischer.

Verschiedene Arbeiten haben die Verwendbarkeit von weichen Resistmaterialien für cRIE bestätigt [221]. Aufgrund einiger Vorteile von cRIE beim Prozessieren von low-k-Dielektrika [223], könnten diese Anlagen bald weite Verbreitung finden.

Die Passivierungsschicht desorbiert bei Raumtemperatur vollständig, was diesen Prozess, verglichen mit dem reaktiven Iontiefenätzen, weitaus sauberer macht. Außerdem besitzen die Seitenwände eine niedrige Oberflächenrauigkeit - ein kritischer Wert beim Ätzen von Nanostrukturen. Im Vergleich zum Atomlagenätzen dagegen besteht der entscheidende Vorteil in der nötigen Prozesszeit, die beim reaktiven Ionenätzen unter kryogenen Bedingungen sehr viel geringer ist.

## Zusammenfassung des Kapitels 5

Im Zuge dieses Kapitels wurde der Musterübertrag von nanoskaligen Strukturen in ein Siliziumsubstrat mittels Plasmaätzverfahren behandelt. Nach einer kurzen Einleitung zum Thema ICP- und CCP-Anlagen, erfolgte eine Beschreibung der verschiedenen Ätzmechanismen die zu einem Musterübertrag in Silizium führen. Fluorhaltige Neutralteilchen innerhalb des Plasmas initiieren beispielsweise einen sogenannten chemischen Ätzprozess. Dieser greift das Substrat zu allen Seiten gleichförmig an. Ergebnis sind isotrope Ätzprofile und eine hohe Selektivität. Dem gegenüber beschleunigen Fluorionen aufgrund der vorhandenen Potentialdifferenz gegen die Probe. Silizium wird so bombardiert und abgetragen. Durch das sogenannte Sputtern sind höchst anisotrope Ätzprofile mit niedriger Selektivität herstellbar. Die Kombination aus chemischem und physikalischem Ätzen wird auch als reaktives Ionenätzen (RIE) bezeichnet. Durch exaktes Auslegen der Prozessparameter ist ein Synergieeffekt möglich, was wiederum zu einer höheren Ätzrate führt als mit den einzelnen Ätzmechanismen eigentlich erreichbar. RIE ermöglicht die Erzeugung von anisotropen Ätzprofilen mit hoher Selektivität und damit auch hohem Aspektverhältnissen. Extrem wichtig für die Herstellung von Gräben mit möglichst senkrechten Seitenwänden sind vor allem Passivierungsschichten. Ein Augenmerk dieses Kapitels lag daher auf dem sogenannten Plasmaätzen bei kryogenen Temperaturen. Durch die Verwendung eines  $\text{SF}_6/\text{O}_2$ -Gemisches ist die Ausbildung einer  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  Passivierungsschicht möglich, die einen Angriff von fluorhaltigen Neutralteilchen auf das Silizium zunächst verhindert. Senkrecht einfallende Fluorionen entfernen die Schutzschicht am Profildoden. Dadurch kann der Ätzprozess in lateraler Richtung fortgesetzt werden, wohingegen die Seitenwände weiterhin durch die Passivierungsschicht geschützt sind. Höchste Anisotropie, hohe Selektivitäten und Aspektverhältnisse auch im Bereich von 10 nm sind möglich.



# Herstellung aktiver Cantilever mit nanoskaligen Diamantspitzen für die FE-SPL

Wie bereits zu Beginn von Kapitel 2 erläutert, ist sowohl Abbildungsqualität als auch Strukturierungsgüte aller spitzenbasierten Verfahren, nicht komplett, aber zu einem großen Teil, durch die Dimension, Geometrie und Integrität der verwendeten Spitze definiert [12]. Die Wahl des Emittermaterials ist daher von enormer Bedeutung. Im Zuge dieses Kapitels wird die Herstellung von aktiven Cantilevern mit diamantbeschichteten Silizium- und einkristallinen Diamantspitzen beschrieben. Da diese bei der Strukturierung von Calixarenresisten mittels FE-SPL in nachfolgenden Experimenten der vorliegenden Arbeit eine entscheidende Rolle spielen, soll dadurch eine höhere Langlebigkeit und Elektronenemissionsstabilität der einzelnen Diamantspitze im Vergleich zu standardmäßigen Metall- und Siliziumemittern erzielt werden. Um dies zu testen, schließt dieses Kapitel mit einer Langzeitemissionsuntersuchung über 18 h ab. Der Stromverlauf wird aufgezeichnet und das Spitzenprofil vor und nach dem Experiment anhand von REM-Aufnahmen verglichen.

## 6.1. Herstellung aktiver Cantilever mit Siliziumspitze

Die Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten aktiven Cantilever ist in Ivanov et al. [224] veröffentlicht. Als Startmaterial wird ein (100) n-Siliziumwafer mit einer Leitfähigkeit von 2 - 5  $\Omega$  cm genutzt. Nach einem Reinigungsschritt und einer Oberflächenoxidierung folgt die Abscheidung von 100 nm Siliziumnitrid durch einen CVD-Prozess. Im Anschluss wurde durch Photolithographie eine punktförmige Maske erzeugt. Diese definiert sowohl die Position als auch die Höhe der künftigen Spitze. Illustriert ist dies als 1. Schritt in Abbildung 6.1. Darauf folgt ein nasschemischer Ätzprozess in erwärmtem Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) oder Kaliumhydroxid (KOH). Ein höchst gerichteter Angriff des Siliziums entlang der  $\langle 110 \rangle$ -Richtung führt zur Bildung einer scharfen Siliziumspitze unterhalb der Maske (siehe Bild 6.1, 2. Schritt). Ein nächster Lithographieschritt öffnet Fenster für eine starke  $p^+$ -Bordotierung, die nach einem Temperaturschritt als Leiterbahn nutzbar sind. Aufgrund der hohen Temperatur wird der Siliziumwafer gleichzeitig oxidiert. Diese Siliziumdioxidschicht fungiert als Schutzschicht vor ungewollter Diffusion. Piezoresistoren werden durch einen erneuten Maskierungsschritt und gezielter Dotierung durch moderate Bordiffusion oder 20 keV Borimplantation definiert [75]. Diese sind im 3. Schritt der Abbildung 6.1 dargestellt. Nach einer weiteren Photolithographie werden Löcher erzeugt, die eine Kontaktierung der dotierten Bereiche ermöglichen. Im 4. Schritt von Abbildung 6.1 ist das Abscheiden von 1  $\mu$ m Aluminium mittels physikalischer Gasphasenabscheidung schematisch abgebildet. Der darauf folgende Maskierungs- und Metallätzprozess gewährleistet die Herstellung der grundlegenden elektrischen Kontaktierung nach Außen und der thermomechanischen

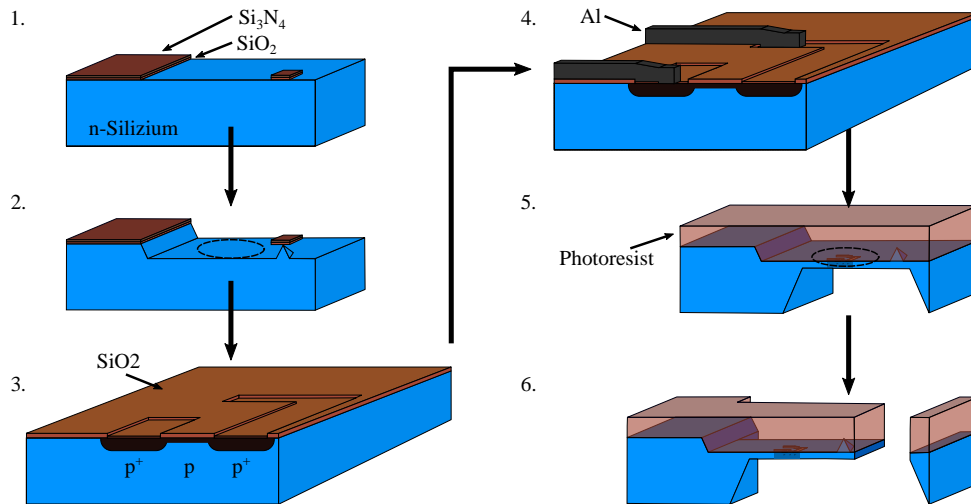


Abbildung 6.1.: Prozessablaufplan zur Herstellung von aktiven Siliziumcantilevern mit extrem scharfer Siliziumspitze.

Heizspirale. Die Dicke des künftigen Biegebalkens wird durch Rückseitenmaskierung und einen nasschemischen Siliziumätzprozess in einer warmen KOH-Lösung definiert. Die Spitze und alle wichtigen MEMS-Strukturen sind dabei durch eine Schutzschicht auf der Vorderseite geschützt. Sobald die Membran auf etwa  $10\ \mu\text{m}$  abgedünnt wurde, wird dieser Prozess gestoppt, sodass die Struktur aussieht wie sie im 5. Schritt in Abbildung 6.1 illustriert ist. Abschließend wird die gesamte Cantileverstruktur photolithographisch definiert und durch Siliziumtiefenätzen mittels  $\text{SF}_6$ -Plasma vom Wafer getrennt (Abbildung 6.1, 6. Schritt). Nach dem Entfernen aller polymerhaltigen Rückstände durch ein Sauerstoffplasma sind die Cantilever einsatzbereit. Abbildung 6.2 (a) zeigt einen entsprechenden Cantilever mit Mikroheizer und Wheatstonebrücke. Spitzen mit Apexradien von ca.  $10\ \text{nm}$  sind herstellbar (b).

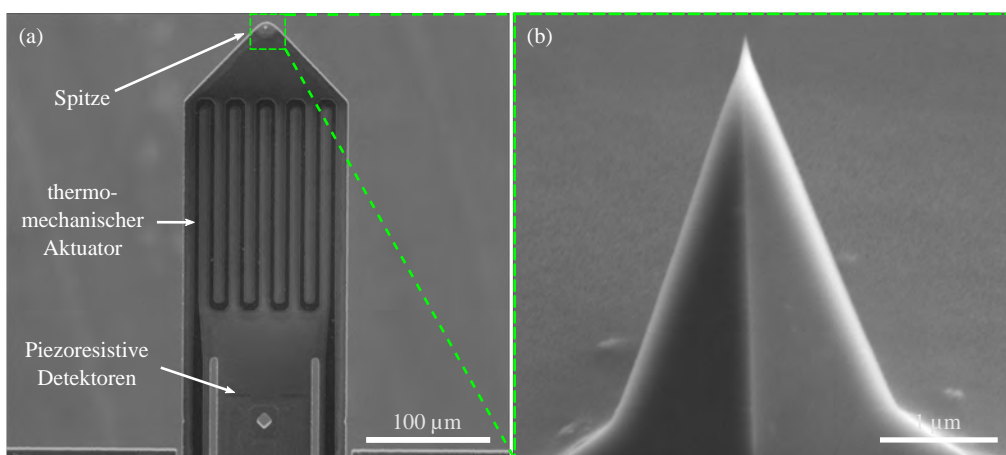


Abbildung 6.2.: (a) Aktiver Cantilever bestehend aus Spitze, thermomechanischem Heizelement und wheatstonscher Brücke aus vier Piezoresistoren. (b) Siliziumspitzen mit Radien am Spitzenapex von etwa  $10\ \text{nm}$  sind herstellbar.

## 6.2. Diamantbeschichtete Siliziumspitzen

Eine Möglichkeit sich die Eigenschaften des Diamanten nutzbar zu machen, ist die Abscheidung einer dünnen CVD-Diamantschicht auf bestehende Strukturen (siehe hierfür Abschnitt 3.1). Im Rahmen dieser Arbeit sollen vorhandene Siliziumspitzen mit Diamant bedeckt werden. Die dafür nötigen Prozessabfolgen sollen in den bereits bestehenden Herstellungsprozess der aktiven Cantilever (siehe Abschnitt 6.1) integrierbar sein. Hierfür wurden sowohl die Spitzen als auch alle Borimplantationen durchgeführt und die Spitze anschließend durch einen HF-Dip freigelegt (Abbildung 6.1 Schritt 3). In Abbildung 6.3 ist die nun folgende Prozessabfolge mit den wichtigsten Schritten als Schnittdarstellung und den entsprechenden Rasterelektronenmikroskopaufnahmen abgebildet. Das Silizium wurde von der Siliziumdioxidschicht befreit, die während des Temprens (nötig nach der Bordotierung) auf dem kompletten Siliziumwafer wächst. Anschließend wurde der Wafer in eine Keimlösung bestehend aus Nanodiamanten gebracht und durch Ultraschall eine Keimdichte von etwa  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  erreicht [225]. Darauf folgte die Abscheidung einer 50 nm dicken ultrananokristallinen Diamantschicht (UNCD) mittels HFCVD. Hierfür wurden die Prozessgase  $\text{CH}_4/\text{NH}_3/\text{H}_2$  verwendet. Bekeimung und Beschichtung wurde von Dr. Ing. Markus Mohr an der Universität Ulm durchgeführt. Die Filament- bzw. Wafertemperatur steigt dabei auf  $2000^\circ\text{C}$  bzw.  $600^\circ\text{C}$ . An dieser Stelle sei erwähnt, dass dies der Grund für die Diamantabscheidung direkt nach der Bordotierung ist. Aufgrund der hohen Temperaturen, die für das Diamantwachstum nötig sind, würde jegliche Metallisierung (Abbildung 6.1 Schritt 4) schmelzen und zum Totalausfall des Cantilevers führen. Demgegenüber wird die Diffusion von Bordotanten bis etwa  $800^\circ\text{C}$  effektiv unterdrückt, piezoresistive Strukturen bleiben demnach während des Diamantabscheidungsprozesses unverändert. In Abbildung 6.3 (a) ist eine Spitze nach dem CVD-Prozess zu sehen. Aufgrund der Diamantabscheidung wächst der Radius des Spitzenapex auf etwa 100 nm an.

Für die abschließenden Herstellungsprozesse des Cantilevers (d.h. Metallisierung, Membranbildung und Vereinzelung) muss die Diamantschicht an den entsprechenden Stellen entfernt werden. Folglich soll nur die nähere Umgebung der Spitze mit UNCD bedeckt sein. Zum Entfernen der überschüssigen Diamantschicht fiel die Wahl auf einen Plasmaätzprozess nach Moldovan et al. [103]. Hierfür wurde zunächst eine 100 - 150 nm dicke  $\text{SiO}_2$ -Schicht mittels CVD-Prozess abgeschieden. Abbildung 6.3 (b) zeigt den Zustand der Spitze nach diesem Vorgang. Dieser Abscheidungsprozess lässt den Spitzenradius auf etwa 300 nm anwachsen. Durch Photolithographie wird die nähere Spitzenumgebung durch  $6 \mu\text{m}$  Photoresist (nLof) maskiert. Der Strukturenübertrag in das  $\text{SiO}_2$  folgte durch einen entsprechenden standardmäßigen Plasmaätzprozess mit den Gasflussraten 12 sccm  $\text{CHF}_3$  und 38 sccm Ar bei einem Kammerdruck von 40 mTorr, einer CCP-Leistung von 200 W und einer Temperatur von  $20^\circ\text{C}$ . Durch eine Rückseitenkühlung unter Verwendung von Helium (10 Torr) wurde auftretende Prozesswärme abgeführt. Die gesamte Ätzzeit betrug 4.5 min. Dadurch erfolgte eine Maskierung von UNCD durch  $\text{SiO}_2$ .

Aufgrund seiner Eigenschaften ist Diamant nur sehr schwer strukturierbar. Die Erzeugung von anisotrope Strukturen ist nur durch eine Wasserstoffplasmabehandlung bei speziellen Diamantoberflächenorientierungen möglich [226]. Dieser Prozess ist allerdings extrem langsam und wird genutzt um die Rauigkeit der Diamantoberfläche zu reduzieren. Für eine effektive Musterübertragung, wird daher meist ein RIE-Prozess mittels Sauerstoffplasma verwendet. Das Ätzen von Diamant mit Sauerstoff lässt sich auf die Erzeugung von angeregten  $\text{O}^*$ - und  $\text{O}_2^*$ -Spezies durch

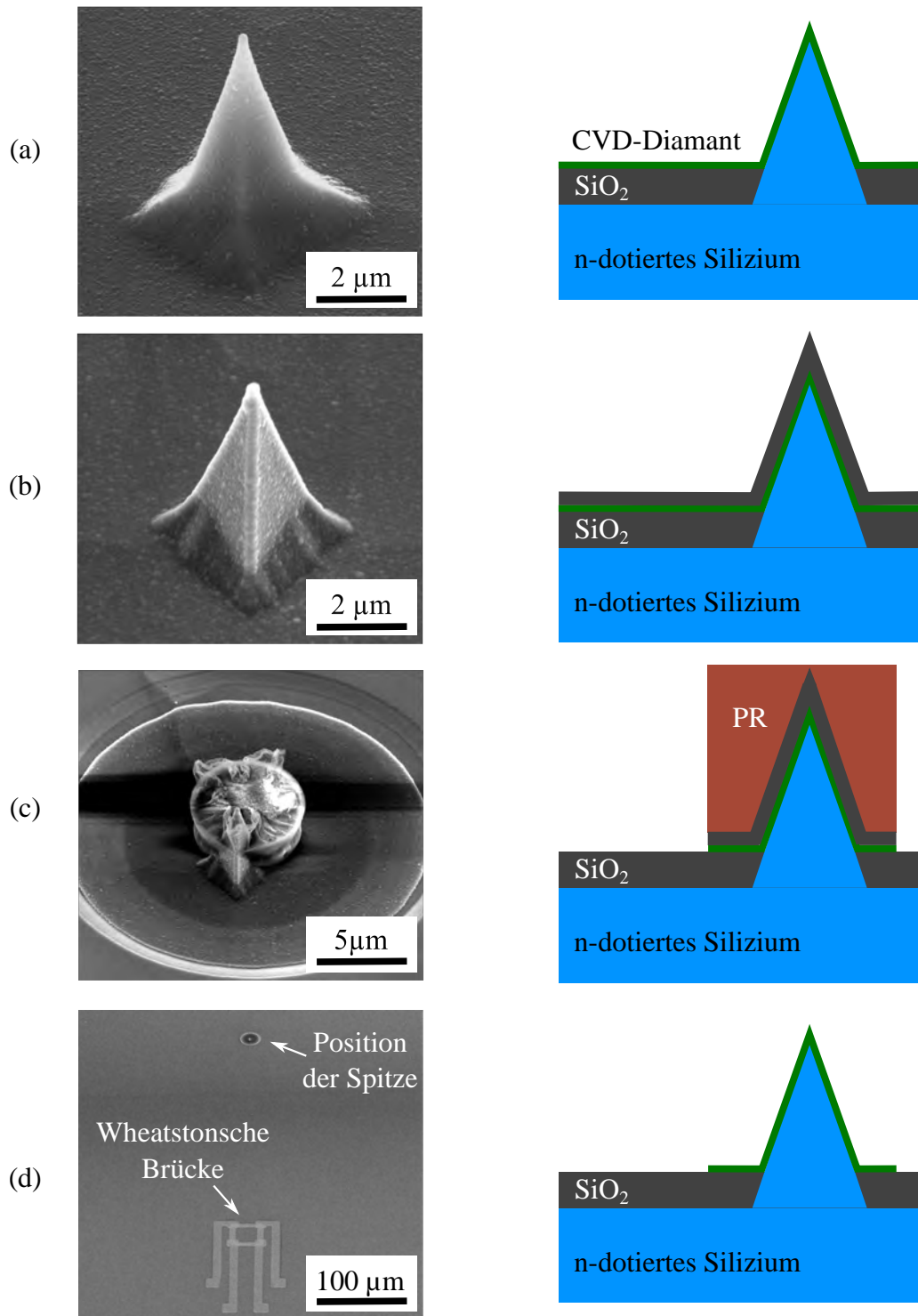
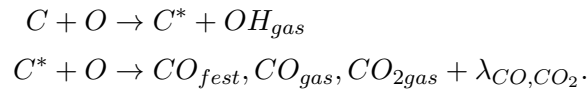


Abbildung 6.3.: Herstellung der diamantbeschichteten Siliziumspitzen. Prozessabfolge in Standardprozess zur Herstellung von aktiven Cantilevern integrierbar. (a) Abscheidung von UNCD. Dieser Schritt wurde von Dr. Ing. Markus Mohr an der Universität Ulm durchgeführt. (b) Abscheidung einer 100 - 150 nm dicken  $\text{SiO}_2$ -Schicht mit anschließender Maskierung (c) durch Photoresist. (d) Durch einen Diamantätzprozess konnte die Beschichtung des Siliziums durch UNCD auf die Position der Spitze beschränkt werden.

energetische Elektronen im Plasma zurückführen. Der Mechanismus hinter dem Ätz- bzw. Oxidationsvorgang wurde von Vivensang et al. [227] unter Verwendung von H-terminierten Diamantschichten beschrieben:



Durch das Entfernen von Wasserstoff (oder anderen Atomen/Molekülen, die die Kohlenstoffoberfläche sättigen) und Sauerstoffaddition entstehen Kohlenstoffmonoxid (CO) und Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>). Die Zugabe von Argon (Ar) und fluorhaltigen Spezies zum Prozessplasma resultierte in einer Erhöhung der Ätzrate, da die Erzeugung von atomarem Sauerstoff unterstützt wird [103, 228, 229]. Ergebnis ist isotropes Ätzverhalten mit Ätzraten von bis zu einigen Hundert nm/min [103]. Zum Ätzen des Diamanten wurde die ICP PlasmaPro100 Estrellas von Oxford Instruments mit folgendem Rezept verwendet: Gasflussrate von O<sub>2</sub>/SF<sub>6</sub>: 50 sccm/1 sccm, Kammerdruck: 40 mTorr, CCP/ICP-Leistung: 72 W/2000 W, Kammertemperatur: 20 °C. Um

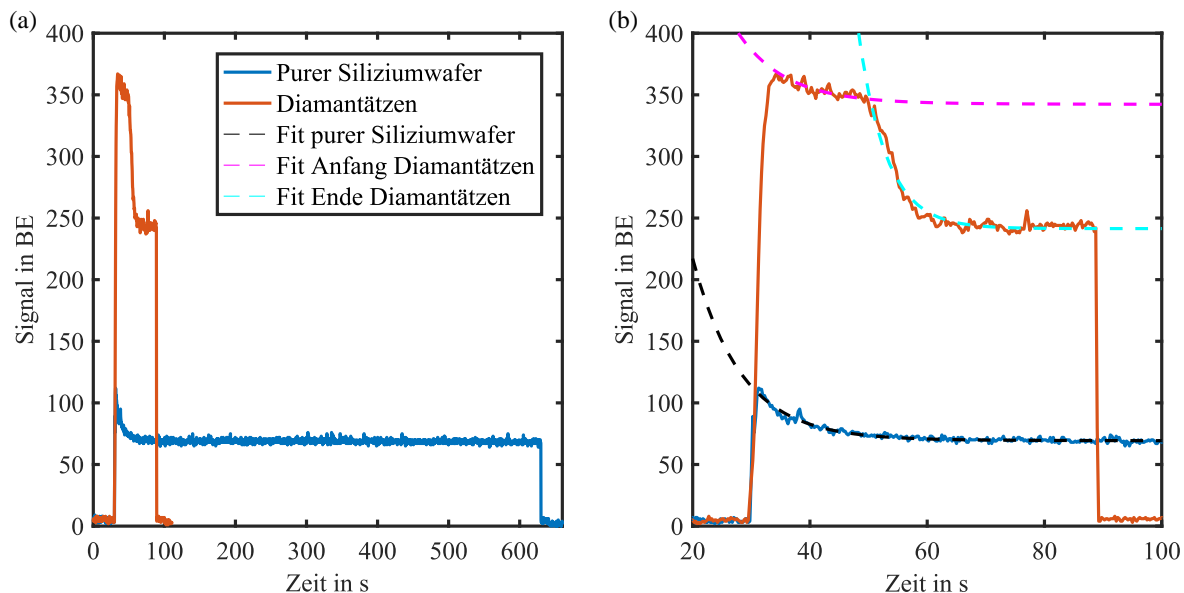


Abbildung 6.4.: Prozesskontrolle mittels optischer Emissionsspektroskopie. Abgebildet ist der zeitliche Intensitätsverlauf der 561 nm-Linie (CO). (a) Dummywaferprozess (blauer Graph) zeigt stabile Plasmabedingungen über 10 min. Das Signal steigt anfänglich auf 110 BE und saturiert innerhalb von etwa 20 s bei 80 BE. In dieser Zeit werden vermutlich kohlenstoffhaltige Kontaminationen des Siliziumwafers und der Prozesskammer entfernt. Während des Diamantätzens (roter Graph) stellt sich prozessbedingt ein erhöhter CO-Anteil von anfänglich 360 BE ein, der ebenfalls leicht abfällt. Hier handelt es sich ggf. um Kontaminationen der Prozesskammer. Nach etwa 15 s erfährt das Signal einen erheblichen Einbruch und saturiert bei etwa 240 BE. Die Differenz von 160 BE zwischen purem Siliziumwafer und Prozesswafer entsteht vermutlich durch die Polymermaske, die die Spitze schützen soll. (b) Vergrößertes Bild mit exponentiellen Fitfunktionen.

potentielle Kontaminationen der Prozesskammer durch vorangegangene Prozesse zu entfernen

und ein möglichst wiederholbares Diamantätzverhalten zu gewährleisten, wird die Kammer mit einem blanken Siliziumwafer (sogenannter Dummywafer) auf das Rezept konditioniert. Die Prozesskontrolle erfolgt durch optische Emissionsspektroskopie (OES). Die OES-Messrichtung ist dabei parallel zur Waferoberfläche ausgerichtet und erfasst so das Lichtspektrum in der Plasmakammer. Im vorliegenden Fall wird ein besonderes Augenmerk auf die 561 nm Linie gelegt, da dies eine charakteristische Wellenlänge des Ätzproduktes CO ist. Der zeitliche Intensitätsverlauf dieser Linie ist für den Dummyprozess in Abbildung 6.4 als blauer Graph eingezeichnet. 30 Sekunden nach Initialisierung der OES-Messung wurde das Plasma gezündet. In (a) ist zu sehen, dass das Plasma mit dem verwendeten Rezept über 10 min stabil ist. Die Intensität steigt schlagartig auf 110 BE und saturiert innerhalb von etwa 20 s bei 80 BE. Die Verringerung des Signals folgt einem exponentiellen Abfall. (b) zeigt den Bereich kurz nach dem Starten des Plasmas im Detail. Der anfängliche Abfall der Intensität könnte auf Kontaminationen auf der Waferoberfläche und/oder in der Prozesskammer hindeuten, die in den ersten Sekunden des Prozesses entfernt werden. Da das Signal nach einer Prozesszeit von 50 s stabil ist, wird die Kammer als konditioniert angesehen und ist bereit für den eigentlichen Diamantätzprozess.

Dieser ist in Abbildung 6.4 als roter Verlauf zu sehen. Die Ätzzeit beträgt 1 min. Das Signal steigt mit 360 BE auf einen höheren Wert als beim Dummyprozess (110 BE). Dies lässt sich auf UNCD und die Polymermaske (in Nähe der Spitze) zurückführen. Diese kohlenstoffhaltigen Materialien werden überall auf dem Wafer vom Sauerstoff angegriffen, wodurch das gemessene CO-Signal steigt. Beim blanken Siliziumwafer werden nur vereinzelte Kontaminationen entfernt und erzeugen so ein weitaus kleineres Signal. Beide Signalverläufe (blanker Wafer und diamantüberzogener Wafer) haben allerdings eine Reduktion der Intensität innerhalb von 15 s gemein. In diesem Zeitbereich könnte, wie beim reinen Siliziumwafer, der Abtrag von Kontaminationen der Kammer (durch das Einschleusen des Prozesswafers) oder auf der Waferoberfläche (durch die Lagerung an Luft) gemessen werden. Für eine bessere Analyse dieses Startbereiches müsste das

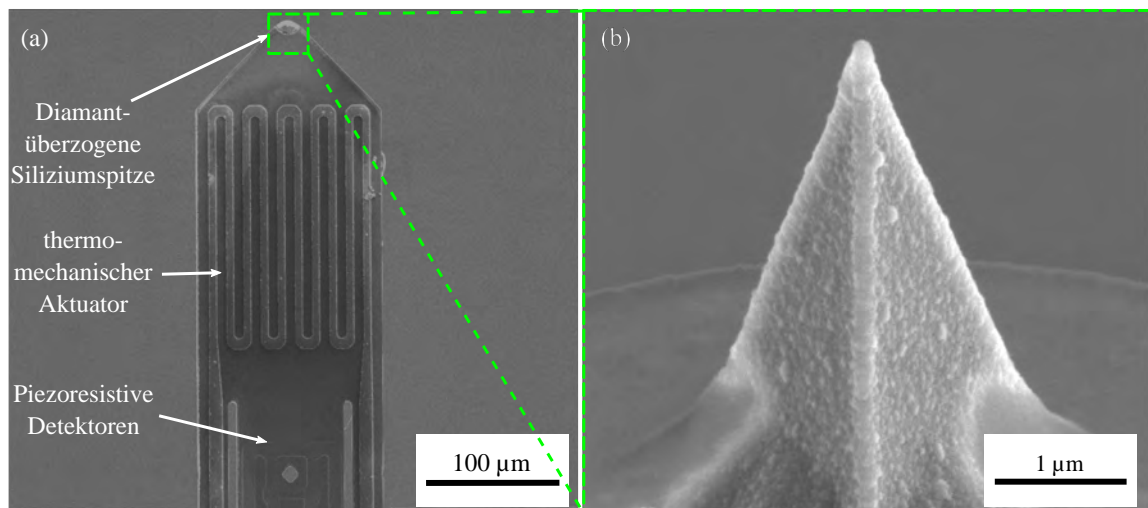


Abbildung 6.5.: (a) Aktiver Cantilever bestehend aus diamantüberzogener Siliziumspitze, thermomechanischem Heizelement und wheatstonscher Brücke aus vier Piezoresistoren. (b) Spitzen mit Radiusapex von etwa 50 nm sind herstellbar.

Ätzverhalten dickerer Diamantschichten untersucht werden, was den Umfang der vorliegenden Arbeit übersteigt.

Ab Sekunde 50 fällt das Intensitätssignal stark ab, was auf den Abtrag letzter UNCD-Reste hindeutet. Immer weniger Kohlenstoff kann in CO umgewandelt werden, sodass die Intensität letztendlich bei 240 BE saturiert. Ein Offset von 160 BE zum Dummyprozess (80 BE) ist messbar. Das höhere CO-Signal des Diamantprozesses entsteht vermutlich durch den restlichen Photoresist nahe der Spitze. In Abbildung 6.3 (c) ist der Bereich der Spitze nach dem Ätzprozess zu sehen. Um sowohl Photoresistreste als auch die  $\text{SiO}_2$ -Schutzschicht zu entfernen folgten abschließend Reinigungsschritte in Aceton und Flußsäure. Wie in Abbildung 6.3 (d) zu sehen, konnte durch den Prozess die Diamantschicht auf die nähere Spitzenumgebung beschränkt werden. Nachfolgend konnte der Wafer in die Prozesskette zur Herstellung von Siliziumcantilevern eingereiht werden. Damit folgten nun Metallisierung und Definition des Cantilevers (Abbildung 6.1 Schritt 4 - 6). In Abbildung 6.5 (a) ist ein fertiger Cantilever abgebildet. (b) zeigt die zugehörige diamantbeschichtete Spitze. Prozessbedingt sind Spitzen mit Durchmesser am Apex von ca. 100 nm herstellbar.

### 6.3. Einkristalline Diamantspitzen

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Diamantspitzen, ist der Abtrag von Diamantvollmaterial mittels Ionenstrahl. Im Rahmen dieser Arbeit sollen dafür aktive Cantilever mit abgebrochener/stumpfer Siliziumspitze (siehe Abschnitt 6.1) mit einem mikrometergroßen Diamanten versehen werden. Dieser wird durch einen fokussierten hochenergetischen Galliumionenstrahl zu einer Spitze geschärft und der Cantilever dadurch für SPM-Anwendungen wieder



Abbildung 6.6.: (a) Mikromanipulator mit zwei gegenüberliegenden Positionieren, die zueinander ausgerichtet werden können. (b) Leitfähiger Kleber wird auf den Biegebalken aufgebracht.

nutzbar gemacht.

Zum Aufbringen des Diamanten wird ein selbstgebauter Mikromanipulator verwendet. Dieser besteht aus einem Positionstisch, der sich in x-y-z-Richtung verfahren lässt. Hier wird später das PCB-Board samt Cantilever sitzen. Gegenüberliegend befindet sich eine weitere Positionier-richtung, die sich in der x-y-Ebene bewegen lässt. Zusätzlich ist eine Rotation um einen Quer- und Vertikalwinkel (Nick- bzw. Gierwinkel ca.  $10^\circ$ ) möglich. Um beide Positionstische zueinander ausrichten zu können, wird ein optisches Mikroskop verwendet. Abbildung 6.6 zeigt den Aufbau mit PCB-Board auf dem x-y-z-Positionstisch. (a) Ein Wolframdraht wird mit leitfähigen Silberkleber (H31D von Epoxy Technology) überzogen und auf dem Positionierer gegenüber des Cantilevers angebracht. Cantilever und Draht werden durch die Justier- vorrichtung zueinander ausgerichtet und Kleber an das Ende des Biegebalkens aufgebracht (siehe 6.6 (b)). Durch einen zweiten Wolframdraht wird ein einzelner Diamant (X-Diamond Powder von 3 Better Ultra-Hard Materials Co., Ltd.) aufgeklebt.

In Abbildung 6.7 (a) ist der Bereich der Spitze eines Cantilevers kurz nach dem Aufbringen des Diamanten zu sehen. Das Anbringen der Diamantstücke ist sehr undefiniert und die Wahrscheinlichkeit mehrere Diamanten aufzukleben hoch. Für alle nachfolgenden Schritte wurde die Helios NanoLab DualBeam von FEI verwendet. Durch einen 30 keV Argonionenstrahl mit einem Ionenstrom  $I_I$  von 65 nA erfolgte zunächst eine grobe Materialbearbeitung. Innerhalb von etwa 30 min kann so beispielsweise überstehendes Diamantmaterial an den Seiten entfernt werden (Abbildung 6.7 (b)). Nun wird die Spitze definiert. Rings um die dedizierte Position wird Mate-

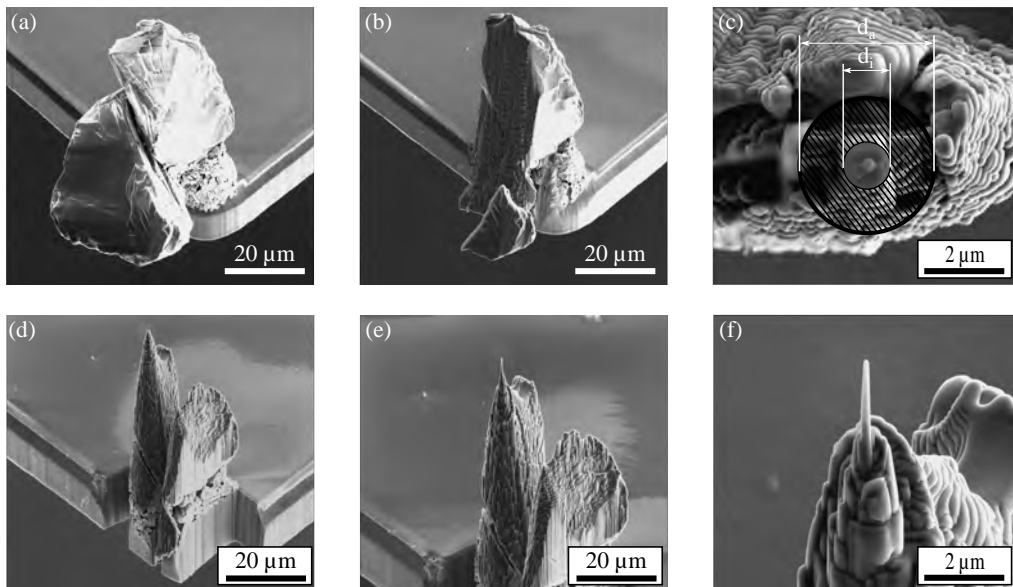


Abbildung 6.7.: (a) Diamant direkt nach dem Aufkleben. (b) Entfernen von überschüssigem Diamantmaterial an der Seite. (c) Durch Kreismuster mit bestimmten Außen- und Innendurchmessern wird Spitze geschärft. (d) Position der Spitze definieren. (e) Spitze schneiden. (f) Mittels  $d_a = 1 \mu\text{m}$ ,  $d_i = 0.12 \mu\text{m}$  und  $I_I = 11 \text{ pA}$  können Diamantspitzen mit Apexradien von etwa 50 nm erzeugt werden.

rial mit einem  $I_I$  von 2.5 nA abgetragen, sodass zunächst ein mikrometergroßes hervorstehendes Plateau entsteht. Darauf folgt ein iterativer Prozess, aus immer kleiner werdenden Kreismus-

tern und Ionenströmen. Abbildung 6.7 (c) zeigt die Spitze aus Sicht der FIB-Quelle. Nur die schraffierte Fläche zwischen dem Außendurchmesser  $d_a$  und dem Innendurchmesser  $d_i$  wird abgetragen. Abbildung 6.7 (d) zeigt die Spitze nach dem ersten Schärfeprozess. Genutzt wurden hier  $d_a = 5 \mu\text{m}$ ,  $d_i = 1 \mu\text{m}$  und  $I_I = 2.5 \text{nA}$ . Das Resultat ist eine Spitze mit einem Durchmesser von etwa 250 - 350 nm. Anschließend werden die Werte von  $d_a$ ,  $d_i$  und des Ionenstroms auf bis zu 1  $\mu\text{m}$ , 0.12  $\mu\text{m}$  und 11 pA reduziert, sodass innerhalb von 30 - 90 min ein Zustand erzeugt werden, der dem in Abbildung 6.7 (e) gleich kommt. Eine Reduzierung des Durchmessers auf bis zu 100 nm ist möglich. Eine so geschärfte Spitze ist in REM-Aufnahme 6.7 (f) abgebildet. Je

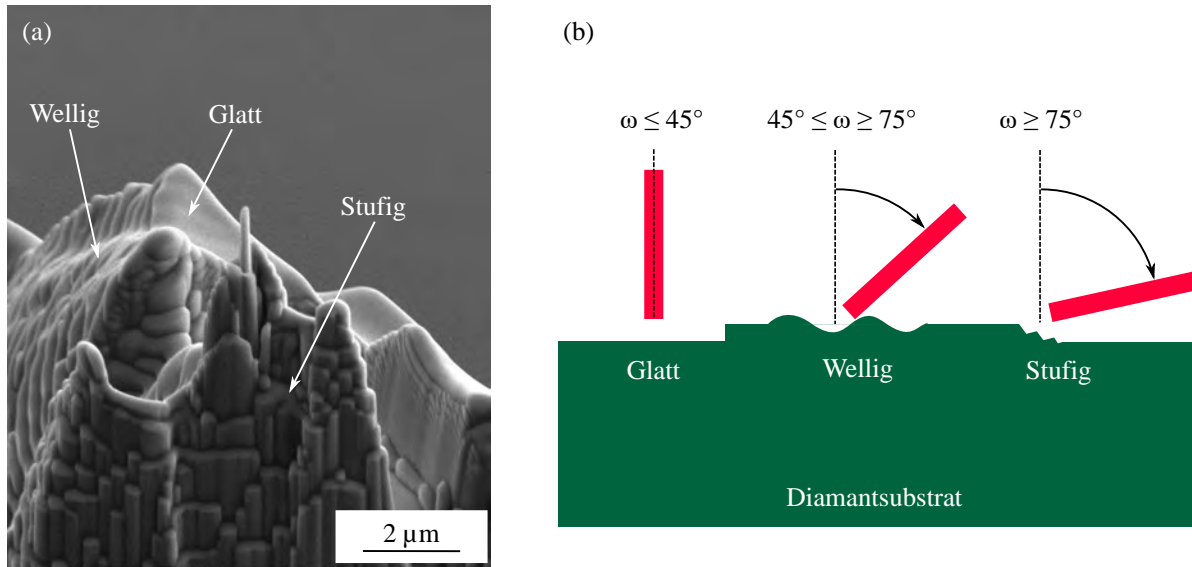


Abbildung 6.8.: (a) Drei verschiedene Oberflächenmodifikationen bilden sich durch das Bombardement mit hochenergetischen Galliumionen aus. (b) Unter  $45^\circ$  entstehen glatte Oberflächen mit niedriger Rauigkeit. Zwischen  $45^\circ - 75^\circ$  treten wellige Strukturen mit mittlerer Rauigkeit auf. Durch Auftreffwinkel größer  $75^\circ$  werden Stufen mit großer Rauigkeit erzeugt.

nach Auftreffwinkel ( $\omega$ ) der Ionen bilden sich verschiedene Oberflächenmorphologien während der FIB-Bearbeitung aus (siehe Abbildung 6.8 (a)). Bis zu einem Auftreffwinkel von  $45^\circ$  entstehen glatte Oberflächen mit extrem niedriger Oberflächenrauigkeit. Adams et al. haben für diesen Bereich eine Rauigkeit von 2.5 nm ermittelt [118]. Nach den gleichen Autoren steigt die Oberflächenrauigkeit in einem Winkelbereich von  $45^\circ - 75^\circ$  auf etwa 10 - 20 nm aufgrund der Bildung von Wellenstrukturen. Treffen Galliumionen in größerem Winkel auf, entstehen Stufen mit einer Rauigkeit von bis zu 40 nm. Aus diesem Grund lassen sich mit den oben genannten Einstellungen theoretisch keine Spitzenradien kleiner 40 nm herstellen. Praktisch war die Grenze allerdings schon bei 50 - 60 nm erreicht. Jegliche Versuche kleinere Durchmesser zu generieren resultierte in einem Abtrag der Spitze. An dieser Stelle sei außerdem darauf hingewiesen, dass durch die hochenergetische FIB-Bearbeitung eine bis zu 30 nm dicke amorphe Kohlenstoffschicht entsteht (Abschnitt 3.1). Somit bestehen (vermutlich) etwa 60 nm der 100 nm-Spitze in Abbildung 6.7 (f) aus a-C und nur der innere Kern beinhaltet Diamant. Um sowohl Morphologieeinfluss als auch die Schicht aus amorphen Kohlenstoff zu reduzieren, wurde nachfolgend mit reduzierter Ionenbeschleunigungsspannung gearbeitet. So konnte durch 8 keV Galliumionen, einem Strom von

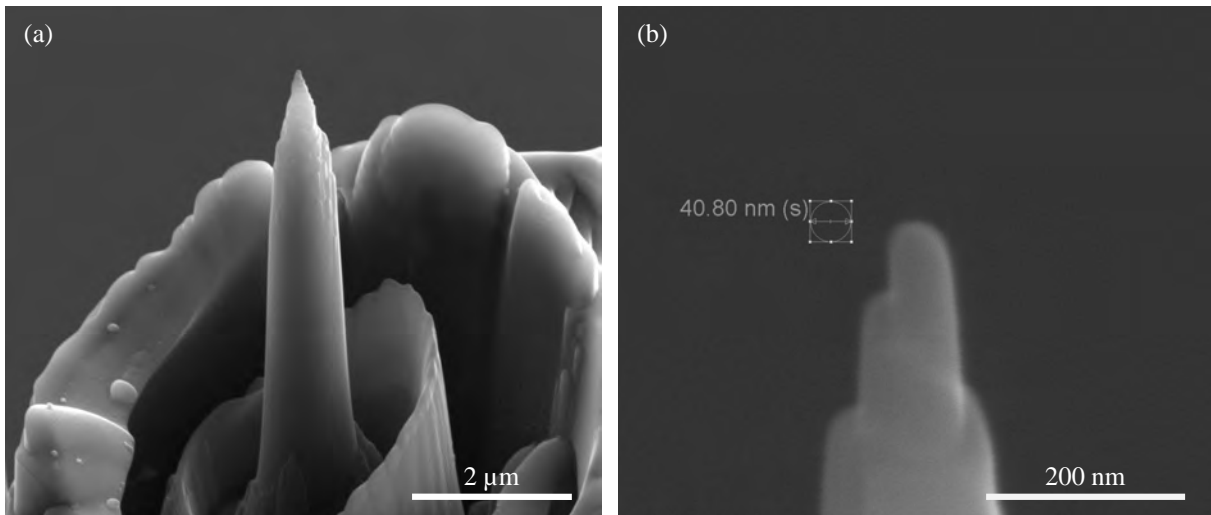


Abbildung 6.9.: (a) Diamantspitze nach dem Schärfen durch einen fokussierten Galliumionenstrahl (b) Im Zuge dieser Arbeit konnten Spitzen mit einem Durchmesser am Spitzenapex von bis zu 40 nm hergestellt werden.

11 pA und  $d_a/d_i = 1 \mu\text{m}/0.1 \mu\text{m}$  innerhalb einer zusätzlichen Bearbeitungszeit von etwa 60 min ein Spitzenradius am Apex von bis zu 20 nm erzielt werden.

In Abbildung 6.9 (a) ist eine Diamantspitze zu sehen, die durch einen fokussierten Galliumionenstrahl geschärft wurde. (b) zeigt den Apex der Spitze detaillierter. Spitzen mit einem Durchmesser ca. 40 nm sind herstellbar.

#### 6.4. Elektronenemissionsstabilität von Diamantspitzen

Wie in Abschnitt 2.4 erwähnt, wird während der FE-SPL auf einen Stromsollwert geregelt, wobei der tatsächliche Emissionsstrom durch ein Oszilloskop gemessen und durch die Software ausgegeben wird. Die Stabilität dieses Signals gibt schon während des Schreibprozesses und damit ohne metrologische Analysen einen ersten Eindruck der erzeugten Strukturqualität. AFM-Aufnahmen von zwei Mustern direkt nach der FE-SPL sind in Abbildung 6.10 zu sehen. Die Parameter (5 pA, 40 V, 2  $\mu\text{m}/\text{s}$ ) sind für beide Strukturen gleich. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass eine Parameteruntersuchung und die Erklärung der involvierten Phänomene in Kapitel 7 erfolgt. Durch die AFM-Aufnahme wird ersichtlich, dass, Struktur 6.10 (a) durchgezogene Linien im Negativton aufweist, wohingegen die Tonart von (b) innerhalb der gleichen Struktur wechselt, obwohl beide mit gleichen Parametern geschrieben wurden. Zusätzlich zur AFM-Messung ist der vom System detektierte Emissionsstrom zu sehen. Die Spitze nähert sich an die Probenoberfläche an, bis bei einem bestimmten Spitze-zu-Probe-Abstand die Feldemission einsetzt (ca. Sekunde 2). Das System regelt auf einen Stromfluss von 5 pA und fährt die Konturen des gewünschten Musters ab (Zeitbereich von 2 - 9 s). Ist das Muster abgefahren, wird die Spitze von der Oberfläche entfernt (ab Sekunde 9) und die Lithographie ist beendet.

Werden beide Stromverläufe miteinander verglichen, so wird ersichtlich, dass das Rauschen während der FE-SPL im Falle der „guten“ Struktur (a) kontinuierlich ist. Im Falle der „schlechten“

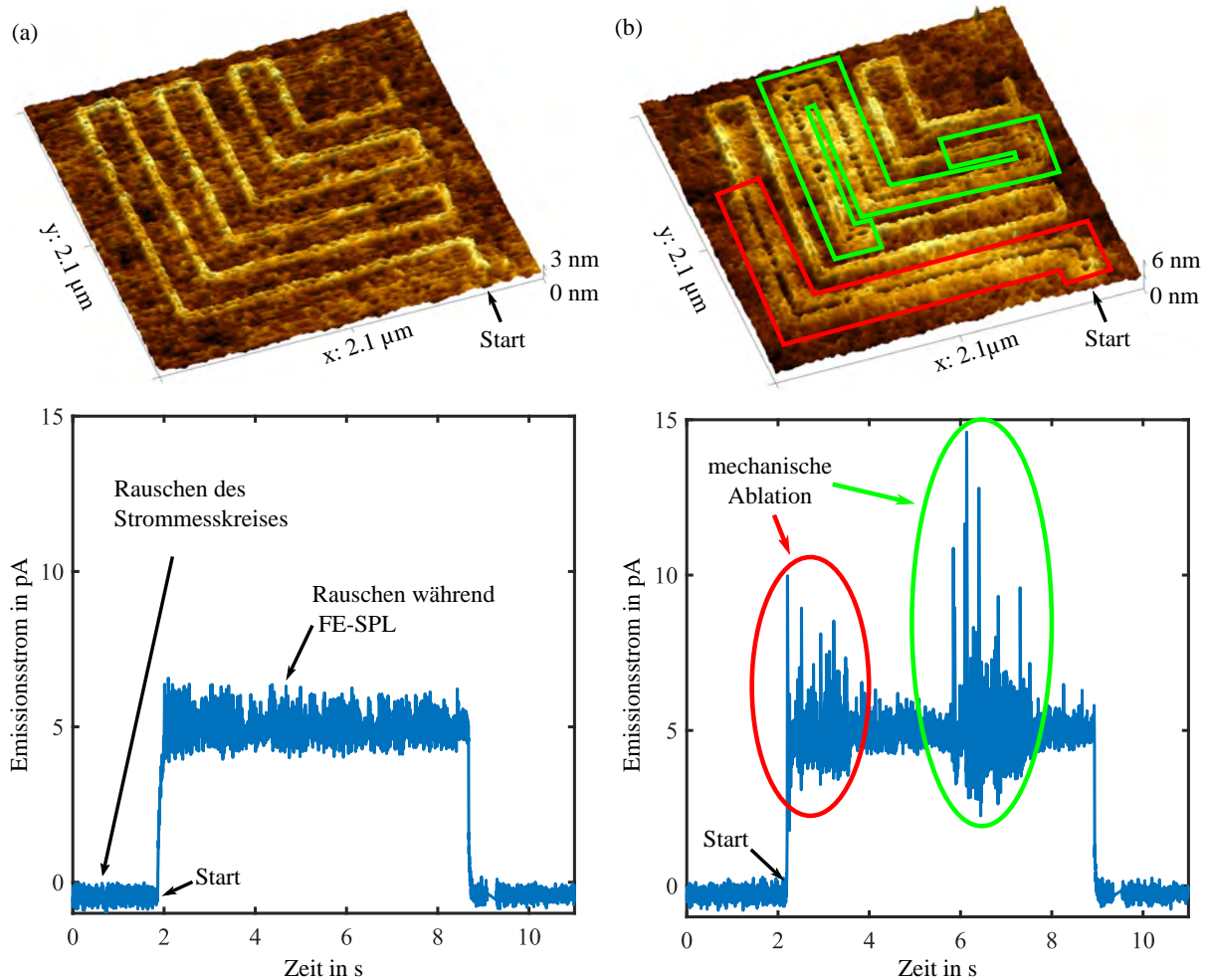


Abbildung 6.10.: Bedeutung der Elektronenemissionsstabilität während der FE-SPL. AFM-Aufnahmen direkt nach der FE-SPL-Strukturierung. Beide Muster wurden mit einem Stromsollwert von 5 pA, einer Spannung von 40 V und einer Schreibgeschwindigkeit von 2  $\mu\text{m/s}$  generiert. Wie das jeweils zugehörige Stromsignal zeigt, ist ein möglichst konstanter Emissionsstrom während der Lithographie wichtig. Eine zu hohe Instabilität führt zur mechanischen Ablation des Resistes durch die Spitze.

Struktur (b), treten im Bereich des Positivtons erhöhte Instabilitäten im Stromverlauf auf. Strukturen in den Bereichen mit niedrigem Rauschen wurden im Negativton geschrieben und sind vergleichbar mit denen von (a). Es wird deutlich, dass Emissionsinstabilitäten von wenigen pA einen großen Einfluss auf das Ergebnis der FE-SPL haben und daher möglichst gering sein sollten. Vermutlich kollidiert die Spitze bei erhöhten Instabilitäten mit dem Resist und führt so zu einer erheblichen mechanischen Ablation. Diese ist bei (a) nur marginal ausgeprägt. Nachfolgend soll gezeigt werden, dass Diamantspitzen aufgrund von niedrigeren Emissionsinstabilitäten zukünftig eine große Rolle bei der Strukturierung mittels FE-SPL spielen könnten.

Alle drei vorhandenen Spitzenmaterialien (Silizium, diamantbeschichtetes Silizium, einkristalliner Diamant) wurden einer Langzeitelektronenemission über 16 h unterzogen. Hierfür wurde eine Goldprobe als Zielmaterial genutzt. Die Emissionsparameter wurden auf 10 pA und 40 V festge-

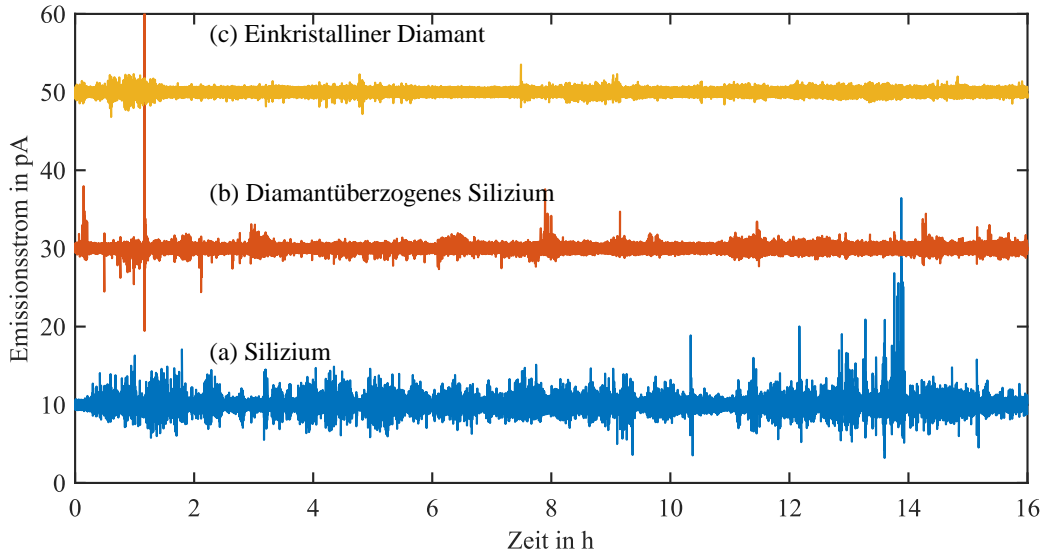


Abbildung 6.11.: Stromsignal während des Langzeitemissionsprozesses für Silizium (a), diamantüberzogenes Silizium (b) und einkristallinen Diamanten (c). Erhöhte Stromstabilitäten ist durch die Verwendung von Diamant als Spitzenmaterial zu verzeichnen. Zur besseren Visualisierung innerhalb des Graphen wurde dem Signal nachträglich ein Offset von 20 pA bzw. 40 pA dazu addiert.

legt. Um Einflüsse durch eine Bewegung zu eliminieren, wurde eine Punktemission durchgeführt (Schreibgeschwindigkeit beträgt  $0 \mu\text{m/s}$ ). Die entsprechenden Emissionsstromsignale wurden aufgenommen und sind in Abbildung 6.11 illustriert.

Zunächst wurde eine Siliziumspitze (a) mit Apexradius von etwa 10 nm verwendet. Anfangs (bis etwa 0,5 h auf der Zeitskala) ist der Stromverlauf sehr stabil, danach nehmen Instabilitäten zu. Das Signal fluktuiert im Bereich von 3 pA und 35 pA. Die  $3\sigma$ -Standardabweichung des Strommesskreises (evaluiert während Spitze nicht in Kontakt mit Probe ist) beträgt  $\pm 0,48 \text{ pA}$ . Diese Abweichung erhöht sich während der Elektronenemission für die Siliziumspitze auf  $\pm 1,09 \text{ pA}$ . Die Elektroneninstabilität durch FE-SPL ist eine Superposition aus beiden Werten. Eine Fluktuation von  $\pm 0,61 \text{ pA}$  lässt sich ermitteln und beträgt damit  $\pm 6\%$  des Stromsollwertes von 10 pA.

Durch das Abscheiden von 50 nm CVD-Diamant lässt sich die Langzeitstabilität über den kompletten Zeitbereich drastisch verbessern (siehe Abbildung 6.11 (b)). Zur besseren Visualisierung innerhalb des Graphen wurde dem Signal nachträglich ein Offset von 20 pA dazu addiert. Bei etwa 1,5 h tritt ein starker Anstieg auf, bei dem das Signal für wenige Millisekunden bis auf 200 pA (Maximal detektierbarer Strom) anwächst. Für die hier verwendete diamantbeschichtete Siliziumspitze ergibt sich eine  $3\sigma$ -Standardabweichung von  $\pm 0,78 \text{ pA}$ . Wird das Rauschen des Strommesskreises subtrahiert, lässt sich eine Instabilität im Bereich von  $\pm 0,3 \text{ pA}$  bzw.  $\pm 3\%$  des Stromsollwertes von 10 pA bestimmen.

Noch bessere Emissionseigenschaften besitzt die einkristalline Diamantspitze, die durch einen fokussierten Galliumionenstrahl bearbeitete wurde (c). Verglichen mit (a) und (b) weist diese über die komplette Versuchsdauer einen extrem stabilen Stromverlauf auf. An dieser Stelle sei

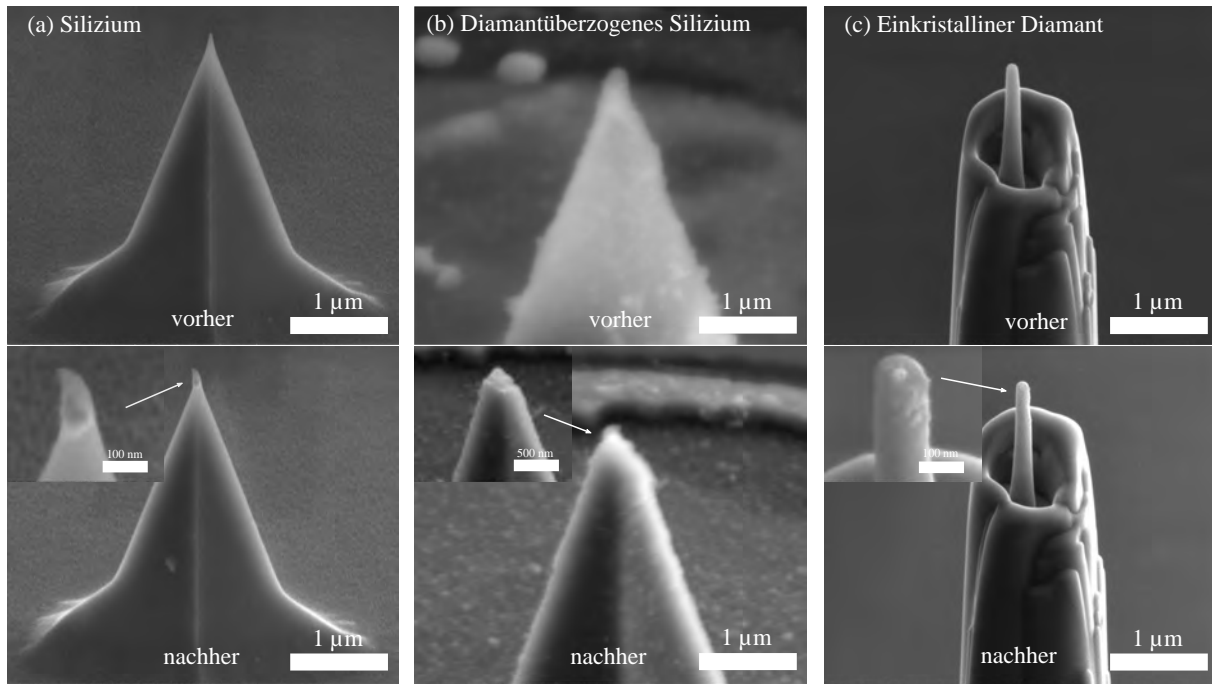


Abbildung 6.12.: REM-Aufnahmen der drei Spitzenmaterialien jeweils vor und nach der Langzeitemission. Silizium und UNCD überzogenes Silizium weisen Veränderungen ihrer Form auf. Die einkristalline Diamantspitze hingegen ist äußerst stabil.

darauf hingewiesen, dass dem Signal aus Gründen der Visualisierung innerhalb der Abbildung, ein Offset von 40 pA dazu addiert wurde. Für die hier verwendeten einkristallinen Diamantspitzen lässt sich eine  $3\sigma$ -Standardabweichung von  $\pm 0.62$  pA bestimmen. Damit ergibt beträgt die bereinigte Instabilität  $\pm 0.14$  pA bzw.  $\pm 1.4\%$  des Stromsollwertes von 10 pA. Dieser Wert deckt sich mit entsprechenden Werten aus der Literatur [144, 230, 231].

In Abbildung 6.12 sind REM-Aufnahmen der Spitzen vor und nach der Langzeitemission zu sehen. Es wird ersichtlich, dass sich die Siliziumspitze (a) während der Emission verändert hat. Die genaue chemische Zusammensetzung der Modifikation konnte im Rahmen dieser Dissertationsschrift nicht ermittelt werden. Wie Eingangs erwähnt könnte der Grund eine Transformation von kristallinem hin zu amorphem Silizium sein [14]. Eine Abscheidung von Molekülen aus der Luft und/oder der Probe wäre allerdings auch denkbar. Durch diese morphologischen Veränderungen der Spitze ändern sich auch die Emissionseigenschaften (Änderung der Feldstärke und der Austrittsarbeit  $\phi_0$ ). Erhöhte Instabilitäten sind die Folge.

Auch bei den UNCD überzogenen Siliziumspitzen tritt eine morphologische Veränderung auf. Innerhalb des hohen elektrischen Feldes könnte sich das nanokristalline Material selber zersetzt haben und/oder aufgrund von ionisierten Luft- und Probenmolekülen die gegen die Spitze beschleunigt werden, zerstäubt worden sein [13]. Eine weitere Möglichkeit ist die Stromspitze, die bei 1.5 h in Abbildung 6.11 (b) zu sehen ist. Diese könnte auf einen kurzzeitigen Zusammenstoß zwischen Spitze und Probenoberfläche hinweisen. Anders als bei (a) bleibt der Emissionsstrom trotz Änderung der Spitzentopographie über den kompletten Zeitbereich sehr stabil.

Die einkristalline Diamantspitze hingegen erweist sich auch mechanisch als höchst stabil. Eine hochauflösende Detektion zeigt einige wenige (verglichen mit (a)) Ablagerungen an der Spitze.

Es handelt sich hierbei vermutlich um Molekülansammlungen aus Luft und/oder von der Probe, die allerdings keinerlei Einfluss auf die Emissionsstabilität haben.

Trotz der allgemein guten Stabilität der Feldemission aus Diamantspitzen konnten kleinere Instabilitäten des Emissionsstroms festgestellt werden. Deren Auftreten nahm mit der Zeit zu. Intrinsische (d.h. nicht sichtbare) Strukturveränderungen und Zerstörung von Emissionsflächen durch Sputtereffekte könnten die Ursache sein. Nach Yamazaki et al. [232] lassen sich diese Probleme durch ein Wasserstoffplasma beheben. Nach den Autoren lässt sich durch die Hydrierung an der Spitzenoberfläche (a-C:H Bindungen) die Lebenszeit einer Diamantspitze erhöhen. Eine solche Behandlung wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

Da sich einkristalliner Diamant als elektrisch und mechanisch höchst stabil herausgestellt hat, werden alle nun folgenden Untersuchungen (außer Strukturen in Kapitel 10) mit diesem Spitzenmaterial durchgeführt. Es sei darauf hingewiesen, dass mit der hier verwendeten einkristallinen Diamantspitze nach dem Langzeitelektronenemissionsversuch noch Strukturen im sub-10 nm erzeugt werden konnten (siehe folgendes Kapitel 7.3). Aufgrund seiner elektrischen und mechanischen Langzeitstabilität ist Diamant daher ein Material, mit dem künftig reproduzierbare Schreibprozesse auf einer großen Fläche denkbar sind.

## Zusammenfassung des Kapitels 6

Im Zuge dieses Kapitels wurde ein Weg gezeigt den Herstellungsprozess aktiver Cantilever mit standardmäßiger Siliziumspitze um wenige Prozessschritte zu erweitern. Durch diese Schritte ist die Fabrikation von Siliziumspitzen mit einer Schicht aus 50 nm UNCD möglich. Der Radius am Spitzenapex bewegt sich allerdings ebenfalls bei etwa 50 nm. Damit sind diese Spitzen im Bezug auf eine potentielle AFM-Messung im Bereich von sub-10 nm kaum nutzbar. Hierfür müssten die Spitzen durch einen zusätzlichen Ätzschritt weiter geschärft werden.

Als Nächstes wurde ein Herstellungsprozess von einkristallinen Diamantspitzen mittels fokussiertem Galliumionenstrahl gezeigt. Dieser Prozess lässt eine Wiederverwertung bereits gebrauchter Cantilever zu. Innerhalb weniger Stunden ist durch eine spezielle Abfolge ein Radius am Spitzenapex von ca. 20 nm möglich. Verglichen mit den UNCD-Spitzen sind diese daher für eine AFM-Anwendung besser geeignet. Standardmäßige Siliziumspitzen ( $\approx 10$  nm) sind hier allerdings immernoch zu favorisieren.

Durch einen entsprechenden Langzeitemissionstest über 18 h zeigte sich allerdings die Stärke der Diamant- gegenüber dem Siliziumemitter. Sowohl für UNCD- als auch einkristalline Diamantspitze konnte mit einer Emissionsinstabilität von  $\pm 3\%$  bzw.  $1.4\%$  des Stromsollwertes ein konstanterer Stromverlauf erreicht werden als mit der Siliziumspitze ( $6\%$  des Stromsollwertes). Auch bei der mechanischen Stabilität ist die einkristalline Diamantspitze überlegen. Nur wenige Veränderungen und Ablagerungen waren erkennbar, was diese Art der Spitze für die weiteren FE-SPL-Anwendungen am interessantesten macht.

Im nachfolgenden Kapitel soll daher der Einsatz von einkristallinen Diamantspitzen zum Strukturieren von 10 nm dickem Molekularglasresist mittels FE-SPL untersucht werden.

# Strukturierbarkeit ultradünner Resistmaterialien durch FE-SPL mittels Diamantspitze

Um die Feldemissions-Rastersondenlithographie als Werkzeug für die Nanofabrikation nutzen zu können, ist die Identifikation, eine entsprechende Untersuchung, das Verständnis und die Kontrolle der fundamentalen physikalisch-chemischen Prozesse von grundlegender Bedeutung. Wie bereits in Abschnitt 2.4 erwähnt, lassen sich die Spannung  $U_{bias}$ , der Emissionsstrom  $I$  und die Schreibgeschwindigkeit  $v$  variieren. Die verwendete Liniendosis  $LD$  ergibt sich dabei aus dem Quotienten  $I/v$ . Weiterhin hängt das Ergebnis der Lithographie hochgradig vom verwendeten Substrat und dem darauf befindlichen Resist ab. Für alle folgenden Untersuchungen wurden n-dotierte (100) Siliziumchips mit einem spezifischen Widerstand von 3 - 12  $\Omega$  cm verwendet. Nach einem Reinigungsschritt wurde ultradünner Resist aufgebracht. Im Zuge dieser Arbeit handelt es sich bei den Resisten entweder um den Molekularglasresist 4-Methyl-1-Acetoxyalix(6,8)aren (4M1AC68A) oder um AZ Barli II. Diese werden verdünnt und auf das Siliziumsubstrat aufgeschleudert. Nach einem Tempersschritt beträgt die Resistschichtdicke etwa 10 nm. Hierfür wurden 35.4 mg 4M1AC68A in 10 mL Chlorbenzol (MCB) gelöst, mit 2000 rpm auf den Siliziumchip aufgeschleudert und anschließend für 5 min bei 100 °C ausgeheizt. Um AZ Barli II zu verdünnen, wurden 1 mL Resist mit 10 mL Ethyllactat (ELL) vermischt, mit 3000 rpm auf den Silizium-

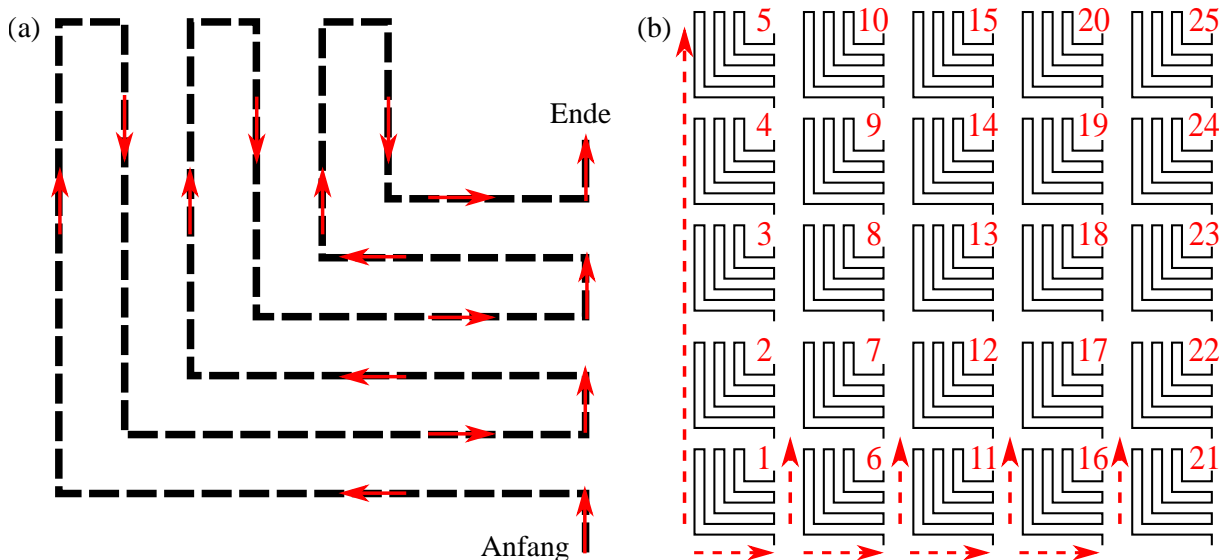


Abbildung 7.1.: L-förmige Strukturen wurden für verschiedene Parametertests erzeugt. (a) Ein einzelnes Muster ist etwa  $1.5 \mu\text{m} \times 1.5 \mu\text{m}$  groß und besitzt einen Pitch von 200 nm. (b) Mehrere dieser Muster wurden erzeugt, wobei jede Struktur eine individuelle  $U_{bias}$ - $I$ - $v$ -Paarung besitzt. Das Verhalten der FE-SPL-Strukturierung lässt sich bei geeigneter Individualisierung ermitteln.

chip aufgeschleudert und anschließend für 1 min bei 200 °C ausgeheizt. Die Oberflächenrauigkeit beider Resistarten beträgt etwa 0.2 nm (siehe späteres Kapitel 10.1). Um den Einfluss der Parameter  $U_{bias}$ ,  $I$  und  $v$  auf das Ergebnis der FE-SPL-Strukturierung zu untersuchen, wurden L-förmige Strukturen erzeugt. Ein solches Muster ist exemplarisch in Abbildung 7.1 (a) illustriert. Die Schreibrichtung wird durch die roten Pfeile symbolisiert. Es ist ersichtlich, dass in x- und y-Richtung jeweils vorwärts und rückwärts geschrieben wird. Damit werden mögliche Einflüsse der Schreibrichtung auf die Struktur berücksichtigt. Der Pitch (d.h. der Abstand zwischen zwei Linien) beträgt 200 nm. Mehrere dieser Teststrukturen werden zu einer Matrix angeordnet (Abb. 7.1 (b)), wobei jede einzelne Struktur eine individuelle  $U_{bias}$ - $I$ - $v$ -Paarung besitzt. Wie durch die roten Pfeile angedeutet, wird die Matrix dabei spaltenweise erweitert. Um die jeweiligen Zusammenhänge wissenschaftlich sinnvoll darzustellen, wurde in einer Spalte bzw. Reihe jeweils immer nur ein einzelner Parameter verändert. Beispielsweise wird im folgenden Abschnitt in einer Spalte die Spannung bei konstantem Strom variiert, während innerhalb einer Reihe die Spannung konstant bleibt und der Strom erhöht wird. Für die Erzeugung der Strukturen dieses Kapitels wurde eine einkristalline Diamantspitze verwendet. Die Herstellung durch einen fokussierten Galliumionenstrahl wurde in Abschnitt 6.3 behandelt. Der Apexradius der verwendeten Spitze beträgt etwa 50 nm. Durch die genaue Kenntnis über das Verhalten der FE-SPL im Bezug auf die Einstellmöglichkeiten ( $U_{bias}$ ,  $I$  und  $v$ ) erhoffen wir uns im Zuge dieses Kapitels die maskenlose Strukturierung von Molekulaglasresist bis in den sub-10 nm Bereich.

## 7.1. Experimentelle Untersuchung der Spannungsabhängigkeit

Wie bereits in Kapitel 2.3.2 erwähnt, hat die angelegte Spannung  $U_{bias}$  einen erheblichen Einfluss auf die Strukturierung. Der Abstand zwischen Spitze und Probenoberfläche  $d_{sp}$  verringert sich mit sinkender Spannung. Ist  $d_{sp}$  zu gering, ist eine mechanische Ablation des Resists während der FE-SPL möglich [9]. Im Zuge dieser Arbeit wurden Teststrukturen im Spannungsbereich von 30 - 80 V mit einem steigenden Emissionsstrom von 3 - 20 pA geschrieben. Die Schreibgeschwindigkeit betrug 0.7  $\mu\text{m/s}$ . Verwendung fanden somit Liniendosen  $LD$  im Bereich von 43 - 286 nC/cm. Der Resist AZ Barli II wurde strukturiert. Eine entsprechende AFM-Aufnahme der erzeugten Teststrukturmatrix direkt nach der FE-SPL ist in Abbildung 7.2 (a) zu sehen. Ein erheblicher spannungsabhängiger Qualitätsunterschied der Strukturierung ist ersichtlich. Innerhalb einer Spalte ist die Liniendosis konstant, lediglich  $U_{bias}$  wird reduziert. Unabhängig von  $LD$  ist die Qualität der Strukturen bei hohen Spannungen (60 V und 80 V) eher schlecht sind. Mit steigendem  $U_{bias}$  wächst  $d_{sp}$ , wodurch wiederum auch ein größerer Bereich der Probe belichtet wird (Elektronenstrahl auf Probe wächst) [9]. Außerdem wird die Emission von Elektronen aus mehreren Bereichen des Spitzenapex wahrscheinlicher [233, 234]. Vor allem bei Spannungen  $\geq 60$  V erhält man so einen mehrstrahligen Elektronenstrahl mit untereinander konkurrierenden Emissionsbereichen an der Spitze. Die Qualität der erzeugten Struktur nimmt ab. In Abbildungen 7.2 (b) - (c) wird der Verlauf der Gesamtbreite (GB) in Abhängigkeit des eingestellten Emissionsstroms dargestellt. Dabei wird die Gesamtbreite aus sechs Linien einer einzelnen Teststruktur gemittelt. Die Auswertung ist für die Parameterpaarung 35 V und 10 pA in Bild 7.2 (b) zu sehen (entspricht der gestrichelten schwarzen Linie im 3D-Bild 7.2 (a)). Die sechs Linienbreiten GB1 -

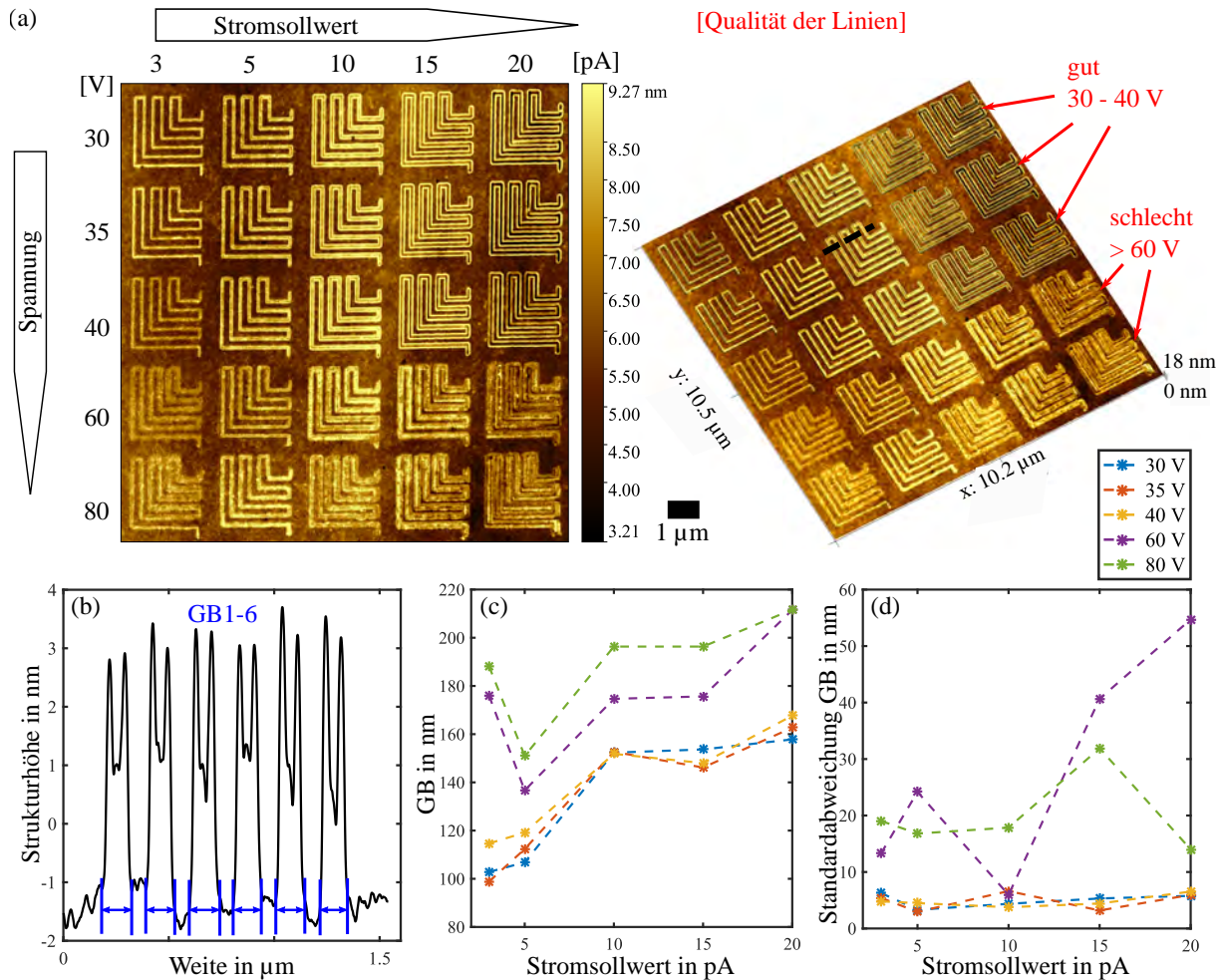


Abbildung 7.2.: AFM-Aufnahmen einer  $U_{bias}$  vs.  $I$ -Parametermatrix direkt nach der Belichtung. Für diese Untersuchung wurden 10 nm AZ Barli II auf eine Siliziumprobe abgeschieden und durch FE-SPL strukturiert. Die Luftfeuchtigkeit bzw. Temperatur während der Lithographie betragen 35 % bzw. 22 °C. Die Gesamtbreite der erzeugten Linien wächst sowohl mit der angelegten Spannung als auch mit der Liniendosis. Zu hohe  $U_{bias}$  haben ein mehrstrahliges Elektronenstrahlverhalten und damit schlechte Strukturqualitäten zur Folge.

GB6 werden ermittelt. Eine Bestimmung des Mittelwertes und der Standardabweichung folgte. Jede Parameterpaarung wurde ausgewertet und gegen den Stromsollwert aufgetragen ((c) bzw. (d)). Unabhängig von der Spannung nimmt die Strukturbreite mit steigendem Strom zu, da eine größere Resistfläche belichtet/beeinflusst wird. Innerhalb einer Spalte (variables  $U_{bias}$ , konstante  $LD$ ) wächst die Breite ebenfalls an. Dies hängt mit dem größeren Abstand  $d_{sp}$  und/oder dem Multielektronenstrahl zusammen. Quantitativ lässt sich die Qualität der Strukturen durch die Standardabweichung der Linienbreite ausdrücken. Wie in Graph 7.2 (d) zu sehen, ist diese für den Spannungsbereich von 30 - 40 V mit etwa 5 nm über den kompletten Strombereich konstant und damit weitestgehend unabhängig von  $LD$ . Größere Spannungen hingegen weisen mit 15 - 55 nm eine erhöhte Linienbreitenabweichung auf als auch eine größere Fluktuation der

Werte innerhalb einer Reihe. Spannungen von 30 - 40 V lieferten gute Ergebnisse und werden im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit verwendet.

## 7.2. Experimentelle Untersuchung der Abhängigkeit von der Liniendosis

In diesem Abschnitt soll der Einfluss des Emissionsstroms  $I$  und der Schreibgeschwindigkeit  $v$  auf das Ergebnis der FE-SPL-Strukturierung von 10 nm 4M1AC68A untersucht werden. Wie im vorherigen Abschnitt 7.1 beschrieben, eignet sich hierfür ein Spannungsbereich von 30 - 40 V. Es werden 40 V angelegt. Der Spitzen-Probenoberflächenabstand  $d_{sp}$  ist zwar größer als bei 30 V, die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes der Spitze mit der Oberfläche wird allerdings minimiert. Eine entsprechende AFM-Aufnahme direkt nach der FE-SPL ist in Abbildung 7.3 (a) zu sehen. In einer Spalte wurde die Schreibgeschwindigkeit von 0.5  $\mu\text{m/s}$  auf 2  $\mu\text{m/s}$  bei konstantem Strom erhöht. Innerhalb einer Reihe wird der Strom von 5 pA auf 20 pA bei konstanter Schreibgeschwindigkeit erhöht. Damit ergibt sich eine  $I$ -vs.- $v$ -Matrix mit einer  $LD$  im Bereich von 25 - 500 nC/cm.

Bei niedrigster  $LD$  (25 nC/cm) ist fast ausschließlich ein Anschwellen des Resistes zu detektieren. Im mittleren Dosisbereich (bis etwa 250 nC/cm) tritt sowohl ein negativer als auch ein positiver Ton auf. Oft wird hier von einem sogenannten Mischton gesprochen. Bei höheren Dosen wird der Resist lediglich entfernt. Wie im nachfolgenden Kapitel 8 gezeigt, wird das Siliziumsubstrat während der FE-SPL aufgrund des hohen Feldes und des zur Verfügung stehenden Wassers in der Luft bzw. im Resist oxidiert. Wie schon in der Arbeit von Marcus Kästner gezeigt, handelt es sich bei dem hier sichtbaren Negativton daher nicht um eine Vernetzung bzw. um ein Anschwellen des Resists, sondern um eine Oberflächenausdehnung aufgrund der Siliziumoxidation. Dadurch wird der Resist nach oben gedrückt und damit die Detektion von Strukturen im Negativton ermöglicht. Die verschiedenen Regime wurden in der Arbeit von Marcus Kästner [9] eingehender untersucht und sollen daher an dieser Stelle nicht weiter behandelt werden. Da keinerlei weitere nasschemische Entwicklung nötig ist, ist das Regime der direkten Ablation für die Bauteilherstellung extrem interessant. Um FE-SPL für die Herstellung von Bauelementen zu nutzen, sind zwei Parameter relevant. Dies sind zum einen die Linienbreite des Positivtons, da diese durch den späteren Ätzprozess direkt in das Siliziumsubstrat übertragen wird und zum andern die Tiefe der erzeugten Strukturen im Resist, da ohne ausreichende Ablation kein Musterübertrag während des Ätzprozesses stattfindet. In Abbildung 7.3 (b) ist die Auswertemethode exemplarisch für das Parameterpaar 10 pA und 1  $\mu\text{m/s}$  (siehe schwarz gestrichelte Linie in 3D-Bild 7.3 (a)) dargestellt. Wie im vorangegangenen Kapitel 7.1 werden pro Teststruktur sechs Linien ausgewertet. Um einen quantitativen Wert für die Linienbreite zu erhalten, wurde die Distanz zwischen den beiden Maxima einer einzelnen Linie ausgewertet (siehe blaue Markierung Bild 7.3 (b)). Hier soll diese als Spitze-zu-Spitze-Breite (SSB) bezeichnet werden. Der Mittelwert wurde mit dem entsprechenden Fehler gegen die Liniendosis aufgetragen und ist in Graph 7.3 (c) illustriert. Der Verlauf ist über den kompletten  $LD$ -Bereich annähernd linear. Dieses Verhalten wurde zuvor ebenfalls von Marcus Kästner [9] und Krivashapkina et al. [235] für andere Resistmaterialien und Resistdicken gezeigt. An dieser Stelle sei erwähnt, dass die Werte für SSB nicht

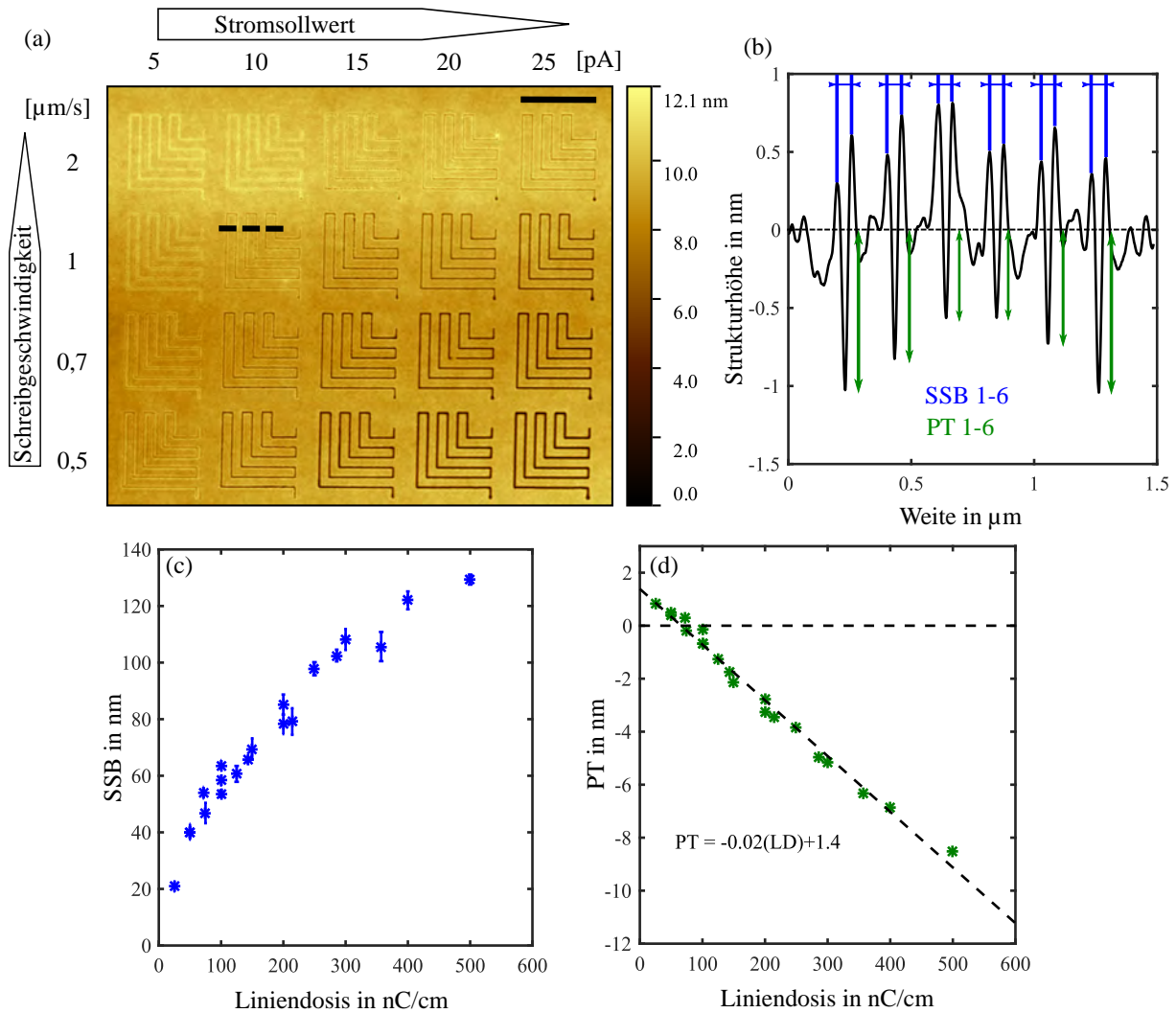


Abbildung 7.3.: AFM-Messung eines Dositests (I vs. v) direkt nach der Belichtung. Für diese Untersuchung wurden 10 nm 4M1AC68A auf eine Siliziumprobe abgeschieden und durch FE-SPL strukturiert. Die Luftfeuchtigkeit bzw. Temperatur während der Lithographie betragen 35 % bzw. 22 °C. (a) Zweidimensionale Darstellung der erzeugten Strukturen mit den jeweils eingestellten Strom- und Geschwindigkeitsparametern. Die Spannung betrug 40 V. Der schwarze Balken ist 2  $\mu\text{m}$  lang. (b) Zur Auswertung der erzeugten Strukturbreiten und -tiefen wurden SSB 1-6 und PT 1-6 gemittelt und gegen die Liniendosis aufgetragen (c) bzw. (d).

der wahren Linienbreite des Positivtons entsprechen. Trotz der generell hohen Auflösung, die mit dem AFM erreicht werden kann, ist das Ergebnis der Messung extrem abhängig vom Radius der verwendeten Spitze. Die AFM-Spitze interagiert mechanisch mit der Probe. Eine Faltung (engl. Convolution) zwischen Spitze und realer Struktur tritt auf und führt so zu einem verfälschten Messsignal. Die gemessene Oberflächentopografie stimmt daher nicht mit der realen überein. Im vorliegenden Fall resultiert dies in einem zu schmalen und flachen Positivton sowie einem zu breiten Negativton. Zur Vermessung von kritischen Dimensionen wurden im Zuge dieser Arbeit daher AFM-Spitzen mit einem Apexradius von  $< 5 \text{ nm}$  und einem halben Öffnungswinkel von  $< 10^\circ$  verwendet (SSS-NCHR von NanoAndMore GMBH). Der Convolutioneffekt und die

verschiedenen Möglichkeiten den Spitzeneinfluss durch Entfaltung zu entfernen übersteigt den Umfang dieser Arbeit und kann in weiterführender Literatur nachgelesen werden [236–238].

Zusätzlich fand die Bestimmung der Strukturtiefe des Positivtons statt. Hierfür wurde der Abstand zwischen Linienminimum und Resistoberfläche ausgewertet (siehe Abbildung 7.3 (b)), gemittelt und der jeweilige Wert gegen die Liniendosis aufgetragen. Abgebildet ist dies in Graph 7.3 (d). Bei  $LD$  kleiner  $100 \text{ nC/cm}$  ist das Minimum oberhalb der Resistoberfläche (waagrechte gestrichelte Linie). Das Verhalten der Strukturtiefe lässt sich im kompletten Dosisbereich als linear beschreiben. Die Ablationsrate vom Molekularresist 4M1AC68A beträgt  $0.02 \text{ nm cm/nC}$ . Ähnliches Verhalten konnte auch von Marcus Käßner mit Wolframspitzen (Radius am Spitzenapex etwa  $10 \text{ nm}$ ) nachgewiesen werden [9]. Die erzielbare Strukturbreite bzw. Ablationsrate des Resists ist somit unabhängig vom Spitzenradius.

Des Weiteren lässt sich nach Robinson und Lawson [146] aus PT der Kontrast des Resistes (siehe Kapitel 4) abschätzen. Wird die Resistschichtdicke nach der FE-SPL bestimmt, normiert und

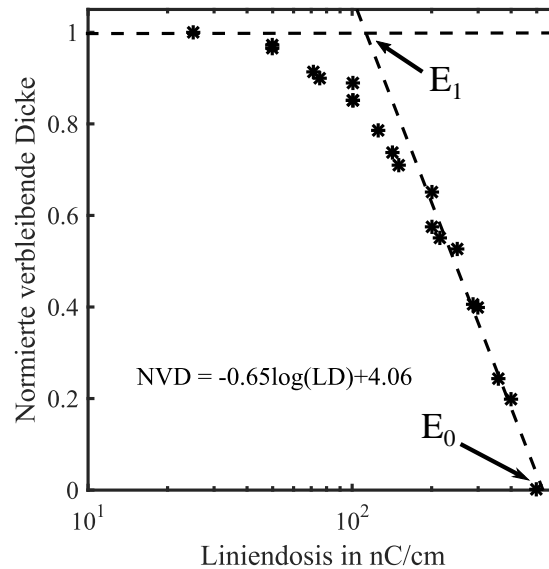


Abbildung 7.4.: Bestimmung des Kontrastes vom Molekularglasresist 4M1AC68A nach Robinson und Lawson [146]. Es können die Werte  $E_1$  bzw.  $E_0$  von  $111 \text{ nC/cm}$  bzw.  $500 \text{ nC/cm}$  ermittelt werden. Der Kontrast dieses Resists beträgt  $1.53$ .

gegen die logarithmierte Liniendosis aufgetragen, so kann der lineare Anteil extrapoliert werden. Der Schnittpunkt der Fit-Geraden mit  $y=1$  (in Abbildung 7.4 dargestellt als gestrichelte Linien) ergibt einen Wert  $E_1$ . Für eine erste Abschätzung wird außerdem davon ausgegangen, dass der Resist bei einer  $LD$  von  $500 \text{ nC/cm}$  komplett entfernt wurde. Dieser Wert wird als  $E_0$  bezeichnet und ist bei einem Positivresist ein direkter Wert für die Sensitivität des Resistes. Man erhält damit für  $E_1$  bzw.  $E_0$  die Werte  $111 \text{ nC/cm}$  bzw.  $500 \text{ nC/cm}$ . Der Kontrast  $\gamma$  berechnet sich nun aus

$$\gamma = \left| \log \left( \frac{E_0}{E_1} \right) \right|^{-1}. \quad (7.1)$$

Mit den vorliegenden Werten lässt sich ein  $\gamma$  von  $1.53$  bestimmen. 4M1AC68A liegt damit im Bereich von PMMA [235].

### 7.3. Strukturierung im Bereich von sub-10 nm

Nachdem in den vorherigen Kapiteln der Einfluss der drei Einstellparameter (Spannung 7.1 und Emissionsstrom/Schreibgeschwindigkeit 7.2) auf die FE-SPL-Strukturierung untersucht wurde, sollen diese Erkenntnisse genutzt werden, um Strukturen im Bereich von sub-10 nm zu erzeugen. Eine Reduktion der verwendeten Spannung  $U_{bias}$  resultiert in einem kleineren Elektronenstrahl-

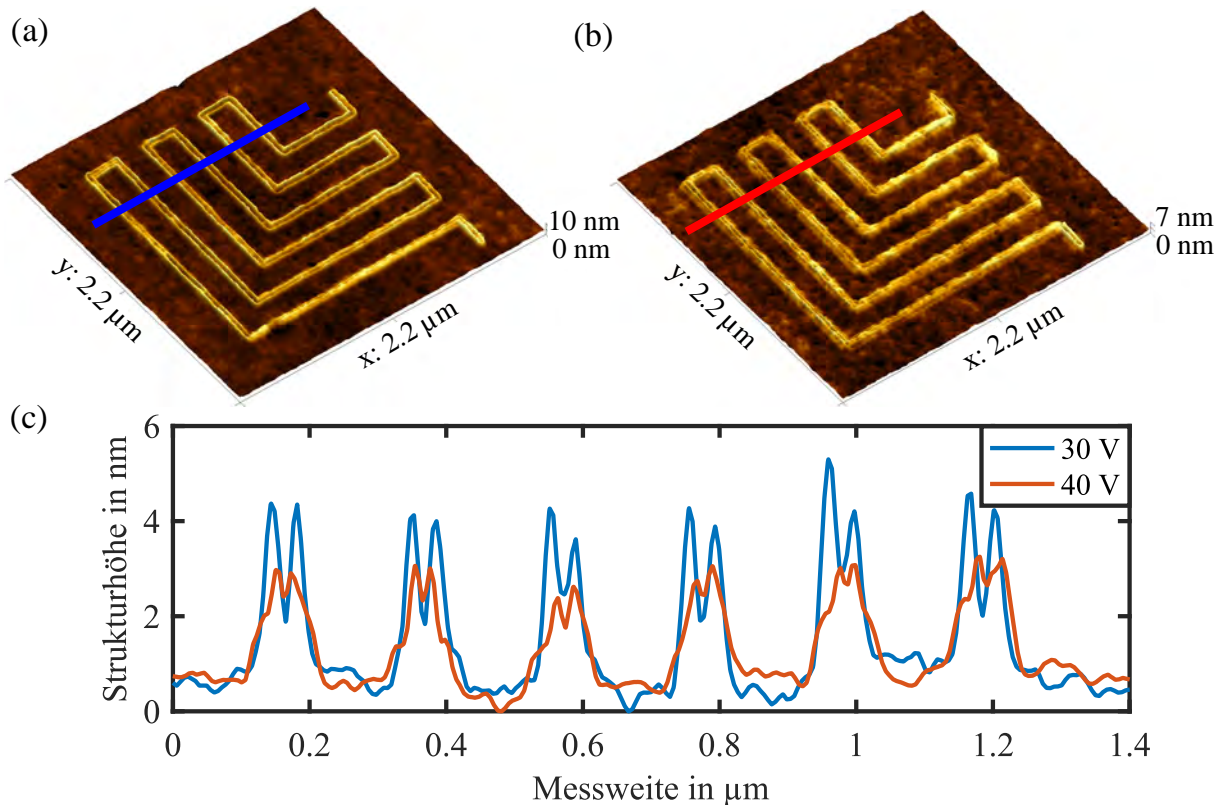


Abbildung 7.5.: Hochaufgelöste AFM-Aufnahmen direkt nach der Belichtung. Dargestellt sind die Parameter (a) 30 V und (b) 40 V der 3 pA-Spalte aus Matrix 7.2 und (c) die jeweiligen Profile.

durchmesser auf der Probe und ermöglicht folglich die Erzeugung kleinerer Strukturen. In Abbildung 7.5 ist dies noch einmal für eine Liniendosis von  $43 \text{ nC/cm}$  dargestellt. AFM-Aufnahme (a) wurde mit 30 V, Bild (b) mit 40 V geschrieben. Werden die Konturen der beiden Teststrukturen miteinander verglichen ((b) bzw. (d)) so offenbaren sich zwei Dinge. Zum einen werden durch kleinere Spannungen schmalere Linienbreiten erzeugt (siehe Abbildung 7.2 (c)). Zum anderen ist der Positivton bei 30 V ausgeprägter bzw. tiefer und die Struktur im Allgemeinen höher. Dies lässt sich auf kleinere  $d_{sp}$  bzw. den kleineren Elektronenstrahldurchmesser zurückführen. Durch diesen ist die Flächendosis an der Oberfläche bei 30 V größer als bei 40 V, wodurch wiederum mehr Resistmaterial abgetragen werden kann. Aus der experimentellen Erfahrung heraus lassen sich zwei Aussagen treffen. Sollen höchste lithographische Auflösungen erzielt werden, so sollte die Spannung während der FE-SPL möglichst gering sein (30 V). Reduzierte  $U_{bias}$  und der damit verbundene kleine  $d_{sp}$  erhöht allerdings die Wahrscheinlichkeit eines mechanischen Kontaktes von Spitze und Probe. Tatsächlich könnte ein Grund für die höheren Negativstrukturen

bei (a) eine mechanische Ablation des Resistes durch die Spitze sein. Da  $d_{sp}$  gleichzeitig auch vom Emissionsstrom abhängt [9], hat sich für die Erzeugung breiter Linien (d.h. bei größeren Liniendosen bzw. hohem Emissionsstrom) die Verwendung von 40 V bewährt. Somit muss für jeden Anwendungsfall die Ermittlung der richtigen Spannung erfolgen.

In Abbildung 7.6 sind AFM-Aufnahmen eines sogenannten Pitchtests direkt nach der FE-SPL zu sehen. Dieser wurde gemacht, um eine möglichst hohe lithographische Auflösung zu generieren. Die Spannung beträgt daher 30 V. In jeder AFM-Aufnahme ((a) und (b)) ist eine Struktur bestehend aus 10 Linien im Positivton mit Linienabstand (Pitch) von rechts: 25 nm, mittig: 20 nm und links: 15 nm zu sehen. Es wurden Liniendosen von 50 nC/cm (a) sowie 75 nC/cm (b) verwendet. Graph (c) zeigt die jeweiligen Konturen der FE-SPL-Strukturen. Gleichförmige Linienstrukturen mit einem Pitch von 20 nm sind bei einer Liniendosis von 50 nC/cm möglich. Die gleichen Strukturen sind bei der höheren Dosis (b) weniger gut ausgeprägt. Allgemein gilt, dass eine verringerte Liniendosis einen kleineren Linienabstand und damit höhere lithographische Auflösung ermöglicht. Im vorliegenden Fall war es nicht möglich kleinere Linienabstände als 20 nm zu erzeugen. Zudem lässt sich eine Abhängigkeit zwischen Pitchweite und Strukturtiefe feststellen. Beides lässt sich darauf zurückführen, dass der Elektronenstrahl während der Lithographie nicht nur die Linie erzeugt. Wegen des kleinen Abstandes zweier Linien zueinander, wird aufgrund des gaußförmigen Strahlprofils auch die benachbarte Linie bzw. der benachbarte Bereich belichtet. Tiefere Strukturen und ein minimal möglicher Abstand zweier Linien zueinander sind die Folge. Je kleiner der Pitch und je größer die Liniendosis, desto ausgeprägter der Effekt. Mit diesen Erkenntnissen wurden weitere Muster mit kleinst möglichem Pitch geschrieben. Die entsprechende hochaufgelöste AFM-Aufnahme direkt nach der FE-SPL ist in Abbildung 7.7 zu sehen. Die Erzeugung der Strukturen erfolgte mit den Parametern 25 nC/cm und 30 V. Dreimal zehn Linien mit einem Pitchabstand von 19 nm, 18 nm und 17 nm wurden generiert. An dieser Stelle sei erwähnt, dass zur Erzeugung der hier abgebildeten Strukturen die einkristalline Diamantspitze genutzt wurde, die bereits in Abschnitt 6.4 Verwendung fand. Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass es neben der guten Elektronenemissionsstabilität und hohen Resistenz gehen mechanischen Stress auch möglich ist nach langer Nutzungsdauer sehr dichte gepackte periodische Linien im Bereich von sub-10 nm ist zu schreiben. Die gemessene Tiefe liegt mit etwa 0.5 nm im Bereich der Oberflächenrauigkeit. Die tatsächliche Strukturtiefe ist aufgrund des Convolutioneffektes unbekannt. Wie bereits in Kapitel 4 beschrieben, ist die kleinste erzielbare lithographische Auflösung nicht allein auf das Belichtungsverfahren und Resistmaterial zurückzuführen. Unter Anderem ist es möglich mit dünneren Resistschichten in den Strukturbereich von sub-5 nm vorzudringen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden keine dünneren Resistschichten untersucht, da genug ätzbares Material für den anschließenden Musterübertrag in das Silizium vorhanden sein muss. Die hier verwendeten Dicken von 10 nm sind daher als Kompromiss zwischen hoher lithographischer Auflösung und ausreichender Plasmastabilität zu betrachten.

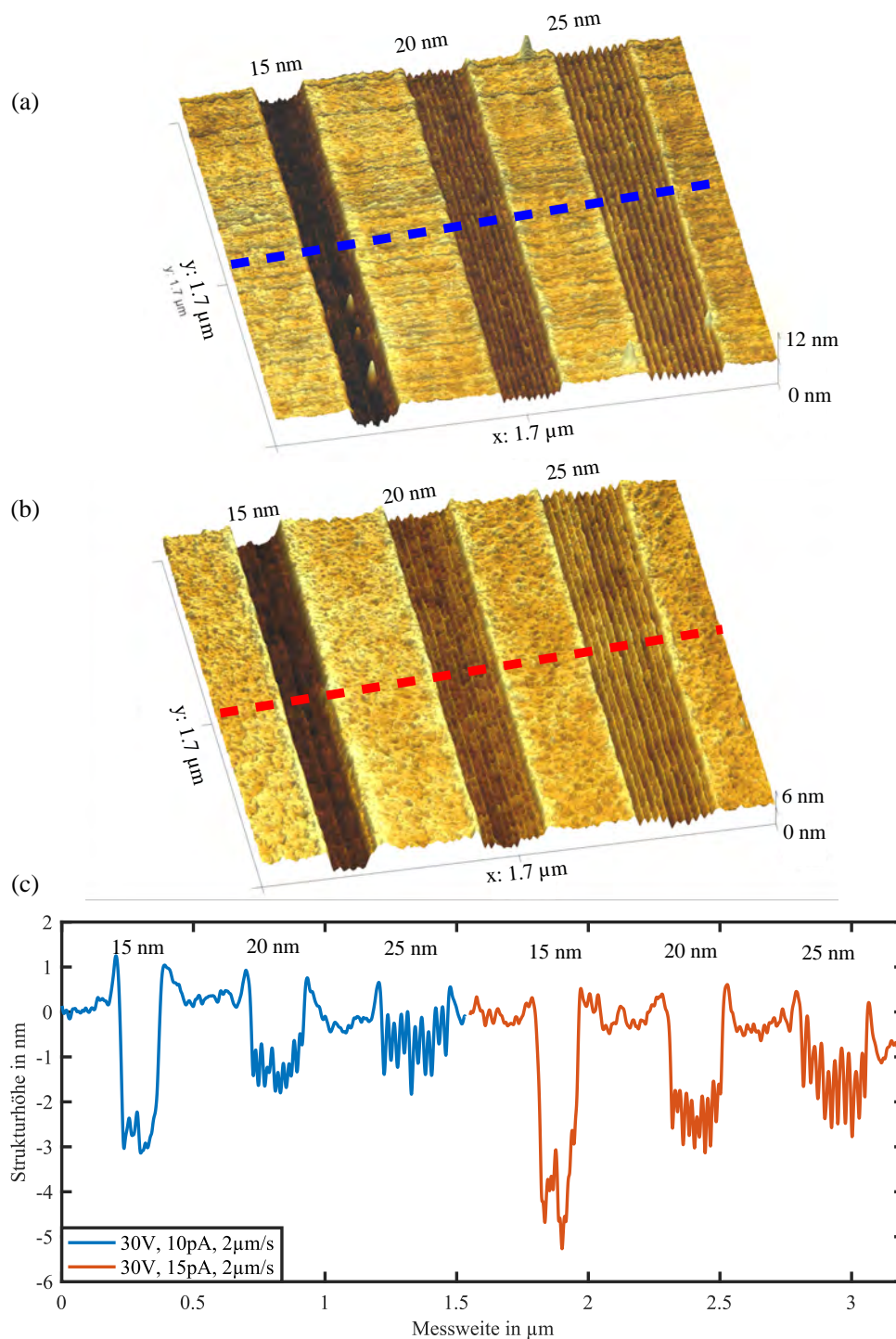


Abbildung 7.6.: Strukturen mit unterschiedlichem Linienabstand und Liniendosis. Die Spannung betrug 30 V. Strukturen mit Linienabständen von 25 nm, 20 nm und 15 nm wurden für eine Liniendosis (a) 50 nC/cm und (b) 75 nC/cm erzeugt. (c) zeigt das jeweilige Profil. Eine hohe lithographische Auflösung ist nur mit kleinen Liniendosen möglich.

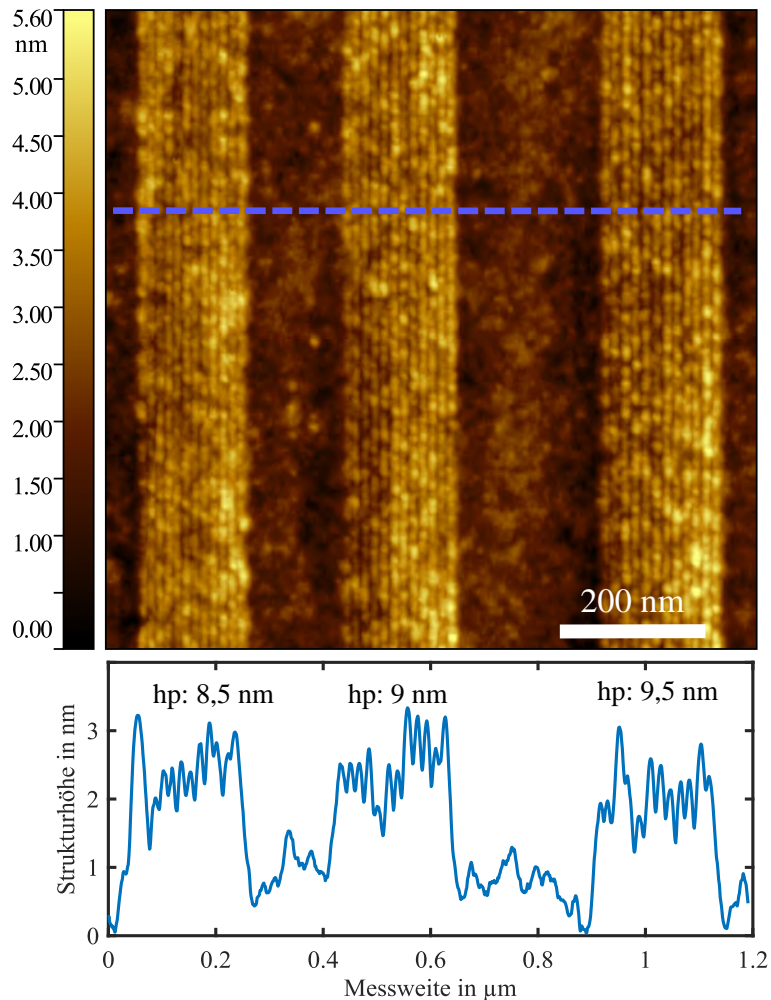


Abbildung 7.7.: Hochaufgelöste AFM-Aufnahmen von dreimal zehn Linien mit einem Pitchabstand von 19 nm, 18 nm und 17 nm, sowie dem jeweiligen Profil. Die Erzeugung von Positivstrukturen in Calixarenresist im Bereich von sub-10 nm ist durch die Verwendung von einkristallinen Diamantspitzen möglich. Für die hier abgebildete AFM-Aufnahme wurden Siliziumspitzen mit einem Apexradius von 2 nm verwendet

## Zusammenfassung des Kapitels 7

Im Zuge dieses Kapitels erfolgte die Erzeugung von Strukturen durch FE-SPL mittels einkristalliner Diamantspitze in ultradünmem (10 nm) Molekularglasresist. Um höchste Auflösung zu erreichen, wurde zunächst der Einfluss der Prozessparameter  $U_{bias}$ ,  $I$  und  $v$  auf das Ergebnis der Lithographie untersucht. Dabei ist die Spannung ( $U_{bias}$ ) im hohen Maße für die Qualität der Strukturen verantwortlich. Zunächst wurde gezeigt, dass Muster bei  $U_{bias} > 40$  V durch einen Multielektronenstrahl erzeugt werden. Unterbrochene und ungleichmäßige Strukturen sind die Folge. Des Weiteren konnte ein Anstieg der Gesamtlinienbreite mit steigender Spannung nachgewiesen werden. Dies lässt sich auf den größeren Spitze-Probe-Abstand  $d_{SP}$  zurückführen, durch den letztendlich auch ein größerer Bereich im Resist belichtet wird. Der Spannungsbereich von 30 - 40 V hat sich im Zuge dieser Arbeit als ideal herausgestellt. Experimentell konnten so zwei grundlegende Spannungsregime bei der Positivstrukturierung von Calixaren festgestellt werden. Mit dem Ziel höchster Auflösung hat sich die Verwendung von 30 V bewehrt. Die Spitze ist dabei näher an der Substratoberfläche und kann damit kleinere Strukturen generieren. Sollen allerdings breitere Linien erzeugt bzw. höhere Liniendosen genutzt werden, ist es ratsam 40 V zu verwenden, da die Wahrscheinlichkeit einer Spitzenkollision mit der Probenoberfläche aufgrund des größeren  $d_{SP}$  geringer ist. Der Emissionsstrom ( $I$ ) und die Schreibgeschwindigkeit ( $v$ ) beeinflussen die Strukturbreite des Positivtons. Höhere Liniendosen  $LD = I/v$  ergeben breitere und auch tiefere Strukturen. Deren Verlauf ist im kompletten (hier genutzten) Dosisbereich als annähernd linear zu betrachten. Die Ablationsrate des Molekularglasresistes 4M1AC68A beträgt  $0.02 \text{ nm}/(\text{nC}/\text{cm})$ . Weiterhin erfolgte die Ermittlung der Sensitivität ( $500 \text{ nC}/\text{cm}$ ) und des Kontrasts (1.53). Durch Kenntnis all dieser Zusammenhänge war am Ende dieses Kapitels die Herstellung von Linien mit einem Abstand im Bereich von sub-10 nm möglich.



# Musterübertrag in ein Siliziumsubstrat mittels cRIE und ultradünner Resiste

Im vorangegangenen Kapitel wurde die Strukturierung des Molekularglasresist 4M1AC68A mittels FE-SPL behandelt. Für die Bauteilherstellung muss ein Übertrag dieser Strukturen in das Substrat (im vorliegenden Fall in Silizium) erfolgen. Im Rahmen dieser Arbeit soll dafür ein Plasmaätzprozess bei kryogenen Temperaturen (cRIE) untersucht werden. Aufgrund der ultradünnen Schichtdicken ergeben sich dabei einige Herausforderungen an den Ätzprozess. Beispielsweise sollte die Ätzrate des Resistes gering gegenüber der des Siliziums sein. Um Strukturen mit hohem Aspektverhältnis  $AR$  im Substrat zu erzeugen, ist eine hohe Selektivität  $S$  zwischen Resist und Silizium vorteilhaft. Wie in Kapitel 5 beschrieben, lässt sich die Selektivität durch  $S = ER(Si)/ER(X)$  bestimmen, wobei  $ER$  die Ätzraten des Siliziums bzw. des Resists ist.

Um einen Kollaps dicht gepackter Strukturen zu vermeiden, ist zusätzlich ein möglichst anistropischer (senkrechter) Musterübertrag nötig (siehe Kapitel 5 Abbildung 5.4). In Voruntersuchungen zeigte sich ein Plasma aus  $SF_6$  mit einem Sauerstoffanteil von etwa 20% als geeignet [239]. Im Zuge der vorliegenden Arbeit wurde cRIE daher mit einem Gasgemisch von 10 sccm  $SF_6$  und 2 sccm  $O_2$  in einer PlasmaPro 100 Cobra ICP-Anlage von Oxford Instruments ausgeführt. Der Prozessdruck betrug dabei 5 mTorr. Gleichzeitig wurde eine DC-Spannung von 70 V bei einer CCP-Leistung von 11 W konstant gehalten. Der Siliziumchip ist während des gesamten Prozesses an der temperaturkontrollierten unteren Elektrode der Ätzkammer befestigt. Die Substrattemperatur beträgt  $-120^\circ C$ . Das Siliziumätzrezept soll im Zuge dieses Kapitels auf relevante Ätzraten, Selektivitäten und Prozessgrenzen untersucht. Des Weiteren wird ein Augenmerk auf die Siliziumoxidierung während der Strukturierung mittels FE-SPL gelegt. Diese beeinflusst den Prozessablauf für einen erfolgreichen Übertrag in das Siliziumsubstrat. Ein  $SiO_2$ -Ätzprozess muss dem cRIE-Prozess vorausgehen. Das Zentrum für Mikro- und Nanotechnologie (ZMN) der TU Ilmenau stellt diesen als Standardprozess für die Plasmalab 100 von Oxford Instruments zur Verfügung. Die verwendeten Rezepte sind in Tabelle 3 zu sehen.

Substrat	Maske	Ätzgase	Gasfluss [sccm]	Druck [mtorr]	CCP [W]	T [ $^\circ C$ ]	t [s]
$SiO_2$	Calix	Ar/ $CHF_3$	38/12	70	400	20	14
Si	Calix	$SF_6/O_2$	10/2	5	11	-120	25

Tabelle 3.: Verwendete Ätzrezepte dieser Arbeit zum Musterübertrag im Einzelnanometerbereich. Zunächst wird überschüssiges  $SiO_2$  in der Plasmalab 100 entfernt und so ein Graben zum Silizium geöffnet. Im Anschluss erfolgt der Musterübertrag in das Si-Substrat durch cRIE mittels PlasmaPro 100 Cobra ICP.

Wie in Abschnitt 6.2 beschrieben wird die Plasmakammer auch in diesem Kapitel vor jedem Ätzprozess durch einen Dummyprozess mit einem blanken Siliziumwafer auf das Siliziumätzrezept (siehe Tabelle 3) konditioniert. Das Plasma wurde mehrere Male gezündet und dabei mittels op-

tischer Emissionsspektroskopie (OES) analysiert (siehe Abbildung 8.1). Ist die Prozesskammer durch vorangegangene Plasmaspezies verunreinigt (siehe Abbildung 8.1 (a)), so zeigt sich das vor allem in einer erheblichen Fluktuation des Fluorsignals (704 nm). Des Weiteren sinkt die Signalstärke über den kompletten Prozessverlauf. Dem gegenüber verbleibt der detektierte Sauerstoff

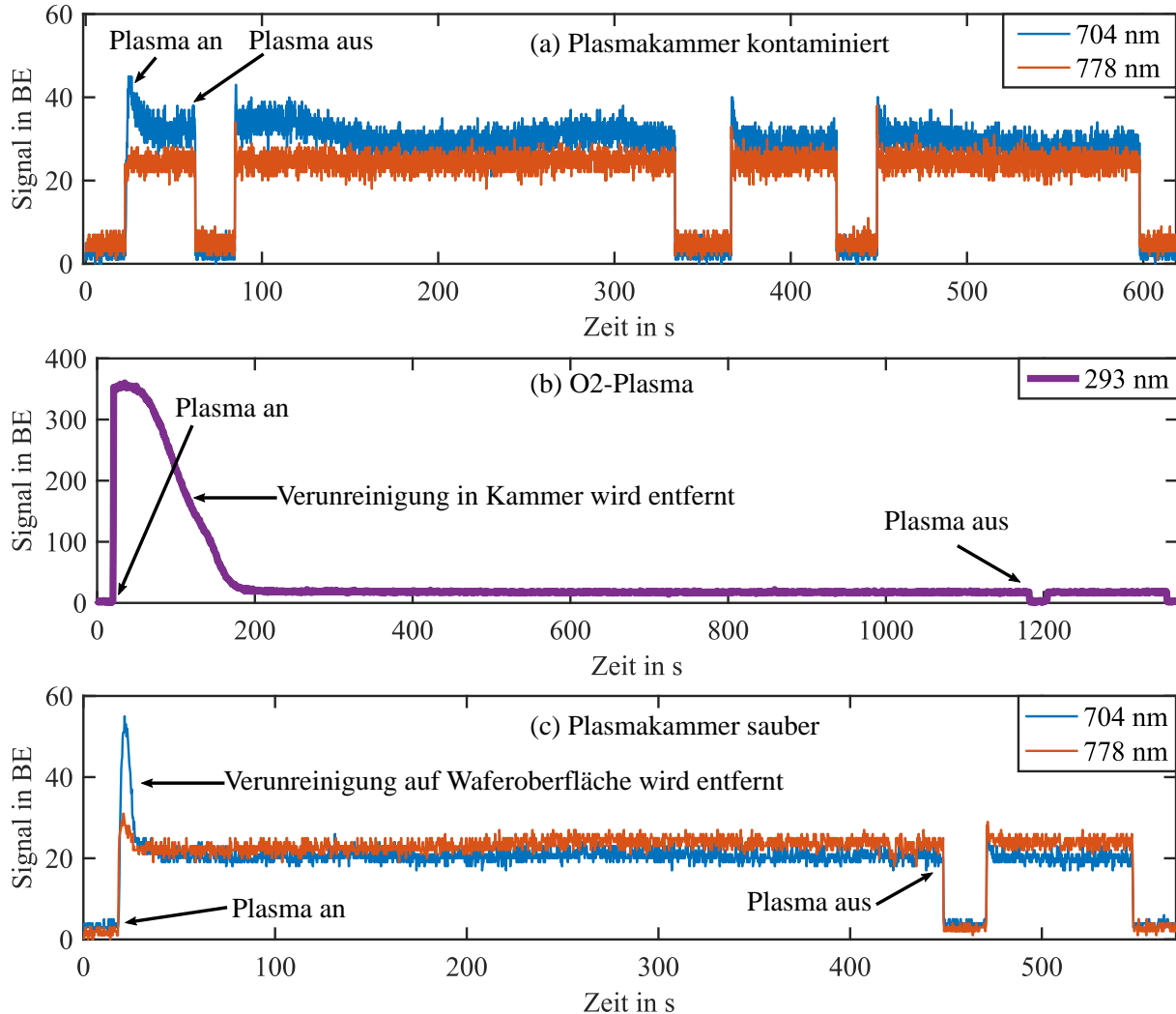


Abbildung 8.1.: Die Sauberkeit der Plasmakammer wird mittels optischer Emissionsspektroskopie (OES) kontrolliert. Zeitlicher Intensitätsverlaufs der Fluor- (704 nm) und Sauerstofflinie (778 nm) eines Dummywafers wird aufgezeichnet und analysiert. Das cRIE-Rezept aus Tabelle 3 wird für den Musterübertrag in das Siliziumsubstrat genutzt. (a) Selbst nach mehrmaligem Ein- und Ausschalten ist das Fluorsignal nicht konstant. Die Plasmakammer ist kontaminiert und wurde durch ein O<sub>2</sub>-Plasma (b) gereinigt. Das CO-Signal (293 nm) fällt innerhalb von etwa 200s stark ab und saturiert über den restlichen Prozessverlauf bei 20 BE. (c) Nach dem Reinigungsschritt ist sowohl das Fluor- als auch das Sauerstoffsignal über den kompletten Zeitbereich konstant. Die Plasmakammer ist auf den nun folgenden Siliziumätzprozess konditioniert. Nach erneutem Zünden des Plasmas besitzen die Signale gleiche Werte wie beim Ausschalten. In den ersten Sekunden nach erstmaligem Prozessstart werden vermutlich potentielle Verunreinigungen auf dem Dummywafer entfernt und führen zu einer Signalüberhöhung.

mit 23 BE konstant. Um die Plasmakammer von potentiellen (meist kohlenstoffhaltigen) Kontaminationen zu befreien, folgte eine Reinigung mittels Sauerstoffplasma (b). Durch OES-Analyse einer speziellen CO-Spektrallinie (293 nm) zeigt sich im vorliegenden Fall bei Prozessstart ein erheblicher Kohlenstoffüberschuss. Die Signalstärke beträgt etwa 250 BE. Dieses Signal fällt innerhalb von etwa 200 s stark ab und saturiert (auch nach erneutem Start des Plasmas) bei etwa 20 BE. Im Anschluss wird die Kammer erneut auf das Siliziumätzprotokoll konditioniert (c). Im Gegensatz zu (a) ist der OES-Signalverlauf beider Plasmaspezies (F und O) nun über den kompletten Dummyprozess konstant und rauscharm. Des Weiteren ist das Fluorsignal mit 20 BE kleiner als bei der verunreinigten Kammer von (a). Dies lässt den Schluss auf eine nun saubere Prozesskammer zu. Damit ist ein reproduzierbarer Musterübertrag mittels cRIE gewährleistet. An dieser Stelle sei erwähnt, dass eine Prozesskontrolle mittels OES beim Ätzen von  $\text{SiO}_2$  nicht möglich war. Um dennoch eine kontaminationsfreie Kammer zu garantieren, wurde diese vor jedem  $\text{SiO}_2$ -Ätzprozess zunächst durch ein 20-minütiges Sauerstoffplasma gereinigt. Im Anschluss folgt die Konditionierung (10 min) auf das  $\text{SiO}_2$ -Ätzrezept (siehe Tabelle 3) mittels Dummywafer.

## 8.1. Verifizierung der Anisotropie

Im Zuge dieses Abschnitts erfolgt eine Untersuchung des Einflusses der Temperatur und des Sauerstoffes auf die Siliziumstrukturen. Hierfür wurde auf drei Siliziumchips eine 300 nm dicke Calixarenschicht aufgebracht und mechanisch strukturiert. Nach dem jeweiligen cRIE-Prozess wurden die Proben gespalten. REM-Aufnahmen zeigen verschiedenartige Seitenwandtopographien (Abbildung 8.2). Dabei wurde (a) bei Raumtemperatur, (b) ohne Sauerstoffzugabe und

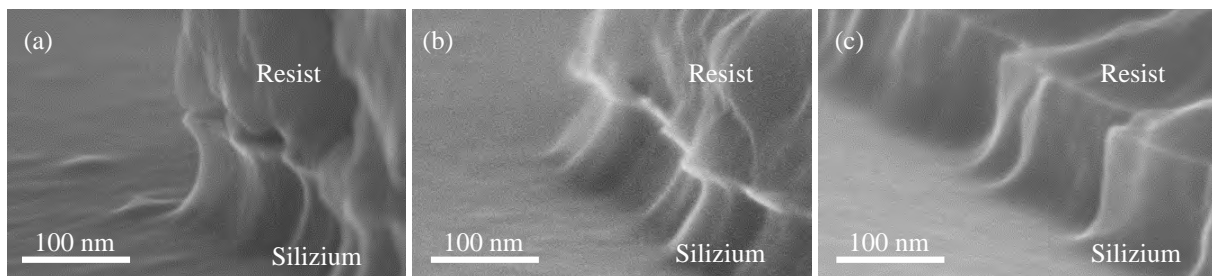


Abbildung 8.2.: REM-Aufnahmen nach dem cRIE-Prozess. Verschiedene Prozesskonditionen wurden genutzt. (a)  $\text{SF}_6$ : 10 sccm,  $\text{O}_2$ : 2 sccm, T: 20 °C. (b)  $\text{SF}_6$ : 10 sccm,  $\text{O}_2$ : 0 sccm, T: -120 °C. (c)  $\text{SF}_6$ : 10 sccm,  $\text{O}_2$ : 2 sccm, T: -120 °C.

(c) standardmäßig geätzt. Für das verwendete Ätzrezept zum Musterübertrag in Silizium sei an dieser Stelle auf Tabelle 3 verwiesen. Die Ätzzeit betrug jeweils 1 min.

Wie in Kapitel 5.2.3 beschrieben, wird das polymerhaltige  $\text{SiO}_x\text{F}_y$  bei Temperaturen über -100 °C nicht gebildet. Damit findet keine Passivierung der Seitenwänden statt und ein Angriff von fluorhaltigen Neutralteilchen erfolgt in lateraler und horizontaler Richtung. Isotrope Siliziumstrukturen sind die Folge (a). Wird pures  $\text{SF}_6$  bei kryogenen Temperaturen verwendet (b) ist das Ergebnis ähnlich. Auch hier kann das unterätzen der Calixarenmaske nachgewiesen werden. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass, aufgrund des quarzhaltigen Probenhalters

auch bei (b) geringe Mengen Sauerstoff in der Kammer sein könnten. Durch den Mangel an  $O_2$  wird kein/wenig  $SiO_xF_y$  gebildet. Die Entstehung einer prozessstabilen Passivierungsschicht ist nicht möglich. Durch die Kombination aus kryogener Temperatur und Sauerstoffzugabe (c) können höchst anisotrope erzeugt werden. Wie in Kapitel 5.2.3 beschrieben, unterstreichen diese Experimente die Notwendigkeit von kryogener Substrattemperatur und Sauerstoffzufluss für die Erzeugung von anisotropen Ätzprofilen.

## 8.2. Silizium-zu-Siliziumdioxid Selektivität

In diesem Abschnitt soll der Einfluss von niederenergetischen FE-SPL-Elektronen auf das Siliziumsubstrat im Hinblick auf einen Musterübertrag der Positivstrukturen untersucht werden. Abbildung 8.3 (a) zeigt eine AFM-Aufnahme einer Testmustermatrix (siehe Abschnitt 7.2), nachdem das Calixaren komplett durch ein Sauerstoffplasma entfernt wurde. Auch ohne Resist sind

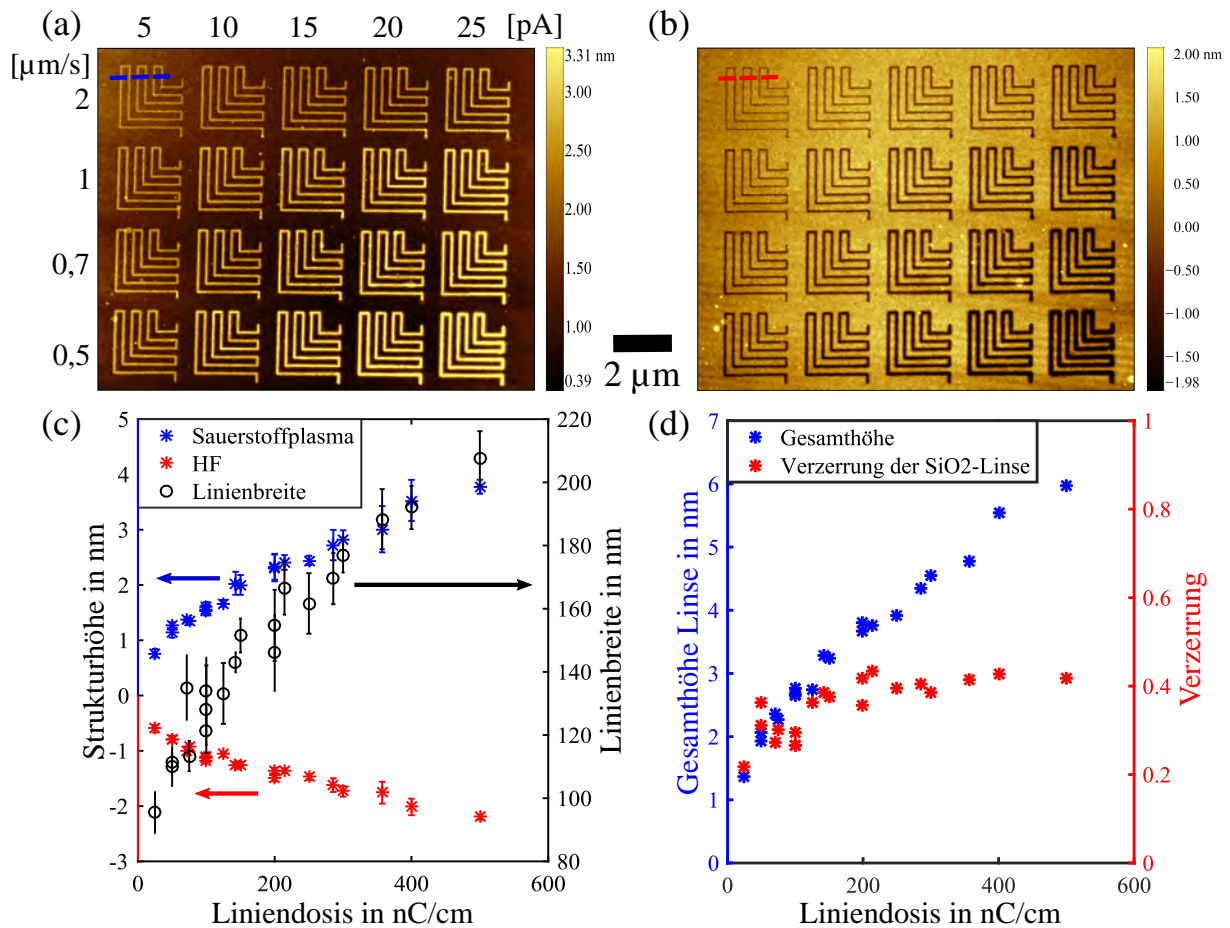
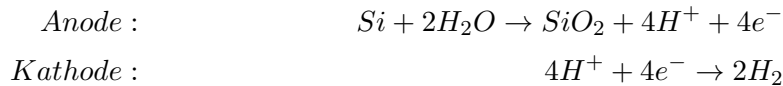


Abbildung 8.3.: Silizium wird während der FE-SPL zu Siliziumdioxid transformiert. (a) und (b) zeigen AFM-Aufnahmen vor und nach dem Entfernen des  $SiO_2$ . Durch die Auswertung ((c) und (d)) wird ersichtlich, dass es sich um eine verzerrte Linsenform handelt. Die  $SiO_2$ -Linien sind breiter als die Positivstrukturen der FE-SPL (siehe SSB in Abbildung 7.3 (c)). Ein erfolgreicher Musterübertrag in das Siliziumsubstrat mittels cRIE wird verhindert.

Muster im Negativton zu erkennen. Ein zehnstündiges Bad in 1 % HF hinterlässt wiederum Strukturen im Positivton (b). Dies spricht für die Bildung von SiO<sub>2</sub> während der FE-SPL. Der Grund dafür ist das extrem hohe elektrische Feld, das Wassermoleküle an der Luft, auf der Substratoberfläche und/oder in der Resistschicht dissoziiert. Wasserionen bewegen sich entlang des angelegten elektrischen Feldes auf das Siliziumsubstrat zu und führen zu einer lokalen Oxidation. Der Entstehungsprozess des SiO<sub>2</sub> ist dabei vermutlich ähnlich wie bei der lokalen anodischen Oxidation (LAO). Für Silizium werden die folgenden Reaktionsabläufe an der Anode (Probe) bzw. Kathode (Spitze) vorgeschlagen [240]:



Nach Sugimura et al. [240] entsteht der SiO<sub>2</sub>-Film anfänglich schnell. Mit wachsender Oxiddicke auf dem Substrat wird das effektive elektrische Feld allerdings abgeschwächt, sodass auch die Wachstumsrate sinkt. Abhängig vom angelegten Potential saturiert die Dicke letzten Endes bei einem bestimmten Wert.

In Abbildung 8.3 (c) ist die Strukturhöhe nach dem Sauerstoffplasma (blau) und nach dem HF-Dip (rot) abgebildet. Zusätzlich wurde die Linienbreite der SiO<sub>2</sub>-Strukturen (schwarz) evaluiert. Ausgewertet wurden die Daten wie in den Abschnitten 7.2 (für die Strukturhöhen) und 7.1 (für die Strukturbreiten) beschrieben. Wie durch die Literatur prognostiziert, verhalten sich die Verläufe linear [240]. Aufgrund des annähernd gaußschen Profils des Elektronenstrahls ähnelt das Profil des gewachsenen SiO<sub>2</sub> einer Linse (dargestellt in Grau im nachfolgenden Bild 8.4 (d)). Die Struktur ist mittig der erzeugten Linie höher und fällt nach außen hin ab. In Abbildung 8.3 (d) ist die maximale Gesamthöhe in Blau dargestellt. Maximale Gesamthöhe meint in diesem Kontext die Addition der Strukturhöhe vor (c, blau) und nach (c, rot) dem HF-Dip. Ein linearer Verlauf ist zu erkennen. Unter Annahme einer Diamantspitze mit einem Durchmesser von etwa 100 nm und einer Schreibgeschwindigkeit von 2 - 0.5 µm/s, lassen sich Oxidationszeiten im Bereich von etwa 0.05 - 0.2 s ermitteln. Strukturhöhe und Strukturbreite höherer Liniendosen sind mit den Werten aus der Literatur vergleichbar [240].

Des Weiteren lässt sich erahnen, dass die SiO<sub>2</sub>-Linse verzerrt ist. Vor dem HF-Dip ist die Struktur höher als sie nach der SiO<sub>2</sub>-Entfernung tief ist. Diese Verzerrung ist quantitativ in 8.3 (d) als roter Verlauf illustriert. Hierfür wurde  $1 - (\text{vorHF}/|\text{nachHF}|)$  gegen die Liniendosis aufgetragen. Bezogen auf die Substratoberfläche ist die Linse bei kleinen Liniendosen etwa 20 % höher als tief, wobei sich dieses Verhältnis mit der Dosis zu größeren Werten hin ändert und schließlich bei etwa 40 % saturiert.

Durch einen Vergleich der Linienbreiten der SiO<sub>2</sub>-Linse und der SSB (Abbildung 7.3 (c)) wird ersichtlich, dass das Oxid breiter ist als die Strukturbreite der direkten Ablation (Positivton). Beispielsweise beträgt die Linienbreite der Linse bei 500 nC/cm etwa 210 nm, die SSB dagegen nur 130 nm. Daher macht die SiO<sub>2</sub>-Linse einen erfolgreichen Musterübertrag der positiven Resiststrukturen mittels eRIE unmöglich.

Als Nächstes soll der Einfluss der SiO<sub>2</sub>-Linse auf den Musterübertrag in Silizium untersucht werden. In Abbildung 8.4 sind AFM-Aufnahmen einer SiO<sub>2</sub>-Linse (40 V, 400 nC/cm) nach dem Entfernen des Resists (a), dem kryogenen Plasmaätzprozess (siehe Tabelle 3) (b) und einem

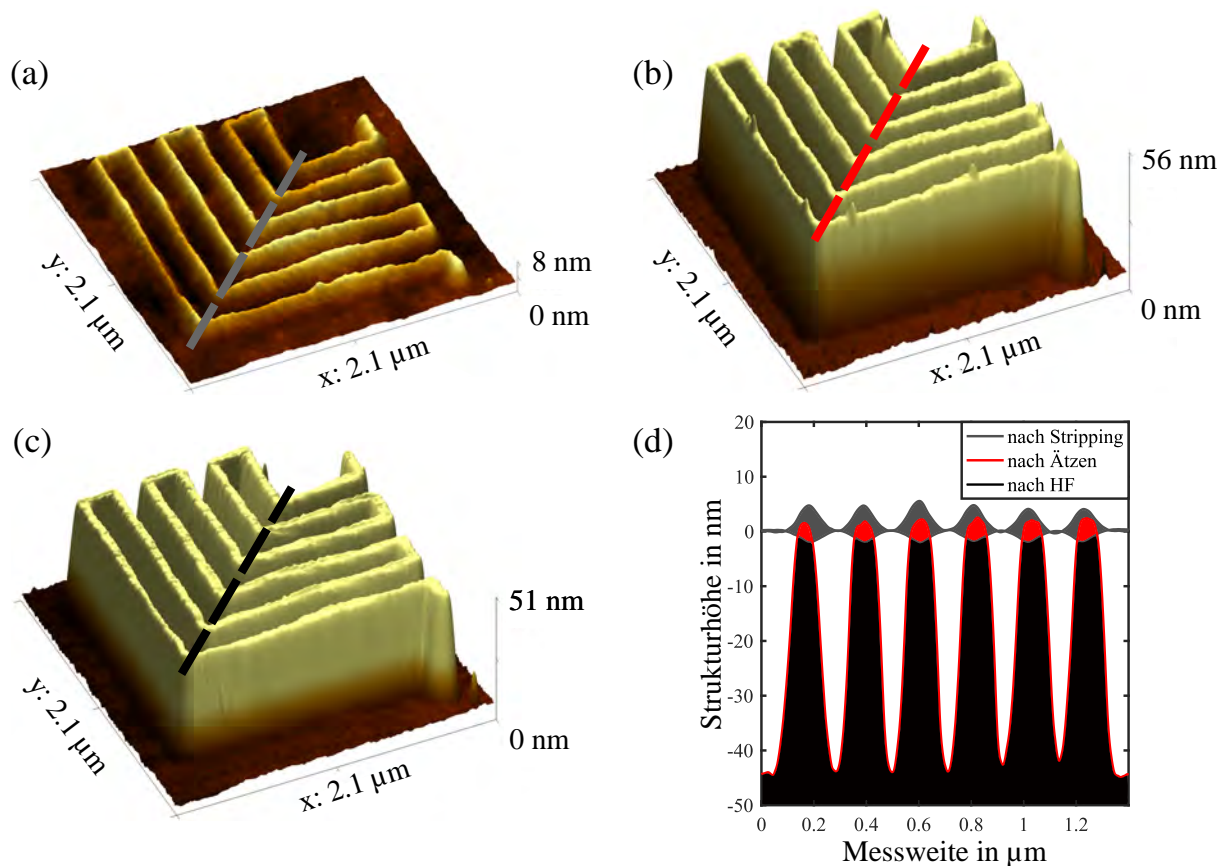


Abbildung 8.4.: Durch FE-SPL erzeugte  $\text{SiO}_2$ -Linse. (a) Nach Sauerstoffplasma besitzt die  $\text{SiO}_2$ -Linse eine Dicke von etwa 6 nm. (b) Nach cRIE wächst die Tiefe auf 47 nm. (c) Durch einen HF-Dip ist eine abschließende Strukturhöhe von 43 nm messbar. (d) Kontur der jeweiligen AFM-Messung (a) - (c). Eine Si- $\text{SiO}_2$ -Selektivität von ca. 17 wurde ermittelt.

abschließenden HF-Dip (c) zu sehen. Die Kontur der jeweiligen Struktur ist in (d) abgebildet. Es ist zu sehen, dass das durch die FE-SPL entstandene  $\text{SiO}_2$  als effektive Maske für einen Musterübertrag in Silizium genutzt werden kann. Vor dem kryogenen Plasmaätzprozess besitzt die  $\text{SiO}_2$ -Linse an ihrer dicksten Stelle eine Höhe von etwa 6 nm. Nach dem Musterübertrag und einem anschließendem HF-Dip wächst die Strukturhöhe auf 47 nm bzw. 43 nm an. Damit können eine Siliziumätzrate und Siliziumdioxidätzrate von 1.7 nm/s sowie 0.1 nm/s abgeschätzt werden. Dies entspricht einer Si- $\text{SiO}_2$ -Selektivität von etwa 17. In der Literatur sind durch einen cRIE-Prozess auch höhere Werte erzielt worden. d'Agostion et al. beispielsweise hat eine Selektivität von 31 veröffentlicht [214]. Der Übersichtlichkeit halber ist das verwendete Ätzprotokoll in Tabelle 3 und die Abschätzung der Ätzraten und Selektivitäten in Tabelle 4 aufgelistet.

Die  $\text{SiO}_2$ -Linse ist damit während des kryogenen Ätzprozesses extrem stabil (im Vergleich zur Calixarenmaske siehe nachfolgender Abschnitt 8.3) und würde einen Musterübertrag der durch FE-SPL erzeugten Positivtonstrukturen verhindern. Ein möglichst anisotroper  $\text{SiO}_2$ -Prozess muss dem cRIE-Prozess daher vorausgehen.

Eine Plasmalab 100 von Oxford Instruments mit einem Gasgemisch von 38 sccm Ar und 12 sccm  $\text{CHF}_3$  wurde zum Entfernen des Siliziumdioxids genutzt. Der Prozessdruck betrug 70 mTorr.

Eine DC-Spannung von 400 V bei einer CCP-Leistung von 150 W wurde konstant gehalten. Das Substrat wurde bei einer Temperatur von 20 °C für 14 s prozessiert. Das Rezept ist ebenfalls in Tabelle 3 aufgeführt und wird vom Zentrum für Mikro- und Nanotechnologie der TU Ilmenau als standardmäßiges Protokoll genutzt um SiO<sub>2</sub> zu entfernen. Eine Charakterisierung der kompletten Musterübertragung soll im folgenden Abschnitt vorgenommen werden.

### 8.3. Charakterisierung der Musterübertragung

Die Herstellung von Bauteilen für die Mikro- und Nanotechnologie erfordert die möglichst genaue Kenntnis der verwendeten Prozesse. In den Kapiteln 4 und 5 wurde die Theorie von Resistmaterialien als auch Plasmaätzprozessen bei kryogenen Temperaturen behandelt. In Kapitel 7 konnte die Strukturierung von 10 nm dickem Molekularglasresist 4M1AC68A mittels FE-SPL im Bereich von sub-10 nm gezeigt werden. Zudem zeigte sich eine erhebliche Verlängerung der Lebenszeit einer einzelnen Spitze durch die Verwendung von Diamantspitzen für die FE-SPL.

Nachfolgend soll die Frage geklärt werden, ob Calixaren über eine ausreichende Ätzresistenz verfügt und damit ob die Möglichkeit eines Musterübertrags im Nanometerbereich besteht. Dafür sollen alle relevanten Selektivitäten mit den jeweiligen Ätzraten während des SiO<sub>2</sub>- und dem darauf folgenden kryogenen Si-Ätzprozesses bestimmt werden. Nach jedem Prozessschritt wurden hierfür AFM-Aufnahmen der gleichen Struktur gemacht und ausgewertet. Illustriert sind

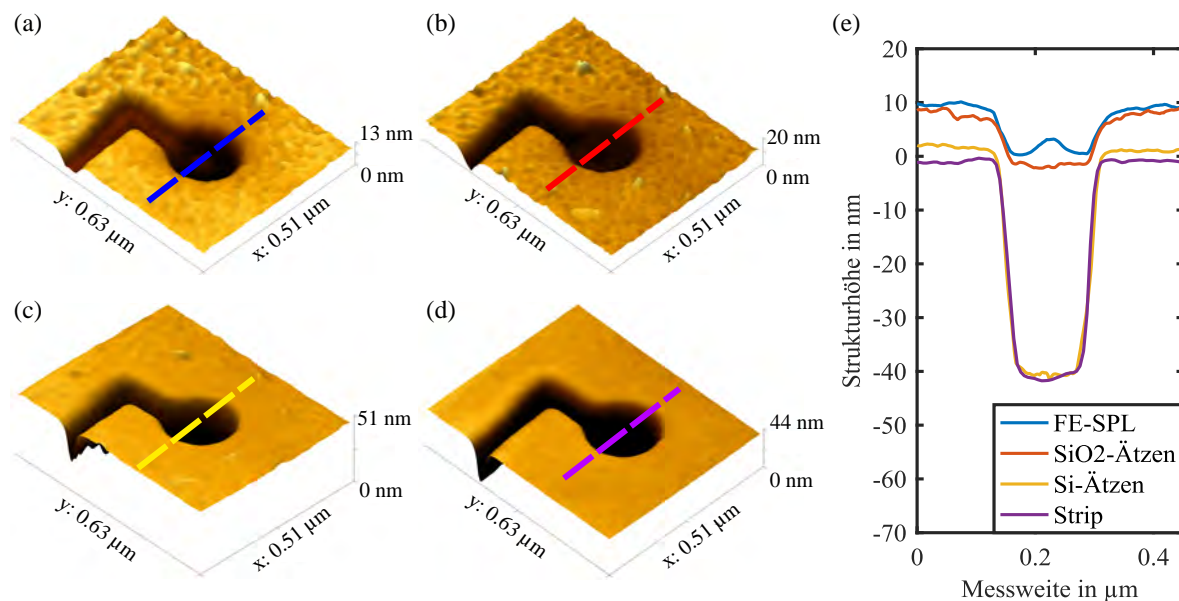


Abbildung 8.5.: Etwa 10 nm Calixaren wurden auf Silizium aufgeschleudert und mittels FE-SPL strukturiert. (a) Nach FE-SPL beträgt die Strukturtiefe 8 nm. (b) Nach dem SiO<sub>2</sub>-Ätzen wächst diese auf 10 nm. (c) Aufgrund des Musterübertrags in Silizium ergibt sich eine Strukturtiefe von 43 nm. (d) Nach dem Entfernen von überschüssigem Resist durch ein Sauerstoffplasma beläuft sich die finale Tiefe auf 41 nm. (e) Profil der jeweiligen Punktstruktur. Es ergeben sich eine SiO<sub>2</sub>-Calixaren-Selektivität von 1 und eine Si-Calixaren-Selektivität von 8.

diese in Abbildung 8.5 (a) - (d). Hierfür wurde eine Positivtonstruktur in 10 nm 4M1AC68A durch FE-SPL mit einer Liniendosis von 400 nC/cm und einer Spannung von 40 V erzeugt. An dieser Stelle sei erneut auf den sogenannten Convolutioneffekt hingewiesen, der eine Messung der tatsächlichen Ätztiefen des Positivtons erheblich erschwert. Da Spitzenradius der AFM-Spitze und Linienbreite der erzeugten Muster einen ähnlichen Wert besitzen, ist es aufwendig die wahre Tiefe zu bestimmen. Dies gilt vor allem für die geätzten (und damit tieferen) Strukturen im Silizium. Ein komplettes Eindringen ist aufgrund der konischen Form der AFM-Spitze nicht möglich. Um dennoch eine Aussage über die jeweiligen Ätzraten zu treffen, wurde der Startpunkt einer Teststruktur untersucht. Hier nähert sich die Spitze der Substratoberfläche an, bis der eingestellte Stromsollwert erreicht ist. Eine etwas höhere Punktdosis aufgrund der längeren Elektronenemission und damit eine gut messbare Strukturbreite von etwa 100 nm ist die Folge. In (e) sind die gemessenen Profile zu sehen. Die Strukturtiefe direkt nach FE-SPL (blau) beträgt etwa 8 nm. Nach dem SiO<sub>2</sub>-Plasmaätzprozess mittels 38 sccm Ar und 12 sccm CHF<sub>3</sub> (siehe Tabelle 3) wurde die SiO<sub>2</sub>-Linse entfernt und die Profiltiefe ((e) rot markiert) wächst auf 10 nm an. Der Resist ist zu Beginn des Experimentes (direkt nach FE-SPL) etwa 10 nm dick und die SiO<sub>2</sub>-Linse dringt etwa 2 nm tief in das Silizium ein (siehe roter Trend in Auswertung 8.4 (c)). Dies lässt den Schluss zu, dass während des SiO<sub>2</sub>-Ätzprozesses etwa 2 nm Calixaren entfernt wurden. Damit ergeben sich für das hier verwendete Ätzrezept die Calixaren- bzw. SiO<sub>2</sub>-Ätzraten von etwa 0.3 nm/s und 0.4 nm/s. Dies entspricht einer SiO<sub>2</sub>-Calixaren-Selektivität von etwa 1. Anschließend wurden die Strukturen durch cRIE (siehe Tabelle 3) in das Siliziumsubstrat übertragen und übriger Resist durch ein Sauerstoffplasma entfernt. Profiltiefen von 43 nm (gelb) bzw. 41 nm (violett) sind messbar. Die Calixarendicke nach dem SiO<sub>2</sub>-Ätzprozess betrug etwa 8 nm und wurde durch cRIE auf 2 nm reduziert. Für das hier verwendete Rezept ergeben sich damit die Ätzraten für Calixaren bzw. Silizium von etwa 0.2 nm/s bzw. 1.6 nm/s. Dies entspricht einer Si-Calixaren-Selektivität von etwa 8. Durch weitere Anpassungen des Ätzrezeptes war es Liu et al. [221] möglich eine Selektivität von 10 zu erreichen. Der Übersichtlichkeit halber sind die verwendeten Ätzprotokolle in Tabelle 3 und die für diese Arbeit abgeschätzten Ätzraten und Selektivitäten in Tabelle 4 aufgelistet.

Substrat	Maske	Prozessgase	ER Substrat [nm/s]	ER Maske [nm/s]	S
SiO <sub>2</sub>	Calix	Ar/CHF <sub>3</sub>	0,4	0,3	1
Si	SiO <sub>2</sub>	SF <sub>6</sub> /O <sub>2</sub>	1,7	0,1	17
Si	Calix	SF <sub>6</sub> /O <sub>2</sub>	1,6	0,2	8

Tabelle 4.: Ätzraten und Selektivitäten der in dieser Arbeit verwendeten Ätzrezepte.

Trotz des gleichen Ätzprotokolls konnte mittels Siliziumdioxidmaske (Abschnitt 8.2) eine etwas höhere Siliziumätzrate (1.7 nm/s) nachgewiesen werden. Der Unterschied tritt durch die unterschiedlichen Zugänglichkeiten der Ätzspezies (SF<sub>6</sub> und O<sub>2</sub>) zum Silizium hin auf. Da lediglich ein kleiner Teil des Substrats durch die SiO<sub>2</sub>-Linse tatsächlich maskiert wurde, können mehr fluorhaltig Teilchen das Silizium erreichen und damit einen Ätzprozess initiieren. Im Falle des

Übertrags mittels positivtonstrukturierter Calixarenmaske ist dies genau anders herum. Für den Musterübertrag von Nanostrukturen mittels cRIE wurde dieser Effekt eingehender von Liu et al. [221] untersucht.

## 8.4. Musterübertrag im Bereich von 10 nm

In diesem Abschnitt folgen Untersuchungen zur Abschätzung der kleinsten Liniendosis, die während der Strukturierung durch FE-SPL nötig ist, um Muster einer ultradünnen Calixarenmaske mittels cRIE in Silizium zu übertragen. Hierfür wurde zunächst 10 nm Calixarenresist auf Silizium aufgeschleudert und durch FE-SPL unter Verwendung einer Diamantspitze strukturiert. Eine *I*-vs.-*v*-Teststrukturmatrix (siehe Abschnitt 7.2) wurde durch die Prozessabfolge aus dem vorherigen Abschnitt 8.3 mit den jeweiligen Ätzprotokollen (siehe Tabelle 3) in das Substrat übertragen. In Abbildung 8.6 ist eine entsprechende AFM- (a) und REM-Aufnahme (b) der übertragenen Teststrukturmatrix nach einem Sauerstoffplasma (entfernt überschüssigen Resist) und HF-Dip (entfernt SiO<sub>2</sub>) zu sehen. Die eingezeichnete gestrichelte weiße Linie markiert die

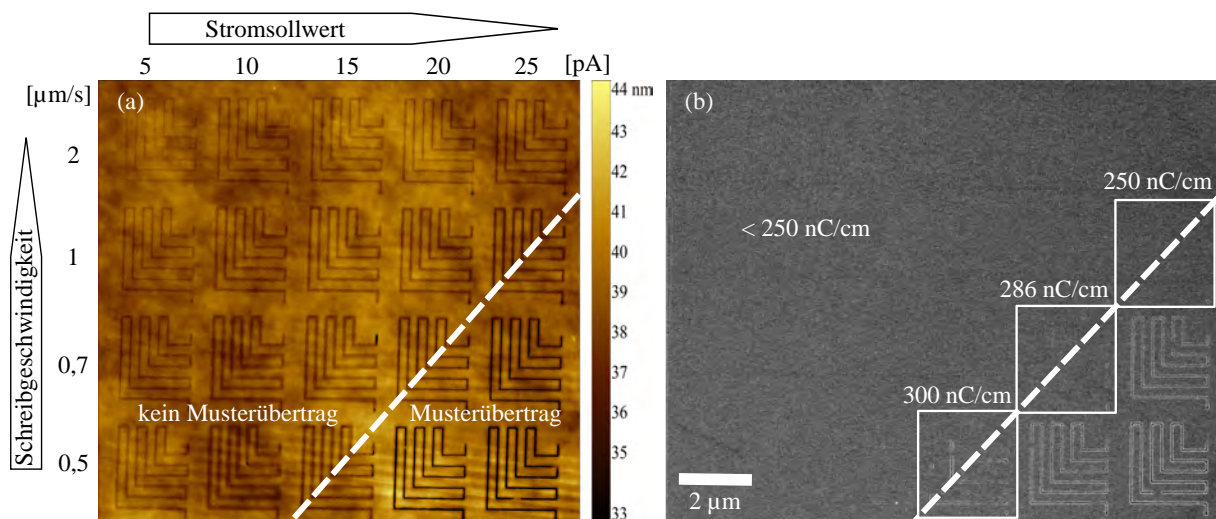


Abbildung 8.6.: *I*-vs.-*v*-Teststrukturmatrix nach dem Plasmaätzen. (a) AFM-Aufnahme nach einem HF-Dip zeigt einen Musterübertrag für Liniendosen zwischen 250 - 500 nC/cm. (b) In der REM-Aufnahme sind aufgrund einer erhöhten Erzeugung von Sekundärelektronen an den Kanten nur die übertragenen Strukturen zu erkennen.

Grenze der FE-SPL-Liniendosis die für einen erfolgreichen Musterübertrag nötig ist. Für Resiststrukturen die mit 25 - 250 nC/cm erzeugt wurden, konnten keine Linien im Silizium nachgewiesen werden. Die in (a) abgebildeten dunklen Strukturen in diesem Dosisbereich wurden durch die SiO<sub>2</sub>-Linse erzeugt und sind daher durch die FE-SPL in Verbindung mit dem HF-Bad entstanden und nicht durch den Plasmaätzprozess. An dieser Stelle sei hierfür auf Abschnitt 8.2 verwiesen. Die Strukturen rechts unterhalb der weiß gestrichelten Linie markieren die Muster, die mit höchster Liniendosis (350 - 500 nC/cm) erzeugt wurden. Hier war ein Musterübertrag in das Silizium möglich. Die Erzeugung von besonders vielen Sekundärelektronen während der

REM-Messung lässt die Kanten der Gräben besonders hell (weiß) leuchten und erleichtern eine Detektion und Auswertung der Teststrukturen. Ein interessanter Dosisbereich liegt zwischen  $250 \text{ nC/cm}$  und  $300 \text{ nC/cm}$ . Die Strukturen dieses Bereiches liegen auf der weiß gestrichelten Linie. Hier findet der Übergang zwischen erfolgreichem und unerfolgreichem Musterübertrag statt. Im Zuge dieser Arbeit konnte ein Transfer in das Silizium bei FE-SPL-Strukturen nachgewiesen werden, die mit mindestens  $286 \text{ nC/cm}$  erzeugt wurden.

In Abbildung 8.7 sind detaillierte Aufnahmen der übertragenen Strukturen zu sehen. Dabei zeigt (a) eine hochaufgelöste AFM-Messung der Muster. Die Erzeugung der Teststrukturen erfolgte mit einer Liniendosis während der FE-SPL von (I)  $286 \text{ nC/cm}$ , (II)  $357 \text{ nC/cm}$ , (III)  $400 \text{ nC/cm}$  und (IV)  $500 \text{ nC/cm}$ . Die jeweilige Kontur ist in (b) illustriert. Es wird ersichtlich, dass die gemessene Strukturtiefe mit steigender Liniendosis zunimmt. Die Tiefe wächst dabei von etwa  $4 \text{ nm}$  auf  $16 \text{ nm}$  im Bereich von  $286 \text{ nC/cm}$  und  $500 \text{ nC/cm}$ . Zum einen tritt hier der Effekt des sogenannten aspektverhältnisabhängigen Ätzens auf. Die Angriffsmöglichkeit der Ätzspezies auf das Zielmaterial ist bei schmalen und gleichzeitig tiefen Gräben aufgrund von Abschattungen durch Substrataußenkanten reduziert. Dies äußert sich wiederum in einer verringerten Ätzrate [200]. Zum anderen darf auch hier der Convolutioneffekt zwischen AFM-Spitze und tatsächlicher Proben topographie nicht vernachlässigt werden (AFM-Spitze kann nicht komplett in die Struktur eindringen).

Detaillierte REM-Aufnahmen in (c) zu sehen. Es handelt sich um Siliziumstrukturen im Bereich von sub- $20 \text{ nm}$ . Gräben mit einer Breite von etwa  $15 \text{ nm}$  für die höchste Liniendosis ( $500 \text{ nC/cm}$ ),  $12 \text{ nm}$  für  $400 \text{ nC/cm}$  und  $10 \text{ nm}$  für  $357 \text{ nC/cm}$  sind messbar. Die Strukturen der kleinsten Liniendosis ( $286 \text{ nC/cm}$ ) konnten nicht mit dem REM nachgewiesen werden, daher ist hier die entsprechende Kontur der hochaufgelösten AFM-Messung (a) zu sehen. Die Strukturhöhe bis etwa  $-1.5 \text{ nm}$  (grüne Pfeile in Graph) ist der  $\text{SiO}_2$ -Linse zuzuschreiben. Zusätzlich ist eine schmalere Linie innerhalb der  $\text{SiO}_2$ -Linie detektierbar. Diese ist im Mittel weitere  $2 \text{ nm}$  tief (schwarze Pfeile im Graph). Die ungleichmäßig gemessene Tiefe (Messung fluktuiert für sechs Linien zwischen  $0.5$  und  $4 \text{ nm}$ ) ist mehreren Effekten zuzuschreiben, z.B. dem Convolutioneffekt, da die Spitze an manchen Stellen (etwas größere Linienbreite) besser in die Struktur eindringen kann als an anderen. Zusätzlich wird während FE-SPL an manchen Stellen der Struktur zu wenig Resist entfernt. Dieses wirkt als zusätzliche Maske während der Ätzprozesse, was zu unterschiedlichen Ätzraten bzw. Grabentiefen innerhalb einer Struktur führt. Bei der nächst kleineren Liniendosis ( $250 \text{ nC/cm}$ ) konnte auch mit dem AFM keine Struktur nachgewiesen werden. Das ermittelte Aspektverhältnis beträgt für alle Liniendosen etwa 1.

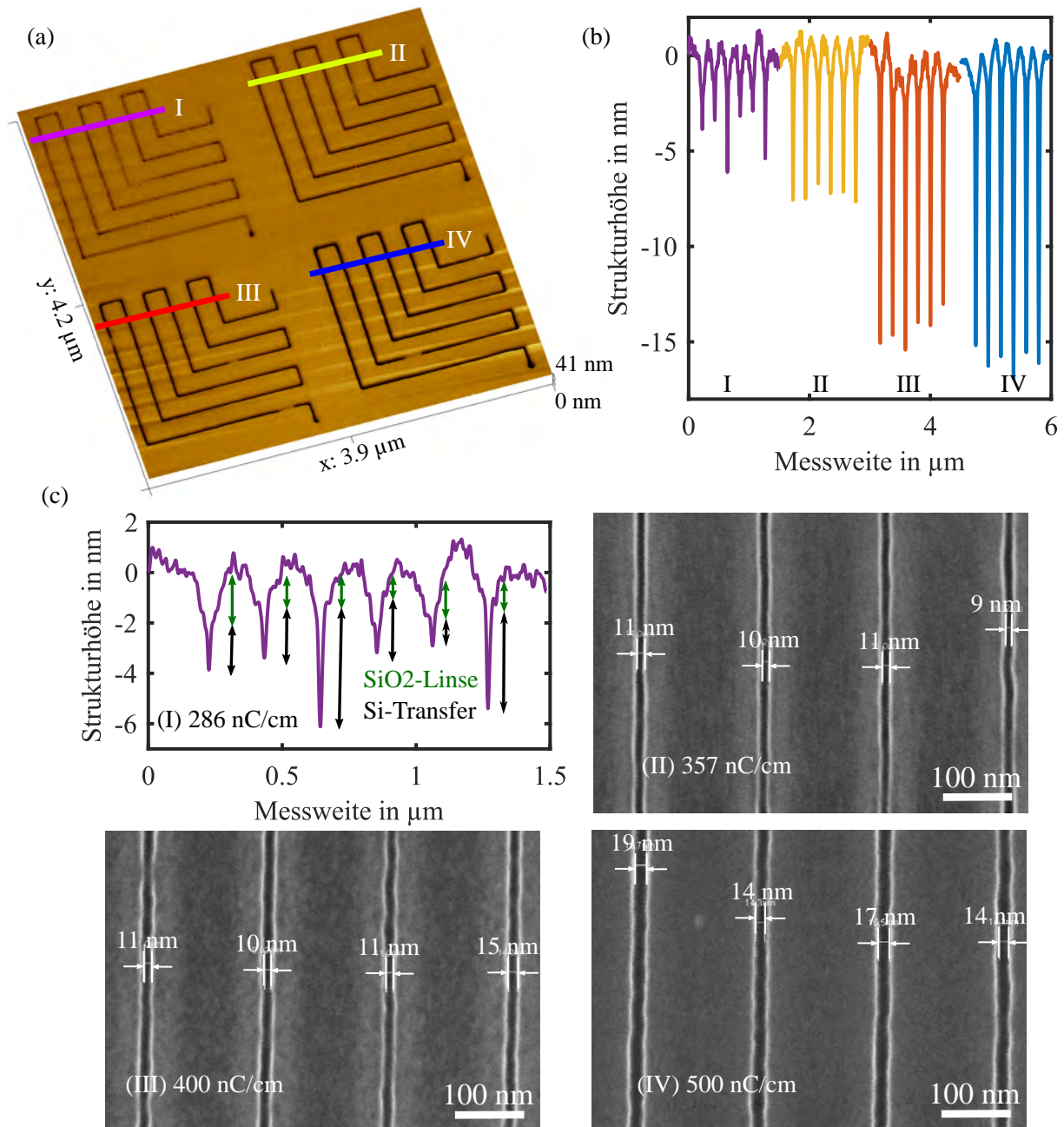


Abbildung 8.7.: (a) Detaillierte AFM-Messung der Liniendosen 286 nC/cm (I), 357 nC/cm (II), 400 nC/cm (III), 500 nC/cm (IV). (b) Kontur der jeweiligen Dosis. Kleinste Dosis bei der ein Musterübertrag nachweisbar ist beträgt 250 nC/cm. (c) Detaillierte REM-Aufnahmen von II-IV. Linienbreiten des positiv Tons beträgt 10 nm (II), 12 nm (III), 15 nm (IV). Das Aspektverhältnis beträgt etwa 1 für alle Liniendosen.

## 8.5. Herstellung eines Einzelelektronentransistors

Eine Kombination aus FE-SPL und kryogenem Ätzen hat die Herstellung eines bei Raumtemperatur funktionsfähigen Einzelelektronentransistors ermöglicht. Dieser Erfolg wurde im Zuge

des SNM-Projektes (EU-FP7) erzielt. Das Gerätelayout und der zugehörige Prozessplan wurde durch eine Zusammenarbeit der TU Ilmenau mit dem Imperial College London (Dr. Zahid Durrani, Dr. Mervyn Jones, Dr. Chen Wang) entwickelt. In Abbildung 8.8 ist das (a) SET-Layout und (b) die dafür nötige FE-SPL-Strukturierung illustriert.  $\text{SiO}_2$  befindet sich zwischen

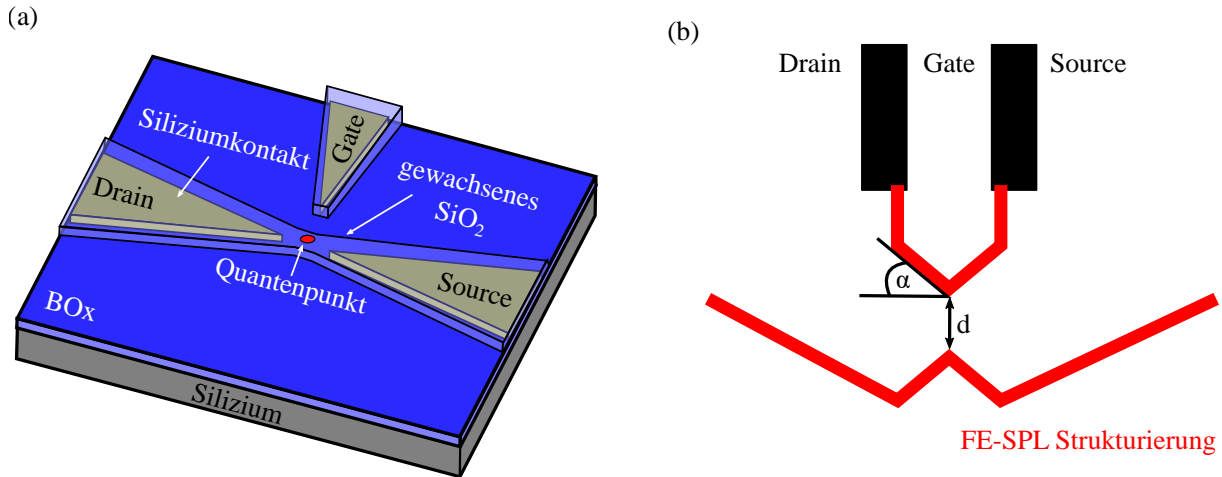


Abbildung 8.8.: Layout eines Einzelelektronentransistors. Eine ultradünne Calixarenschicht wird auf einen hoch dotierten SOI-Chip aufgebracht. Nach der Erzeugung von Positivtonstrukturen mittels FE-SPL wurden die Muster in die Probe übertragen. Anschließend erfolgte ein musterabhängiger Oxidierungsprozess (PADOX). Damit wurden Tunnelwiderstände und Quantenpunkt definiert. Ein Metallisierungsschritt finalisiert den SET.

Drain und Source. Durch seinen isolierenden Charakter wird trotz Drain-Source-Spannung ein effektiver Stromfluss verhindert. Zusätzlich befindet sich innerhalb des Oxids ein Quantenpunkt (QP). Dadurch können Elektronen durch Anlegen einer geeigneten Gatespannung durch den  $\text{SiO}_2$ -Tunnelwiderstand in den QP und von dort in den Drainkontakt tunneln. Ein Stromfluss wird generiert, wobei im besten Fall nur ein Elektron von Source nach Drain tunneln kann. Die detaillierte Funktionsweise eines SET übersteigt den Umfang dieser Arbeit und kann in der Literatur nachgelesen werden [241–243].

Zur Herstellung wurde zunächst eine ultradünne (ca. 10nm) Calixareneschicht auf einen SOI-Chip aufgeschleudert. Die obere Siliziumschicht des SOI-Chips ist 14nm dick und mit  $5 - 6 \times 10^{20} [\text{P}] - \text{Atome}/\text{cm}^3$  dotiert. Anschließend wurden SET-Features mittels FE-SPL definiert. Das Layout für die FE-SPL-Strukturierung ist in Abbildung 8.8 (b) zu sehen. Für die Funktionalität des Transistors sind der Abstand  $d$  und der Öffnungswinkel  $\alpha$  essenziell. Dabei beeinflusst  $\alpha$  den später folgenden musterabhängigen Oxidationsprozess. Der Abstand  $d$  definiert den Punktkontakt (die Größe des Quantenpunktes) und beeinflusst damit direkt die Funktionswahrscheinlichkeit eines bei Raumtemperatur arbeitenden SETs. Der Einfluss des Punktkontaktes wurde in einer Arbeit von Durrani et al. [244] untersucht. Der Chip selber besitzt mehrere vorstrukturierte Bereiche, wodurch pro Bereich bis zu vier individuelle SET-Strukturen erzeugt werden können. Der Aufbau eines einzelnen Chip-Feldes sowie das prinzipielle Layout mit den vier SET-Strukturen ist in Abbildung 8.9 (a) und (b) zu sehen. Teilbild 8.9 (c) zeigt ein AFM-Bild eines Bauteils nach der Lithographie. Punktkontakte zwischen Drain und Source mit Abständen  $d$  von

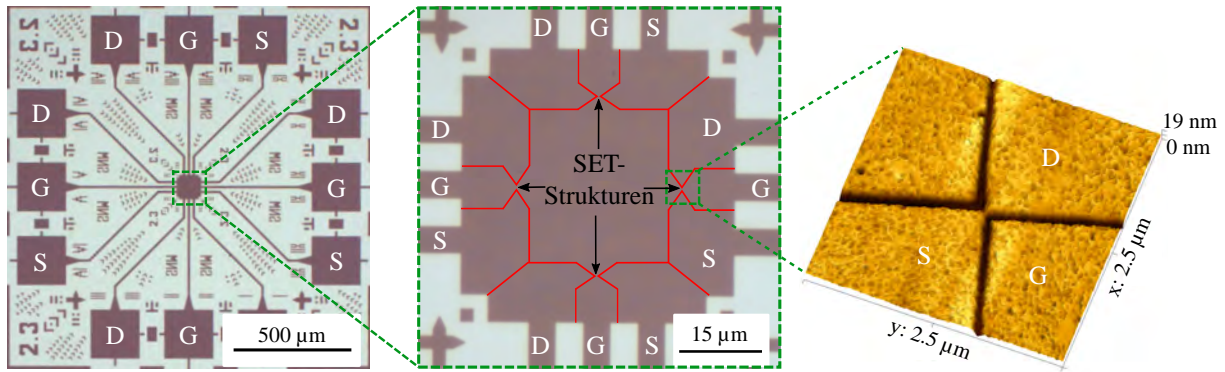


Abbildung 8.9.: Lichtmikroskopiebilder eines vorstrukturierten Bereiches des SOI-Chips. Die Erzeugung von vier Einzelelektronentransistoren innerhalb eines Feldes ist möglich. Hierdurch kann der Einfluss der Linienbreite,  $\alpha$  und  $d$  effektiv untersucht werden.

etwa 60 nm, 40 nm, 30 nm, 20 nm (direkt nach der FE-SPL) wurden erzeugt. Des Weiteren wurde die Linienbreite in einem Bereich von 20 - 100 nm variiert, wobei eine größere Linienbreite Leckströme reduziert und damit favorisiert ist. Nach der Strukturierung mittels FE-SPL wurden die SET-Strukturen in die oberste Siliziumschicht des SOI-Chips übertragen. Die Ätzrezepte zum Entfernen von  $\text{SiO}_2$  und Si aus Tabelle 3 wurden genutzt. Wie in Abschnitt 8.2 gezeigt werden konnte, fungiert die vergrabene Siliziumdioxidschicht durch das verwendete Si-Ätzrezept hierbei als effektiver Ätzstopp. Die in Abschnitt 8.3 ermittelte Calixaren-zu-Silizium-Selektivität (siehe Tabelle 4) ist ausreichend, um die obere Siliziumschicht an den durch die FE-SPL definierten Bereichen zu entfernen und so eine elektrische Isolierung der funktionalen Bereiche (Gate, Drain, Source) zu gewährleisten. Nach dem Entfernen von übrigem Resist konnte eine Strukturtiefe von etwa 16 nm nachgewiesen werden. Anschließend wurden die Quanteninseln und alle nötigen Tunnelwiderstände definiert (Ausführung durch das Imperial College London). Die Erzeugung des Insel/Tunnelbarrierensystems wurde durch einen musterabhängigen Oxidationsprozess (PADOX [245]) im Bereich der Punktkontakte erreicht. Die elektrische Funktionalität der SET-Strukturen konnte durch das Imperial College London nachgewiesen werden. Abbildung 8.10 zeigt die entsprechenden Charakteristika der Leitfähigkeit zwischen der Drain- und Sourceelektrode für eine angelegte Spannung und bei verschiedenen Temperaturen. Die Funktionsfähigkeit eines bei Raumtemperatur arbeitenden SET ist in (a) zu sehen. Aufgrund eines nicht linearen und asymmetrischen Verlaufes der Strom-Spannungs-Charakteristik ist ein Scheitelpunkt (durch Pfeil markiert) erkennbar. Mit niedrigerer Temperatur [(b) - (c)] nimmt der Wert der Leitfähigkeit ab und gleichzeitig wird der Scheitelpunkt dominanter. Bei 150 K ist der Verlauf eher symmetrisch und mehrere Leitfähigkeitsscheitelpunkte können beobachtet werden. Der theoretische Nachweis von Quantenpunkten mit Durchmessern im Bereich von  $< 2$  nm war möglich. Aus diesen Ergebnissen entstanden einige gemeinsame Veröffentlichungen [246–248] in denen eine ausführlichere Beschreibung des Herstellungsprozesses sowie der elektrischen Charakterisierung zu finden ist.

Aus der Kooperation von TU Ilmenau und Imperial College London entsprang im Zuge des SMN-Projektes die Herstellung eines bei Raumtemperatur funktionsfähigen Einzelelektronentransis-

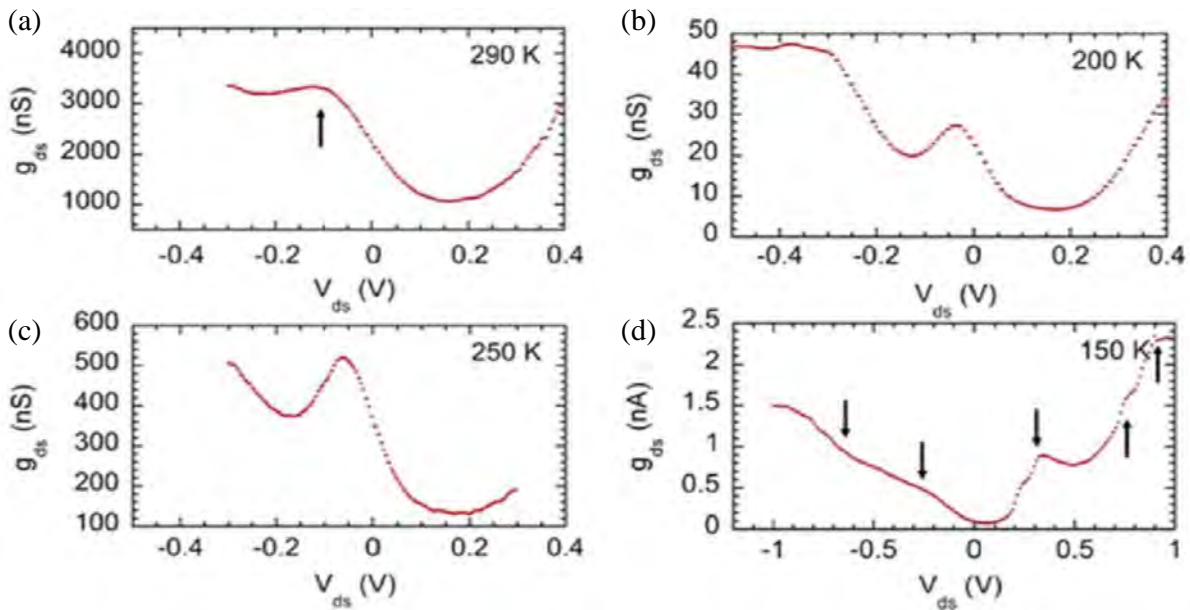


Abbildung 8.10.: Elektrische Charakterisierung eines 30 nm großen Punktkontaktes. Abgebildet ist die Leitfähigkeit zwischen Drain und Source  $g_{ds}$  gegen die angelegte Drain-Source-Spannung  $V_{ds}$  für verschiedene Temperaturen. Die Leitfähigkeit oszilliert mit der Spannung und zeigt so einzelne Stufen des Stromflusses. Diese Graphen sind aus [246] entnommen.

tors. Damit konnte ein Nachweis erbracht werden, dass sich die Kombination aus FE-SPL und cRIE grundsätzlich für die Herstellung von Quantenbauelementen eignet. Ein großes Problem aller auf Spitzen basierenden Lithographietechniken liegt allerdings in der seriellen Schreibweise begründet. Mittels FE-SPL kann nur eine Struktur zu einer gegebenen Zeit erzeugt werden, woraus sich wiederum ein extrem niedriger Durchsatz ergibt. Die Strukturierung eines kompletten Wafers würde Jahre dauern und ist damit unrentabel. Im folgenden Kapitel soll dieses Problem beleuchtet und ein möglicher Lösungsansatz geboten werden.

## Zusammenfassung des Kapitels 8

Im Zuge dieses Kapitels erfolgte die Erzeugung von Siliziumstrukturen mittels kryogenem Plasmaätzprozess (cRIE) und ultradünner (10 nm) Molekularglasresist. Dabei werden die Prozessgase  $\text{SF}_6$  und  $\text{O}_2$  verwendet. Zunächst konnte die Anisotropie des verwendeten Ätzrezeptes verifiziert werden. Wie im Theorieteil (Kapitel 5.2.3) beschrieben sind sowohl kryogene Temperaturen als auch ein gewisser Sauerstoffanteil im Plasma nötig, um nanoskalige Strukturen einer Maske möglichst senkrecht in Silizium übertragen zu können. Weiterhin konnte der Einfluss von niederenergetischen Elektronen während der FE-SPL auf das Siliziumsubstrat gezeigt werden. Die Entstehung von  $\text{SiO}_2$ -Linsen auf der Substratoberfläche ist die Folge. Sowohl Höhe als auch Breite der Linse wächst dabei linear mit der hier verwendeten Liniendosis. Aufgrund einer Si- $\text{SiO}_2$ -Selektivität von ca. 17 besitzt die durch FE-SPL erzeugte Oxidlinse hervorragende Eigenschaften, um das Silizium während des cRIE-Prozesses effektiv zu maskieren. Der Muster-

übertrag des durch FE-SPL erzeugten Positivtons im Calixarenresist wird allerdings verhindert, wodurch dem cRIE-Prozess ein SiO<sub>2</sub>-Prozess vorausgehen muss. Dafür wurden die Prozessgase Ar und CHF<sub>3</sub> genutzt. Im Anschluss folgte eine Charakterisierung beider Ätzprozesse unter Verwendung einer 10 nm dicken Calixarenmaske. Für den SiO<sub>2</sub>-Plasmaätzprozesses ergaben sich Ätzraten von 0.4 nm/s und 0.3 nm/s für SiO<sub>2</sub> bzw. Calixaren. Daraus ließ sich für diesen ersten Prozessschritt eine SiO<sub>2</sub>-Calixaren-Selektivität von etwa 1 ermitteln. Der darauf folgende Musterübertrag in Silizium durch cRIE besitzt Ätzraten von 1.6 nm/s und 0.2 nm/s für Si bzw. Calixaren und damit eine Si-Calixaren-Selektivität von etwa 8. Nachfolgend konnte durch eine geeignete *I*-vs.-*v*-Teststrukturmatrix der Liniendosisbereich eingegrenzt werden, bei dem ein Musterübertrag in Silizium möglich ist. Durch entsprechende REM-Messungen nach dem Ätzprozess konnte der Nachweis von Positivtonstrukturen im Bereich von 10 - 15 nm für die drei höchsten Liniendosen (357 nC/cm, 400 nC/cm und 500 nC/cm) erfolgen. Die Auflösung der schmalsten (sub-10 nm) Linien konnte lediglich durch eine AFM-Aufnahme erfolgen. Um mit den gegebenen Prozessparametern einen erfolgreichen Musterübertrag zu gewährleisten, sollte eine Liniendosis von etwa 286 nC/cm während FE-SPL nicht unterschritten werden. Das Kapitel schließt mit der Herstellung eines bei Raumtemperatur funktionsfähigen Einzelelektronentransistors. Dieser Erfolg konnte im Zuge des SNM-Projektes (EU-FP7) durch eine Zusammenarbeit der TU Ilmenau und des Imperial College London erzielt werden. Damit eignet sich die Kombination aus FE-SPL und cRIE grundsätzlich für die Herstellung von neuartigen Quantenbauelementen.



# Mix & Match Lithographie

Ein großer Nachteil aller Lithographieprozesse mittels Rastersonden ist der niedrige Proben-durchsatz, welcher wiederum mit der seriellen Bildgebung und dem seriellen Schreibprozess zusammenhängt. Wie alle anderen seriellen Lithographiemethoden unterliegt auch die FE-SPL dem Gesetz von Tennant [39]. Diese empirisch hergeleitete Beziehung beschreibt den dramatischen Durchsatzverlust mit wachsender Auflösung und lässt sich mathematisch durch die Formel

$$A_d = k_T R^5 \quad (9.1)$$

ausdrücken. Hierbei ist  $A_d$  der Flächendurchsatz und  $R$  die Auflösung.  $k_T$  wird Tennantkonstante genannt und besitzt einen Wert von  $4.3 \text{ nm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Durch dieses Potenzgesetz wird schnell ersichtlich, dass die Strukturierung mit hoher Auflösung bei seriellen Schreibprozessen einen dramatischen Verlust der Durchsatzfähigkeit mit sich bringt bzw. mit einem immensen Zeitaufwand verbunden ist. Um diesem Konflikt zu begegnen, werden verschiedenste Strategien und/oder deren Kombination genutzt. Im Bezug auf FE-SPL ist es beispielsweise möglich die Schreibgeschwindigkeit und/oder Resistsensitivität zu erhöhen [249–251]. Wie in Kapitel 4.2 beschrieben zieht eine Erhöhung der Sensitivität allerdings immer einen Verlust der Auflösungsmöglichkeit mit sich. Eine weitere Möglichkeit wird „Upscaling“ genannt und beschreibt die Verwendung von Cantileverarrays oder leitfähigen Stempeln (Imitation paralleler Spitzen). Das Konzept eines Arrays bestehend aus mehreren aktiven Cantilevern wurde bereits erfolgreich umgesetzt [69, 252]. Um einen optimalen Schreibprozess zu gewährleisten, muss allerdings jede Spitze einzeln adressierbar sein. Daten müssen somit mit hoher Geschwindigkeit verarbeitet und verwaltet werden, woraus sich eine extreme Anforderung an die Kontrollelektronik ergibt. Es entstehen ein hoher Ingenieursaufwand und folglich Kosten. Die rentabelste Möglichkeit FE-SPL zu nutzen ist mittels sogenannter Mix & Match Lithographie. Diese Strategie kombiniert verschiedene lithographische Methoden ([155, 253]). In diesem Kapitel der vorliegenden Arbeit soll zunächst die ergänzende Lithographie zwischen direktem Laserschreiben (engl. direct laser writing (DLW)) und FE-SPL vorgestellt werden. Im Anschluss daran wird das durch Mix & Match Lithographie erzeugte Muster durch den in Kapitel 8 untersuchten Plasmaätzprozess in ein Siliziumsubstrat übertragen. Die so erzeugten Strukturen könnten zukünftig Verwendung als Master für die Nanoimprintlithographie (NIL) genutzt werden.

## 9.1. Ergänzende Mix & Match Lithographie von DLW und FE-SPL

Wie durch Gleichung 9.1 angedeutet, sind Lithographiemethoden mit hohem Durchsatz nicht in der Lage höchste Auflösungen zu erreichen, wohingegen die hochauflösende FE-SPL den Ansprüchen nach einem hohen Waferdurchsatz nicht gerecht werden kann. Eine Kombination beider Methoden in einer sogenannten Mix & Match Lithographie scheint daher ein vielversprechender Ansatz. Dabei sollen alle Strukturen ohne kritische Abmessungen (engl. critical dimension

(CD)) möglichst schnell auf einer großen Fläche geschrieben werden. Verschiedene Verfahren zur Erzeugung von Strukturen mit hohem Durchsatz sind derzeit in der Entwicklung. Namhafte Beispiele sind EUVL (optische Lithographie mittels extremer UV-Strahlung) [254], Mehrstrahl-Elektronenstrahlolithographie (MBEEL) [255], Softlithographie [256] und Nanoimprintlithographie (NIL) [257]. Diese Methoden sind jedoch entweder sehr teuer, komplex und/oder abhängig von einer Maske. Daher sind sie für die schnelle Produktion von Prototypen in der universitären Forschung kaum geeignet. Verglichen mit diesen Lithographieverfahren ist FE-SPL aufgrund der

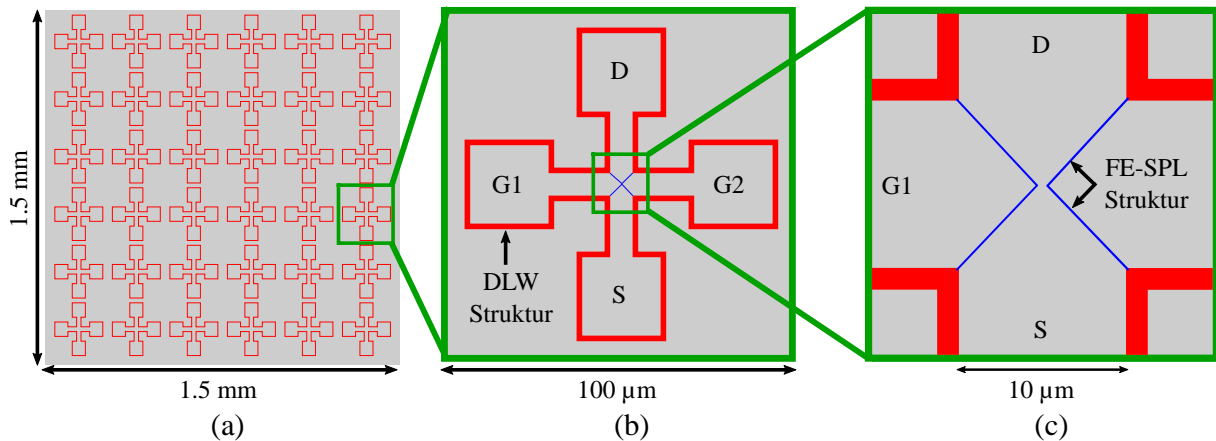


Abbildung 9.1.: Szenario für eine Mix & Match Lithographie von DLW und FE-SPL. (a) Erzeugung von mikrometergroßen Kontaktpads durch schnelles DLW in einem großen Bereich. DLW erzeugte Strukturen sind rot markiert. (b) Ausschnitt einer einzelnen Mikrostruktur. Durch eine AFM-Aufnahme können die Nanostrukturen der FE-SPL und die Mikrostrukturen der DLW zusammengefügt werden. FE-SPL erzeugte Strukturen sind blau markiert. (c) Ein nanoskaliger Flaschenhals zwischen G1 und G2 wurde definiert um SET-Strukturen zu simulieren. Hier sind G1: Gateelektrode 1; G2: Gateelektrode 2; S: Sourceelektrode; D: Drainelektrode.

seriellen Schreibweise sehr langsam. Die meisten nanoelektronischen Geräte benötigen allerdings nur einen kleinen Bereichen mit höchster lithographischer Auflösung beispielsweise Tunnelkontakte beim SET (blaue Linien in Abbildung 9.1), wohingegen größere Flächen für die Verbindung zwischen Nutzer und Gerät (z.B. Elektroden (rote Linien in Abbildung 9.1)) genutzt wird. Um eine maskenlose Herstellung und somit höchste Flexibilität zu gewährleisten, werden die mikrometergroßen Strukturen durch direktes Laserschreiben (DLW) erzeugt.

Zur Generierung hoher Auflösungen im Mix & Match Prozess ist die Wahl des Resistes essenziell. Im Zuge dieser Arbeit wurde der UV- und elektronensensitive Resist mr-P 1201 LIL von microresist technologies GmbH verwendet. Nach Herstellerangaben liegt die erzielbare Schichtdicke bei etwa 100 nm. Die Erzeugung von Nanostrukturen durch FE-SPL kann allerdings nur für Schichtdicken  $< 20$  nm gewährleistet werden [9]. Daher wurde der Resist in einem Verhältnis von 1:3 mit dem Verdünner ma-T 1050 gemischt. Der verdünnte Resist wurde bei 3000 rpm für 1 min auf einen gereinigten Siliziumchip geschleudert. Dadurch wurde eine für DLW und FE-SPL angemessene Resistdicke von etwa 16 nm erreicht. Abbildung 9.1 zeigt den darauf folgenden Prozessablauf. In dieser Arbeit fiel die Wahl auf ein SET-Layout, das dem von Abschnitt 8.5 ähnelt. Dafür wurden mikrometergroße (G)ate-, (D)rain-, und (S)ourceelektroden durch einen relativ

schnellen DLW-Prozess definiert (a). Verwendung fand ein Ti:Saphir Laser mit einer Wellenlänge von 805 nm, einer Wiederholungsrate von 85 MHz sowie einer Pulsdauer von etwa 30 fs. Der komplette Laseraufbau wurde in eine sogenannte Nanopositionier- und Nanomessmaschine NMM-1 integriert. Die Entwicklung der NMM-1 fand in einer von der TU Ilmenau und der SIOS Messtechnik GmbH statt. Die NMM-1 besitzt einen Verfahrbereich von 25 mm x 25 mm x 5 mm bei einer Positionieraufösung und Genauigkeit im sub-Nanometerbereich [258, 259]. Strukturen wurden mit einer Leistung von 30 mW cw und einer Schreibgeschwindigkeit von 0.4 mm/s auf einer Fläche von 1.5 mm x 1.5 mm erzeugt. Eine einzelne Struktur besitzt eine Dimension von 100  $\mu\text{m}$  x 100  $\mu\text{m}$  (siehe Abbildung 9.1(b)). Eine 30-sekündige Entwicklung in mr-D 374/S finalisierte die Herstellung der (G)ate-, (D)rain-, und (S)ourceelektroden. Die Definition der Elektroden fand in Zusammenarbeit mit L. Weidenfeller statt.

Nachfolgend wurden nanoskalige Strukturen mittels FE-SPL erzeugt. Im Zuge der vorliegenden Arbeit ließ sich ein Vorteil der aktiven Cantilever ausnutzen. Wie in Abschnitt 2.4 beschrie-

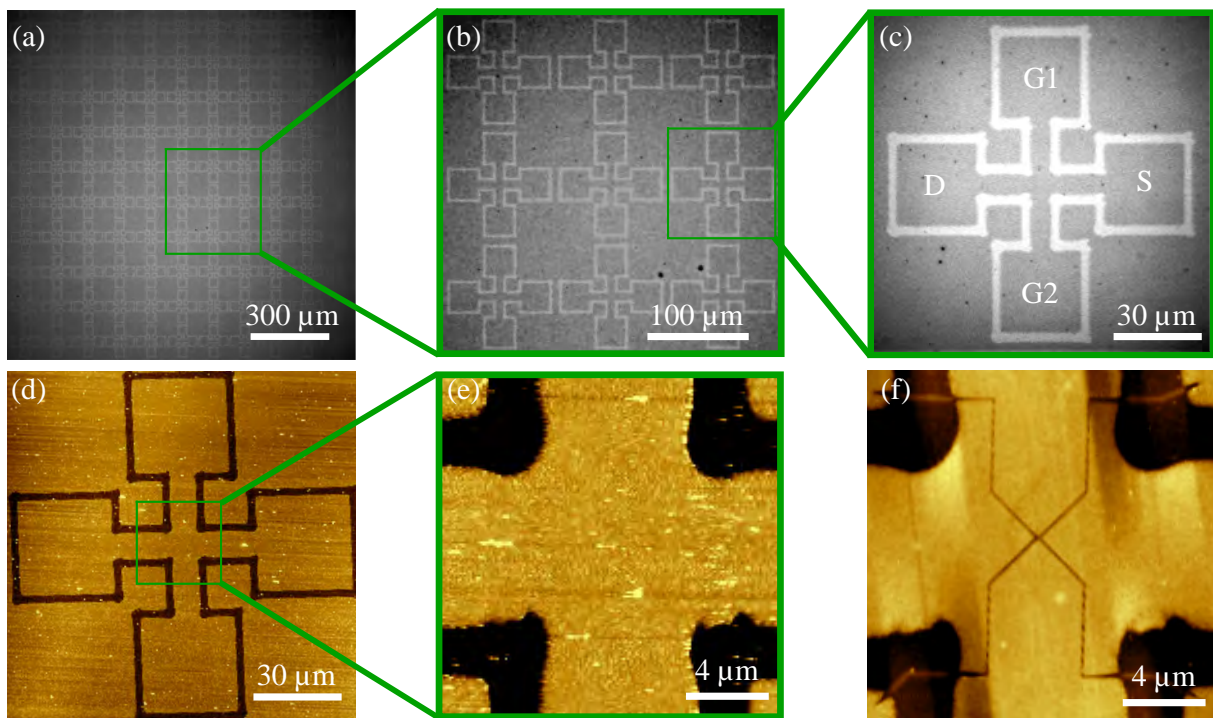


Abbildung 9.2.: Machbarkeitsnachweis einer ergänzenden Mix & Match Lithographie von DLW und FE-SPL. (a)-(c): Lichtmikroskopaufnahmen der Elektrodenstrukturen nach DLW und nasschemischer Entwicklung. Erzeugung von 10x10 individuellen Features innerhalb eines 1,5mm x 1,5mm großen Feldes. Einzelne Elektrodenstruktur innerhalb von ca. 1min durch DLW herstellbar, ein vergleichbares Muster (Linienbreite und Länge) mittels FE-SPL würde hingegen etwa 5h benötigen. (d)-(e): AFM-Aufnahmen vor der FE-SPL. Hierdurch ist das fügen von FE-SPL zu DLW-Strukturen möglich. (f): Nanometergroße Strukturen nach FE-SPL. Abgebildet ist hier die gleiche Position wie in (e). Hier sind G1: Gateelektrode 1; G2: Gateelektrode 2; S: Sourcelektrode; D: Drainelektrode. Jegliche DLW-Strukturierungen in dieser Arbeit wurden in Zusammenarbeit mit L. Weidenfeller erzeugt.

ben, besitzen diese die Eigenschaft ohne einen Cantileverwechsel schnell zwischen bildgebendem AFM- und mustererzeugendem FE-SPL-Modus hin und her schalten zu können. Erzeugung, Platzierung, Ausrichtung sowie metrologische Inspektion von Nanostrukturen sind möglich. Nanoskalige Muster können so an die DLW Mikrostrukturen angelegt, geschrieben und gleich darauf analysiert werden (siehe Abbildung 9.1 (c)). Für die Strukturierung mittels FE-SPL wurde im Zuge dieser Arbeit eine einkristalline Diamantspitze (siehe Abschnitt 6.3) bei einer Spannung von 60 V, einem Emissionsstrom von 25 pA und einer Schreibgeschwindigkeit von 0.05  $\mu\text{m/s}$  verwendet. Abbildung 9.2 zeigt den kompletten Fabrikationsverlauf. Die optischen Mikroskopaufnahmen (9.2 (a) - (c)) zeigen Kreuzstrukturen nach DLW und der darauf folgenden nasschemischen Entwicklung. Wie zu sehen ist, wurden 10 x 10 Elektroden auf einer großen Fläche definiert. Eine etwa fünfstündige Strukturierung mittels FE-SPL wäre für die Erzeugung einer einzelnen Kreuzstruktur (c) nötig. Mit DLW dagegen ist die Definition dieses Musters nach etwa 1 min abgeschlossen.

Darauf folgte die Vermessung einer Elektrode durch AFM. Das entsprechende Bild ist in (d) illustriert. Durch eine detaillierte AFM-Aufnahme (e) ist die Ausrichtung einer Nanostruktur direkt an die mikrometergroßen DLW-Strukturen möglich. In Abbildung 9.1 (e) und (f) ist eine Fläche vor bzw. nach FE-SPL zu sehen. Die Liniendosis für eine ausreichende Resistablation betrug 5000 nC/cm und ist damit etwa zehnmal höher als in den Kapiteln 7 und 8 erwähnt. Dies liegt vermutlich an Polymerisierungsprozessen während der nasschemischen Entwicklung und/oder der Belichtung des Resists durch Tageslicht. Eine weitere Möglichkeit wäre eine niedrigere Elektronensensitivität aufgrund der Verdünnung des Resists in ma-T 1050. Mehr Untersuchungen zur Verifikation einer dieser Optionen müssen folgen. Im Zuge der vorliegenden Untersuchung gingen damit allerdings erhöhte Elektroneninstabilitäten während des FE-SPL-Prozesses und somit ungleichmäßigere Strukturen einher. Zukünftig könnte der FE-SPL-Durchsatz durch den Einsatz in der sogenannten Mix & Match Lithographie gesteigert werden. Durch die Kombination von DLW und FE-SPL konnten mikrometer- und nanometergroße Layouts im gleichen Resist erzeugt werden.

## **9.2. Herstellung einer nanostrukturierten Stempelvorlage für NIL-Anwendungen mittels ergänzender Mix & Match Lithographie und kryogenem Plasmaätzen**

In diesem Abschnitt sollen die durch Mix & Match Lithographie generierten Muster durch den in Kapitel 8 vorgestellten kryogenen Plasmaätzprozess in das Siliziummaterial übertragen werden. Ziel ist die Erzeugung einer Vorlage (Master) für die UV-Nanoimprintlithographie (NIL). Der hier genutzte Imprintprozess basiert auf dem Strukturtransfer von einem flexiblen und transparenten Stempel aus Polydimethylsiloxan (PDMS) in eine spezielle Resistschicht unter Verwendung von UV-Licht. Der PDMS-Stempel ist dabei eine Negativkopie der strukturierten Siliziumvorlage. In Zuge der vorliegenden Arbeit erfolgte die Integration des UV-NIL-Aufbaus in die NMM-1 [260].

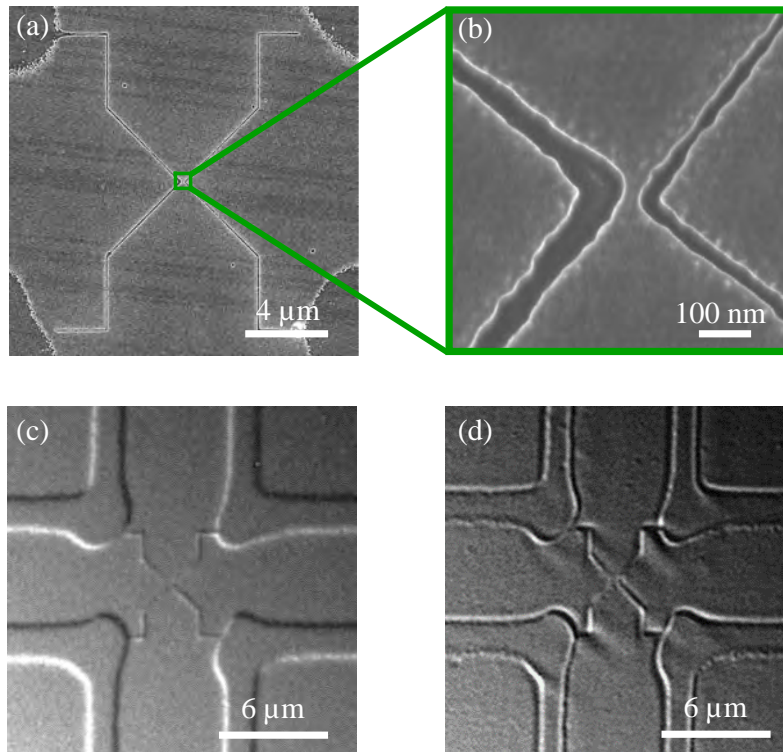


Abbildung 9.3.: Vervielfältigung durch UV-NIL mittels Mix & Match-Strukturierung und Musterübertrag (a) REM-Aufnahme nach dem kryogenen Plasmaätzen und anschließendem Entfernen restlichen Resistes (b) 30 nm breite Punktkontakte können in Silizium übertragen werden. Diese könnten im späteren Bauteilherstellungsprozess zu einem Insel/Tunnelbarrierensystem umfunktioniert werden. Die Laser-mikroskopbilder zeigen die negativen Strukturen auf dem Stempel (c) und die gleiche Struktur nach dem Prägen (d).

Für den NIL-Prozess wurde der Resist AMONIL MMS 10 von der AMO GmbH mit 6000 rpm für 1 min auf einen gereinigten Siliziumchip aufgeschleudert. Die resultierende Schichtdicke beträgt nach einem 1-minütigen Temperschnitt bei 115 °C etwa 75 nm. Während des Imprintprozesses wird der PDMS-Stempel mit dem AMONIL-überzogenen Substrat in Kontakt gebracht. Kapillarkräfte ziehen den Resist in die Kavitäten des Stempels. Dabei erfolgt eine fünfzehnminütige Belichtung mit UV-Licht (Wellenlänge 400 nm) bei 10 mW/cm<sup>2</sup>.

Abbildung 9.3 (a) zeigt REM-Messungen der Mix & Match-Strukturen nach dem cRIE-Prozess. Ein simultaner Musterübertrag von Mikrometer- und Nanometergroßen Strukturen war möglich. Die Silizium-zu-Resist Selektivität für verdünnten mr-P 1201 LIL beim gegebenen Ätzprozess (siehe Tabelle 3) beträgt etwa 6. Es sei darauf verwiesen, dass für die Bestimmung der Selektivität die DLW-Mikrostrukturen genutzt wurden, niedrigere Selektivitäten sind für die Nanostrukturen zu erwarten. Die Vergrößerung (b) zeigt einen erfolgreichen Transfer in das Siliziumsubstrat auch für die durch FE-SPL erzeugten Strukturen. Im vorliegenden Fall wurde ein möglicher Punktkontakt mit einem Abstand zwischen den Linien von etwa 30 nm generiert. Die Mikroskopaufnahmen (c) und (d) zeigen den ersten Versuch die Mix & Match-Strukturen durch UV-NIL zu vermehren. Wie in (c) sichtbar, kann eine Negativkopie von (a) in Form eines PDMS-Stempels erzeugt werden. Anschließend wurde dieser Stempel genutzt um die vorstrukturierte Silizium-

vorlage zu vervielfältigen (d). Sowohl Erzeugung des Stempels als auch die UV-NIL wurden in Zusammenarbeit mit S. Supreeti getätigt. Die hier vorgestellte Machbarkeitsstudie zeigt, dass die schnelle Vervielfältigung von Mikrometer- und Nanometerlayouts durch UV-NIL prinzipiell möglich ist. Der dafür notwendige Master kann dabei durch maskenlose Lithographieverfahren (DLW und FE-SPL) und eRIE hergestellt werden.

## Zusammenfassung des Kapitels 9

Im Zuge dieses Kapitels erfolgte die Erzeugung von Strukturen durch eine ergänzende Lithographie zwischen DLW und FE-SPL. Durch die sogenannte Mix & Match Lithographie ist die Strukturierung vom Mikro- bis in den Nanometerbereich im selben Resist möglich. Dafür wurde zunächst eine etwa 16 nm dicke Schicht des UV- und elektronensensitiven Resists mr-P1201 LIL auf ein Siliziumsubstrat aufgeschleudert. Daran schloss sich die Erzeugung einer Matrix aus einzelnen  $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$  großen Strukturen auf einer Fläche von  $1.5\ \text{mm} \times 1.5\ \text{mm}$  durch DLW an. Ein Entwicklungsschritt in mr-D 374/S finalisierte die Definition des Elektrodenlayouts. Aufgrund der Nutzung aktiver Cantilever konnten zunächst detaillierte AFM-Aufnahmen der entstandenen DLW-Strukturen erzeugt und anschließend Nanostrukturen mittels FE-SPL an vordefinierten Stellen geschrieben werden. In der vorliegenden Arbeit war es durch ergänzende Mix & Match Lithographie möglich ein SET-Layout auf großer Fläche zu schreiben. Da nur kleine Bereiche eines Quantenbauteils nanoskalige Strukturen benötigt, könnte durch diese Art der komplementären Mustererzeugung das Durchsatzproblem von FE-SPL minimiert werden. Als Nächstes wurde eine Möglichkeit aufgezeigt, das durch Mix & Match Lithographie erzeugte Substrat als Vorlage für einen NIL-Prozess zu nutzen und damit zu vervielfältigen. Dafür fand zunächst der Übertrag der Resiststrukturen in das Siliziumsubstrat statt. Anwendung fanden dabei die Ätzprotokolle aus Kapitel 8. Die so entstandene Vorlage konnte im Anschluss eine Negativkopie in Form eines PDMS-Stempels erzeugt und abschließend durch UV-NIL vervielfältigt werden.

# Additive Herstellung von Metallstrukturen mit „nano-gap“ durch FE-SPL

Die Herstellung von neuartigen nanoelektronischen Bauteilen wie beispielsweise Einzelelektronentransistoren oder plasmonischen Resonatoren benötigt die Erzeugung von Strukturen im Bereich von sub-10 nm und eine definierte Metallisierung. In Kapitel 7 konnte gezeigt werden, dass FE-SPL mittels Diamantspitzen in der Lage ist in diesen Strukturbereich vorzudringen. Im folgenden Abschnitt der Arbeit soll eine mögliche Art der Metallisierung durch FE-SPL beschrieben werden. Für höchste Auflösungen mittels FE-SPL ist die Verwendung dünner ( $\sim 10$  nm) Resistschichten nötig. Dies erschwert einen effektiven Musterübertrag in Metalle wie Cr, Al oder Au allerdings, da die Selektivität zwischen Resist und Metall gering ist. Weiterhin könnten empfindliche Materialien während des Ätzprozesses aufgrund der verwendeten Gasspezies beschädigt werden. Im Zuge der vorliegenden Arbeit soll daher die Idee des sogenannten Lift-Off-Prozesses eine Verwendung finden. Dieser ist bereits für verschiedenste moderne Lithographietechniken realisiert [261, 262]. Die Etablierung dieser Methode für FE-SPL folgt. Ein Zweischichtsystem bestehend aus zwei Opferschichten wird untersucht. Dafür wurde zunächst Polymethylgluta-

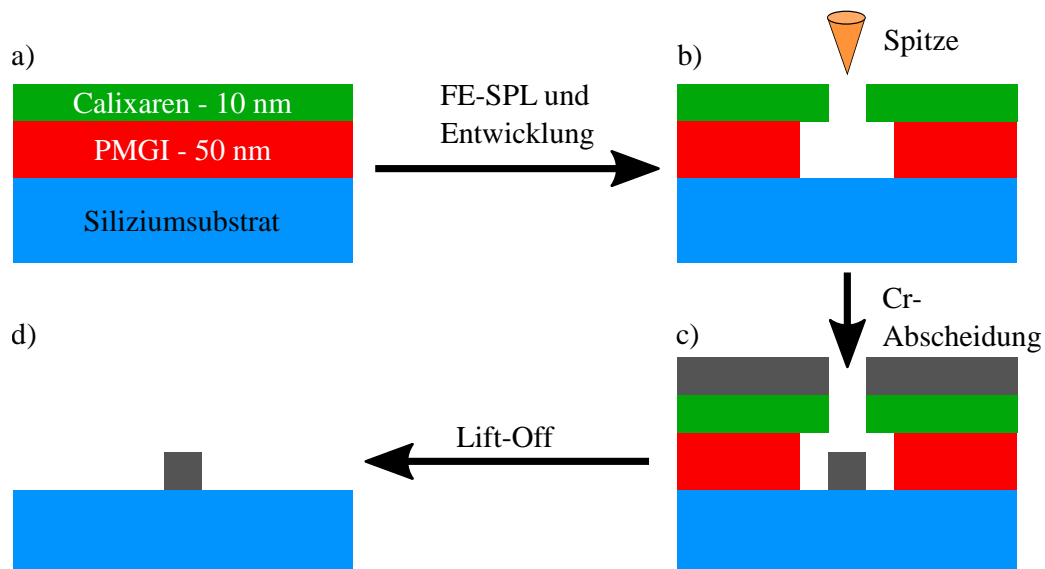


Abbildung 10.1.: Grundlegendes Prinzip des verwendeten Lift-Off-Prozesses. a) Ein n-dotiertes Siliziumsubstrat wird mit 50 nm PMGI beschichtet. Dieses Material dient als Lift-Off-Resist. Hierauf werden 10 nm Calixaren für die FE-SPL-Strukturierung abgeschieden. b) Durch FE-SPL wird ein Graben durch das Calixaren bis hin zur PMGI-Schicht erzeugt. Eine TEAH-Entwicklung ätzt das PMGI isotrop und unterätzt damit die Calixarenschicht. c) Eine etwa 10 nm dicke Chromschicht wird durch Elektronenstrahlverdampfung abgeschieden. d) DMSO entfernt überschüssiges Resist und hinterlässt lediglich jenes Chrom, das auf dem Substrat abgeschieden wurde.

rimide (PMGI) mit 4000 rpm für 45 s auf ein n-dotiertes Siliziumsubstrat aufgeschleudert. Nach einem anschließenden 30-sekündigen Tempersschritt bei 200 °C ist eine Schichtdicke von 50 nm messbar. Danach wurde auf die PMGI-Schicht zusätzlich 10 nm Molekularglasresist 4M1AC68A abgeschieden (siehe Kapitel 7). Die Calixarenschicht wurde durch FE-SPL mit verschiedenen Parametern strukturiert. Eine Behandlung der Probe für 20 s mit Tetraethylammoniumhydroxid (TEAH) folgte. Hierdurch wird die obere Calixarenschicht aufgrund des isotropen Ätzverhaltens von PMGI in TEAH unterätzt (siehe Abbildung 10.1 b)). Eine etwa 10 nm dicke Chromschicht wird im Anschluss durch Elektronenstrahlverdampfung aufgebracht (siehe Abbildung 10.1 c)). Ein Bad in Dimethylsulfoxid (DMSO) finalisiert den Lift-Off-Prozess. Dadurch werden die Opferschichten (Calixaren und PMGI) entfernt, sodass lediglich das auf dem Siliziumsubstrat befindliche Chrom zurückbleibt (siehe Abbildung 10.1 d)).

## 10.1. Voruntersuchungen

Um den Erfolg der Metallisierung durch Lift-Off gewährleisten zu können, muss zunächst geklärt werden, ob das vorhandene Zweischichtsystem für diesen Prozess grundsätzlich geeignet sind. Erfahrungsgemäß darf beispielsweise die Oberflächenrauigkeit des zu strukturierenden Resists einen Wert von etwa 0.5 nm nicht übersteigen. Ist die Rauigkeit zu hoch, steigt die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes von Spitze und Probenoberfläche während der FE-SPL. Eine erfolgreiche und möglichst reproduzierbare Strukturierung wäre damit nicht möglich. Somit sollte der zu strukturierende Calixarenresist im hier verwendeten Zweischichtsystem möglichst wenig mit dem darunterliegenden PMGI interagieren. Des Weiteren muss der Molekularglasresist stabil gegen die Entwicklung in TEAH sein. Sowohl die Oberflächenrauigkeit des Zweischichtsystems als auch die Stabilität des Calixarens während der Entwicklung soll nun folgen.

AFM-Messungen von Resistoberflächen direkt nach der Bedeckung des Siliziumsubstrats ist in Abbildung 10.2 illustriert. In (a) ist die Calixarenoberfläche ohne einen darunterliegenden wei-

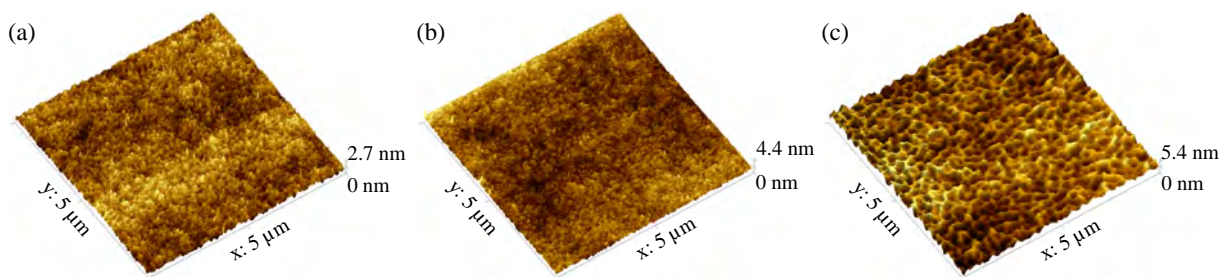


Abbildung 10.2.: AFM-Messungen der Oberfläche verschiedenener Resistschichtsysteme. (a) Pures Calixaren 4m1ac68. (b) PMGI-Calixaren und (c) PMGI-AZ Barli II. Für die Resistsysteme (a) nach (c) lassen sich die Oberflächenrauigkeiten 0.2 nm, 0.4 nm und 0.6 nm bestimmen.

teren Resist zu sehen. Die Oberflächenrauigkeit beträgt etwa 0.2 nm und ist damit hervorragend für die Strukturierung mittels FE-SPL geeignet (siehe hierfür Kapitel 7 und 8). Das Zweischichtsystem PMGI-Calixaren ist in (b) abgebildet. Auch hier lässt sich eine glatte Oberfläche ohne Irritationen feststellen. Eine Durchmischung/Beeinträchtigung des Calixarens durch das PMGI

tritt damit nicht auf. Die Rauigkeit der Oberfläche ist mit 0.4 nm zwar etwas höher als beim reinen Calixaren (a), liegt aber dennoch im für die FE-SPL nutzbaren Rahmen. Wird AZ Barli II auf ein Siliziumsubstrat abgeschieden (siehe Kapitel 7), lassen sich Oberflächenrauigkeiten unterhalb von 0.4 nm messen. Dies ist allerdings nicht der Fall, wird zwischen Silizium und AZ Barli II eine PMGI-Schicht eingeführt. Die entsprechende AFM-Aufnahme ist in (c) zu sehen. Eine irreguläre Oberfläche ist die Folge, was darauf schließen lässt, dass PMGI und AZ Barli II in irgendeiner Form miteinander interagieren. Das Resultat ist eine Rauigkeit von 0.6 nm. Durch die bessere Oberflächenqualität wurde somit das Zweischichtsystem PMGI-Calixaren (b) gewählt.

Als nächstes soll die chemische Stabilität des Calixarens während der TEAH-Entwicklung untersucht werden. Ein Abtrag der obersten unbelichteten Resistschicht (sogenannte „dark erosion“) während der 20-sekündigen Entwicklung konnte im Zuge dieser Arbeit nicht nachgewiesen werden. Anders verhält sich das bei belichteten Bereichen des Calixarens. Eine entsprechende AFM-Messung ist in Abbildung 10.3 zu sehen. Zunächst erfolgte die Erzeugung einer *I*-vs.-*v*-

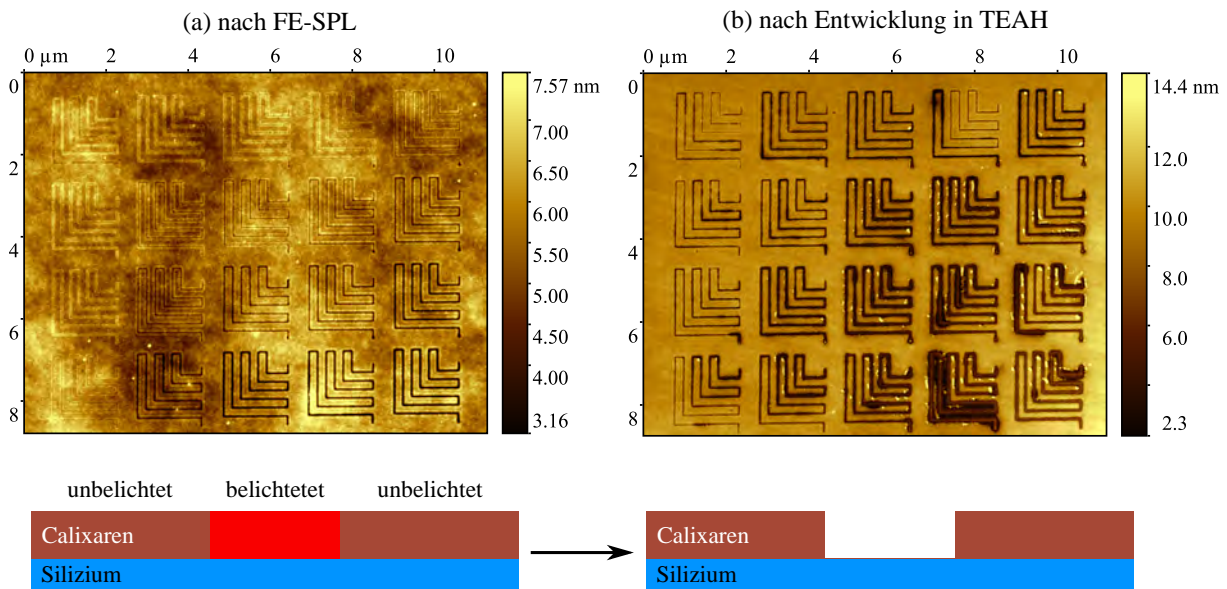


Abbildung 10.3.: AFM-Messung direkt nach FE-SPL von *I*-vs.-*v*-Testmatrix. Strukturen (a) vor und (b) nach 20 s im Entwickler 101A. 4m1ac68 reagiert als Umkehrresist.

Teststrukturmatrix (siehe Abschnitt 7.2) mittels FE-SPL. (a) zeigt die entsprechende Matrix direkt nach der Lithographie. Strukturen im Negativton (kleinste Dosen) über den Mischton (mittlere Dosen) bis hin zu Positivton (höchste Dosen) sind sichtbar. Nach der 20-sekündigen Entwicklung in TEAH (b) offenbart sich eine Umwandlung von Negativ- zu Positivton. Anders als bisher angenommen lässt sich das hier verwendete Calixaren durch TEAH somit positiv entwickeln. Bislang war lediglich die Negativentwicklung mittels Methylisobutylketon (MIBK) bekannt [9, 247]. Ein Vorteil dieses Verhaltens des Resistes ist, dass eine Lift-Off-Metallisierung auch bei sehr viel kleineren Liniendosen (Positivton der FE-SPL-Strukturen reicht nicht bis zum PMGI) erfolgreich sein kann. Bei zu großen Liniendosen hebt sich der Calixarenresist während der Entwicklung vom Substrat ab und hinterlässt Rückstände am Linienrand. Weiterhin entstehen im kompletten Dosisbereich sehr unregelmäßige Linien, was eventuell auf den unde-

finierten/spontanen Angriff der TEAH-Moleküle während der nasschemische Entwicklung zurückzuführen ist. Was während der Entwicklung mit dem Calixaren genau passiert, ist zur Zeit der Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht geklärt. Weitere Untersuchungen müssen folgen.

## 10.2. Erzeugung nanoskaliger Chromstrukturen auf Silizium

Für das hier verwendete 60 nm Zweischichtsystem aus PMGI und Calixaren wurden die besten Ergebnisse mit einer Spannung von 75 V während der FE-SPL erzielt. Eine höhere Spannung (verglichen mit Kapitel 7) fand Verwendung aufgrund der dickeren Resistschicht. In Abbildung 10.4 (a) ist eine Teststruktur nach FE-SPL zu sehen. Eine Liniendosis von 330 nC/cm wurde

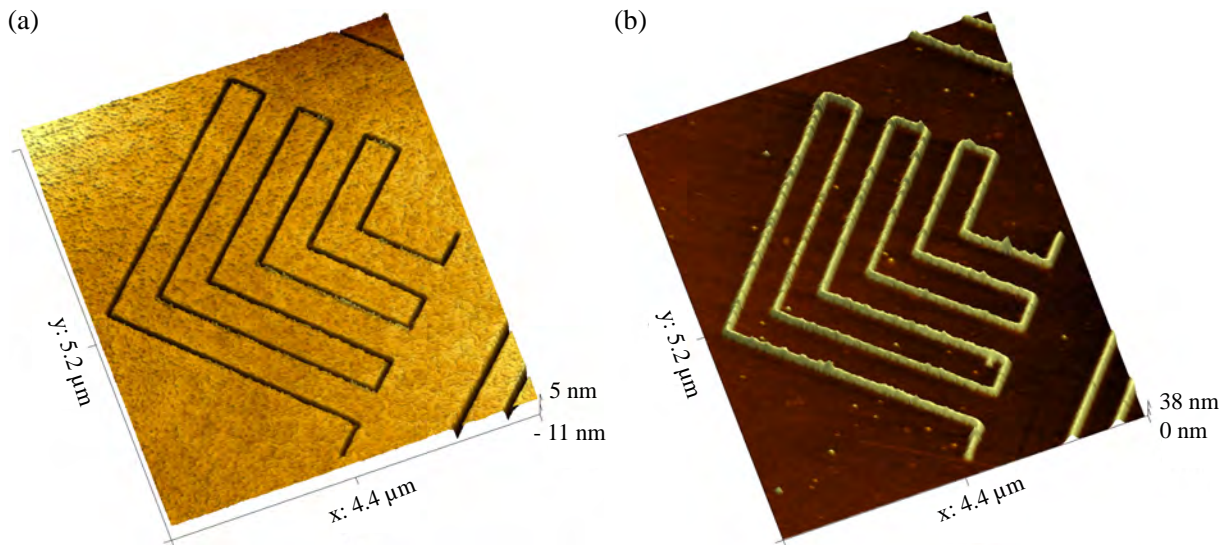


Abbildung 10.4.: (a) Ein Zweischichtsystem bestehend aus 50 nm PMGI und 10 nm Calixaren wurde auf einem Siliziumchip abgeschieden. Strukturierungen der Calixarenschicht mittels FE-SPL mit einer Spannung von 75 V und einer Liniendosis von 330 nC/cm fanden statt. (b) Die gleiche Struktur nach dem Lift-Off-Prozess. Die Linienbreite dieser Chromstruktur beträgt etwa 60 nm. Bilder aus eigener Veröffentlichung [263] entnommen.

verwendet. Die Struktur nach der Entwicklung mit TEAH, der darauf folgenden Chromabscheidung und dem abschließenden Lift-Off-Schritt zeigt, dass eine nanoskalige Metallisierung eines Siliziumsubstrats durch das hier genutzte Zweischichtsystem realisierbar ist (Abbildung 10.4 (b)).

REM-Bilder von Teststrukturen, die durch verschiedene FE-SPL-Liniendosen [a) 500 nC/cm, b) 330 nC/cm, c) 250 nC/cm und d) 200 nC/cm] erzeugt wurden, sind in Abbildung 10.5 zu sehen. Für niedrige Belichtungs Dosen konnte trotz Positiventwicklung während der TEAH-Entwicklung kein zuverlässiger Graben durch die Calixarenschicht hin zum PMGI geöffnet werden. Dadurch erfolgte keine isotrope Entwicklung des PMGI bzw. kein unterätzen des Calixarens, wodurch wiederum kein Chrom auf dem Substrat abgeschieden werden konnte. Dies resultiert in unterbrochenen Chromlinien nach dem Lift-Off (siehe vor allem REM-Messung 10.5 d)). Auffällig ist, dass der Lift-Off-Prozess vor allem beim Start und dem Ende der Struktur als auch (bei

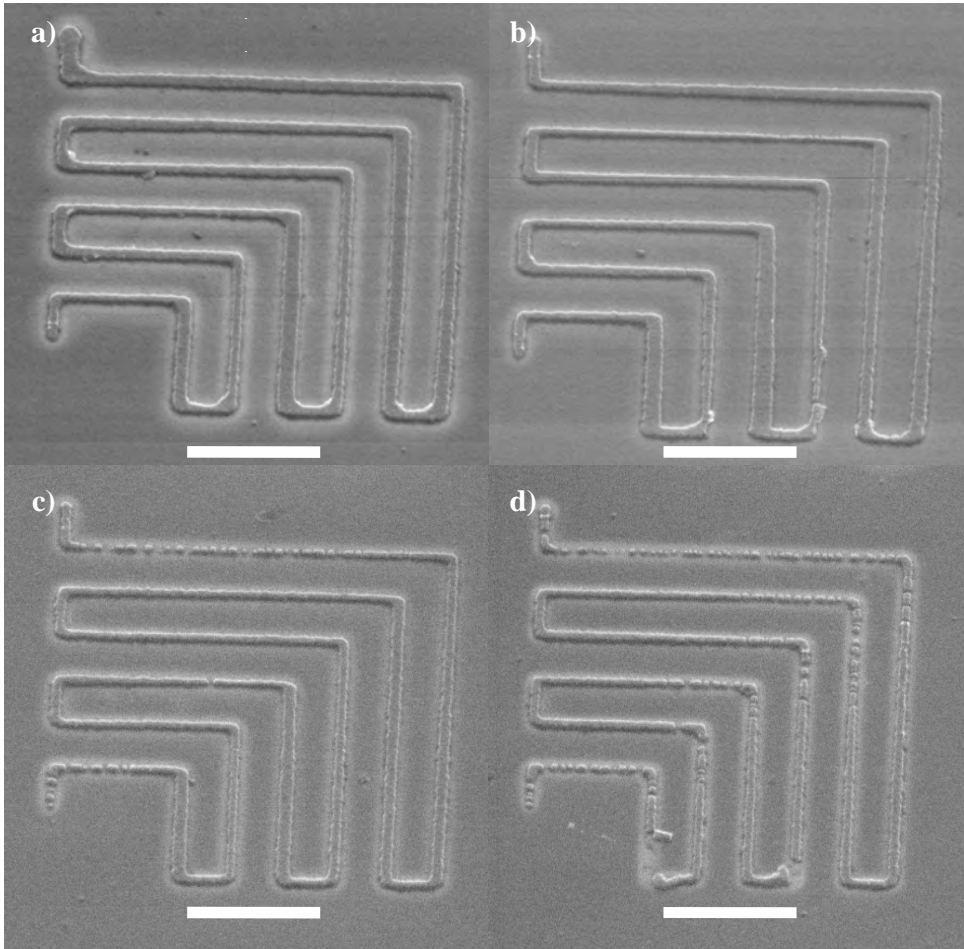


Abbildung 10.5.: REM-Aufnahmen von Strukturen nach dem Lift-Off. Verschiedene Liniendosen wurden während der FE-SPL verwendet. a) 500 nC/cm, b) 330 nC/cm, c) 250 nC/cm und d) 200 nC/cm. Durchgängige Chromlinien konnten für Liniendosen  $\geq 250$  nC/cm erzeugt werden. Der weiße Balken entspricht 500 nm. Bilder aus eigener Veröffentlichung [263] entnommen.

der kleinsten Dosis) an den Ecken nur unzureichend funktioniert hat. Hier beschleunigt/bremst das System, wodurch das Calixaren lokal durch ungleichmäßige Dosen belichtet wird. Ein erfolgreiche/wiederholbare Metallisierung des Siliziumsubstrates konnte mit einer Liniendosis  $\geq 250$  nC/cm erreicht werden. Im Zuge dieser Arbeit war es möglich Linienbreiten im Bereich von 60 nm zu erzeugen. Um die Chromlinienbreite weiter zu verringern müssen mehr Untersuchungen mit dünneren Calixarenschichten oder komplett anderen Resisten folgen.

Möglich ist allerdings die Reduzierung des Abstandes zwischen zwei Linien. Abbildung 10.6 zeigt zwei Chromstrukturen in unmittelbarer Nähe zueinander. Ein Spalt zwischen den beiden Lift-Off-Strukturen im Bereich von unter 15 nm konnte erzeugt werden. Wie in (d) angedeutet, finden solche Metallelektroden mit extrem kleinem Abstand beispielsweise in der Molekularelektronik eine Anwendung. Durch die elektrische Charakterisierung von Molekülen ist ein Rückschluss auf Lebens- und Relaxationszeit nuklearer Spins einzelner Atome möglich [264].

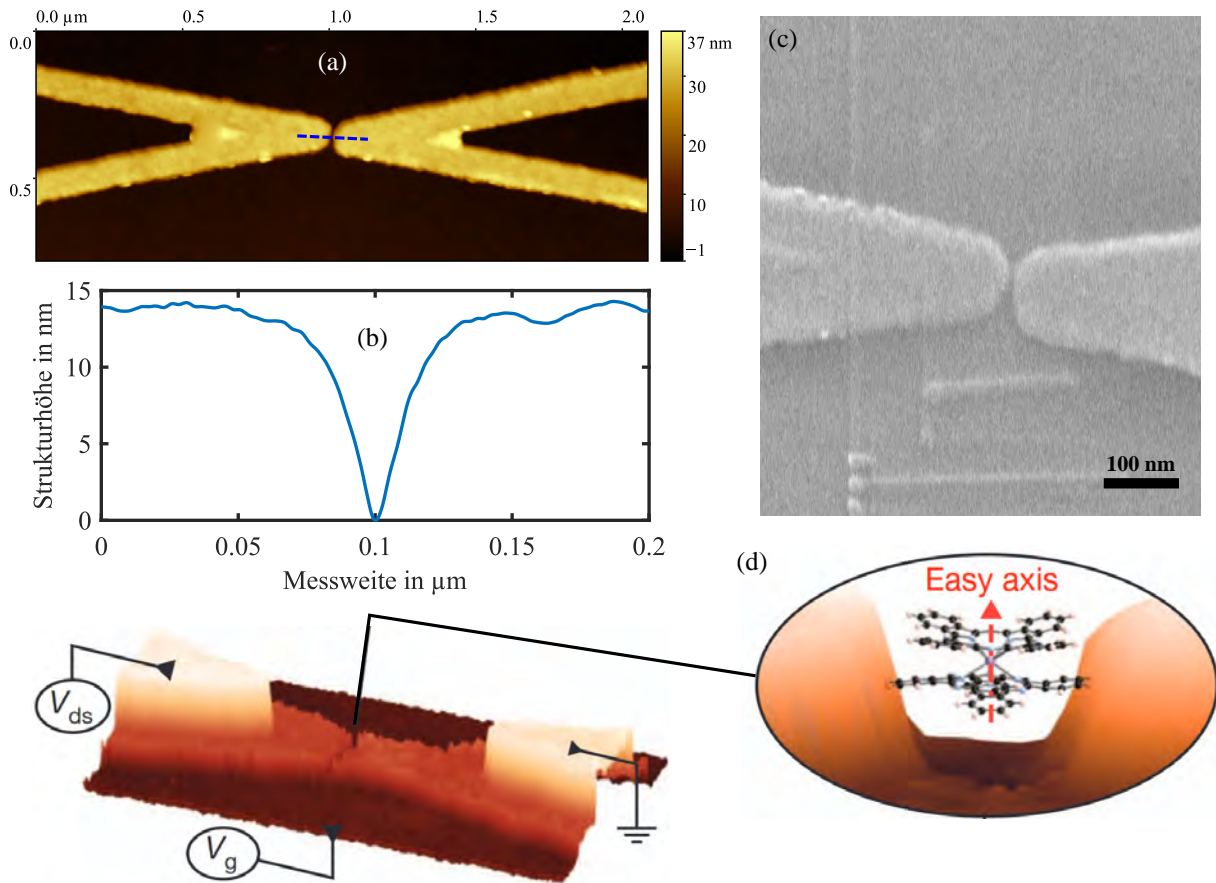


Abbildung 10.6.: (a) AFM-Bild einer SET-Struktur mit extrem kleinem Elektrodenabstand und (b) dem zugehörigen AFM-Profil. (c) REM-Aufnahme von (a) zeigt, dass der Abstand der beiden Chromstrukturen unterhalb von 15 nm ist. (d) zeigt ein Anwendungsbeispiel aus der Molekularelektronik. Die elektrische Charakterisierung von Molekülen und Atomen ist möglich. Bilder (a) - (c) aus eigener Veröffentlichung [263] und (d) aus [264] entnommen.

## Zusammenfassung des Kapitels 10

Im Zuge dieses Kapitels erfolgte die Erzeugung von Chromstrukturen durch einen Lift-Off-Prozess mittels FE-SPL. Dafür wurde zunächst ein 60 nm dickes Zweischichtsystem aus PMGI und Calixaren auf ein Siliziumsubstrat aufgeschleudert, wobei PMGI als Lift-Off-Resist verwendet und das darauf befindliche Calixaren durch FE-SPL strukturiert wurde. Voruntersuchungen mittels AFM-Messung zeigten eine marginale Erhöhung der Oberflächenrauigkeit des Zweischichtsystems verglichen mit einer einfachen Schicht aus Calixaren. Eine Durchmischung/Beeinträchtigung des Calixarens durch das PMGI tritt damit (vermutlich) nicht auf. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass der verwendete Molekularglasresist 4m1ac68 während der Entwicklung im Entwickler 101A als Umkehrresist reagiert. Dabei wiesen belichtete Bereiche einen Positivton auf, wohingegen unbelichtete Bereiche weitestgehend unbeeinflusst blieben. Der Vorteil: Auch wenn Calixaren aufgrund zu geringeren Liniendosen nicht bis zum PMGI

durchstrukturiert wurde, ist ein erfolgreicher Lift-Off möglich. Der Nachweis von durchgängigen Chromlinien für Liniendosen  $\geq 250 \text{ nC/cm}$  während der FE-SPL folgte. Im Rahmen dieser Arbeit war so die Herstellung von Chromlinien mit einer Breite von etwa 60 nm möglich. Ein Spalt zwischen zwei Lift-Off-Strukturen unterhalb von 15 nm konnte gezeigt werden.



# Zusammenfassung und Ausblick

Die Möglichkeit Nanofabrikation im Bereich von sub-10nm zu betreiben wurde als einer der wichtigsten Schritte identifiziert, um künftig nanoelektronische, NEMS, photonische und biologische Bauelemente zu bauen. In dieser Arbeit wurde ein neuartiges lithographisches Konzept basierend auf der Belichtung durch niederenergetische Elektronen (typischerweise  $< 100$  eV) genutzt, um eine dünne Molekularglasresistschicht zu strukturieren. Die sogenannte Feldemissions-Rastersondenlithographie (FE-SPL) ist hervorragend geeignet, um Nanostrukturen für die schnelle Prototypenherstellung in der universitären Forschung zu erzeugen. Erstmals wurden Diamantspitzen in unsere standardmäßigen aktiven Cantilever integriert und für die FE-SPL anwendbar gemacht. Wie zunächst nur durch die Theorie bekannt, konnte auch eine verbesserte elektrische und mechanische Stabilität an Luft nachgewiesen werden. Niemals zuvor wurde die Strukturierung von Calixarenresist durch FE-SPL mittels Diamantspitzen so ausführlich untersucht. Letztendlich erfolgte der Nachweis von sub-10 nm Strukturen. In Verbindung mit der exzellenten mechanischen und elektrischen Stabilität könnte Diamant das Material für zukünftige Nanostrukturierungen auf Waferlevel sein. Weiterhin ist für die Fabrikation von funktionalen Geräten ein anisotroper Musterübertrag nötig. Der Transfer von Resiststrukturen in das darunterliegende Siliziumsubstrat wurde unter Verwendung eines Plasmaätzprozesses bei kryogenen Temperaturen (cRIE) gewährleistet. Noch nie zuvor erfolgte daher eine so detailreiche Untersuchung unseres Ätzprotokolls insbesondere bezüglich eines Musterübertrags nach vorangegangener FE-SPL. Die Ätzraten und Selektivitäten können dabei mit bekannten Untersuchungen anderer Gruppen mithalten. Gleichzeitig ist der Nachweis von Siliziumstrukturbreiten im sub-10 nm Bereich möglich. Die detailreiche Analyse von FE-SPL und cRIE sowie die Zusammenarbeit mit dem Imperial College London gipfelte in der erstmaligen Herstellung eines Einzelelektronentransistordemonstrators der auch bei Raumtemperatur arbeitsfähig ist. Weiterhin wurden herausfordernde Aspekte bezüglich der Anwendbarkeit, des Durchsatzes und des Strukturübertrages untersucht und durch geeignete Techniken gelöst. So wird beispielsweise eine neuartige Kombination aus direktem Laserschreiben (DLW) und FE-SPL beschrieben. Die Herstellung von Strukturgrößen im Mikro- und Nanometerbereich durch diese sogenannte Mix & Match Lithographie ist in einem speziellen Resist möglich. Eine großflächige Strukturierung und damit höhere Durchsätze sind denkbar. Abschließend wurden die breit gefächerten Einsatzmöglichkeiten von FE-SPL durch einen erfolgreichen Lift-Off-Prozess unterstrichen. Noch nie zuvor ist die Herstellung von Chromstrukturen mit einer Breite von 60 nm und einem 15 nm „nano-gap“ durch ein Zweischichtsystem und unter Verwendung von FE-SPL mittels Diamantschichten geglückt. In Verbindung mit cRIE ist die Erzeugung von neuartigen und technisch vielversprechenden Bauelementen im Einzelnanometerbereich möglich. Im Kontext der FE-SPL und cRIE konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit die folgenden Resultate erzielt werden:

**(I) Herstellung von aktiven Cantilevern mit Diamantspitzen für die Rastersondenlithographie:** Wie alle spitzenbasierenden Technologien leidet auch die FE-SPL am Verschleiß der verwendeten Spitze. Diamant ist als extrem langlebiges Material bekannt und sollte daher im

Rahmen dieser Arbeit für FE-SPL-Anwendungen untersucht werden. Um gleichzeitig alle Funktionalitäten von aktiven Cantilevern (schnelles Umschalten zwischen Messen und Schreiben) nutzen zu können, wurden in dieser Arbeit zwei Möglichkeiten zur Erzeugung von Diamantspitzen aufgezeigt (siehe Kapitel 3.1).

**(a) Integration eines Diamantbeschichtungsprozesses in den vorhandenen Cantileverherstellungsprozess:** Die Herstellung dieser Art der Spitzen begann mit der Abscheidung von 50 nm CVD-Diamant auf einem vorprozessierten Siliziumwafer (Siliziumspitzen und Piezoresistorstrukturen waren vorhanden). Eine Begrenzung der Diamantschicht auf Bereiche der Siliziumspitzen mittels Photolithographie und  $O_2/SF_6$ -Plasmaätzprozess folgte. Bereits bekannte Prozessschritte finalisierten die Cantileverherstellung. Im Rahmen dieser Arbeit konnte somit eine Prozessmethodik ausgearbeitet werden, mit der es möglich war den bestehenden Prozessplan zur Herstellung von aktiven Cantilevern zu erweitern. Durch wenige zusätzliche Schritte ist die Erzeugung von diamantbeschichteten Siliziumspitzen auf Waferlevel möglich. Die Eigenschaften des Diamanten können so mit den Vorteilen aktiver Cantilever verbunden werden. Der Radius dieser Spitzen am Apex beträgt aufgrund der abgeschiedenen Diamantschichtdicke etwa 50 nm.

**(b) Herstellung extrem robuster einkristalliner Diamantspitzen durch einen fokussierten Galliumionenstrahl:** Die Herstellung dieser Art der Spitzen begann mit dem Aufkleben eines einkristallinen Diamanten auf einen aktiven Cantilever durch eine speziell entwickelte Prozessreihenfolge unter Verwendung eines Mikromanipulators. Im Anschluss erfolgte die Schärfung des Diamanten mittels fokussierten Galliumionenstrahls. Die Definition der künftigen Position der Spitze beginnt hierbei mit einem relativ großen Ionenstrom von 2.5 nA und einer hohen Beschleunigungsspannung von 30 keV. Das schrittweise Absenken des Stroms und der Spannung auf 11 pA und 8 keV erlaubt die Herstellung von nanoskaligen Diamantspitzen. Abhängig vom Winkel zwischen Diamantoberfläche und Argonionenstrahl konnten Radian am Spitzenapex von 20 nm erzeugt werden.

Aufgrund der seriellen Bearbeitungsweise ist die Produktion lediglich einer einzelnen Spitze zur selben Zeit möglich. Deren Herstellung ist damit sehr zeitintensiv. Zum Vergleich: Auf einem Wafer befinden sich etwa 450 diamantbeschichtete Siliziumspitzen, die alle zur gleichen Zeit generiert werden. Ein Vorteil der Bearbeitung mittels Argonionenstrahl ist jedoch die mögliche Erzeugung geringerer Spitzendurchmesser. Innerhalb von etwa 2 - 3 h konnte ein Durchmesser von 40 nm erzielt werden. Dieser könnte zukünftig durch einen größeren Zeitaufwand, noch geringeren Ionenströmen und kleineren Beschleunigungsspannungen auf 10 nm reduziert werden [108]. Ohne zusätzliche Prozesse ist dies im Fall der diamantbeschichteten Siliziumspitzen nicht möglich. Nur Spitzenradian im Bereich der abgeschiedenen Diamantschichtdicke können generiert werden. Die Schichtdicke kann lokal bei der jeweiligen Spitze durch einen  $O_2/SF_6$ -Plasmaätzprozess verringert werden, was die Erzeugung von 10 nm CVD-Diamantspitzen ermöglicht [103]. Auch andere mögliche Verfahren zur Herstellung von Diamantspitzen auf aktive Cantilever dürfen nicht vernachlässigt werden (siehe Abschnitt 3.1). Des Weiteren konnte in ersten Tests der erfolgreiche Einsatz von Galliumnitrid als Feldemittermaterial gezeigt und veröffentlicht werden [265, 266]. Mehr Untersuchungen müssen folgen. Denkbar wären auch Kohlenstoffnanoröhren (CNT). Durch ihre  $sp^2$ -Hybridisierung und gleichzeitig extrem kleinen Dimensionen könnte dieses Material exzellente Eigenschaften für FE-SPL- und AFM-Anwendungen besitzen.

---

**(II) Verbesserte Emissionseigenschaften und höhere Langlebigkeit durch die Verwendung von Diamantspitzen:** Im Zuge von Abschnitt 6.4 dieser Arbeit folgten Experimente, die die grundlegende Einsatzfähigkeit verschiedener Spitzenmaterialien (Silizium, diamantüberzogenem Silizium und einkristallinem Diamant) für FE-SPL-Anwendungen untersuchen. Ein großes Augenmerk wurde dabei auf die Stabilität der Elektronenemission über einen Zeitraum von 16 h sowie die potentielle Lebenszeit einer einzelnen Spitze gelegt. Es zeigte sich, dass die Siliziumspitze in den ersten ca. 45 min sehr stabil emittiert. Das Rauschen des Emissionssignals um den eingestellten Stromsollwert stieg danach allerdings an, sodass sich im Verlauf der restlichen Versuchsdauer eine mittlere Instabilität von  $\pm 0.61$  pA berechnen lies. Demgegenüber stehen die Diamantmaterialien. Hier konnten für beide Spitzentypen erheblich stabilere Elektronenemissionsströme detektiert werden. Das Ergebnis war eine Instabilität von  $\pm 0.3$  pA für die diamantbeschichtete Siliziumspitze und  $\pm 0.14$  pA für die einkristalline Diamantspitze. In diesem Zusammenhang konnte gezeigt werden, dass Diamant auch über einen längeren Zeitraum hinweg stabilere Elektronenemissionseigenschaften besitzt. Für zukünftige großflächige FE-SPL-Strukturierungen ist durch die Verwendung von Diamantmaterialien ein reproduzierbareres Ergebnis zu erwarten.

REM-Aufnahmen vor und nach der Langzeitemission haben gezeigt, dass einkristalline Diamantspitzen auch mechanisch stabil sind. Anders als Silizium und diamantbeschichtetes Silizium, welche erhebliche Veränderungen ihrer Topographie aufwiesen, lies sich dies beim Einkristall kaum feststellen. Einkristalliner Diamant stellte sich damit als elektrisch und mechanisch höchst stabil heraus und könnte damit das Material der Wahl für die FE-SPL-Strukturierung der Zukunft sein. An dieser Stelle sei allerdings darauf hingewiesen, dass im Zuge der vorliegenden Arbeit, Siliziumspitzen mit einem Radius von etwa 10 nm mit Diamantspitzenradien von etwa 50 nm verglichen wurden. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob reduzierte Spitzenradien einen Einfluss auf die Elektronenemissionsstabilität und mechanische Langlebigkeit des Diamanten haben.

**(III) Erstmalige Erzeugung von nanoskaligen sub-10nm Strukturen in Molekularglasresist durch FE-SPL mittels Diamantspitzen:** Im Rahmen von Kapitel 7 wurde eine einkristalline Diamantspitze verwendet um Strukturen mittels FE-SPL in ultradünnem Resist (AZ Barli II und 4M1AC68A) zu erzeugen. Um eine möglichst stabile Elektronenemission während der Lithographie zu gewährleisten, ist die Wahl der Spannung von großer Bedeutung. Gleichzeitig konnte in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden, dass dieser Parameter auch für die Qualität der Strukturen verantwortlich ist. Bei hohen Spannungen erfolgt eine mehrstrahlige Elektronenemission, was wiederum zu verbreiterten und ungleichmäßigen Strukturlinien führt. Ein Spannungsbereich von 30 - 40 V hat sich als ideal herausgestellt. Experimentell konnten zwei grundlegende Spannungsregime bei der Positivstrukturierung von Calixaren festgestellt werden. Mit dem Ziel höchster Auflösung hat sich die Verwendung von 30 V bewehrt. Die Spitze ist dabei näher an der Substratoberfläche und kann damit kleinere Strukturen generieren. Sollen allerdings breitere Linien erzeugt werden, ist es ratsam 40 V zu verwenden. Die Wahrscheinlichkeit einer Spitzenkollision mit der Probenoberfläche ist aufgrund des größeren Abstandes zwischen Spitze und Probe geringer. Ein spezielles Testmuster in Calixarenresist zeigte den annähernd linearen Verlauf der dosisabhängigen Linienbreite. Die Ablationsrate des Molekularglasresis-

tes 4M1AC68A beträgt  $0.02 \text{ nm}/(\text{nC}/\text{cm})$ . Weiterhin erfolgte die Ermittlung der Sensitivität ( $500 \text{ nC}/\text{cm}$ ) und des Kontrasts (1.53). Durch diese Experimente war es letztendlich möglich sub-10 nm Strukturen mit einer Pitchweite von 18 nm zu erzeugen.

Die Ergebnisse der FE-SPL durch die hier verwendeten Diamantspitzen (Apexdurchmesser etwa 100 nm) mit den Wolframspitzen (Apexdurchmesser etwa 20 nm) einer anderen Arbeit [9] sind vergleichbar. Breite der Strukturen bzw. die Ablation ist damit unabhängig vom verwendeten Spitzenradius. Da im vorliegenden Rahmen Graphit (bzw. Graphit/Diamant-Übergänge) für die Elektronenemission zuständig ist (siehe Abschnitt 3.2), ist die effektive Fläche, aus der die Diamantspitze Elektronen emittiert, allerdings unbekannt. Diese könnte durchaus im unteren Nanometerbereich sein, wodurch die Diamant- und Wolframspitzen im Endeffekt doch einen vergleichbar großen effektiven Apexradius während der FE-SPL besitzen. Nach Mayer et al. [80] ist der Elektronenstrahldurchmesser auf der Probe abhängig vom Spitzendurchmesser. Radiusabhängige Strukturbreiten wären das Ergebnis. Entsprechende Untersuchungen müssen folgen. Weiterhin konnte in Abschnitt 6.4 eine verbesserte Elektronenemissionsstabilität durch die Verwendung von Diamantspitzen gezeigt werden. Im Zuge der Erzeugung von Strukturen in dieser Arbeit konnte allerdings keine wirkliche Verbesserung der Reproduzierbarkeit nachgewiesen werden. Selbst mit konstanten FE-SPL-Parametern können Strukturbreiten eine Abweichung von etwa  $\pm 10 \text{ nm}$  innerhalb der selben Struktur besitzen. Die Elektronenemissionsstabilität aus der Spitze ist damit nur ein Parameter, der für die eigentliche Strukturierung relevant ist. Künftige Untersuchungen müssen die umgebende Luftfeuchtigkeit und Temperatur beinhalten. Vor allem die Feuchtigkeit der Luft bzw. des verwendeten Resists hat einen erheblichen Einfluss auf die Strukturierbarkeit durch FE-SPL (siehe Abschnitt 4.1). Untersuchungen mit stabileren Umgebungsverhältnissen müssen demnach folgen.

**(IV) Charakterisierung eines Plasmaätzprozesses bei kryogenen Temperaturen und der Musterübertrag von Nanostrukturen in Silizium:** Im Zuge von Kapitel 8 wurde der Musterübertrag von FE-SPL-strukturiertem Molekularglasresist in das Siliziumsubstrat mittels kryogenem Plasmaätzverfahren behandelt. Zunächst konnte die die Anisotropie der Siliziumstrukturen durch das verwendete  $\text{SF}_6/\text{O}_2$ -Ätzrezept bestätigt werden. Die Selektivität von Silizium zu Calixaren beträgt etwa 8. Gleichzeitig tritt während der FE-SPL aufgrund des Wassers an der Luft eine Siliziumoxidation auf. Es konnte gezeigt werden, dass die Oxidlinse größer als der jeweilig erzeugte Positivton durch direkte Ablation während der FE-SPL ist. Mit einer Si-SiO<sub>2</sub>-Selektivität von etwa 17 ist der Musterübertrag von Positivtonstrukturen im Resist in das Siliziumsubstrat nicht möglich. Für die Entfernung von ungewolltem SiO<sub>2</sub> wurde ein standardmäßiger Ar/CHF<sub>3</sub>-Plasmaätzprozess vor cRIE angewandt. Für diesen konnte eine SiO<sub>2</sub>-Calixaren-Selektivität von etwa 1 bestimmt werden. Der Nachweis von Siliziumstrukturen mit Linienbreiten im Bereich von 10 - 20 nm war durch entsprechende REM-Messungen möglich. Strukturbreiten unterhalb von 10 nm konnten mit dem REM nicht mehr aufgelöst werden. Eine hochaufgelöste Messung mit dem AFM konnte allerdings zeigen, dass Strukturen auch mit kleinerer Liniendosis im Silizium übertragen wurden. Die Linienbreite dieser Siliziumstruktur beträgt vermutlich weniger als 10 nm.

Durch eine Zusammenarbeit der TU Ilmenau und dem Imperial College London wurde durch die Verbindung von FE-SPL und dem Plasmaätzprozess bei kryogenen Temperaturen ein bei Raum-

---

temperatur arbeitender Einzelelektronentransistor hergestellt. Im Falle des Ätzprozesses müssen allerdings noch einige Untersuchungen folgen. Es wurde hier zwar die Anisotropie nachgewiesen, diese ist allerdings abhängig von der Struktur selber [221]. Im Zuge dieser Arbeit konnte nicht sichergestellt werden, dass die sub-20 nm Strukturen auch anisotrop sind. In weiteren Versuchen müssen entsprechende Proben gespalten und der Schnitt mit dem REM analysiert werden. Eine Verbesserung der verwendeten Ätzrezepte könnte zu einer verbesserten Selektivität und Anisotropie führen, wodurch Strukturen mit noch höherem Aspektverhältnis herstellbar wären. Eine Si-Calixaren-Selektivität von 10, wie von Liu et al. [221] publiziert, könnte durch Anpassungen des kryogenen Ätzprozesses erreicht werden. Die größte Verbesserung ist im Falle des SiO<sub>2</sub>-Prozesses möglich. Ein Plasma mit reduzierter CCP-Leistung und niedrigerer Temperatur könnte die Selektivität erheblich verbessern.

**(V) Neuartige Verbindung von FE-SPL und DLW zu einer komplementären Mix & Match Lithographie:** Im Zuge von Kapitel 9 wurde ein Prozessszenario vorgestellt maskenlos Mikro- und Nanostrukturen durch direktes Laserschreiben (DLW) bzw. FE-SPL hergestellt wurden. Diese sogenannte Mix & Match Lithographie ist ein Weg, das Durchsatzproblem der FE-SPL zu lösen. Die Herstellung eines SET-Layouts begann mit der Erzeugung von Elektroden auf einer großen Fläche durch DLW. Die AFM-Analyse eines einzelnen Musters folgte. Durch Umschalten in den FE-SPL-Betrieb war es möglich eine Nanostruktur an die vorstrukturierte DLW-Mikrostruktur anzulegen. Die Muster wurden anschließend durch cRIE in das Siliziumsubstrat übertragen und konnten Verwendung als UV-NIL-Vorlage finden. Erste Versuche zeigen, dass die Prozesskette Mix & Match Lithographie, Plasmaätzen, UV-NIL ein probates Mittel ist, um schnell im großen Maßstab (z.B. ganzer Wafer) Mikro- und Nanostrukturen zu erzeugen. Im Zuge dieser Arbeit war die Generierung von Nanostrukturen im hier verwendeten Resist mittels FE-SPL herausfordernd. Der lichtempfindliche Resist wurde nach der DLW dem Tageslicht ausgesetzt (für die grobe Positionierung des AFM), wodurch bei der FE-SPL-Strukturierung eine zehnmal höhere Liniendosis genutzt werden musste. Größere Instabilitäten während des Lithographieprozesses traten auf und die Qualität der Strukturen sinkt. In diesem Kontext bedeutete dies wellige Linienkanten, unregelmäßig tiefe Strukturen und mehr Oxidation der Siliziumoberfläche. Künftige Versuche sollten daher komplett unter Ausschluss von Tageslicht stattfinden. Dies erschwert allerdings die Detektion der DLW-Mikrostrukturen durch das AFM. Eine weitere Möglichkeit wäre die Verwendung von lichtunempfindlichem Calixarenresist. Hierfür müsste eine andere Art der Laserstrukturierung genutzt werden. Der direkte Abtrag (ohne nasschemischen Entwicklungsschritt) durch das Einwirken eines ultrakurzen Laserimpulses könnte hier zielführend sein. Weitere Fortschritte müssen gleichzeitig auch bei dem Musterübertrag durch die Nanoimprintlithographie gemacht werden. Im Zuge dieser Arbeit wurde lediglich der Abdruck des Stempels im Resist gezeigt. Für einen Musterübertrag in das Substrat muss zunächst restlicher Resist entfernt werden. Um die Strukturauflösung zu erhalten ist ein anisotroper Ätzprozess nötig. Erste Versuche mittels CF<sub>4</sub>/CHF<sub>3</sub>-Plasma wurden bereits getätigt und sollen bald veröffentlicht werden.

**(VI) Additive Herstellung von Metall-Nanostrukturen mittels Lift-Off-Prozess:** In Kapitel 10 wurde eine Prozessabfolge zur Herstellung von Metall-Nanostrukturen durch einen

Lift-Off-Prozess vorgestellt. Die Erzeugung der jeweiligen Strukturen erfolgte mittels FE-SPL. Zunächst konnte gezeigt werden, dass das Zweischichtsystem, bestehend aus 50 nm PMGI und 10 nm Calixaren, für den angestrebten Prozess grundsätzlich geeignet ist. Ein Abtrag der unbelichteten Calixarenschicht (sogenannte "dark erosion") während der 20-sekündigen Entwicklung in TEAH konnte im Zuge dieser Arbeit nicht nachgewiesen werden. Die durch FE-SPL belichteten Strukturen wurden jedoch positiv entwickelt. Es ist das erste Mal das dieses Verhalten bei Calixaren festgestellt worden ist. Bislang war nur die Negativentwicklung mittels Methylisobutylketon (MIBK) bekannt [9, 247]. Wird das Zweischichtsystem durch eine Liniendosis von mindestens 250 nC/cm bei einer Spannung von 75 V mittels FE-SPL strukturiert, ist ein erfolgreicher Lift-Off möglich. Dadurch konnten 60 nm breite Chromlinien mit einer Höhe von etwa 10 nm erzeugt werden. Außerdem ließ sich die Herstellung von Chromkontakten mit einem Abstand von weniger als 15 nm zeigen.

Für künftige Lift-Off-Prozesse könnte eine Resistmischung aus PMMA und ZEP genutzt werden. Diese wurde in der Abschlussarbeit von Shuo Zheng [267] verwendet und hat zwei große Vorteile. Zum einen sind beide relativ preisgünstig und daher in den meisten Laboren erhältlich. Zum anderen könnte der Lift-Off zuverlässiger sein als mit einem Zweischichtsystem mittels PMGI als unterste Schicht, da die nasschemische Entwicklung zum Erzeugen der Unterätzung nicht mehr kritisch ist. Des Weiteren könnte die Auflösung von zukünftigen Lift-Off-Strukturen verbessert werden, indem ein Dreischichtsystem genutzt wird [268]. Ein weiterer interessanter Ansatz wäre die Verwendung von leitfähigem Resist wie beispielsweise Poly(3-hexylthiaphen-2,5-diyl) anstelle von Calixaren. Die Leitfähigkeit des Siliziumsubstrates wäre keine Grundvoraussetzung mehr, wodurch wiederum eine dickere PMGI-Schicht und damit eine höhere Chromschicht denkbar ist.

# Literatur

- [1] Marc Sauter. *Appel soll zwei Drittel von TSMCs 5-nm-Kapazität nutzen. Iphone 12 mit A14-Chip*. Hrsg. von golem.de.
- [2] TSMC. *5nm Technology*. Hrsg. von TSMC.
- [3] G. E. Moore. „No exponential is forever“. In: *2003 IEEE International Solid-State Circuits Conference. Digest of technical papers : ISSCC 1954-2003*. IEEE International Solid-State Circuits Conference (San Francisco, CA, USA). IEEE International Solid-State Circuits Conference, Institute of Electrical and Electronics Engineers und University of Pennsylvania. Piscataway, N.J: IEEE, 2003, S. 20–23. ISBN: 0-7803-7707-9. DOI: 10.1109/ISSCC.2003.1234194.
- [4] Rachel Courtland. *Leading Chipmakers Eye EUV Lithography to Save Moore’s Law*. Hrsg. von IEEE Spectrum. 2016.
- [5] Byron D. Gates u. a. „Unvonventional Nanofabrication“. In: *Annual Review of Materials Research* 34 (1 2004), S. 339–372. ISSN: 1531-7331. DOI: 10.1146/annurev.matsci.34.052803.091100.
- [6] G. Binnig u. a. „Tunneling through a controllable vacuum gap“. In: *Applied Physics Letters* 40 (2 1982), S. 178–180. DOI: 10.1063/1.92999.
- [7] G. Binnig und H. Rohrer. „Scanning tunneling microscopy“. In: *Surface Science* 126 (1-3 1983), S. 236–244. ISSN: 00396028. DOI: 10.1016/0039-6028(83)90716-1.
- [8] Oscar Custance, Ruben Perez und Seizo Morita. „Atomic force microscopy as a tool for atom manipulation“. eng. In: *Nature nanotechnology* 4 (12 2009). Journal Article Research Support, Non-U.S. Gov’t, S. 803–810. DOI: 10.1038/nnano.2009.347.
- [9] Marcus Kaestner. „Field emission scanning probe lithography on molecular resist“. Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik. Dissertation. Ilmenau: Technische Universität Ilmenau, 2017.
- [10] Maria Stepanova und Steven Dew, Hrsg. *Nanofabrication. Techniques and principles*. eng. Wien: Springer, 2012. ISBN: 9783709104231. DOI: 10.1007/978-3-7091-0424-8.
- [11] Nobuo Tanaka. *Electron Nano-Imaging*. Tokyo: Springer Japan, 2017. ISBN: 978-4-431-56500-0. DOI: 10.1007/978-4-431-56502-4.
- [12] Roland Wiesendanger. *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*. Cambridge: Cambridge University Press, 1994. ISBN: 9780511524356. DOI: 10.1017/CB09780511524356.
- [13] W. P. Dyke und W. W. Dolan. „Field Emission“. In: *Advances in Electronics and Electron Physics Volume 8*. Bd. 8. Advances in Electronics and Electron Physics. Elsevier, 1956, S. 89–185. ISBN: 9780120145089. DOI: 10.1016/S0065-2539(08)61226-3.
- [14] Yifeng Huang u. a. „Field-Induced Crystalline-to-Amorphous Phase Transformation on the Si Nano-Apex and the Achieving of Highly Reliable Si Nano-Cathodes“. eng. In: *Scientific reports* 5 (2015). Journal Article Research Support, Non-U.S. Gov’t, S. 10631. DOI: 10.1038/srep10631.

- 
- [15] Kevin L. Jensen. „Electron emission theory and its application. Fowler–Nordheim equation and beyond“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 21 (4 2003), S. 1528. DOI: 10.1116/1.1573664.
- [16] K. S. Yeong und J. T. L. Thong. „Life cycle of a tungsten cold field emitter“. In: *Journal of Applied Physics* 99 (10 2006), S. 104903. ISSN: 0021-8979. DOI: 10.1063/1.2197267.
- [17] M. Hajra u. a. „Effect of gases on the field emission properties of ultrananocrystalline diamond-coated silicon field emitter arrays“. In: *Journal of Applied Physics* 94 (6 2003), S. 4079–4083. ISSN: 0021-8979. DOI: 10.1063/1.1594268.
- [18] Kazuhisa Miyoshi. „Structures and Mechanical Properties of Natural and Synthetic Diamonds“. In: *NASA Lewis Research Center* (Chap 8 1998), S. 107249.
- [19] Koo-Hyun Chung, Yong-Ha Lee und Dae-Eun Kim. „Characteristics of fracture during the approach process and wear mechanism of a silicon AFM tip“. In: *Ultramicroscopy* 102 (2 2005), S. 161–171. ISSN: 03043991. DOI: 10.1016/j.ultramicro.2004.09.009.
- [20] A. R. Konicek u. a. „Origin of ultralow friction and wear in ultrananocrystalline diamond“. In: *Physical review letters* 100 (23 2008), S. 235502. DOI: 10.1103/PhysRevLett.100.235502.
- [21] C. Julian Chen. *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*. Oxford University Press, 2007. ISBN: 9780199211500. DOI: 10.1093/acprof:oso/9780199211500.001.0001.
- [22] Franz J. Giessibl. „Advances in atomic force microscopy“. In: *Reviews of Modern Physics* 75 (3 2003), S. 949–983. ISSN: 0034-6861. DOI: 10.1103/RevModPhys.75.949.
- [23] B. Bhushan, H. Fuchs und M. Tomitori. *Scanning probe microscopy techniques*. Bd. 1-8. 2008. ISBN: 9783540740803.
- [24] M. Ringger u. a. „Nanometer lithography with the scanning tunneling microscope“. In: *Applied Physics Letters* 46 (9 1985), S. 832–834. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.95900.
- [25] Ricardo García, Armin W. Knoll und Elisa Riedo. „Advanced scanning probe lithography“. eng. In: *Nature nanotechnology* 9 (8 2014). Journal Article Research Support, Non-U.S. Gov’t Research Support, U.S. Gov’t, Non-P.H.S., S. 577–587. DOI: 10.1038/nnano.2014.157.
- [26] Y. Lin u. a. „Sub-30 nm lithography with near-field scanning optical microscope combined with femtosecond laser“. In: *Applied Physics A* 80 (3 2005), S. 461–465. ISSN: 0947-8396. DOI: 10.1007/s00339-004-3093-0.
- [27] Mária Péter u. a. „Catalytic probe lithography. Catalyst-functionalized scanning probes as nanopens for nanofabrication on self-assembled monolayers“. eng. In: *Journal of the American Chemical Society* 126 (37 2004). Journal Article, S. 11684–11690. ISSN: 0002-7863. DOI: 10.1021/ja048027w.
- [28] Khalid Salaita, Yuhuang Wang und Chad A. Mirkin. „Applications of dip-pen nanolithography“. eng. In: *Nature nanotechnology* 2 (3 2007). Journal Article Research Support, N.I.H., Extramural Research Support, U.S. Gov’t, Non-P.H.S. Review, S. 145–155. DOI: 10.1038/nnano.2007.39.
-

- 
- [29] Ricardo García, Ramses V. Martinez und Javier Martinez. „Nano-chemistry and scanning probe nanolithographies“. eng. In: *Chemical Society reviews* 35 (1 2006). Journal Article, S. 29–38. ISSN: 0306-0012. DOI: 10.1039/b501599p.
- [30] Phaedon Avouris, Tobias Hertel und Richard Martel. „Atomic force microscope tip-induced local oxidation of silicon. Kinetics, mechanism, and nanofabrication“. In: *Applied Physics Letters* 71 (2 1997), S. 285–287. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.119521.
- [31] J. A. Dagata u. a. „Understanding scanned probe oxidation of silicon“. In: *Applied Physics Letters* 73 (2 1998), S. 271–273. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.121777.
- [32] Ricardo García, Montserrat Calleja und Francesc Perez-Murano. „Local oxidation of silicon surfaces by dynamic force microscopy - Nanofabrication and water bridge formation“. In: *Applied Physics Letters* 72 (18 1998), S. 2295–2297. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.121340.
- [33] Emmanuel Dubois und Jean-Luc Bubendorff. „Kinetics of scanned probe oxidation. Space-charge limited growth“. In: *Journal of Applied Physics* 87 (11 2000), S. 8148–8154. ISSN: 0021-8979. DOI: 10.1063/1.373510.
- [34] Marta Tello und Ricardo Garcia. „Nano-oxidation of silicon surfaces. Comparison of non-contact and contact atomic-force microscopy methods“. In: *Applied Physics Letters* 79 (3 2001), S. 424–426. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.1385582.
- [35] Hiromi Kuramochi u. a. „In situ detection of faradaic current in probe oxidation using a dynamic force microscope“. In: *Applied Physics Letters* 84 (20 2004), S. 4005–4007. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.1748842.
- [36] R. V. Martinez u. a. „Patterning polymeric structures with 2 nm resolution at 3 nm half pitch in ambient conditions“. eng. In: *Nano letters* 7 (7 2007). Journal Article Research Support, Non-U.S. Gov't Review, S. 1846–1850. ISSN: 1530-6984. DOI: 10.1021/nl1070328r.
- [37] J. W. Lyding u. a. „Nanoscale patterning and oxidation of H-passivated Si(100)-2×1 surfaces with an ultrahigh vacuum scanning tunneling microscope“. In: *Applied Physics Letters* 64 (15 1994), S. 2010–2012. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.111722.
- [38] Martin Fuechsle u. a. „A single-atom transistor“. eng. In: *Nature nanotechnology* 7 (4 2012). Journal Article Research Support, Non-U.S. Gov't Research Support, U.S. Gov't, Non-P.H.S., S. 242–246. DOI: 10.1038/nnano.2012.21.
- [39] Christie R. K. Marrian und Donald M. Tennant. „Nanofabrication“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 21 (5 2003), S207–S215. ISSN: 0734-2101. DOI: 10.1116/1.1600446.
- [40] Vitor R. Manfrinato u. a. „Resolution limits of electron-beam lithography toward the atomic scale“. eng. In: *Nano letters* 13 (4 2013). Journal Article Research Support, U.S. Gov't, Non-P.H.S., S. 1555–1558. ISSN: 1530-6984. DOI: 10.1021/nl304715p.
-

- 
- [41] C. S. Silver, J. P. Spallas und L. P. Muray. „Multiple beam sub-80-nm lithography with miniature electron beam column arrays“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 25 (6 2007), S. 2258. DOI: 10.1116/1.2811710.
- [42] Laurence S. Hordon. „Limits of low-energy electron optics“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 11 (6 1993), S. 2299. DOI: 10.1116/1.586894.
- [43] N. A. Kapzow. *Elektrische Vorgänge in Gasen und im Vakuum*. Berlin, Deutschland: Dt. Verlag der Wiss, 1955.
- [44] George R. Brewer. *Electron-Beam Technology in Microelectronic Fabrication*. Elsevier, 1980. ISBN: 9780121335502. DOI: 10.1016/B978-0-12-133550-2.X5001-9.
- [45] K.-D. Schock. „Resist processes for low-energy electron-beam lithography“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 15 (6 1997), S. 2323. DOI: 10.1116/1.589638.
- [46] David C. Joy. „The spatial resolution limit of electron lithography“. In: *Microelectronic Engineering* 1 (2 1983), S. 103–119. ISSN: 01679317. DOI: 10.1016/0167-9317(83)90024-2.
- [47] Bo Wu und Andrew R. Neureuther. „Energy deposition and transfer in electron-beam lithography“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 19 (6 2001), S. 2508. DOI: 10.1116/1.1421548.
- [48] James H. O'Donnell. „Radiation Chemistry of Polymers“. In: *The effects of radiation on high-technology polymers. Developed from a workshop sponsored by the Division of Polymer Chemistry, Inc., of the American Chemical Society ..., Queensland, Australia, August 16 - 19, 1987*. Hrsg. von Elsa Reichmanis. Bd. 381. ACS Symposium Series 381. Washington, DC: American Chemical Society, 1989, S. 1–13. ISBN: 0-8412-1558-8. DOI: 10.1021/bk-1989-0381.ch001.
- [49] H. Bethe. „Zur Theorie des Durchgangs schneller Korpuskularstrahlen durch Materie“. In: *Annalen der Physik* 397 (3 1930), S. 325–400. ISSN: 00033804. DOI: 10.1002/andp.19303970303.
- [50] L. Vriens. „Electron exchange in binary encounter collision theory“. In: *Proceedings of the Physical Society* 89 (1 1966), S. 13–21. ISSN: 0370-1328. DOI: 10.1088/0370-1328/89/1/304.
- [51] Patrick T. McCarthy, Ronald G. Reifenberger und Timothy S. Fisher. „Thermionic and Photo-Excited Electron Emission for Energy-Conversion Processes“. In: *Frontiers in Energy Research* 2 (2014), S. 233. DOI: 10.3389/fenrg.2014.00054.
- [52] Binh und Adessi. „New mechanism for electron emission from planar cold cathodes. The solid-state field-controlled electron emitter“. eng. In: *Physical review letters* 85 (4 2000). Journal Article, S. 864–867. DOI: 10.1103/PhysRevLett.85.864.
-

- 
- [53] H. J. Kreuzer. „Physics and Chemistry in High Electric Fields“. In: *Atomic and Nanometer-Scale Modification of Materials. Fundamentals and Applications*. Hrsg. von Phaedon Avouris. NATO ASI Series, Series E 239. Dordrecht: Springer, 1993, S. 75–86. ISBN: 9789401048958.
- [54] E. L. Murphy und R. H. Good. „Thermionic Emission, Field Emission, and the Transition Region“. In: *Physical Review* 102 (6 1956), S. 1464–1473. DOI: 10.1103/PhysRev.102.1464.
- [55] E. M. Logothetis und P. L. Hartman. „Laser-Induced Electron Emission from Solids. Many-Photon Photoelectric Effects and Thermionic Emission“. In: *Physical Review* 187 (2 1969), S. 460–474. DOI: 10.1103/PhysRev.187.460.
- [56] E. M. Baroody. „A Theory of Secondary Electron Emission from Metals“. In: *Physical Review* 78 (6 1950), S. 780–787. DOI: 10.1103/PhysRev.78.780.
- [57] H. Riege u. a. „Features and technology of ferroelectric electron emission“. In: *Journal of Applied Physics* 84 (3 1998), S. 1602–1617. ISSN: 0021-8979. DOI: 10.1063/1.368230.
- [58] John G. Simmons. „Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film“. In: *Journal of Applied Physics* 34 (6 1963), S. 1793–1803. ISSN: 0021-8979. DOI: 10.1063/1.1702682.
- [59] Russell Young, John Ward und Fred Scire. „Observation of Metal-Vacuum-Metal Tunneling, Field Emission, and the Transition Region“. In: *Physical Review Letters* 27 (14 1971), S. 922–924. ISSN: 0031-9007. DOI: 10.1103/PhysRevLett.27.922.
- [60] Russell Young, John Ward und Fredric Scire. „The Topografiner. An Instrument for Measuring Surface Microtopography“. In: *Review of Scientific Instruments* 43 (7 1972), S. 999–1011. ISSN: 0034-6748. DOI: 10.1063/1.1685846.
- [61] Dror Sarid. *Exploring Scanning Probe Microscopy with MATHEMATICA*. Wiley, 2006. ISBN: 9783527406173. DOI: 10.1002/9783527610068.
- [62] R. H. Fowler und L. Nordheim. „Electron Emission in Intense Electric Fields“. In: *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 119 (781 1928), S. 173–181. ISSN: 1364-5021. DOI: 10.1098/rspa.1928.0091.
- [63] Richard G. Forbes. „Refining the application of Fowler–Nordheim theory“. In: *Ultramicroscopy* 79 (1-4 1999), S. 11–23. ISSN: 03043991. DOI: 10.1016/S0304-3991(99)00097-2.
- [64] J. J. Saenz und G. Mesa. „Image charge method for electrostatic calculations in field emission diodes“. In: *1996 IEEE 9th International Vacuum Microelectronics Conference Technical Digest*. 9th International Vacuum Microelectronics Conference (St. Petersburg, Russia). IEEE, Electron Devices Society Staff und IEEE, Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc. Staff. Piscataway: IEEE, July 1996, S. 112–116. ISBN: 0-7803-3594-5. DOI: 10.1109/IVMC.1996.601785.
- [65] Yujie Song, Jun Li und Wei Ou-Yang. „Thickness Effect on Field-Emission Properties of Carbon Nanotube Composite Cathode“. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* 66 (1 2019), S. 716–721. ISSN: 0018-9383. DOI: 10.1109/TED.2018.2878738.
-

- 
- [66] Qin Zhao u. a. „Structure changes of an individual carbon nanocoil and its field-emission enhancement by laser treatment“. In: *Diamond and Related Materials* 22 (2012), S. 33–36. ISSN: 09259635. DOI: 10.1016/j.diamond.2011.12.003.
- [67] Gurjinder Kaur, Raj Kumar und Indranil Lahiri. „Field electron emission from protruded GO and rGO sheets on CuO and Cu nanorods“. In: *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 112 (2019), S. 10–18. ISSN: 13869477. DOI: 10.1016/j.physe.2019.03.017.
- [68] Z. Feng u. a. „Fabrication and Field-Emission Properties of Vertically-Aligned Tapered [110]Si Nanowire Arrays Prepared by Nanosphere Lithography and Electroless Ag-Catalyzed Etching“. In: *Nano* 13 (09 2018), S. 1850108. ISSN: 1793-2920. DOI: 10.1142/S1793292018501084.
- [69] K. Ivanova u. a. „Scanning proximal probes for parallel imaging and lithography“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 26 (6 2008), S. 2367–2373. DOI: 10.1116/1.2990789.
- [70] Marcus Kaestner u. a. „Electric field scanning probe lithography on molecular glass resists using self-actuating, self-sensing cantilever“. In: *SPIE Advanced Lithography* (San Jose, California, United States). Hrsg. von Douglas J. Resnick und Christopher Bencher. SPIE Proceedings. SPIE, 2014, S. 90490C. DOI: 10.1117/12.2046973.
- [71] Marcus Kaestner u. a. „Advanced electric-field scanning probe lithography on molecular resist using active cantilever“. In: *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS* 14 (3 2015), S. 031202. ISSN: 1932-5150. DOI: 10.1117/1.JMM.14.3.031202.
- [72] Mathias Holz u. a. „Field-emission scanning probe lithography tool for 150 mm wafer“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena* 36 (6 2018), 06JL06. ISSN: 2166-2746. DOI: 10.1116/1.5048357.
- [73] R. Pedrak u. a. „Micromachined atomic force microscopy sensor with integrated piezoresistive sensor and thermal bimorph actuator for high-speed tapping-mode atomic force microscopy phase-imaging in higher eigenmodes“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 21 (6 2003), S. 3102. DOI: 10.1116/1.1614252.
- [74] I. W. Rangelow u. a. „Device and method for maskless AFM microlithography“. US7141808B2. 2003.
- [75] Tzv. Ivanov u. a. „Quantum size aspects of the piezoresistive effect in ultra thin piezoresistors“. In: *Ultramicroscopy* 97 (1-4 2003), S. 377–384. ISSN: 03043991. DOI: 10.1016/S0304-3991(03)00064-0.
- [76] I. W. Rangelow, S. Skocki und P. Dumania. „Plasma etching for micromechanical sensor applications“. In: *Microelectronic Engineering* 23 (1-4 1994), S. 365–368. ISSN: 01679317. DOI: 10.1016/0167-9317(94)90174-0.

- 
- [77] Thomas Michels und Ivo W. Rangelow. „Review of scanning probe micromachining and its applications within nanoscience“. In: *Microelectronic Engineering* 126 (2014), S. 191–203. ISSN: 01679317. DOI: 10.1016/j.mee.2014.02.011.
- [78] Teodor Gotszalk u. a. „Shear force microscopy using piezoresistive cantilevers in surface metrology“. In: SPIE Scanning Microscopies (Monterey, California, United States). Hrsg. von Michael T. Postek u. a. SPIE Proceedings. SPIE, 2014, 92360A. DOI: 10.1117/12.2066247.
- [79] M. Kaestner und I. W. Rangelow. „Multi-step Scanning Probe Lithography (SPL) on calixarene with overlay alignment“. In: SPIE Advanced Lithography (San Jose, California). Hrsg. von William M. Tong. SPIE Proceedings. SPIE, 2012, 83231G-83231G-9. DOI: 10.1117/12.916263.
- [80] T. M. Mayer. „Field emission characteristics of the scanning tunneling microscope for nanolithography“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 14 (4 1996), S. 2438. DOI: 10.1116/1.588751.
- [81] Richard L. McCreery. „Advanced carbon electrode materials for molecular electrochemistry“. eng. In: *Chemical reviews* 108 (7 2008). Journal Article, S. 2646–2687. DOI: 10.1021/cr068076m.
- [82] J. Liu. „Field emission characteristics of diamond coated silicon field emitters“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 13 (2 1995), S. 422. DOI: 10.1116/1.587961.
- [83] H. Tracy Hall. „Ultra-High-Pressure, High-Temperature Apparatus. The “Belt”“. In: *Review of Scientific Instruments* 31 (2 1960), S. 125–131. ISSN: 0034-6748. DOI: 10.1063/1.1716907.
- [84] Christine Kranz. „Diamond as Advanced Material for Scanning Probe Microscopy Tips“. In: *Electroanalysis* 28 (1 2016), S. 35–45. ISSN: 10400397. DOI: 10.1002/elan.201500630.
- [85] Seiichiro Matsumoto u. a. „Vapor Deposition of Diamond Particles from Methane“. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 21 (Part 2, No. 4 1982), S. L183–L185. ISSN: 0021-4922. DOI: 10.1143/JJAP.21.L183.
- [86] Mutsukazu Kamo u. a. „Diamond synthesis from gas phase in microwave plasma“. In: *Journal of Crystal Growth* 62 (3 1983), S. 642–644. ISSN: 00220248. DOI: 10.1016/0022-0248(83)90411-6.
- [87] Seiichiro Matsumoto, Mototsugu Hino und Toyohiko Kobayashi. „Synthesis of diamond films in a rf induction thermal plasma“. In: *Applied Physics Letters* 51 (10 1987), S. 737–739. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.98851.
- [88] C. A. Brookes und E. J. Brookes. „Diamond in perspective. A review of mechanical properties of natural diamond“. In: *Diamond and Related Materials* 1 (1 1991), S. 13–17. ISSN: 09259635. DOI: 10.1016/0925-9635(91)90006-V.
-

- 
- [89] A. Erdemir, O. L. Eryilmaz und G. Fenske. „Synthesis of diamondlike carbon films with superlow friction and wear properties“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 18 (4 2000), S. 1987–1992. ISSN: 0734-2101. DOI: 10.1116/1.582459.
- [90] Nianjun Yang u. a. „Conductive diamond. Synthesis, properties, and electrochemical applications“. eng. In: *Chemical Society reviews* 48 (1 2019). Journal Article Review, S. 157–204. ISSN: 0306-0012. DOI: 10.1039/c7cs00757d.
- [91] Evan L.H. Thomas u. a. „Chemical mechanical polishing of thin film diamond“. In: *Carbon* 68 (2014), S. 473–479. ISSN: 00086223. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.11.023.
- [92] Yuan Yu, Liangzhan Wu und Jinfang Zhi. „Diamond nanowires. Fabrication, structure, properties, and applications“. eng. In: *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 53 (52 2014). Journal Article, S. 14326–14351. ISSN: 1433-7851. DOI: 10.1002/anie.201310803.
- [93] M. Varga u. a. „Templated diamond growth on porous carbon foam decorated with polyvinyl alcohol-nanodiamond composite“. In: *Carbon* 119 (2017), S. 124–132. ISSN: 00086223. DOI: 10.1016/j.carbon.2017.04.022.
- [94] Václav Petrák u. a. „Fabrication of porous boron-doped diamond on SiO<sub>2</sub> fiber templates“. In: *Carbon* 114 (2017), S. 457–464. ISSN: 00086223. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.12.012.
- [95] J. B. Cooper u. a. „Fabrication of Boron-Doped CVD Diamond Microelectrodes“. eng. In: *Analytical chemistry* 70 (3 1998). Journal Article, S. 464–467. ISSN: 0003-2700. DOI: 10.1021/ac9707621.
- [96] Robert Bogdanowicz u. a. „Fabrication and characterization of boron-doped nanocrystalline diamond-coated MEMS probes“. In: *Applied Physics A* 122 (4 2016), S. 7. ISSN: 0947-8396. DOI: 10.1007/s00339-016-9829-9.
- [97] Alexander Tafel u. a. „Fabrication and structural characterization of diamond-coated tungsten tips“. In: *Diamond and Related Materials* 97 (2019), S. 107446. ISSN: 09259635. DOI: 10.1016/j.diamond.2019.107446.
- [98] W. B. Choi u. a. „Field emission from silicon and molybdenum tips coated with diamond powder by dielectrophoresis“. In: *Applied Physics Letters* 68 (5 1996), S. 720–722. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.116585.
- [99] M. W. Geis, Twichell J. C. und Lyszczarz T. M. „Diamond emitters fabrication and theory“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 14 (3 1996), S. 2060. DOI: 10.1116/1.588986.
- [100] A. N. Stepanova. „Preparation of ultrasharp diamond tip emitters by ion-beam etching“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 16 (2 1998), S. 678. DOI: 10.1116/1.589879.
- [101] Alexander N. Obratsov u. a. „Single crystal diamond tips for scanning probe microscopy“. eng. In: *The Review of scientific instruments* 81 (1 2010). Journal Article, S. 013703. DOI: 10.1063/1.3280182.
-

- 
- [102] Birgit J.M. Hausmann u. a. „Fabrication of diamond nanowires for quantum information processing applications“. In: *Diamond and Related Materials* 19 (5-6 2010), S. 621–629. ISSN: 09259635. DOI: 10.1016/j.diamond.2010.01.011.
- [103] Nicolaie Moldovan u. a. „Nanofabrication of sharp diamond tips by e-beam lithography and inductively coupled plasma reactive ion etching“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 27 (6 2009), S. 3125. DOI: 10.1116/1.3263174.
- [104] Sarvesh K. Tripathi u. a. „Resolution, masking capability and throughput for direct-write, ion implant mask patterning of diamond surfaces using ion beam lithography“. In: *Journal of Micromechanics and Microengineering* 22 (5 2012), S. 055005. ISSN: 0960-1317. DOI: 10.1088/0960-1317/22/5/055005.
- [105] S. Akamine, R. C. Barrett und C. F. Quate. „Improved atomic force microscope images using microcantilevers with sharp tips“. In: *Applied Physics Letters* 57 (3 1990), S. 316–318. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.103677.
- [106] E. Oesterschulze u. a. „Fabrication of small diamond tips for scanning probe microscopy application“. In: *Applied Physics Letters* 70 (4 1997), S. 435–437. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.118173.
- [107] A. Malavé und E. Oesterschulze. „All-diamond cantilever probes for scanning probe microscopy applications realized by a proximity lithography process“. In: *Review of Scientific Instruments* 77 (4 2006), S. 043708. ISSN: 0034-6748. DOI: 10.1063/1.2194478.
- [108] Christoph Nützenadel u. a. „Electron field emission from diamond tips prepared by ion sputtering“. In: *Applied Physics Letters* 69 (18 1996), S. 2662–2664. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.117551.
- [109] Tanemasa Asano. „Field emission from ion-milled diamond films on Si“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 13 (2 1995), S. 431. DOI: 10.1116/1.587963.
- [110] Jun Taniguchi. „Focused-ion-beam-assisted etching of diamond in XeF<sub>2</sub>“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 16 (4 1998), S. 2506. DOI: 10.1116/1.590199.
- [111] P. E. Russell. „Chemically and geometrically enhanced focused ion beam micromachining“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 16 (4 1998), S. 2494. DOI: 10.1116/1.590197.
- [112] A. Stanishevsky. „Patterning of diamond and amorphous carbon films using focused ion beams“. In: *Thin Solid Films* 398-399 (2001), S. 560–565. ISSN: 00406090. DOI: 10.1016/S0040-6090(01)01318-9.
- [113] Bing Huang u. a. „Bond-energy decoupling. Principle and application to heterogeneous catalysis“. In: *Chem. Sci.* 4 (2 2013), S. 606–611. ISSN: 2041-6520. DOI: 10.1039/C2SC21232C.
- [114] Lothar Bischoff und Jochen Teichert. „Focused Ion Beam Sputtering of Silicon and Related Materials“. In: *Forschungszentrum Rossendorf; FZR-217* (1998). 01.
-

- 
- [115] Lloyd R. Harriott. „Focused-Ion-Beam-Induced Gas Etching“. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 33 (Part 1, No. 12B 1994), S. 7094–7098. ISSN: 0021-4922. DOI: 10.1143/JJAP.33.7094.
- [116] N. N. Efremow. „Ion-beam-assisted etching of diamond“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 3 (1 1985), S. 416. DOI: 10.1116/1.583276.
- [117] P. E. Russell u. a. „Method for water vapor enhanced charged-particle-beam machining“. US6140655A.
- [118] D. P. Adams u. a. „Focused ion beam milling of diamond. Effects of H<sub>2</sub>O on yield, surface morphology and microstructure“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 21 (6 2003), S. 2334. DOI: 10.1116/1.1619421.
- [119] N. N. Andrianova u. a. „Graphitization of a diamond surface upon high-dose ion bombardment“. In: *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics* 80 (2 2016), S. 156–160. ISSN: 1062-8738. DOI: 10.3103/S1062873816020040.
- [120] Z. Tong und X. Luo. „Investigation of focused ion beam induced damage in single crystal diamond tools“. In: *Applied Surface Science* 347 (2015), S. 727–735. ISSN: 01694332. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.04.120.
- [121] B. B. Pate u. a. „Formation of surface states on the (111) surface of diamond“. In: *Journal of Vacuum Science and Technology* 19 (3 1981), S. 349–354. ISSN: 0022-5355. DOI: 10.1116/1.571062.
- [122] I. W. Rangelow. „Micromachined ultrasharp silicon and diamond-coated silicon tip as a stable field-emission electron source and a scanning probe microscopy sensor with atomic sharpness“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 16 (6 1998), S. 3185. DOI: 10.1116/1.590348.
- [123] M. W. Geis u. a. „Diamond cold cathode“. In: *IEEE Electron Device Letters* 12 (8 1991), S. 456–459. ISSN: 0741-3106. DOI: 10.1109/55.119164.
- [124] M. L. Terranova u. a. „Unusual electrical behavior of Nd-doped diamond films“. In: *Applied Physics Letters* 75 (3 1999), S. 379–381. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.124381.
- [125] A. Serra u. a. „Modulation of charge transport in diamond-based layers“. In: *Journal of Applied Physics* 94 (1 2003), S. 416–422. ISSN: 0021-8979. DOI: 10.1063/1.1579542.
- [126] Kane M. O’Donnell u. a. „Diamond Surfaces with Air-Stable Negative Electron Affinity and Giant Electron Yield Enhancement“. In: *Advanced Functional Materials* 23 (45 2013), S. 5608–5614. DOI: 10.1002/adfm.201301424.
- [127] F. Maier, J. Ristein und L. Ley. „Electron affinity of plasma-hydrogenated and chemically oxidized diamond (100) surfaces“. In: *Physical Review B* 64 (16 2001), S. 65. ISSN: 1098-0121. DOI: 10.1103/PhysRevB.64.165411.
- [128] P. K. Baumann und R. J. Nemanich. „Electron affinity and Schottky barrier height of metal–diamond (100), (111), and (110) interfaces“. In: *Journal of Applied Physics* 83 (4 1998), S. 2072–2082. ISSN: 0021-8979. DOI: 10.1063/1.366940.
-

- 
- [129] P. K. Baumann und R. J. Nemanich. „Negative Electron Affinity Effects And Schottky Barrier Height Measurements Of Metals On Diamond (100) Surfaces“. In: *MRS Proceedings* 416 (1995), S. 69–74. ISSN: 0272-9172. DOI: 10.1557/PROC-416-157.
- [130] J. van der Weide und R. J. Nemanich. „Influence of interfacial hydrogen and oxygen on the Schottky barrier height of nickel on (111) and (100) diamond surfaces“. In: *Physical review. B, Condensed matter* 49 (19 1994), S. 13629–13637. ISSN: 0163-1829. DOI: 10.1103/PhysRevB.49.13629.
- [131] C. Bandis, D. Haggerty und B.B Pate. „Electron Emission Properties of the Negative Electron Affinity (111)2×1 Diamond-Tio Interface“. In: *MRS Proceedings* 339 (1994), S. 1201. ISSN: 0272-9172. DOI: 10.1557/PROC-339-75.
- [132] J. B. Cui, J. Ristein und L. Ley. „Electron Affinity of the Bare and Hydrogen Covered Single Crystal Diamond (111) Surface“. In: *Physical Review Letters* 81 (2 1998), S. 429–432. ISSN: 0031-9007. DOI: 10.1103/PhysRevLett.81.429.
- [133] Pickett. „Negative electron affinity and low work function surface. Cesium on oxygenated diamond (100)“. eng. In: *Physical review letters* 73 (12 1994). Journal Article, S. 1664–1667. DOI: 10.1103/PhysRevLett.73.1664.
- [134] AI-GEN XIE u. a. „THEORETICAL RESEARCH OF SECONDARY ELECTRON EMISSION FROM NEGATIVE ELECTRON AFFINITY SEMICONDUCTORS“. In: *Surface Review and Letters* 26 (04 2019), S. 1850181. DOI: 10.1142/S0218625X18501810.
- [135] C. I. Wu und A. Kahn. „Negative electron affinity and electron emission at cesiated GaN and AlN surfaces“. In: *Applied Surface Science* 162-163 (2000), S. 250–255. ISSN: 01694332. DOI: 10.1016/S0169-4332(00)00200-2.
- [136] S. Bhattacharyya u. a. „Synthesis and characterization of highly-conducting nitrogen-doped ultrananocrystalline diamond films“. In: *Applied Physics Letters* 79 (10 2001), S. 1441–1443. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.1400761.
- [137] O. Ivanov u. a. „High-Current Cold Cathode Employing Diamond and Related Films“. In: *IEEE Transactions on Plasma Science* 39 (11 2011), S. 2794–2795. ISSN: 0093-3813. DOI: 10.1109/TPS.2011.2159020.
- [138] K. Y. Teng u. a. „The role of nano-graphite phase on the enhancement of electron field emission properties of ultrananocrystalline diamond films“. In: *Diamond and Related Materials* 24 (2012), S. 126–133. ISSN: 09259635. DOI: 10.1016/j.diamond.2011.12.025.
- [139] O. Gröning u. a. „Field emission properties of nanocrystalline chemically vapor deposited-diamond films“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 17 (5 1999), S. 1970. DOI: 10.1116/1.590857.
- [140] A. V. Karabutov u. a. „Low-field electron emission of diamond/pyrocarbon composites“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 19 (3 2001), S. 965. DOI: 10.1116/1.1368669.
- [141] A. V. Karabutov, V. D. Frolov und V. I. Konov. „Diamond/sp<sup>2</sup>-bonded carbon structures. Quantum well field electron emission?“ In: *Diamond and Related Materials* 10 (3-7 2001), S. 840–846. ISSN: 09259635. DOI: 10.1016/S0925-9635(00)00569-0.
-

- 
- [142] Asaf Bolker u. a. „Quantum confinement and Coulomb blockade in isolated nanodiamond crystallites“. In: *Physical Review B* 88 (3 2013). ISSN: 1098-0121. DOI: 10.1103/PhysRevB.88.035442.
- [143] A. Wisitsora-at u. a. „A study of diamond field emission using micro-patterned monolithic diamond tips with different sp<sup>2</sup> contents“. In: *Applied Physics Letters* 71 (23 1997), S. 3394–3396. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.120346.
- [144] Maria Letizia Terranova u. a. „Nanodiamonds for field emission. State of the art“. eng. In: *Nanoscale* 7 (12 2015). Journal Article, S. 5094–5114. DOI: 10.1039/c4nr07171a.
- [145] A. T. Rakhimov u. a. „Scanning tunneling microscope study of diamond films for electron field emission“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 18 (1 2000), S. 76. DOI: 10.1116/1.591154.
- [146] Alex Robinson und Richard Lawson. *Materials and Processes for Next Generation Lithography*. eng. Place of publication not identified und s.l.: Elsevier Ltd, 2016. 1 S. ISBN: 9780081003541.
- [147] M. A. Mohammad u. a. „Fundamentals of Electron Beam Exposure and Development“. In: *Nanofabrication. Techniques and principles*. Hrsg. von Maria Stepanova und Steven Dew. Wien: Springer, 2012, S. 11–40. ISBN: 9783709104231. DOI: 10.1007/978-3-7091-0424-8\_2.
- [148] Hiroshi Ito, Carlton G. Willson und Jean M.J. Frechet. „NEW UV RESISTS WITH NEGATIVE OR POSITIVE TONE“. English (US). In: *Digest of Technical Papers - Symposium on VLSI Technology* (1982). 12, S. 86–87. ISSN: 0743-1562.
- [149] Hiroshi Ito, Jean Daniel Marty und Monique Mauzac, Hrsg. *Microolithography, molecular imprinting*. eng. Bd. 172. Advances in Polymer Science. Berlin, Heidelberg: Springer, 2005. ISBN: 978-3-540-21862-3. DOI: 10.1007/b14099.
- [150] Nicholas Carbone. *Photochemical Crosslinking Reactions in Polymers*. 2012. DOI: 10.7916/D81J9HVP.
- [151] H. Nikjoo u. a. „Heavy charged particles in radiation biology and biophysics“. In: *New Journal of Physics* 10 (7 2008), S. 075006. ISSN: 1367-2630. DOI: 10.1088/1367-2630/10/7/075006.
- [152] Jens Pusch und Alex M. van Herk. „Pulsed Electron Beam Initiation in Emulsion Polymerization“. In: *Macromolecules* 38 (21 2005), S. 8694–8700. ISSN: 0024-9297. DOI: 10.1021/ma050201t.
- [153] R. L. Bristol. „The tri-lateral challenge of resolution, photospeed, and LER. Scaling below 50nm?“. In: *Advanced Lithography* (San Jose, CA). Hrsg. von Qinghuang Lin. SPIE Proceedings. SPIE, 2007, 65190W. DOI: 10.1117/12.712152.
- [154] Donald M. Tennant. „Progress and issues in e-beam and other top down nanolithography“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 31 (5 2013), S. 050813. ISSN: 0734-2101. DOI: 10.1116/1.4813761.
-

- 
- [155] A. E. Grigorescu und C. W. Hagen. „Resists for sub-20-nm electron beam lithography with a focus on HSQ. State of the art“. eng. In: *Nanotechnology* 20 (29 2009). Journal Article Review, S. 292001. ISSN: 0957-4484. DOI: 10.1088/0957-4484/20/29/292001.
- [156] Christian Neuber u. a. „Tailored molecular glass resists for scanning probe lithography“. In: SPIE Advanced Lithography (San Jose, California, United States). Hrsg. von Thomas I. Wallow und Christoph K. Hohle. SPIE Proceedings. SPIE, 2015, 94250E. DOI: 10.1117/12.2085734.
- [157] Marcus Kaestner, Manuel Hofer und Ivo W. Rangelow. „Nanolithography by scanning probes on calixarene molecular glass resist using mix-and-match lithography“. In: *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS* 12 (3 2013), S. 031111. ISSN: 1932-5150. DOI: 10.1117/1.JMM.12.3.031111.
- [158] Junyan Dai u. a. „Molecular Glass Resists for High-Resolution Patterning“. In: *Chemistry of Materials* 18 (15 2006), S. 3404–3411. ISSN: 0897-4756. DOI: 10.1021/cm052452m.
- [159] Da Yang, Seung Wook Chang und Christopher K. Ober. „Molecular glass photoresists for advanced lithography“. In: *Journal of Materials Chemistry* 16 (18 2006), S. 1693. ISSN: 0959-9428. DOI: 10.1039/b514146j.
- [160] Motoko Yoshiiwa u. a. „Novel class of low molecular-weight organic resists for nanometer lithography“. In: *Applied Physics Letters* 69 (17 1996), S. 2605–2607. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.117714.
- [161] D. Patrick Green u. a. „Development of molecular resist derivatives for EUV lithography“. In: SPIE Advanced Lithography (San Jose, California, USA). Hrsg. von Patrick P. Naulleau. SPIE Proceedings. SPIE, 2013, S. 867912. DOI: 10.1117/12.2011805.
- [162] Arisa Yamada u. a. „High resolution positive-working molecular resist attached with alicyclic acid-leaving group“. In: SPIE Advanced Lithography (San Jose, California). Hrsg. von Robert D. Allen. SPIE Proceedings. SPIE, 2010, 76390S. DOI: 10.1117/12.851392.
- [163] J. Manyam u. a. „Positive-tone chemically amplified fullerene resist“. In: SPIE Advanced Lithography (San Jose, California). Hrsg. von Mark H. Somervell und Thomas I. Wallow. SPIE Proceedings. SPIE, 2012, 83251U. DOI: 10.1117/12.916472.
- [164] J. Fujita. „Nanometer-scale resolution of calixarene negative resist in electron beam lithography“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 14 (6 1996), S. 4272. DOI: 10.1116/1.588589.
- [165] Timothy B. Michaelson u. a. „The effects of chemical gradients and photoresist composition on lithographically generated line edge roughness“. In: *Microlithography 2005* (San Jose, CA). Hrsg. von John L. Sturtevant. SPIE Proceedings. SPIE, 2005, S. 368. DOI: 10.1117/12.599848.
- [166] Anna Khalyavina, Liane Häußler und Albena Lederer. „Effect of the degree of branching on the glass transition temperature of polyesters“. In: *Polymer* 53 (5 2012), S. 1049–1053. ISSN: 00323861. DOI: 10.1016/j.polymer.2012.01.020.
-

- [167] Muhammad A. Hussain u. a. „Calixarene. A Versatile Material for Drug Design and Applications“. eng. In: *Current pharmaceutical design* 23 (16 2017). Journal Article Review, S. 2377–2388. DOI: 10.2174/1381612822666160928143328.
- [168] Anatoliy N. Sokolov u. a. „Induced sensitivity and selectivity in thin-film transistor sensors via calixarene layers“. eng. In: *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* 22 (21 2010). Evaluation Study Journal Article Research Support, Non-U.S. Gov't Research Support, U.S. Gov't, Non-P.H.S., S. 2349–2353. DOI: 10.1002/adma.200903305.
- [169] John O. Morley und Memdoh Naji. „Evaluation of Optical Nonlinearities in Calixarenes“. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 101 (14 1997), S. 2681–2685. ISSN: 1089-5639. DOI: 10.1021/jp963076j.
- [170] M. Fleischer, F. Panteleit und D. A. Wharam. „Fabrication of nanostructures using a C-methylcalix[4]resorcinarene dielectric spacer“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 25 (3 2007), S. 877. DOI: 10.1116/1.2738483.
- [171] I. W. Rangelow, R. Pedrak und T. Ivanov. „Method for the electrostatic structuring of a substrate surface and raster probe lithography method“. WO 2005/088399 A2. 2005.
- [172] Alexander Ruderisch. „Synthese von Calixaren- und Resorcinarenderivaten und deren Anwendung in Chromatographie und Nanotechnologie“. Dissertationsschrift. Eberhard-Karls-Universität Tübingen, 2003.
- [173] Holger Sailer. „Evaluierung hochauflösender, nicht polymerer Elektronenstrahllacke auf Calixaren-Basis“. Dissertationsschrift. Eberhard-Karls-Universität Tübingen, 2007.
- [174] F. E. Prins u. a. „Systematic studies of functionalized calixarenes as negative tone electron beam“. In: *Microelectronic Engineering* 41-42 (1998), S. 359–362. ISSN: 01679317. DOI: 10.1016/S0167-9317(98)00083-5.
- [175] Y. Ohnishi u. a. „Calixarenes-prospective materials for nanofabrications“. In: *Microelectronic Engineering* 35 (1-4 1997), S. 117–120. ISSN: 01679317. DOI: 10.1016/S0167-9317(96)00168-2.
- [176] J. I. Ulacia F und S. Schwarzl. „The physics of plasma etching“. In: *Physica Scripta* T35 (1991), S. 299–308. ISSN: 0031-8949. DOI: 10.1088/0031-8949/1991/T35/058.
- [177] Gerhard Franz. *Niederdruckplasmen und Mikrostrukturtechnik*. ger. Dritte Auflage. Franz, Gerhard (author.) Berlin, Heidelberg und s.l.: Springer Berlin Heidelberg, 2004. 543 S. ISBN: 9783642622847. DOI: 10.1007/978-3-642-18769-8.
- [178] J. W. Coburn. „Surface-science aspects of plasma-assisted etching“. In: *Applied Physics A* 59 (5 1994), S. 451–458. ISSN: 0947-8396. DOI: 10.1007/BF00348262.
- [179] Harold F. Winters. „The role of chemisorption in plasma etching“. In: *Journal of Applied Physics* 49 (10 1978), S. 5165–5170. ISSN: 0021-8979. DOI: 10.1063/1.324411.
- [180] J. W. Coburn und Harold F. Winters. „Plasma etching—A discussion of mechanisms“. In: *Journal of Vacuum Science and Technology* 16 (2 1979), S. 391–403. ISSN: 0022-5355. DOI: 10.1116/1.569958.

- 
- [181] Ivo W. Rangelow. „Critical tasks in high aspect ratio silicon dry etching for microelectromechanical systems“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 21 (4 2003), S. 1550–1562. ISSN: 0734-2101. DOI: 10.1116/1.1580488.
- [182] F. Becker, I. W. Rangelow und R. Kassing. „Ion energy distributions in SF<sub>6</sub> plasmas at a radio-frequency powered electrode“. In: *Journal of Applied Physics* 80 (1 1996), S. 56–65. ISSN: 0021-8979. DOI: 10.1063/1.362761.
- [183] Wei Yang u. a. „F-atom kinetics in SF<sub>6</sub>/Ar inductively coupled plasmas“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 34 (3 2016), S. 031305. ISSN: 0734-2101. DOI: 10.1116/1.4945003.
- [184] Daniel L. Flamm, Vincent M. Donnelly und John A. Mucha. „The reaction of fluorine atoms with silicon“. In: *Journal of Applied Physics* 52 (5 1981), S. 3633–3639. ISSN: 0021-8979. DOI: 10.1063/1.329098.
- [185] Harold F. Winters u. a. „Penetration of fluorine into the silicon lattice during exposure to F atoms, F<sub>2</sub>, and XeF<sub>2</sub>. Implications for spontaneous etching reactions“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 25 (1 2007), S. 96–103. ISSN: 0734-2101. DOI: 10.1116/1.2400680.
- [186] F. R. McFeely, J. F. Morar und F. J. Himpsel. „Soft X-ray photoemission study of the silicon-fluorine etching reaction“. In: *Surface Science* 165 (1 1986), S. 277–287. ISSN: 00396028. DOI: 10.1016/0039-6028(86)90675-8.
- [187] J. A. Yarmoff und F. R. McFeely. „Mechanism of ion-assisted etching of silicon by fluorine atoms“. In: *Surface Science* 184 (3 1987), S. 389–400. ISSN: 00396028. DOI: 10.1016/S0039-6028(87)80365-5.
- [188] Vincent M. Donnelly und Daniel L. Flamm. „Studies of chemiluminescence accompanying fluorine atom etching of silicon“. In: *Journal of Applied Physics* 51 (10 1980), S. 5273. ISSN: 0021-8979. DOI: 10.1063/1.327282.
- [189] J. Kiihamäki und S. Franssila. „Pattern shape effects and artefacts in deep silicon etching“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 17 (4 1999), S. 2280–2285. ISSN: 0734-2101. DOI: 10.1116/1.581761.
- [190] Th. Lill, M. Grimbergen und D. Mui. „In situ measurement of aspect ratio dependent etch rates of polysilicon in an inductively coupled fluorine plasma“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 19 (6 2001), S. 2123. DOI: 10.1116/1.1415514.
- [191] Harold F. Winters und J. W. Coburn. „Surface science aspects of etching reactions“. In: *Surface Science Reports* 14 (4-6 1992), S. 162–269. ISSN: 01675729. DOI: 10.1016/0167-5729(92)90009-Z.
- [192] Ken Ninomiya u. a. „Role of sulfur atoms in microwave plasma etching of silicon“. In: *Journal of Applied Physics* 62 (4 1987), S. 1459–1468. ISSN: 0021-8979. DOI: 10.1063/1.339652.
-

- 
- [193] Haruhiko Abe, Masahiro Yoneda und Nobuo Fujiwara. „Developments of Plasma Etching Technology for Fabricating Semiconductor Devices“. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 47 (3 2008), S. 1435–1455. ISSN: 0021-4922. DOI: 10.1143/JJAP.47.1435.
- [194] D. L. Flamm. „Mechanisms of silicon etching in fluorine- and chlorine-containing plasmas“. In: *Pure and Applied Chemistry* 62 (9 1990), S. 1709–1720. ISSN: 1365-3075. DOI: 10.1351/pac199062091709.
- [195] Peter Sigmund. „Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets“. In: *Physical Review* 187 (2 1969), S. 768. DOI: 10.1103/PhysRev.187.768.
- [196] Christoph Steinbrüchel. „Universal energy dependence of physical and ion-enhanced chemical etch yields at low ion energy“. In: *Applied Physics Letters* 55 (19 1989), S. 1960–1962. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.102336.
- [197] I. W. Rangelow, P. Thoren und R. Kissing. „Computer simulation of pattern profiles through physical etching with shadow, trenching, and redeposition“. In: *Microelectronic Engineering* 3 (1-4 1985), S. 631–638. ISSN: 01679317. DOI: 10.1016/0167-9317(85)90078-4.
- [198] Harold F. Winters. „Plasma-assisted etching mechanisms. The implications of reaction probability and halogen coverage“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 3 (5 1985), S. 1376. DOI: 10.1116/1.582996.
- [199] Ivaylo W. Rangelow. „Reactive ion etching for microelectrical mechanical system fabrication“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 13 (6 1995), S. 2394. DOI: 10.1116/1.588007.
- [200] Michaël Delalande u. a. „Development of plasma etching processes to pattern sub-15 nm features with PS- b -PMMA block copolymer masks. Application to advanced CMOS technology“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena* 32 (5 2014), S. 051806. ISSN: 2166-2746. DOI: 10.1116/1.4895334.
- [201] H. V. Jansen u. a. „Black silicon method. X. A review on high speed and selective plasma etching of silicon with profile control: an in-depth comparison between Bosch and cryostat DRIE processes as a roadmap to next generation equipment“. In: *Journal of Micromechanics and Microengineering* 19 (3 2009), S. 033001. ISSN: 0960-1317. DOI: 10.1088/0960-1317/19/3/033001.
- [202] Ivo W. Rangelow. „High-resolution tri-level process by downstream-microwave rf-biased etching“. In: *Advanced Techniques for Integrated Circuit Processing*. Santa Cl - DL tentative (Santa Clara, CA). Hrsg. von James A. Bondur und Terry R. Turner. SPIE Proceedings. SPIE, 1991, S. 180–184. DOI: 10.1117/12.48912.
- [203] I. W. Rangelow. „Nano-resolution tri-level process by downstream- microwave rf-biased etching“. In: *Microelectronic Engineering* 17 (1-4 1992), S. 349–352. ISSN: 01679317. DOI: 10.1016/0167-9317(92)90072-Y.
-

- 
- [204] K. J. Owen u. a. „High aspect ratio deep silicon etching“. In: *IEEE 25th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)*, 2012. Jan. 29, 2012 - Feb. 2, 2012, Paris, France. 2012 IEEE 25th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS) (Paris, France). Institute of Electrical and Electronics Engineers u. a. Piscataway, NJ: IEEE, 2012, S. 251–254. ISBN: 978-1-4673-0325-5. DOI: 10.1109/MEMSYS.2012.6170138.
- [205] R. Dussart u. a. „Plasma cryogenic etching of silicon. From the early days to today’s advanced technologies“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 47 (12 2014), S. 123001. ISSN: 0022-3727. DOI: 10.1088/0022-3727/47/12/123001.
- [206] Jorma Antson Tuomo Suntola. „Method for producing compound thin films“. US4058430A. 14 November 1977.
- [207] Dominik Metzler u. a. „Fluorocarbon assisted atomic layer etching of SiO<sub>2</sub> and Si using cyclic Ar/C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> and Ar/CHF<sub>3</sub> plasma“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 34 (1 2016), 01B101. ISSN: 0734-2101. DOI: 10.1116/1.4935462.
- [208] Samantha Tan u. a. „Highly Selective Directional Atomic Layer Etching of Silicon“. In: *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 4 (6 2015), N5010–N5012. ISSN: 2162-8769. DOI: 10.1149/2.0031506jss.
- [209] G. S. Oehrlein, D. Metzler und C. Li. „Atomic Layer Etching at the Tipping Point. An Overview“. In: *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 4 (6 2015), N5041–N5053. ISSN: 2162-8769. DOI: 10.1149/2.0061506jss.
- [210] Shinichi Tachi, Kazunori Tsujimoto und Sadayuki Okudaira. „Low-temperature reactive ion etching and microwave plasma etching of silicon“. In: *Applied Physics Letters* 52 (8 1988), S. 616–618. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.99382.
- [211] Stefan Tinck, Erik C. Neyts und Annemie Bogaerts. „Fluorine–Silicon Surface Reactions during Cryogenic and Near Room Temperature Etching“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 118 (51 2014), S. 30315–30324. ISSN: 1932-7447. DOI: 10.1021/jp5108872.
- [212] C. B. Mullins und J. W. Coburn. „Ion-beam-assisted etching of Si with fluorine at low temperatures“. In: *Journal of Applied Physics* 76 (11 1994), S. 7562–7566. ISSN: 0021-8979. DOI: 10.1063/1.357990.
- [213] Gottlieb S. Oehrlein und Yukinori Kurogi. „Sidewall surface chemistry in directional etching processes“. In: *Materials Science and Engineering: R: Reports* 24 (4 1998), S. 153–183. DOI: 10.1016/S0927-796X(98)00016-3.
- [214] Riccardo d’Agostino und Daniel L. Flamm. „Plasma etching of Si and SiO<sub>2</sub> in SF<sub>6</sub> – O<sub>2</sub> mixtures“. In: *Journal of Applied Physics* 52 (1 1981), S. 162–167. ISSN: 0021-8979. DOI: 10.1063/1.328468.
- [215] R. Dussart u. a. „Passivation mechanisms in cryogenic SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> etching process“. In: *Journal of Micromechanics and Microengineering* 14 (2 2004), S. 190–196. ISSN: 0960-1317. DOI: 10.1088/0960-1317/14/2/004.
-

- 
- [216] X. Mellhaoui u. a. „ $SiO_xF_y$  passivation layer in silicon cryoetching“. In: *Journal of Applied Physics* 98 (10 2005), S. 104901. ISSN: 0021-8979. DOI: 10.1063/1.2133896.
- [217] T. Tillocher u. a. „Oxidation threshold in silicon etching at cryogenic temperatures“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 24 (4 2006), S. 1073–1082. ISSN: 0734-2101. DOI: 10.1116/1.2210946.
- [218] M. Puech und Ph. Maquin. „Low temperature etching of Si and PR in high density plasmas“. In: *Applied Surface Science* 100-101 (1996), S. 579–582. ISSN: 01694332. DOI: 10.1016/0169-4332(96)00342-X.
- [219] J. Pereira u. a. „In situ x-ray photoelectron spectroscopy analysis of  $SiO_xF_y$  passivation layer obtained in a  $SF_6/O_2$  cryoetching process“. In: *Applied Physics Letters* 94 (7 2009), S. 071501. ISSN: 0003-6951. DOI: 10.1063/1.3085957.
- [220] Minliang Shih u. a. „Decomposition of SF6 in an RF plasma environment“. eng. In: *Journal of the Air & Waste Management Association (1995)* 52 (11 2002). Journal Article, S. 1274–1280. ISSN: 1096-2247. DOI: 10.1080/10473289.2002.10470864.
- [221] Zuwei Liu u. a. „Super-selective cryogenic etching for sub-10 nm features“. eng. In: *Nanotechnology* 24 (1 2013). Journal Article Research Support, Non-U.S. Gov’t Research Support, U.S. Gov’t, Non-P.H.S., S. 015305. ISSN: 0957-4484. DOI: 10.1088/0957-4484/24/1/015305.
- [222] Banqiu Wu, Ajay Kumar und Sharma Pamarthy. „High aspect ratio silicon etch. A review“. In: *Journal of Applied Physics* 108 (5 2010), S. 051101. ISSN: 0021-8979. DOI: 10.1063/1.3474652.
- [223] Mikhail R. Baklanov u. a. „Plasma processing of low-k dielectrics“. In: *Journal of Applied Physics* 113 (4 2013), S. 041101. ISSN: 0021-8979. DOI: 10.1063/1.4765297.
- [224] Tzv. Ivanov u. a. „Thermally driven micromechanical beam with piezoresistive deflection readout“. In: *Microelectronic Engineering* 67-68 (2003), S. 550–556. ISSN: 01679317. DOI: 10.1016/S0167-9317(03)00113-8.
- [225] Hans J. Fecht und Kai Brühne. *Carbon-based Nanomaterials and Hybrids. Synthesis, Properties, and Commercial Applications*. eng. Hoboken: Pan Stanford, 2014. 216 S. ISBN: 9789814316859.
- [226] Hiroki Kuroshima u. a. „Mechanism of anisotropic etching on diamond (111) surfaces by a hydrogen plasma treatment“. In: *Applied Surface Science* 422 (2017), S. 452–455. ISSN: 01694332. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.06.005.
- [227] C. Vivensang u. a. „Reactive ion etching of diamond and diamond-like carbon films“. In: *Diamond and Related Materials* 3 (4-6 1994), S. 645–649. ISSN: 09259635. DOI: 10.1016/0925-9635(94)90241-0.
- [228] Yutaka Ando u. a. „Smooth and high-rate reactive ion etching of diamond“. In: *Diamond and Related Materials* 11 (3-6 2002), S. 824–827. ISSN: 09259635. DOI: 10.1016/S0925-9635(01)00617-3.
-

- 
- [229] Y. Ando, Y. Nishibayashi und A. Sawabe. „‘Nano-rods’ of single crystalline diamond“. In: *Diamond and Related Materials* 13 (4-8 2004), S. 633–637. ISSN: 09259635. DOI: 10.1016/j.diamond.2003.10.066.
- [230] A. Wisitsora-at u. a. „Efficient electron emitter utilizing boron-doped diamond tips with sp<sup>2</sup> content“. In: *Applied Surface Science* 146 (1-4 1999), S. 280–286. ISSN: 01694332. DOI: 10.1016/S0169-4332(99)00058-6.
- [231] M. W. Geis u. a. „A new surface electron-emission mechanism in diamond cathodes“. In: *Nature* 393 (6684 1998), S. 431–435. ISSN: 0028-0836. DOI: 10.1038/30900.
- [232] Y. Yamazaki u. a. „Structural change in diamond by hydrogen plasma treatment at room temperature“. In: *Diamond and Related Materials* 14 (11-12 2005), S. 1939–1942. ISSN: 09259635. DOI: 10.1016/j.diamond.2005.09.011.
- [233] B. Günther u. a. „Microscopic field emission investigation of nanodiamond and AlN coated Si tips“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 19 (3 2001), S. 942. DOI: 10.1116/1.1370178.
- [234] Jae Yeob Shim u. a. „Relationship between field emission properties and spatial distributions of emission sites. Diamond films and graphitic carbon films“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 18 (2 2000), S. 1035. DOI: 10.1116/1.591322.
- [235] Yana Krivoschapkina u. a. „Low-energy electron exposure of ultrathin polymer films with scanning probe lithography“. In: *Microelectronic Engineering* 177 (2017), S. 78–86. ISSN: 01679317. DOI: 10.1016/j.mee.2017.02.021.
- [236] Bert Voigtländer. „Artifacts in AFM“. In: *Atomic force microscopy*. Hrsg. von Bert Voigtländer. Second edition. NanoScience and Technology. Cham: Springer International Publishing, 2019, S. 137–147. ISBN: 978-3-030-13653-6. DOI: 10.1007/978-3-030-13654-3\_8.
- [237] Jian Shen u. a. „AFM tip-sample convolution effects for cylinder protrusions“. In: *Applied Surface Science* 422 (2017), S. 482–491. ISSN: 01694332. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.06.053.
- [238] Jian Shen u. a. „AFM characterization of patterned sapphire substrate with dense cone arrays. Image artifacts and tip-cone convolution effect“. In: *Applied Surface Science* 433 (2018), S. 358–366. ISSN: 01694332. DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.10.077.
- [239] Valentyn Ishchuk. „Profil simulations of plasma etching of silicon under consideration of charging effect and cryogenic etching“. Dissertationsschrift. Ilmenau: TU Ilmenau, 2014.
- [240] Yu K. Ryu und Ricardo Garcia. „Advanced oxidation scanning probe lithography“. In: *Nanotechnology* 28 (14 2017), S. 142003. ISSN: 0957-4484. DOI: 10.1088/1361-6528/aa5651.
- [241] K. K. Likharev. „Single-electron devices and their applications“. In: *Proceedings of the IEEE. Institute of Electrical and Electronics Engineers* 87 (4 1999), S. 606–632. ISSN: 0018-9219. DOI: 10.1109/5.752518.
-

- 
- [242] Om Kumar und Manjit Kaur. „Single Electron Transistor. Applications & Problems“. In: *International Journal of VLSI Design & Communication Systems* 1 (4 2010), S. 24–29. ISSN: 09761357. DOI: 10.5121/vlsic.2010.1403.
- [243] Jaap Hoekstra. „On Circuit Theories for Single-Electron Tunneling Devices“. In: *IEEE Transactions on Circuits and Systems I: Regular Papers* 54 (11 2007), S. 2353–2359. ISSN: 1549-8328. DOI: 10.1109/TCSI.2007.907797.
- [244] Zahid A. K. Durrani u. a. „Excited states and quantum confinement in room temperature few nanometre scale silicon single electron transistors“. eng. In: *Nanotechnology* 28 (12 2017). Journal Article, S. 125208. ISSN: 0957-4484. DOI: 10.1088/1361-6528/aa5ddd.
- [245] Chen Wang, Mervyn E. Jones und Zahid A. K. Durrani. „Single-electron and quantum confinement limits in length-scaled silicon nanowires“. eng. In: *Nanotechnology* 26 (30 2015). Journal Article, S. 305203. ISSN: 0957-4484. DOI: 10.1088/0957-4484/26/30/305203.
- [246] Ivo W. Rangelow u. a. „Pattern-generation and pattern-transfer for single-digit nano devices“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena* 34 (6 2016), 06K202. ISSN: 2166-2746. DOI: 10.1116/1.4966556.
- [247] Claudia Lenk u. a. „Nanofabrication by field-emission scanning probe lithography and cryogenic plasma etching“. In: *Microelectronic Engineering* 192 (2018), S. 77–82. ISSN: 01679317. DOI: 10.1016/j.mee.2018.01.022.
- [248] Zahid Durrani u. a. „Room-temperature single dopant atom quantum dot transistors in silicon, formed by field-emission scanning probe lithography“. In: *Journal of Applied Physics* 124 (14 2018), S. 144502. ISSN: 0021-8979. DOI: 10.1063/1.5050773.
- [249] Marco Rolandi u. a. „Fluorocarbon resist for high-speed scanning probe lithography“. eng. In: *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 46 (39 2007). Journal Article, S. 7477–7480. ISSN: 1433-7851. DOI: 10.1002/anie.200701496.
- [250] J. A. Vicary und M. J. Miles. „Real-time nanofabrication with high-speed atomic force microscopy“. eng. In: *Nanotechnology* 20 (9 2009). Journal Article Research Support, Non-U.S. Gov't, S. 095302. ISSN: 0957-4484. DOI: 10.1088/0957-4484/20/9/095302.
- [251] E. Guliyev u. a. „Quasi-monolithic integration of silicon-MEMS with piezoelectric actuators for high-speed non-contact atomic force microscopy“. In: *Measurement Science and Technology* 23 (7 2012), S. 074012. ISSN: 0957-0233. DOI: 10.1088/0957-0233/23/7/074012.
- [252] Mathias Holz u. a. „High throughput AFM inspection system with parallel active cantilevers“. In: *Photomask Technology 2019*. Photomask Technology (Monterey, United States). Hrsg. von Jed H. Rankin und Moshe E. Preil. SPIE, 2019, S. 50. ISBN: 9781510629998. DOI: 10.1117/12.2537009.
- [253] C. Hohle u. a. „Evaluation of hybrid lithography and mix and match scenarios for electron beam direct write applications“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 25 (6 2007), S. 2038. DOI: 10.1116/1.2779043.
-

- 
- [254] Jung Sik Kim und Jinho Ahn. „Mask Materials and Designs for Extreme Ultra Violet Lithography“. In: *Electronic Materials Letters* 14 (5 2018), S. 533–547. ISSN: 1738-8090. DOI: 10.1007/s13391-018-0058-6.
- [255] Hiroshi Matsumoto u. a. „Multi-beam mask writer MBM-1000“. In: *China Semiconductor Technology International Conference 2018 (CSTIC 2018)*. Hrsg. von Cor L. Claeys. China Semiconductor Technology International Conference and CSTIC. Piscataway, NJ: IEEE, 2018, S. 1–3. ISBN: 978-1-5386-5308-1. DOI: 10.1109/CSTIC.2018.8369213.
- [256] Yang Lin u. a. „Soft lithography based on photolithography and two-photon polymerization“. In: *Microfluidics and Nanofluidics* 22 (9 2018), S. 25019. ISSN: 1613-4982. DOI: 10.1007/s10404-018-2118-5.
- [257] M. A. Verschuuren u. a. „Nanoscale spatial limitations of large-area substrate conformal imprint lithography“. In: *Nanotechnology* 30 (34 2019), S. 345301. ISSN: 0957-4484. DOI: 10.1088/1361-6528/ab1c86.
- [258] E. Manske u. a. „Nanopositioning and nanomeasuring machine for high accuracy measuring procedures of small features in large areas“. In: *SPIE Proceedings*. SPIE, 2005, S. 596509. DOI: 10.1117/12.624791.
- [259] Laura Weidenfeller u. a. „Laser-microfabrication with accurate positioning and metrological traceability“. In: *International Society for Optics and Photonics*, 2019, S. 109300L. DOI: 10.1117/12.2508248.
- [260] Shraddha Supreeti u. a. „Integrated soft UV-nanoimprint lithography in a nanopositioning and nanomeasuring machine for accurate positioning of stamp to substrate“. In: *International Society for Optics and Photonics*, 2019, S. 1095819. DOI: 10.1117/12.2514832.
- [261] P. Muñoz u. a. „Double metal layer lift-off process for the robust fabrication of plasmonic nano-antenna arrays on dielectric substrates using e-beam lithography“. In: *Optical Materials Express* 9 (5 2019), S. 2046. ISSN: 2159-3930. DOI: 10.1364/OME.9.002046.
- [262] Ivana Lettrichova u. a. „2D periodic structures patterned on 3D surfaces by interference lithography for SERS“. In: *Applied Surface Science* 461 (2018), S. 171–174. ISSN: 01694332. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.06.162.
- [263] Martin Hofmann u. a. „Nanoscale lift-off process using field emission scanning probe lithography“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena* 37 (6 2019), S. 061803. ISSN: 2166-2746. DOI: 10.1116/1.5122272.
- [264] Romain Vincent u. a. „Electronic read-out of a single nuclear spin using a molecular spin transistor“. In: *Nature* 488 (7411 2012), S. 357–360. ISSN: 0028-0836. DOI: 10.1038/nature11341.
- [265] Claudia Lenk u. a. „Sharp GaN nanowires used as field emitter on active cantilevers for scanning probe lithography“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena* 36 (6 2018), 06JL04. ISSN: 2166-2746. DOI: 10.1116/1.5048190.
-

- [266] Claudia Lenk u. a. „Experimental study of field emission from ultrasharp silicon, diamond, GaN, and tungsten tips in close proximity to the counter electrode“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena* 36 (6 2018), 06JL03. ISSN: 2166-2746. DOI: 10.1116/1.5048518.
- [267] S. Zheng. „Nanofabrication of direct positioning atomic force microscope (AFM) probes and a novel method to attain controllable lift-off“. Dissertationsschrift. Waterloo: University of Waterloo, 2017.
- [268] Heiko Wolf u. a. „Sub-20 nm silicon patterning and metal lift-off using thermal scanning probe lithography“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena* 33 (2 2015), 02B102. ISSN: 2166-2746. DOI: 10.1116/1.4901413.

## Begutachtete Publikationen als Erstautor:

- 1) **Hofmann, M.**; Weidenfeller, L.; Supreeti, S.; Mechold, S.; Holz, M.; Reuter, C.; Sinzinger, S.; Manske, E.; Rangelow, I. W.; „Mix-and-match lithography and cryogenic etching for NIL template fabrication“, *Microelectronic Engineering*, Volume 224, 111234 (2020)
- 2) **Hofmann, M.**; Mecholdt, S.; Mohr, M.; Holz, M.; Dallorto, S.; Manske, E.; Fecht, H. J.; Rangelow, I. W.; „Nanoscale lift-off process using field emission scanning probe lithography“, *Journal of Vacuum Science & Technology B37*, 061803 (2020)
- 3) **Hofmann, M.**; Lenk, C.; Ivanov, T.; Rangelow, I. W.; Reum, A.; Ahmad, A.; Holz, M.; Manske, E.; „Field emission from diamond nanotips for scanning probe lithography“, *Journal of Vacuum Science & Technology B36*, 06JL02 (2018)
- 4) **Hofmann, M.**; Aydogan, C.; Lenk, C.; Krivashapkina, Y.; Lenk, S.; Volland, B.; Kaestner, M.; Alaca, B. E.; Manske E.; Rangelow, I. W.; „Selective Pattern Transfer of Nano-Scale Features Generated by FE-SPL in 10 nm Thick Resist Layers“, *American Journal of Nano Research and Applications* 6(1): 11-20 (2018)

## Begutachtete Publikationen als Coautor:

- 1) Lenk, C.; **Hofmann, M.**; Lenk, S.; Kaestner, M.; Ivaonv, T.; Krivoshapkina, Y.; Nechepurenko, D.; Volland, B.; Holz, M.; Ahmad, A.; Reum, A.; Wang, C.; Jones, M.; Durrani, Z.; Rangelow, I. W.; „Nanofabrication by field-emission scanning probe lithography and cryogenic plasma etching“, *Microelectronic Engineering*, Volume 192, pp. 77-82 (2018)
- 2) Lenk, C.; **Hofmann, M.**; Ivaonv, T.; Ahmad, A.; Lenk, S.; Rangelow, I. W.; Reum, A.; Reuter, C.; Holz, M.; Behzadirad, M.; Rishinaramangalam, A. K.; Feezell, D; Busani, T.; „Sharp GaN nanowires used as field emitter on active cantilevers for scanning probe lithography“, *Journal of Vacuum Science & Technology B36*, 06JL04 (2018)
- 3) Lenk, C.; Krivoshapkina, Y.; **Hofmann, M.**; Lenk, S.; Ivaonv, T.; Rangelow, I. W.; Ahmad, A.; Reum, A.; Holz, M.; Glinsner, T.; Eibelhuber, M.; Treiblmayr, D.; Schamberger, B.; Chouiki, M.; Chan, B. T.; Otell Z. el; Marneffe, J.-F. de; „High-throughput process chain for single electron transistor devices based on fieldemission scanning probe lithography and Smart Nanoimprint lithography technology“, *Journal of Vacuum Science & Technology B37*, 021603 (2019)

- 4) Stauffenberg, J.; Dustewitz, S.; **Hofmann, M.**; Ivanov, T.; Holz, M.; Ehrhardt, W.; Riegel, W.-U.; Zöllner, J.-P.; Manske, E.; Rangelow, I. W.; „Determination of the mixing ratio of a flowing gas mixture with self-actuated microcantilevers“, *Journal of Sensors & Sensor Systems* 9, pp. 71-78 (2020)
- 5) Lenk, C.; Lenk, S.; Holz, M.; Guliyev, E.; **Hofmann, M.**; Ivaonv, T.; Rangelow, I. W.; Behzadirad, M.; Rishinaramangalam, A. K.; Feezell, D.; Busani, T.; „Experimental study of field emission from ultrasharp silicon, diamond, GaN, and tungsten tips in close proximity to the counter electrode“, *Journal of Vacuum Science & Technology B36*, 06JL03 (2018)
- 6) Holz, M.; Reuter, C.; Ahmad, A.; Reum, A.; **Hofmann, M.**; Ivaonv, T.; Rangelow, I. W.; „Correlative Microscopy and Nanofabrication with AFM Integrated with SEM“, *Microscopy Today*, Volume 27, Issue 6, pp. 24-30 (2019)
- 7) Holz, M.; Allen, F. I.; Reuter, C.; Ahmad, A.; **Hofmann, M.**; Reum, A.; Ivaonv, T.; Rangelow, I. W.; „Tip-based electron beam induced deposition using active cantilevers“, *Journal of Vacuum Science & Technology B37*, 061812 (2019)
- 8) Holz, M.; Guliyev, E.; Ahmad, A.; Ivanov, T.; Reum, A.; **Hofmann, M.**; Lenk, C.; Kaestner, M.; Reuter, C.; Lenk, S.; Rangelow, I. W.; Nikolov, N.; „Field-emission scanning probe lithography tool for 150 nm“, *Journal of Vacuum Science & Technology B36*, 06JL06 (2018)
- 9) Dallorto, S.; Lorenzon, M.; Szornel, J.; Schwartzberg, A.; Goodyear, A.; Cooke, M.; **Hofmann, M.**; Rangelow, I. W.; Cabrini, S.; „Balancing ion parameters and fluorocarbon chemical reactants for SiO<sub>2</sub> pattern transfer control using fluorocarbon-based atomic layer etching“, *Journal of Vacuum Science & Technology B37*, 051805 (2019)
- 10) Kirchner, J.; Mastlylo, R.; Gerhardt, U.; Fern, F.; Schienbein, R.; Weidenfeller, L.; **Hofmann, M.**; Sasiuk, T.; Sinzinger, S.; Manske, E.; „Anwendung eines fasergekoppelten chromatischen konfokalen Sensors in Nanopositionier- und Messmaschinen“, *tm - Technisches Messen*, 86(S1): S1-S5 (2019)
- 11) Rangelow, I. W.; Kaestner, M.; Ivanov, T.; Ahmad, A.; Lenk, S.; Lenk, C.; Guliyev, E.; Reum, A.; **Hofmann, M.**; Reuter, C.; Holz, M.; „Atomic force microscope integrated with a scanning electron microscope for correlative nanofabrication and microscopy“, *Journal of Vacuum Science & Technology B36*, 06J102 (2018)
- 12) Rangelow, I. W.; Ahmad, A.; Ivanov, T.; Kaestner, M.; Krivashapkina, Y.; Angelov, T.; Lenk, S.; Lenk, C.; Ishchuk, V.; **Hofmann, M.**; Nechepurenko, D.; Atanasov, I.; Volland, B.; Guliyev, E.; Durrani, Z.; Mervyn, J.; Wang, C.; Liu, D.; Reum, A.; Holz, M.; Nikolov, N.; Majstrzyk, W.; Gotszalk, T.; Staaks, D.; Dallorto, S.; Olynick, D. L.; „Pattern-generation and pattern-transfer for single-digit nano devices“, *Journal of Vacuum Science & Technology B34*, 06K202 (2016)

---

## Tagungsbeiträge:

- 1) Aydogan, C.; **Hofmann, M.**; Lenk, C.; Volland, B.; Rangelow, I. W.; Bicer M.; Alaca B. E.; Ates, O.; Torun, H.; Yalcinkaya, A. D.; „Fabrication of optical nanodevices through field-emission scanning probe lithography and cryogenic etching“, Proceedings of the SPIE - Novel Patterning Technologies 10584, 105841G (2018)
- 2) Holz, M.; Reuter, C.; Reum, A.; Ahmad, A.; **Hofmann, M.**; Ivanov, T.; Mechold, S.; Rangelow, I. W.; „Atomic force microscope integrated into a scanning electron microscope for fabrication and metrology at the nanometer scale“, Proceedings of the SPIE - Photomask Technology 11148, 111481F (2019)
- 3) Holz, M.; Reuter, C.; Reum, A.; Ahmad, A.; **Hofmann, M.**; Ivanov, T.; Rangelow, I. W.; Stauffenberg, J.; Manske, E.; Du, C.; Zhou, X. Q.; Okamoto, N.; Takashima, A. N.; Lee, H. S.; „High throughput AFM inspection system with parallel active cantilevers“, Proceedings of the SPIE - Photomask Technology 11148, 111481E (2019)
- 4) Kirchner, J.; Mastlylo, R.; Gerhardt, U.; Sasiuk, T.; Weidenfeller, L.; **Hofmann, M.**; Kühnel, M.; Sinzinger, S.; Manske, E.; „Fasergekoppelter konfokaler Sensor zur exakten Abstandsregelung für maskenlose Lithografieanwendungen“, Proceedings von AMA - Sensoren und Messsysteme, Kapitel P1, pp. 610 - 616 (2019)
- 5) Meister A.; Weidenfeller, L.; Kirchner J.; **Hofmann, M.**; Mastlylo, R.; Füßl, R.; Reger, J.; Manske, E.; „Trans-scale Nanofabrication with Nanopositioning and Nanomeasuring Machines“, Proceedings of Mechatronics and Nolcos, pp. 554-559 (2019)
- 6) Rangelow, I. W.; Lenk, C.; **Hofmann, M.**; Lenk, S.; Ivanov, T.; Ahmad, A.; Kaestner, M.; Guliyev, E.; Reuter, C.; Budden, M.; Zöllner, J.-P.; Holz, M.; Reum, A.; Durrani, Z.; Mervyn, J.; Aydogan, C.; Bicer, M.; Alaca, B. E.; Kuehnel, M.; Fröhlich, T.; Fuessl, R.; Manske, E.; „Field-emission scanning probe lithography with self-actuating and self-sensing cantilevers for devices with single digit nanometer dimensions“, Proceedings of the SPIE - Novel Patterning Technologies 10584, 1058406 (2018)
- 7) Stauffenberg, J.; Durstewitz, S.; **Hofmann, M.**; Ivanov, T.; Holz, M.; Zöllner, J.; Ziegler, M.; Rangelow, I. „Bestimmung des Mischungsverhältnisses eines strömenden Gasgemisches“, Proceedings von AMA - Sensoren und Messsysteme, Kapitel 6.3, pp. 517 - 522 (2019)
- 8) Supreeti, S.; Kirchner, J.; **Hofmann, M.**; Mastlylo, R.; Rangelow, I. W.; Manske, E.; Hoffmann, M.; Sinzinger, S.; „Integrated soft UV-nanoimprint lithography in a nanopositioning and nanomeasuring machine for accurate positioning of stamp to substrate“, Proceedings of the SPIE - Novel Patterning Technologies 10958, 1095819 (2019)
- 9) Weidenfeller, L.; Kirchner, J.; **Hofmann, M.**; Kühnel, M.; Reinhardt, C.; Rangelow, I.; Manske, E.; „Laser-microfabrication with accurate positioning and metrological traceability“, Proceedings of the SPIE - Advanced Fabrication Technologies for Micro/Nano Optics and Photonics XII 10930, 109300L (2019)

- 10) Weidenfeller, L.; **Hofmann, M.**; Kirchner, J.; Supreeti, S.; Rangelow, I. W.; Sinzinger, S.; Manske, E.; „Micro- and nanofabrication technologies using the nanopositioning and nanomeasuring machines“, Proceedings of the SPIE - Optical Measurement Systems for Industrial Inspection XI 11056, 1105637 (2019)

## Konferenzen, Workshops und Messen:

- 1) **3rd Closed Session of the Research Training Group 2019**, 07. - 09. Oktober, Bad Staffelstein, Deutschland:  
Vortrag: „Field Emission Scanning Probe Lithography and Cryogenic Plasma Etching for beyond CMOS devices“
- 2) **MNE 2019** (The 45th International Conference on Micro- and Nano-Engineering), 23. - 26. September, Rhodos, Griechenland:  
Poster: „Atomic force microscope integrated into a scanning electron microscope for correlative imaging, 3D-metrology and nanofabrication“ und „Mix-and-Match Lithography and cryogenic etching for NIL template fabrication“
- 3) **Workshop on Dry Processing for Nanoelectronics and Micromechanics Deposition and Etching 2019**, veranstaltet von Oxford Instruments Plasma Technology, 17. - 18. September, TU Wien, Österreich:  
Vortrag: „Field Emission Scanning Probe Lithography and Cryogenic Plasma Etching for beyond CMOS devices“
- 4) **Laser World of Photonics 2019**, 24. - 27. Juni, München, Deutschland:  
Messeaussteller
- 5) **MNE 2018** (The 44th International Conference on Micro- and Nano-Engineering), 24. - 27. September, Kopenhagen, Dänemark:  
Poster: „High fidelity Field Emission Scanning Probe Lithography for Nano-patterning“
- 6) **2nd Closed Session of the Research Training Group 2018**, 13. - 16. September, Breslau, Polen:  
Vortrag: „Field-Emission from Diamond nanotips for scanning probe lithography“
- 7) **EIPBN 2018** (The 62th International Conference on Electron, Ion, and Photon Beam Technology and Nanofabrication), 29. Mai - 1. Juni, San Juan, Puerto Rico:  
Poster: „Field Emission Scanning Probe Lithography with Diamond tips“
- 8) **1st Closed Session of the Research Training Group 2017**, 27. - 30. November, Oberhof, Deutschland:  
Vortrag: „Field-Emission from Diamond nanotips for scanning probe lithography“

- 
- 9) **CNM 2017** (The 5th Conference on Nano- and Micromechanics), 4 - 6 Juli, Breslau, Polen:

Vortrag: „Selective pattern transfer of nano-scale features generated by FE-SPL in 10 nm resist“

## **Forschungsarbeiten:**

- 1) **TU Ilmenau:**

„Feldemissions-Rastersondenlithographie mittels Diamantspitzen und kryogenes Plasmaätzen für die Erzeugung von sub-10 nm Strukturen“

Dissertation, 2020

- 2) **TU Ilmenau:**

„Musterübertragung nanoskaliger Strukturen mittels kryogener Ätzverfahren“

Masterarbeit, 2016

- 3) **FH Coburg:**

„Ermittlung der Dämpfung von akustischen Oberflächenwellen mit laserakustischen Methoden für die zerstörungsfreie Werkstoffprüfung“

Diplomarbeit, 2014

## **Lehrtätigkeit:**

- 1) **Betreuung der Abschlussarbeit** von Herrn Stephan Mechold:

„Herstellung von Metallstrukturen unter 100nm Breite durch Raster-Sonden-Feldemissionslithographie und Abhebeverfahren für nanoelektronische Bauelemente“

Bachelorarbeit, 2018