



Dipl. Ing. Martin Fimberger, BSc

# **Entwicklung polymerbasierter Antireflexionsschichten zum Einsatz in der Photolithographie**

## **DISSERTATION**

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der technischen Wissenschaften

eingereicht an der

**Technischen Universität Graz**

Betreuer

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Franz Stelzer

Institut für Chemische Technologie von Materialien

Dipl.-Chem.Univ. Dr.rer.nat. Univ.-Doz. Frank Wiesbrock

## **EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Dissertation identisch.

---

Datum

---

Unterschrift

## **Danksagung**

Die vorliegende Dissertation wurde im COMET-Projekt „Polymer-Based Functional Coatings“ (Projekt-Nr.: 5.101) an der Polymer Competence Center Leoben GmbH, im Rahmen des Kompetenzzentren-Programms COMET des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie und Bundesministeriums für Wirtschaft, Familie und Jugend unter Beteiligung des Instituts für Chemische Technologie von Materialien der Technischen Universität Graz und der Infineon Technologies Austria AG erstellt und mit Mitteln des Bundes und der Länder Steiermark, Niederösterreich und Oberösterreich gefördert.

An erster Stelle möchte ich Herrn Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Franz Stelzer und Priv.-Doz. Dipl.-Chem.Univ. Dr.rer.nat. Frank Wiesbrock für die hilfreiche Unterstützung, wissenschaftlichen Anregungen und die hervorragende Betreuung während der Erstellung der vorliegenden Arbeit danken.

Mein weiterer Dank gilt Herrn Dr. Andreas Behrendt (Infineon Technologies Austria AG) für die konstruktive und interessante Zusammenarbeit während der Durchführung des Projektes.

Besonders bedanken möchte ich mich auch bei allen Kolleginnen und Kollegen meiner Arbeitsgruppe für das ausgesprochen angenehme Arbeitsklima und ihre hilfreiche Unterstützung, namentlich Sarah Schiller, Klaus Peter Luef, Zucong Zhang, Verena Schenk, Elisabeth Rossegger, Thomas Bodner, Volkan Kumbaraci, Andrew M. Kelly, Inge Mühlbacher, Kathrin Bohnemann, Katrin Niegelhell, Clemens Ebner, Claudia Payerl, Claudia Loher, Maria Ritter und Bianca Wirnsberger.

Weiters möchte ich allen Kolleginnen und Kollegen am Institut für Chemische Technologie von Materialien der Technischen Universität Graz für die Zusammenarbeit meinen Dank aussprechen, besonders Renate Trebizan und Liane Hochgatterer für ihre Unterstützung bei administrativen Tätigkeiten, Josefine Hobisch für die Messungen der GPC-Spektren, und Petra Kaschnitz für die Unterstützung bei der Auswertung der NMR-Spektren.

Herrn Dipl.-Ing. Dr. Georg Jakopic (Joanneum Research) danke ich für die ellipsometrischen Messungen und wertvollen Anregungen zu den physikalischen Grundlagen der Ellipsometrie.

Mein besonderer Dank ergeht an die Polymer Competence Center Leoben GmbH sowie die Infineon Technologies Austria AG für die Ermöglichung dieser Arbeit und die finanzielle Unterstützung.

*Meiner Familie*

## Publikationen

### Publikationen in Fachzeitschriften

1. M. Fimberger, C. Payerl, K. P. Luef, R. C. Fischer, F. Stelzer, F. Wiesbrock: C–O bond lengths in 2-oxazolines and esters revisited: Selectivity of the initiation of the cationic ring–opening polymerization of 2-oxazolines. *Polymers* **2015**, 7, submitted.
2. M. Fimberger, F. Wiesbrock: Microwave-assisted synthesis of polyesters and polyamides by ring-opening polymerizations. *Advances in Polymer Science* **2015**, in press.
3. M. Fimberger, F. Wiesbrock: Highly reactive poly(2-oxazoline)-based photoresists with tunable properties. *Abstracts of Papers / American Chemical Society* **2014**, 248, 547.
4. K. P. Luef, V. Schenk, M. Fimberger, F. Wiesbrock: Models, light, and click: Functionalization of 2-oxazoline monomers and poly(2-oxazoline)s by thiol-ene click reactions. *Abstracts of Papers / American Chemical Society* **2014**, 248, 548.
5. M. Fimberger, V. Schenk, E. Rossegger, F. Wiesbrock: UV-Induced Crosslinking of Poly[2-(2'-Norborenyl)-2-Oxazoline]s. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering* **2014**, 58, 69-74.

### Beiträge in einem Buch

1. M. Fimberger, V. Schenk, E. Rossegger, F. Wiesbrock: Poly(2-Oxazoline)-Based Toolkit for High-Resolution-Photoresists with Tailor-Made Adhesion.

- Advances in Polymer Science and Technology* **2013**, 20 (ISBN: 978-3-99033-195-8).
2. M. Fimberger, V. Schenk, F. Wiesbrock: UV-Induced 2.5 D-patterning of Poly[2-(2'-norbornyl)-2-oxazoline]. *The Proceedings of the Austrian-Slovenian Polymer Meeting 2013*, **2013**, 245 (ISBN: 978-961-269-992-5).
  3. M. Fimberger, V. Schenk, E. Rossegger, F. Wiesbrock: Water-Developable Poly(2-oxazoline)-based photoresists. *The Proceedings of the Austrian-Slovenian Polymer Meeting 2013*, **2013**, 51–53 (ISBN: 978-961-269-992-5).

### **Poster im Rahmen einer wissenschaftlichen Veranstaltung**

1. S. Schiller, M. Fimberger, F. Wiesbrock: Crivello Salts as Photolabile Initiators for the Cationic Ring-Opening Polymerization of 2-Oxazolines. Doc Days Chemistry 2015, Graz (AT), 22.04.2015.
2. K. P. Luef, M. Fimberger, R. Fischer, F. Stelzer, F. Wiesbrock: Selectivity of the initiation of the cationic ring-opening polymerization of 2-oxazolines. EPF-Congress 2015, Dresden (DE), 21.06.2015.
3. F. Wiesbrock, M. Fimberger, Funktionalisierung von 2-Oxazolin-Monomeren und Poly(2-oxazolin)en mittels Thiol-en Click-Reaktionen. Institutskolloquium IK 2014: Biozide–Materialien, Anwendungen und Trends, Südliches Anhalt (DE), 07.10.2014.
4. K. P. Luef, V. Schenk, M. Fimberger, F. Wiesbrock: Models, light, and click: Functionalization of 2-oxazoline monomers and poly(2-oxazoline)s by thiol-ene click reactions. 248<sup>th</sup> ACS National Meeting, San Francisco (CA), 10.08.2014.
5. M. Fimberger, F. Wiesbrock: Highly reactive poly(2-oxazoline)-based photoresists with tunable properties. 248<sup>th</sup> ACS National Meeting, San Francisco (CA), 10.08.2014.

6. M. Fimberger, F. Wiesbrock: Applications of Poly(2-Oxazoline)s in Photolithography. 4<sup>th</sup> Polymer Chemistry Conference 2014, Cancun (MX), 10.12.2014.
7. M. Fimberger, F. Wiesbrock: Contact Biocides Based on Partially Hydrolyzed Poly(2-Oxazoline)s. 4<sup>th</sup> Polymer Chemistry Conference 2014, Cancun (MX), 10.12.2014.
8. M. Fimberger, V. Schenk, F. Wiesbrock: UV-Induced 2.5 D-Patterning of Poly[2-(2'-Norboryl)-2-Oxazoline]. Austrian-Slovenian Polymer Meeting - ASPM 2013, Bled (SI), 03.04.2013.
9. M. Fimberger, A. M. Kelly, F. Wiesbrock: Microwave-Assisted Scale-Up: Synthesis of OCs. Microwave & Flow Chemistry 2013, Napa Valley (CA), 20.07.2013.
10. M. Fimberger, V. Schenk, F. Wiesbrock: Microwave-Supported Polymerization of Highly Reactive 2-2'-Norborynyl-2-oxazoline. Microwave & Flow Chemistry 2013, Napa Valley (CA), 20.07.2013.
11. M. Fimberger, V. Schenk, E. Rossegger, F. Wiesbrock: Application of Poly(2-oxazoline)s in Water-Developable Photoresists with Tailor-Made Adhesive Properties. 22. Leobener Kunststoff-Kolloquium, Leoben (AT), 14.11.2013.
12. E. Rossegger, M. Fimberger, F. Stelzer, F. Wiesbrock: Crosslinked Copoly(norborynyl-oxazoline) Networks From Orthogonal 2-Step Strategies. AMSALS 2012: Advanced Macromolecular Systems across the Length Scales Symposium, Siofok (HU), 03.06.2012.
13. E. Rossegger, M. Fimberger, F. Wiesbrock: Poly(2-Norborynyl-2-Oxazoline) Networks as UV-Inducible Negative Photoresists. DocDays 2012, Graz (AT), 20.06.2012.



14. E. Rossegger, M. Fimberger, V. Schenk, F. Wiesbrock: Poly(2-Oxazoline)s forming chemically well-defined microstructures using thiol-ene reactions. Polymer Chemistry 2012, Xcaret (MX), 12.11.2012.

## Vorträge

1. S. Schiller, M. Fimberger, F. Stelzer, F. Wiesbrock: Crivello Salze als photolabile Initiatoren für die kationisch ringöffnende Polymerisation von 2-Oxazolinen. Chemistry and Technology of Materials, Graz (AT), 04.05.2015.
2. M. Fimberger, F. Stelzer, F. Wiesbrock: Antireflexionsbeschichtungen auf Polymerbasis. Chemistry and Technology of Materials, Graz (AT), 26.05.2014.
3. M. Fimberger, F. Wiesbrock, Highly Reactive Poly[2-(2'-norbornenyl-oxazoline)] Photoresists. DocDays Chemistry 2014, Graz (AT), 01.07.2014.
4. M. Fimberger, V. Schenk, E. Rossegger, F. Wiesbrock: Poly(2-Oxazoline)-Based Toolkit for High-Resolution Photoresists with Tailor-Made Adhesion. Advances in Polymer Science and Technology (APST) 3, Linz (AT), 09.09.2013.
5. M. Fimberger, V. Schenk, E. Rossegger, F. Wiesbrock: Water-Developable Poly(2-Oxazoline)-Based Photoresists. Austrian-Slovenian Polymer Meeting - ASPM 2013, Bled (SI), 03.04.2013.
6. M. Fimberger, V. Schenk, E. Rossegger, F. Wiesbrock: Poly(2-Oxazoline)-Based Photoresists. DocDays Chemistry 2013, Graz (AT), 05.06.2013.
7. V. Schenk, M. Fimberger, E. Rossegger, F. Wiesbrock: Water-developable photoresists. European Polymer Congress EPF 2013, Pisa (IT), 16.06.2013.

8. M. Fimberger, V. Schenk, E. Rossegger, F. Wiesbrock: Application of Poly(2-oxazoline)s for Water-Developable Negative Photoresists. 15<sup>th</sup> Austrian Chemistry Days, Graz (AT), 23.09.2013.
9. M. Fimberger, F. Stelzer, F. Wiesbrock: Photovernetzbare Poly(2-Oxazolin)e mit olefinischen zyklischen Substituenten. Chemistry and Technology of Materials, Graz (AT), 24.10.2012.
10. V. Schenk, M. Fimberger, E. Rossegger, F. Wiesbrock: Highly Reactive and High-Resolution Poly(2-Oxazoline)-Based Negative Photoresists. Polymer Chemistry 2012, Xcaret (MX), 12.11.2012.
11. M. Fimberger, F. Wiesbrock: 2-Oxazoline mit olefinischen zyklischen Substituenten. Chemistry and Technology of Materials, Graz. am: 21.12.2011.

---

## Inhalt

Danksagung .....	i
Publikationen.....	iv
Publikationen in Fachzeitschriften .....	iv
Beiträge in einem Buch .....	iv
Poster im Rahmen einer wissenschaftlichen Veranstaltung .....	v
Vorträge.....	vii
Inhalt .....	ix
Abkürzungsverzeichnis .....	1
1. Einleitung .....	3
2. Aufgabenstellung .....	5
3. Bisheriger Kenntnisstand .....	8
3.1. Mikrowellenunterstützte kationisch ringöffnende Polymerisation von 2-Oxazolin.....	8
3.2. Poly(2-oxazolin)-basierte Materialien .....	13
3.2.1. Click-Reaktionen an olefinischen Seitenketten .....	14
3.2.2. Click-Reaktionen an Alkinen.....	18
3.2.3. Endgruppenfunktionalisierung von Poly(2-Oxazolin)en .....	20
3.2.4. Polymeranaloge partielle Hydrolyse von Poly(2-oxazolin)en .....	21
3.3. Photolacke .....	23
3.3.1. DUV Photolacke .....	24
3.3.2. Swing Curves .....	26
3.3.3. Bottom Antireflective Coating (BARC) .....	27
3.4. Messtechniken.....	31

---

3.4.1 Impedanzspektroskopie .....	31
3.4.2. Ellipsometrie .....	33
3.4.3. Röntgen-Photoelektronenspektroskopie-XPS .....	35
3.4.4. Kontaktwinkel und Oberflächenenergie .....	36
4. Ergebnisse und Diskussion .....	38
4.1. Initiation der kationisch ringöffnenden Polymerisation von 2-Oxazolinen: Delokalisation von $\pi$ -Elektronen .....	38
4.1.1 Synthese von Methyl-3-(4,5-dihydrooxazol-2-yl)propanoat und 4-(2-Aminoethoxy)-4-oxobutansäure.....	39
4.1.2 Kristallstruktur von 3-(4,5-Dihydrooxazol-2-yl)propanoat EstOx .....	42
4.1.3. Kristallstruktur von 4-(2-Aminoethoxy)-4-oxobutansäure EstAA .....	44
4.1.4 Schlussfolgerungen aus der Kristallstrukturanalyse .....	47
4.2. Dielektrische Charakterisierung und Leitfähigkeitsmessung vernetzter Poly(2-oxazolin)e.....	48
4.2.1. Polymersynthesen und Herstellung von Formkörpern .....	49
4.2.2. Leitfähigkeitsmessungen .....	51
4.2.3. Dielektrische Charakterisierung der Polymerproben .....	56
4.3. Bottom Anti Reflective Coating - BARC .....	60
4.3.1. Oberflächencharakterisierung von SiC Wafern.....	60
4.3.2. Bottom Antireflective Coating – Materialien .....	64
4.3.3. Generische BARC auf Basis von Poly(2-ethyl-2-oxazolin)- <i>stat</i> -poly(2-phenyl-2-oxazolin)- <i>stat</i> -poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin).....	66
4.3.4.: Polymeranaloge Modifikation mittels Azid-Alkin-Click-Reaktionen .....	73
4.3.5.: Tests des generischen BARCs unter Reinstraumbedingungen.....	88
4.4. Scale-up der mikrowellenunterstützten Synthese von Poly(2-oxazolin)en und deren Hydrolyse. ....	97
5. Zusammenfassung.....	101
6. Kurzfassung .....	109
7. Abstract .....	110

---

---

8. Ausblick.....	111
9. Experimentalteil.....	112
9.1. Verwendete Chemikalien.....	112
9.2. Verwendete Geräte .....	113
9.3. Monomersynthesen / Synthese von Kopplungsreagentien.....	117
9.3.1. Synthese des 2-Nonyl-2-oxazolin .....	117
9.3.2. Synthese des 2-Dec-9'-enyl-2-oxazolin.....	117
9.3.3. Synthese des Methyl-3-(4,5-dihydrooxazol-2-yl)propanoat .....	118
9.3.4. Synthese der 4-(2-Aminoethoxy)-4-oxobutansäure .....	118
9.3.5 Synthese des 9-5-Brompentyloxymethylantracens.....	119
9.3.6 Synthese des 5-Anthracen-9-ylmethoxypentan-1-thiol .....	119
9.3.7. Synthese des 9-Azidomethylantracens.....	120
9.4. Polymersynthesen .....	121
9.4.1. Synthese des Poly(2-ethyl-2-oxazolin) <sub>80</sub> -stat-poly(2-but-3'-enyl-2-oxazolin) <sub>20</sub> .....	121
9.4.2. Synthese des Poly(2-nonyl-2-oxazolin) <sub>80</sub> -stat-poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin) <sub>20</sub> .....	121
9.4.3. Synthese des Poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin) <sub>100</sub> .....	121
9.4.4 Synthese des Poly(2-ethyl-2-oxazolin) <sub>50</sub> -stat-poly(2-phenyl-2-oxazolin) <sub>35</sub> -stat-poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin) <sub>15</sub> .....	122
9.4.5 Synthese des Poly(2-ethyl-2-oxazolin) <sub>50</sub> -stat-poly(2-phenyl-2-oxazolin) <sub>30</sub> -stat-poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin) <sub>20</sub> .....	122
9.4.6 Synthese des Poly(2-ethyl-2-oxazolin) <sub>70</sub> -stat-poly(2-but-3'-enyl-2-oxazolin) <sub>15</sub> -stat-poly(2-pent-4'-inyl-2-oxazolin) <sub>15</sub> .....	123
9.4.7 Synthese des Poly(2-ethyl-2-oxazolin) <sub>60</sub> -stat-poly(2-but-3'-enyl-2-oxazolin) <sub>15</sub> -stat-poly(2-pent-4'-inyl-2-oxazolin) <sub>25</sub> .....	123
9.4.8 Synthese des Poly(2-ethyl-2-oxazolin) <sub>53</sub> -stat-poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin) <sub>22</sub> -stat-poly(2-pent-4'-inyl-2-oxazolin) <sub>30</sub> .....	123
9.4.9 Synthese des Poly(2-ethyl-2-oxazolin) <sub>45</sub> -stat-poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin) <sub>20</sub> -stat-poly(2-pent-4'-inyl-2-oxazolin) <sub>35</sub> .....	124
9.4.10 Synthese des Poly(2-ethyl-2-oxazolin) <sub>35</sub> -stat-poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin) <sub>20</sub> -stat-poly(2-pent-4'-inyl-2-oxazolin) <sub>45</sub> .....	124

---

9.4.11 Funktionalisierung des Poly(2-ethyl-2-oxazolin) <sub>70</sub> - <i>stat</i> -poly(2-but-3'-enyl-2-oxazolin) <sub>15</sub> - <i>stat</i> -poly(2-pent-4'-inyl-2-oxazolin) <sub>15</sub> .....	125
9.4.12 Funktionalisierung des Poly(2-ethyl-2-oxazolin) <sub>60</sub> - <i>stat</i> -poly(2-but-3'-enyl-2-oxazolin) <sub>15</sub> - <i>stat</i> -poly(2-pent-4'-inyl-2-oxazolin) <sub>25</sub> .....	125
9.4.13 Funktionalisierung der Mischung aus Poly(2-ethyl-2-oxazolin) <sub>53</sub> - <i>stat</i> -poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin) <sub>22</sub> - <i>stat</i> -poly(2-pent-4'-inyl-2-oxazolin) <sub>30</sub> und Poly(2-ethyl-2-oxazolin) <sub>35</sub> - <i>stat</i> -poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin) <sub>20</sub> - <i>stat</i> -poly(2-pent-4'-inyl-2-oxazolin) <sub>45</sub> .....	126
9.4.14 Funktionalisierung des Poly(2-ethyl-2-oxazolin) <sub>60</sub> - <i>stat</i> -poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin) <sub>20</sub> - <i>stat</i> -poly(2-pent-4'-inyl-2-oxazolin) <sub>35</sub> .....	126
9.4.15 Scale-up der Synthese des Poly(2-ethyl-2-oxazolin)s .....	127
9.4.16 Scale-up der Synthese des Poly(2-nonyl-2-oxazolin)s .....	127
9.4.17 Scale-up der Hydrolyse des Poly(2-ethyl-2-oxazolin) .....	127
9.5. Röntgenstukturanalyse .....	128
9.6. Dielektrische Charakterisierung vernetzter Poly(2-Oxazolin)e .....	129
10. Referenzen .....	131

**Abkürzungsverzeichnis**

<i>3SH</i>	Trimethylolpropane tris(3-mercaptopropionate)
<i>4SH</i>	Pentaerythritol tetrakis (3-mercaptopropionate)
<i>BARC</i>	Bottom Anti Reflective Coating
<i>CD</i>	Critical Dimension
<i>CROP</i>	Cationic Ring-Opening Polymerization
<i>Dc<sup>-</sup>Ox</i>	2-Dec-9'-enyl-2-oxazolin
<i>DCM</i>	Dichlormethan
<i>DNQ</i>	Diazonaphthochinon
<i>DUV</i>	Deep Ultra Violett
<i>E2</i>	Bimolekulare Eliminierung
<i>EDX</i>	Energy Dispersive X-Ray Analysis
<i>ESCA</i>	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
<i>EstAA</i>	2-(2-Aminoethoxy)-4-oxobutansäure
<i>EstOx</i>	Methyl-3-(4,5-dihydrooxazol-2-yl)propanoat
<i>EtOx</i>	2-Ethyl-2-oxazolin
<i>HMDS</i>	Hexamethylsilazan
<i>KW</i>	Kontaktwinkel
<i>MW</i>	Mikrowelle
<i>NonOx</i>	2-Nonyl-2-oxazolin
<i>OE</i>	Oberflächenenergie
<i>OWRK</i>	Owens Wendt Rable Kaelble-Methode
<i>pA</i>	Poly(ethylenimin)hydrochlorid
<i>PAG</i>	Photo Acid Generator

<i>PEB</i>	Post Exposure Bake
<i>pEtOx</i>	Poly(2-ethyl-2-oxazolin)
<i>pEtOx<sub>80</sub>Bu<sup>-</sup>Ox<sub>20</sub></i>	Poly(2-ethyl-2-oxazolin) <sub>80</sub> - <i>stat</i> -poly(2-but-3'-enyl-2oxazolin) <sub>20</sub>
<i>PhOx</i>	2-Phenyl-2-oxazolin
<i>pNonOx</i>	Poly(2-nonyl-2-oxazolin)
<i>pNonOx<sub>80</sub>Dc<sup>-</sup>Ox<sub>20</sub></i>	Poly(2-nonyl-2-oxazolin) <sub>80</sub> - <i>stat</i> -poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin) <sub>20</sub>
<i>SEM</i>	Scanning Electron Microscopy
<i>S<sub>n</sub>2</i>	Bimolekulare nucleophile Substitution
<i>THF</i>	Tetrahydrofuran
<i>TMAOH</i>	Tetramethylammoniumhydroxid
<i>TEOS</i>	Tetraethylorthosilikat
<i>XPS</i>	X-Ray Photoelectron Spectroscopy



## 1. Einleitung

Die Polymerwissenschaften stellen eine der wichtigsten Neuerungen des 20. Jahrhunderts in der Erforschung von Materialklassen dar. Die Besonderheit von Polymeren liegt in der Vielfalt von Anwendungsfeldern, die sich durch die Möglichkeit ergeben, Polymere mit maßgeschneiderten Strukturen und Eigenschaften herzustellen. Das Interesse an Polymeren ist aber nicht nur durch deren Materialeigenschaften motiviert. Die Möglichkeit, Polymere als alternative Materialien für technische Anwendungen einzusetzen, bietet auch Antworten auf ökonomische Fragen wie Ressourcen- und Energieverbrauch. Nicht zuletzt die Option, Polymere aus biogenen Quellen herzustellen, ist ein interessanter Aspekt der Polymerwissenschaften.[1]

Polymere haben auch in der Herstellung von Halbleitern Anwendung gefunden. Die Strukturierung von Halbleiterelementen auf Siliziumsubstraten stützt sich auf den fundamentalen Prozess der Photolithographie. In diesem Verfahren werden zur Strukturierung meist polymerbasierte Photolacke verwendet. Ein Beispiel dafür ist das DNQ/Novolak-System auf Basis von Phenolharzen.[2] Die ständige Weiterentwicklung elektronischer Komponenten hinsichtlich höherer Leistungsdichten und Integration der Bauteile stellt die Hersteller vor neue Anforderungen, wie beispielsweise die kontinuierliche Verkleinerung elektronischer Strukturen. Dies führt in der Photolithographie zur Verwendung immer kürzerer Wellenlängen bei der Belichtung der Photolacke, um die Limitierung der möglichen Strukturbreiten durch das Auflösungsvermögen des optischen Projektionsverfahrens zu umgehen. So sind ArF-Excimerlaser mit einer Wellenlänge von 193 nm heute gängige Belichtungsquellen.[3]

Diese kurzen Wellenlängen führten in der Vergangenheit zu weiteren Herausforderungen. Die etablierten Photolack-Systeme wiesen ihr funktionsrelevantes Absorptionsmaximum bei Wellenlängen  $> 365$  nm auf. Durch die Verwendung kürzerer Wellenlängen, verbunden mit den niedrigen Emissionen der verwendeten Lichtquellen im UV-Bereich und der geringen Eindringtiefe der kurzwelligen Strahlung, mussten neue Lacksysteme entwickelt werden, die sich

zum Teil auf Photoacid Generators (PAG) stützen. Eine weitere Konsequenz aus der Verkleinerung der Strukturbreiten ist, dass die Vermeidung von Abbildungsfehlern bei der Belichtung zunehmend an Bedeutung gewinnt. Eine Quelle solcher Fehler liegt in der Reflexion der einfallenden Strahlung an der Substratoberfläche. Diese reflektierten Lichtwellen interferieren mit der einfallenden Strahlung, sodass die Intensität bei der Belichtung des Photolacks über die Substratoberfläche uneinheitlich ist. Die Folge ist eine sinusförmige Strukturbreitenvariation im entwickelten Photolack, die besonders bei sehr kleinen Strukturen zu großen Abbildungsfehlern führen.

Der unerwünschte Einfluss dieser auflösungslimitierenden Faktoren kann durch sogenannte Antireflexionsbeschichtungen minimiert werden.[4] Es gibt eine Vielzahl von technischen Lösungen für Antireflexionsbeschichtungen; einige davon basieren auf Schichten aus speziell funktionalisierten Polymeren.

Unter diesem Gesichtspunkt bietet sich auch die Klasse der Poly(2-oxazolin)e an, um Materialien mit, für diese Anwendung, maßgeschneiderten Eigenschaften herzustellen. Die Eigenschaften von Poly(2-oxazolin)en lassen sich über die Seitenkettenfunktionalitäten einstellen, wahlweise über die Auswahl der Monomere bzw. polymeranaloge Reaktionen. 2-Oxazoline werden heute mikrowellenunterstützt mittels der kationisch ring-öffnenden Polymerisation synthetisiert. Diese quasi-lebende Polymerisationsart ermöglicht die Synthese von Polymeren mit kleinen Dispersitäten der Molmassen und, dementsprechend, von Materialien mit definierter Struktur. Durch den Einsatz von Mikrowellenreaktoren können diese Synthesen effizient und mit hohen Ausbeuten durchgeführt werden.[5] Die Verfügbarkeit von 2-Oxazolinen mit einer Vielzahl denkbarer Substituenten ermöglicht auch deren polymeranaloge Modifikation. Besonders die hocheffizienten Reaktionsmechanismen der Click-Chemie, namentlich die Thiol-en Reaktion oder die Huisgen Cycloaddition bieten sich als mögliche Varianten für die Vernetzung und Funktionalisierung von Poly(2-oxazolin)en an.[6]

## 2. Aufgabenstellung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung einer polymerbasierten Antireflexions-Beschichtung, die als sogenanntes **Bottom Anti Reflective Coating** (BARC) in der DUV-Photolithographie zur Anwendung kommen soll.

BARCs sind Beschichtungen, die beim photolithographischen Prozess als zusätzliche Schicht zwischen dem Photolack und dem zu strukturierenden Substrat aufgebracht werden. Die Antireflexionsbeschichtung dient dazu, die Intensität der vom Substrat reflektierten Strahlung zu minimieren und somit Interferenzerscheinungen zu vermeiden; eine unerwünschte Strukturbreitenvariation beim photolithographischen Prozess wird somit minimiert.

Eine wesentliche Anforderung an das Antireflexions-Material ist dabei die **ausreichende Haftung am Substrat sowie zwischen der Antireflexions-Beschichtung und dem darauf aufgetragenen Photolack**. Die Aufbringung der Beschichtung auf die Substrate, in der Regel Silizium-Wafer, soll mittels Rotationsbeschichtung erfolgen können. Dazu muss das Material eine ausreichende Löslichkeit in hochsiedenden und physiologisch unbedenklichen Lösemitteln, wie beispielsweise 1-Methoxy-2-Propanol oder Ethylactat, aufweisen.

Neben der Verwendung des Antireflexionsmaterials auf Silizium-Wafern werden derzeit auch Siliziumcarbid-Wafer als Substrate diskutiert. Ein Teil dieser Arbeit befasste sich daher mit der Oberflächencharakterisierung dieser Substrate, um gezielt Aussagen über deren Adhäsionseigenschaften treffen zu können. Zusätzlich wurde dabei der Einfluss einer HMDS-Bedampfung von SiC-Wafern auf deren Oberflächeneigenschaften untersucht werden.

Trotz der geforderten sehr guten Haftung des Photolacks auf der Antireflexions-Beschichtung muß insbesondere die Durchmischung der beiden Materialien

vermieden werden. Dies kann durch eine **Vernetzung der Polymere des Antireflexionsmaterials** erreicht werden.

Die konkrete Aufgabenstellung umfasste daher die Synthese von Poly(2-oxazolin)en mit entsprechend funktionalisierten Seitenketten, die ein Vernetzen und Modifizieren des Basispolymers ermöglichten. Hinsichtlich möglichst hoher Reaktionsausbeuten und der Vermeidung von Nebenprodukten sollte dabei auf Varianten der sogenannten Click-Chemie, im konkreten Fall auf die Thiol-en-Reaktion und die 1,3-Cycloaddition nach Huisgen zurückgegriffen werden. Als Vernetzungsreagentien für die Poly(2-oxazolin)e sollten multifunktionale Thiole dienen, die kommerziell erhältlich sind.

Die Wirkungsweise von Antireflexionsschichten beruht auf einer **Kombination aus destruktiver Interferenz und der Absorption der eintretenden und reflektierten Strahlung**. Eine weitere Anforderung war daher die Modifizierbarkeit des Materials mit einer UV-absorbierenden Spezies.

Zur Funktionalisierung mit einer UV-absorbierenden Spezies wurden daher Anthracen-Derivate synthetisiert, die entweder mit einer Thiol- oder einer Azid-Funktion substituiert waren. Die Absorptionskoeffizienten des Antireflexionsmaterials können somit über den Grad der Funktionalisierung mit Anthracen eingestellt werden. Basierend auf den funktionalisierten Poly(2-oxazolin)en sollten BARC-Formulierungen hergestellt werden, deren optische Konstanten bestimmt und letztlich die Funktion als Antireflexions-Material nachgewiesen werden.

Um die Eigenschaften der Polymere mit ihrer Struktur korrelieren zu können, wurde auch die Initiation der kationisch ring-öffnenden Polymerisation von 2-Oxazolinen auf ihre **Regioselektivität am Stickstoffatom des Heterozyklus betrachtet**. Anhand eines mit einem Methyl ester funktionalisierten 2-Oxazolins und dessen ring-offenen Derivates wurde mittels Röntgenstrukturanalyse die Ursache der selektiven Initiation am Stickstoffatom ergründet.

In einem weiteren Teil dieser Arbeit wurde die Eignung dieser vernetzten Poly(2-oxazolin)e als **elektrische Isolationsmaterialien** untersucht. Die Verwendung dieser Polymerklasse als Isolationsmaterialien setzt die Kenntnis ihrer dielektrischen Eigenschaften voraus. Zu diesem Zweck sollten hydrophile und hydrophobe Poly(2-oxazolin)e synthetisiert, mittels der Thiol-en Reaktion vernetzt und anschließend per Impedanzspektroskopie untersucht werden.

2-Oxazolin Monomere mit für oben genannte Reaktionstypen (Thiol-en-Reaktion und die 1,3-Cycloaddition nach Huisgen) geeigneten Substituenten sind teilweise kommerziell verfügbar beziehungsweise durch effiziente Synthesen mit hohen Ausbeuten erhältlich. Im Hinblick auf **die technische Anwendbarkeit dieser poly(2-oxazolin)-basierten Antireflexionsmaterialien** wurde in dieser Arbeit auch die **Skalierbarkeit der mikrowellen-unterstützten Synthese und Hydrolyse** von Poly(2-oxazolin)en im Maßstab von 150 g untersucht.

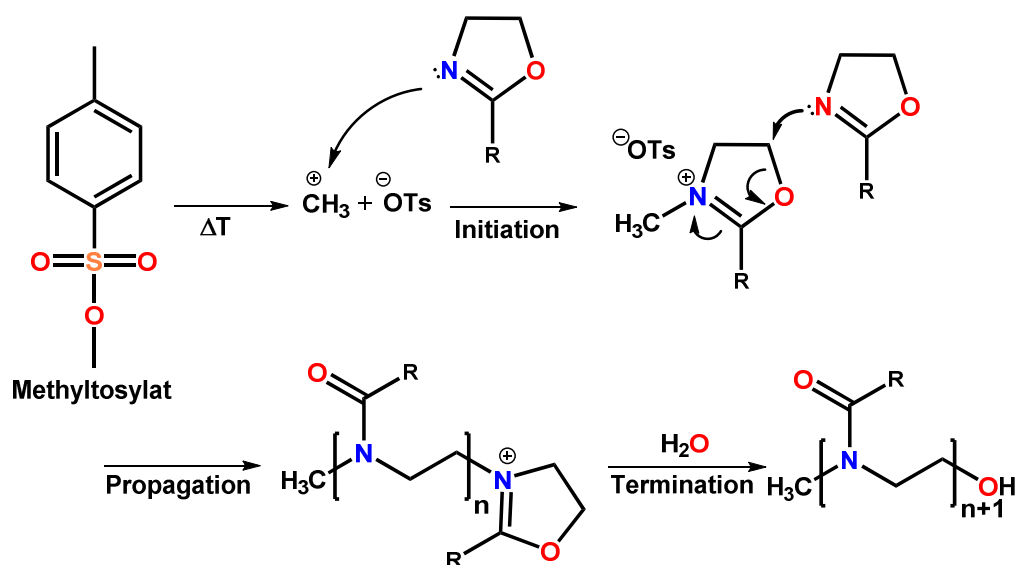
### 3. Bisheriger Kenntnisstand

Die Polymerklasse der Poly(2-oxazolin)e erhält insbesondere im akademischen Umfeld intensive Aufmerksamkeit aufgrund ihrer vielfältig variablen Eigenschaften, die durch die Variation und Modifikation der Seitenkettenfunktionen der 2-Oxazoline zugänglich sind.[7] Obwohl diese Polymerklasse bereits seit 1966 erforscht wird, erhielten die Poly(2-oxazolin)e aufgrund der langsamen Polymerisationsraten zunächst vergleichsweise geringe Beachtung.[8-11] Durch das Aufkommen spezieller Mikrowellenreaktoren für den Laboreinsatz und deren inhärentem Zugang zu Autoklavsynthesen konnte dieser Nachteil überwunden werden.[12]

Der Vorteil der mikrowellenunterstützten Synthese liegt vor allem in der einfachen Zugänglichkeit von Autoklavbedingungen. Die Limitierung der Reaktionstemperatur durch den Siedepunkt der eingesetzten Lösemittel kann somit verhältnismäßig einfach umgangen werden. Daneben bieten moderne Mikrowellenreaktoren eine Fülle von Möglichkeiten zur Reaktionskontrolle, wie zum Beispiel die kontinuierliche Messung von Druck und Temperatur, die Möglichkeit zur aktiven Kühlung sowie die Definition von Abbruchbedingungen, bei denen der Heizvorgang aus Sicherheitsgründen beendet werden kann.[13]

#### 3.1. Mikrowellenunterstützte kationisch ringöffnende Polymerisation von 2-Oxazolinen.

Poly(2-oxazolin)e können über den Mechanismus der kationisch ringöffnenden Polymerisation (CROP) erhalten werden. In Schema 3.1.1. ist die Polymerisation eines 2-Oxazolins nach Initiation durch Methyltosylat dargestellt. Die Initiation erfolgt durch den elektrophilen Angriff eines hochreaktiven Methylkations am Stickstoff des fünfgliedrigen Heterozyklus unter Bildung eines Oxazoliniumkations.

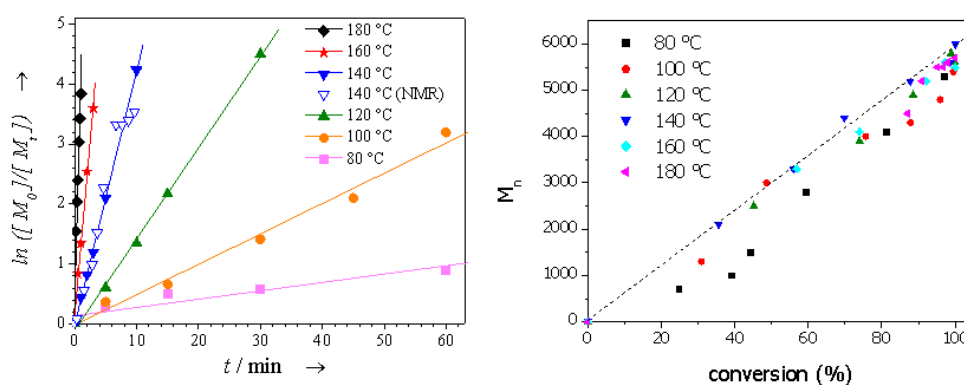


**Schema 3.1.1.:** Reaktionsschema der kationisch ringöffnenden Polymerisation von 2-Oxazolinen, initiiert durch Methyltosylat.

Die Ursache der selektiven Initiation (man könnte aufgrund der höheren Elektronegativität auch einen Angriff des Methylkations am Sauerstoffatom in Betracht ziehen), konnte mittels einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 2-Phenyl-2-oxazolin und weiteren 2-Oxazolin Monomeren gezeigt werden. So weist das N=C-O Segment des Heterozyklus eine signifikante Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen auf, die zu einer negativen Partialladung des Stickstoffes führt und diesen daher zum idealen Reaktionspartner für den elektrophilen Angriff macht.[14]

Die mikrowellenunterstützte Polymerisation von beispielsweise 2-Methyl-2-oxazolin, 2-Ethyl-2-oxazolin, 2-Nonyl-2-oxazolin und 2-Phenyl-2-oxazolin wurde von Schubert und Mitarbeitern in einem Single-Mode MW-Reaktor durchgeführt und detailliert hinsichtlich ihrer Kinetik untersucht.[5,16] Es konnte gezeigt werden, dass sich die Polymerisationsgeschwindigkeit, verglichen mit konventionell beheizten Synthesen, um den Faktor 400 erhöhen ließ, wobei dieser Effekt ausschließlich der erhöhten Reaktionstemperatur zuzuschreiben war. Die Polymerisationsrate folgte dem Arrhenius-Gesetz und blieb unabhängig von der Heizmethode. In Abbildung 3.1.1. sind die Arrhenius-Plots der mikrowellen-

unterstützten Polymerisation von 2-Ethyl-2-oxazolin bei verschiedenen Temperaturen abgebildet. Der lineare Zusammenhang von  $\ln\{[M_0]/[M_t]\}$  mit der Zeit bestätigt die Kinetik erster Ordnung der Polymerisation, deren (quasi-)lebender Charakter durch die lineare Korrelation zwischen Monomerumsatz und den mittleren Molmassen der erhaltenen Polymere nachgewiesen wurde.[5]



**Abbildung 3.1.1.:** Kinetische Analyse der mikrowellenunterstützten Polymerisation von 2-Ethyl-2-oxazolin. Gezeigt wird der Monomer-Umsatz gegen die Zeit (links) beziehungsweise die Zunahme des Molekulargewichtes mit dem Monomerumsatz (rechts).[5]

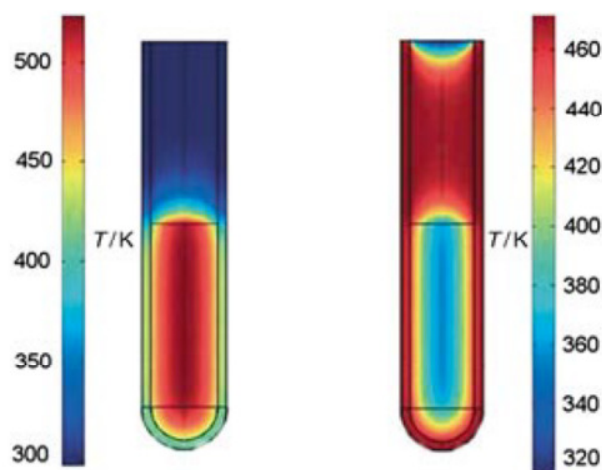
Ein großer Vorteil der CROP von 2-Oxazolinen ist, dass Nebenreaktionen wie beispielsweise Kettenabbruchreaktionen oder Übertragungsreaktion weitestgehend ausgeschlossen werden können, diese Polymerisationsweise somit (quasi-)lebenden Charakter besitzt. Neben dem Ausbleiben der Nebenreaktionen ist eine lebende Polymerisation definiert durch das gleichzeitige Wachstum aller Ketten (simultaner Start und idente Wachstumsgeschwindigkeit), welches in einer engen Molekulargewichtsverteilung (geringe Dispersität) resultiert, sowie einem linearen Verhältnis des Polymerisationsgrades zum Monomerumsatz.[17]

In einer weiteren Studie von Schubert et al. wurden 16 Diblock-Copolymere, ausgehend von 2-Methyl-2-oxazolin, 2-Ethyl-2-oxazolin, 2-Nonyl-2-oxazolin und 2-Phenyl-2-oxazolin synthetisiert, sowie Kettenverlängerungsexperimente am



Beispiel der Homopoly(2-oxazolin)e durchgeführt. Die Polymerisationen erfolgten mit hohen bis quantitative Umsätzen der eingesetzten Monomere. Zudem konnte gezeigt werden, dass auch unter den beschleunigten Polymerisationsraten kleine Dispersitäten ( $\mathcal{D}_M < 1,20$ ) der Molekulargewichte erreicht wurden.[18]

Die Wirkungsweise eines Mikrowellenreaktors beruht auf der Wechselwirkung nicht-ionisierender elektromagnetischer Strahlung mit permanenten oder induzierten elektrischen Dipolen von Molekülen, die dadurch zur Rotation angeregt werden. Der Frequenzbereich von Mikrowellen erstreckt sich von 300 MHz bis 300 GHz und weist somit Wellenlängen zwischen 1 und 1000 mm auf.[19,20] Die Beheizung des Reaktionsmediums erfolgt kontaktlos und führt zu einer effizienten und gleichförmigen Wärmeverteilung innerhalb des Reaktionsgefäßes (falls das Reaktionsvolumen kleiner als die Penetrationstiefe der Mikrowellen ist). Die Wärmeverteilung innerhalb eines Mikrowellen-Reaktionsgefäßes im Vergleich zu einem konventionell beheizten Gefäß ist in Abbildung 3.1.2. dargestellt.[13]



**Abbildung 3.1.2.:** Wärmeverteilung innerhalb eines Reaktionsgefäßes im Mikrowellenreaktor (links) und in einer konventionell beheizten Synthese.[13]

Eine Herausforderung der mikrowellenunterstützten Polymerchemie bleibt das „Up-Scaling“ der Syntheseprotokolle, bedingt durch die geringe Eindringtiefe der elektromagnetischen Mikrowellenstrahlung in verschiedene Reaktionsmedien.[21] Eine beliebige Vergrößerung der Reaktorgefäße ist daher nicht ohne Weiteres möglich. Im Augenblick werden zwei Strategien zur Bewältigung dieser Herausforderung fokussiert, zum einen der Einsatz sogenannter „continuous-flow“ Reaktoren, bei denen das Reaktionsmedium in einem konstanten Fluss durch den Reaktor geleitet wird, und zum anderen die Verwendung von multi-mode Batch-Reaktoren, die durch eine effiziente mechanische Durchmischung des Reaktionsmediums eine homogene Wärmeverteilung im Reaktionsmedium sicherstellen.

Schubert und Mitarbeiter untersuchten die Polymerisation von 2-Ethyl-2-oxazolin in Maßstäben bis zu 100 g unter Verwendung von 3 verschiedenen Batch-Mode Reaktoren. Hierbei wurde eine sehr gute Skalierbarkeit der Syntheseprotokolle beobachtet mit hohen Monomer-Umsätzen bis zu 96% und engen Molekulargewichtsverteilungen mit Dispersitäten  $D_M < 1,13$ . [22]

Zum Vergleich untersuchte die Gruppe auch die Verwendung eines „continuous-flow“-Reaktors für dieselben Polymerisationen, wobei hier größere Dispersitäten der erhaltenen Molekulargewichte beobachtet wurden. Dies wurde auf eine höhere Verteilung der Verweilzeiten im Reaktor zurückgeführt. [23]

Das „Up-Scaling“ der mikrowellenunterstützten Polymerisation von  $\epsilon$ -Caprolacton im Maßstab von 2,5 kg wurde von Zhu und seinen Mitarbeitern untersucht. Zur Verwendung kam dabei ein Batch-Mode Reaktor mit fünf Reaktionsgefäßen mit einem jeweiligen Volumen von 1,8 L. Ein Monomer-Umsatz von bis zu 96 % wurde berichtet; die Polymere zeigten eine Dispersität der Molekulargewichte  $D_M$  von 1,72 bis 2,75 bei Molekulargewichten bis zu 1'000 kDa. Ein Serienexperiment mit 5 Wiederholungen zeigte zudem eine sehr gute Reproduzierbarkeit. [24]

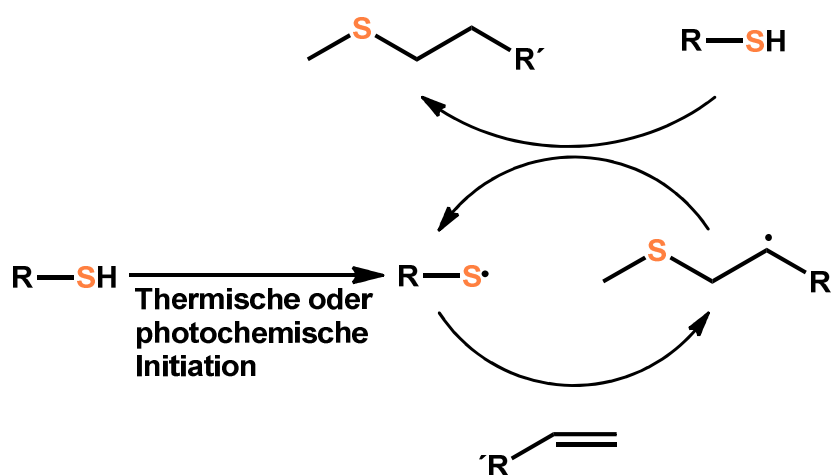
### 3.2. Poly(2-oxazolin)-basierte Materialien

Aufgrund der großen Auswahl an Substituenten, die für 2-Oxazoline berichtet worden sind und eine kationisch ringöffnende Polymerisation der entsprechenden Monomere weiterhin ermöglichen, eignen sich Polymere basierend auf 2-Oxazolinen hervorragend für die Herstellung von Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften. Der Mechanismus der kationisch ringöffnenden Polymerisation eröffnet eine Vielzahl von Möglichkeiten der Strukturierung von Poly(2-oxazolin)en mit zielgerichteten Strukturmotiven und Substitutionsmustern. Entsprechend funktionalisierte telechele Endgruppen eröffnen beispielsweise die Möglichkeit zur Synthese von ABA Triblock-Copolymeren, und die Einführung von entsprechend funktionalisierten Seitenketten in (Co-)Poly(2-oxazolin)en ermöglicht deren polymeranaloge Funktionalisierung, wie beispielsweise die Quervernetzung.[7]

Besonders intensiv wurde die Anwendung von poly(2-oxazolin)-basierenden Materialien im biomedizinischen Bereich untersucht. Dies umfasst die Herstellung von vernetzten Hydrogelen als Träger für medizinische Wirkstoffe sowie die Verwendung von partiell hydrolysierten Poly(2-oxazolin)en als Biozide.[25] Zur polymeranalogen Modifikation von Poly(2-oxazolin)en bieten sich Reaktionen an entsprechend funktionalisierten Seitenketten an, wobei sich vor allem die sogenannten Click-Reaktionen als effiziente Synthesestrategie erweisen. Das Konzept der „Click Chemistry“ wurde 2001 von Sharpless et al. vorgestellt. Dieses fasst selektive, orthogonale Reaktionen unter milden Bedingungen mit hohen Ausbeuten zusammen. Click-Reaktionen zeichnen sich aus durch hohe bis quantitative Umsätze und wenige Nebenprodukte, die möglichst einfach entfernt werden können. Weitere Vorteile sind sowohl die Regio- als auch Stereospezifität, und die Unempfindlichkeit gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit.[26]

### 3.2.1. Click-Reaktionen an olefinischen Seitenketten

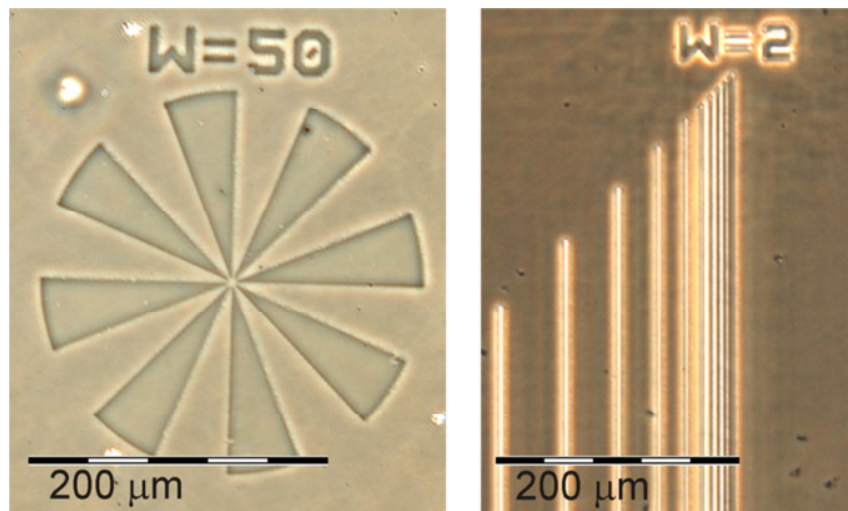
Die Thiol-en Click-Reaktion erweist sich aufgrund der einfachen Zugänglichkeit von 2-Oxazolin Monomeren mit olefinischen Seitenketten und deren kationisch ringöffnender Polymerisierbarkeit als hervorragend geeignet für die Modifikation und Vernetzung von Poly(2-oxazolin)en. Schema 3.2.1. zeigt den zyklischen Reaktionsablauf der Thiol-en Reaktion. Die Initiation kann dabei thermisch oder photochemisch mittels entsprechender Radikalstarter erfolgen. Diese reagieren mit Thiolen unter homolytischer Spaltung der S-H-Bindung und Bildung von Thiyl-Radikalen, welche in der Folge mit olefinischen Funktionen unter Bildung von C-S Bindungen und Alkyl-Radikalen reagieren. Die anschließende Übertragung der Radikale auf ein weiteres Thiol ist gegenüber der radikalischen Polymerisation von Alkenen kinetisch begünstigt. Die Thiol-en Reaktion läuft somit als zyklischer Thiyl-Thiol Prozess.[27] Für ausgewählte Beispiele hochreaktiver Verbindungen konnte zudem gezeigt werden, dass die Thiol-en Reaktion ohne Verwendung zusätzlicher Radikalbildner bereits durch Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge  $\lambda = 254$  nm initiiert werden kann.[28]



**Schema 3.2.1.:** Reaktionszyklus der Thiol-en Clickreaktion.[27]

Schubert et al. berichteten über die Modifizierbarkeit von Poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin)en mit Thiolen unter Anwendung der Thiol-en Click-Reaktion. Eingesetzt wurden *n*-Dodecanthiol und 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-1-thio-glucopyranose.[29] Schlaad und Mitarbeiter präsentierten die Synthese von Poly(2-but-3'-enyl-oxazolin) beziehungsweise des Copolymers Poly(2-ethyl-2-oxazolin)-*stat*-poly(2-but-3'-enyl-2-oxazolin). Diese Polymere konnten erfolgreich über die Thiol-en Click-Reaktion mit verschiedenen Thiolen, Perfluorooctanthiol und Thio-Glucopyranosen funktionalisiert werden.[30] Die polymeranaloge Funktionalisierung des hydrophoben Polymers Poly(2-nonyl-2-oxazolin)-*stat*-poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin) mit 2-Mercaptoethanol wurde von Ronda et al. berichtet.[31] In einer weiteren Arbeit zeigten Schubert et al. die Synthese von telechelen Poly(2-ethyl-2-oxazolin)-*stat*-poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin)en, deren Endgruppen mit einem Azid beziehungsweise Anthracen funktionalisiert waren. Diese Polymere konnten auf 3 verschiedene und zueinander orthogonale Varianten polymeranalog modifiziert werden, namentlich mittels einer Azid-Alkin-Reaktion an der Endgruppe, einer Diels-Alder Cycloaddition am Anthracen, und der Thiol-en Reaktion an den olefinischen Seitenketten.[32]

Wiesbrock et al. zeigten den Einsatz olefinisch substituierter Poly(2-oxazolin)e als Basismaterialien für negative Photolacke. Dazu wurden die statistischen Copolymere Poly(2-ethyl-2-oxazolin)<sub>80</sub>-*stat*-poly(2-but-3'-enyl-2-oxazolin)<sub>20</sub> und Poly(2-phenyl-2-oxazolin)<sub>80</sub>-*stat*-poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin)<sub>20</sub> mit Polymerisationsgraden von  $D_p = 100$  synthetisiert. Der Anteil an olefinisch substituierten Wiederholungseinheiten wurde mit 20% gewählt, um eine ausreichende Vernetzung durch die photochemisch induzierte Thiol-en Reaktion mit Pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropanoat) sicherzustellen. Formulierungen der Polymere mit dem Vernetzer und dem UV-sensitiven Photoinitiator Lucirin TPO-L in 1-Methoxy-2-propanol konnten erfolgreich als negative Photolacke verwendet werden. Die Lacke zeigten Auflösungen  $> 2 \mu\text{m}$  nach Entwicklung in 1-Methoxy-2-propanol.[33] Abbildung 3.2.1. zeigt ein  $\text{CaF}_2$ -Substrat nach Beschichtung mit einem poly(2-oxazolin)-basierten Photolack, Belichtung durch eine Maske und Entwicklung in 1-Methoxy-2-propanol.



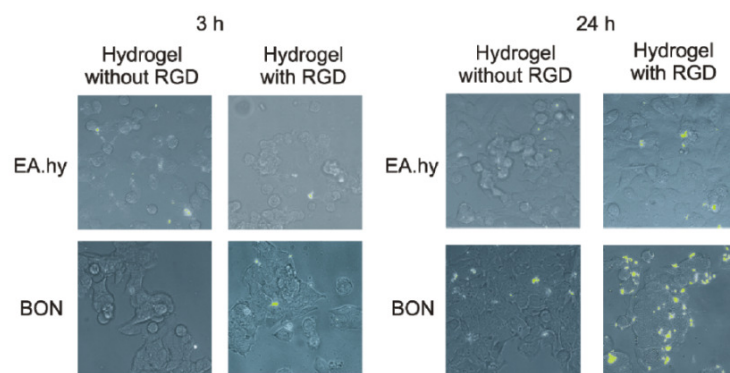
**Abbildung 3.2.1.:** Phasenkontrastbild eines mit einem poly(2-oxazolin)-basierten negativen Photolacks beschichteten  $\text{CaF}_2$ -Substrates nach Belichtung und Entwicklung.[33]

In einer nachfolgenden Arbeit wurde ein Copoly(2-oxazolin) mit einem zyklischen olefinischen Substituenten für dieselbe Anwendung getestet. Zu diesem Zweck wurde 2,2'-Norbornenyl-2-oxazolin erstmalig aus dem korrespondierenden Nitril synthetisiert und anschließend im Mikrowellenreaktor polymerisiert. Aufgrund der hohen Reaktivität des Monomers, ursächlich begründet in der Ringspannung der zyklischen olefinischen Seitenfunktion, musste die Polymerisation mittels eines Makroinitiators initiiert werden, um unvernetzte und somit lösliche Polymere zu erhalten. Von dem Polymer wurden ähnlich wie in der vorhergehenden Arbeit Formulierungen mit bifunktionalen Thiolen als Vernetzer hergestellt. Die so erhaltenen Photolacke zeigten eine Auflösung  $>30 \mu\text{m}$ .[34]

Hoogenboom und Mitarbeiter präsentierten die Herstellung von Hydrogelen nach einer ähnlichen Vorgehensweise. Copolymere von 2-Dec-9'-enyl-2-oxazolin mit 2-Methyl-2-oxazolin beziehungsweise 2-Ethyl-2-oxazolin wurden hergestellt und anschließend durch photochemisch initiierte Thiol-en Reaktion mit bifunktionalen Thiolen vernetzt.[35]

Die Funktionalisierung von poly(2-oxazolin)-basierten Hydrogelen mittels der Thiol-En-Reaktion wurde von Wiesbrock et al. untersucht. Zu diesem Zweck wurden Polymernetzwerke ausgehend von 2-Ethyl-2-oxazolin, 2-Nonyl-2-oxazolin und 2-Dec-9'-enyl-2-oxazolin synthetisiert. Die Vernetzung wurde in diesem Fall durch bis-funktionales 2,2'-Tetramethylen-bis-2-oxazolin *in situ*, also während der Polymerisation, erreicht. Die Quellgrade der erhaltenen Gele in hydrophilen und hydrophoben Lösemitteln zeigten eine starke Abhängigkeit von der Art der eingesetzten Monomere und deren molaren Verhältnissen. Ebenso korrelierte der Vernetzungsgrad, der durch den molaren Anteil des bisfunktionalen Monomers eingestellt werden konnte, mit den Quellgraden.

Die Funktionalisierung der Geloberflächen mit einem peptischen RGD-Motiv wurde über die photochemisch initiierte Reaktion der Thiol-Funktion des Pentapeptides c(RGDCf) mit den olefinischen Seitenketten des Copoly(2-oxazolin)s erreicht. Die so funktionalisierten Polymernetzwerke zeigten eine bevorzugte Haftung an BON Krebszellen. Abbildung 3.2.2. zeigt mikroskopische Transmissions- bzw. Fluoreszenz-Aufnahmen von gesunden EA.hy Zellen und BON Krebszellen, die mit dem funktionalisierten Gel inkubiert wurden.[36]



**Abbildung 3.2.2.:** Aufnahmen von gesunden EA.hy Zellen und malignen BON Zellen nach Inkubation mit den RGD-funktionalisierten Hydrogelen. Nach 24 Stunden zeigt sich eine bevorzugte Anhaftung der Hydrogele an die malignen Zellen.[36]

In einer weiteren Studie untersuchten Wiesbrock und Mitarbeiter die Anwendbarkeit von poly(2-oxazolin)-basierten Materialien zur stimulierten Wirkstofffreisetzung. Zu diesem Zweck wurde eine Bibliothek von 32 Copolymeren ausgehend von 2-Ethyl-2-oxazolin, 2-Phenyl-2-oxazolin synthetisiert. Das Verhältnis der beiden Monomere wurde von 150:0, 100:50, 50:100 zu 0:150 variiert. Zusätzlich zu diesen Monomeren wurden 1,5-30 Anteile von bis-funktionalem Phenyl-1,3-bis-2-oxazolin zur Reaktionsmischung hinzugefügt. Dieses bewirkte die *in situ* Vernetzung des Materials während der Polymerisation. Die Materialien mit hohem Anteil an 2-Ethyl-2-oxazolin zeigten betonte Hydrogel-Eigenschaften. Zum Test der Wirkstofffreisetzung wurden die Gele mit einer Modellsubstanz, dem Farbstoff Eosin Y, beladen und die Freisetzung unter physiologischen Bedingungen untersucht. Eine zusätzliche zytotoxische Untersuchung zeigte zudem keine Toxizität des undegradierten Materials.[37]

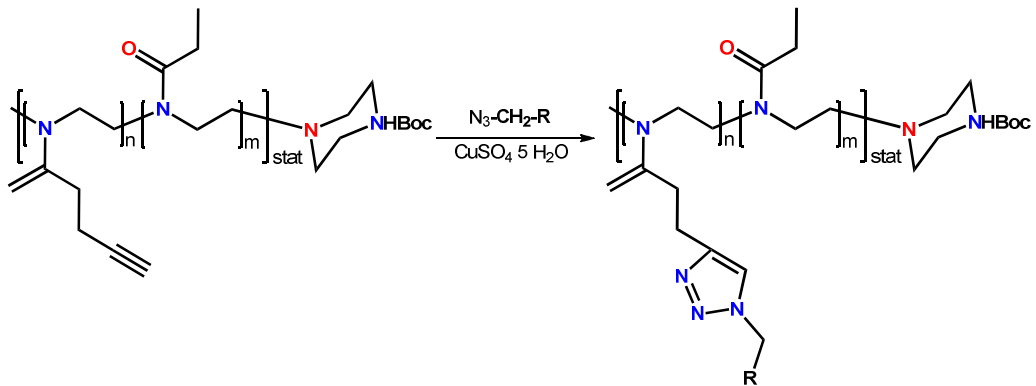
#### 3.2.2. Click-Reaktionen an Alkinen

Die metallkatalysierte Azid-Alkin Click-Reaktion ist eine Variation der Huisgen 1,3-Cycloaddition zwischen terminalen Alkinen und Aziden. Diese Variante der Click-Chemie wurde in der vergangenen Dekade intensiv erforscht und hat sich zu einem tauglichen Werkzeug zur Modifikation von Polymeren entwickelt. Die Reaktion erweist sich als effizient und unempfindlich gegenüber vielen funktionellen Gruppen und Lösemitteln und kann unter moderaten Temperaturen von 25 bis 70 °C durchgeführt werden.[38]

Die Synthese und Modifikation von 2-4-Ethynylphenyl-2-oxazolin mittels Huisgen Azid-Alkin-Reaktion sowie die anschließende Copolymerisation mit 2-Ethyl-2-oxazolin oder 2-Dec-9'-enyl-2-oxazolin wurden von Schubert und Mitarbeitern demonstriert.[39]

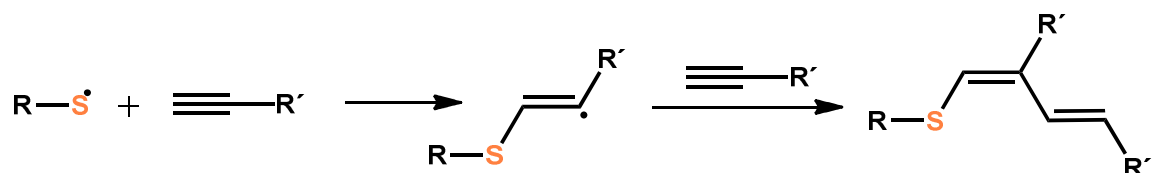


Jordan et al. zeigten die Präparation von Homo- und Copolymeren des Pent-4'-inyl-2-oxazolins mit 2-Methyl-2-oxazolin und 2-Ethyl-2-oxazolin. Die Polymere konnten mittels kupferkatalysierter Huisgen 1,3-Cycloaddition von Aziden an die Dreifachbindungen der Alkin-Seitenketten modifiziert werden. Die Umsetzung erfolgte quantitativ unter Bildung von Triazolen (Schema 3.2.2.).[6]



**Schema 3.2.2.:** Reaktionsschema für die 1,3-Cycloaddition eines Azides an ein Copoly(2-Oxazolin) mit Alkin-Funktionen in den Seitenketten.[6]

Schlaad und Mitarbeiter untersuchten die Funktionalisierung des Poly(but-3'-inyl-2-oxazolin)-*block-poly*(2-ethyl-2-oxazolin) mit monofunktionalen Thiolen sowie die gleichzeitige Vernetzung von Mizellen mittels photochemisch initiierten Thiol-in-Reaktionen. Die gleichzeitige Modifikation und Vernetzung konnte nur an bereits formierten Mizellen beobachtet werden. In gelösten Polymeren trat die Vernetzung nicht auf. Die Vernetzungsreaktion wurde als Doppeladdition des Thiols an die Dreifachbindung beschrieben (Schema 3.2.3.).[41]



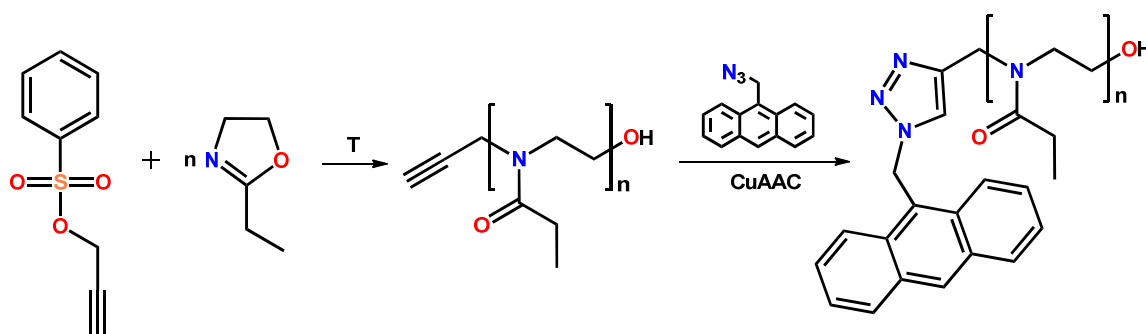
**Schema 3.2.3.:** Vorgeschlagener Mechanismus der Doppeladdition eines Thiols an das Alkin.[41]

Die Modifikation von Poly(2-oxazolin)en mit virusartigen ikosaedrischen Partikeln wurde von Finn und Mitarbeitern berichtet. Demonstriert wurden dabei die Einfach- und Mehrfachfunktionalisierung in Abhängigkeit vom Typ des eingesetzten Polymers. Während die Homopolymere Poly(2-ethyl-2-oxazolin) und Poly(2-methyl-2-oxazolin) nur telechel funktionalisiert waren (die Alkinfunktion des Polymers wurde über den Initiator der CROP eingebracht), wurden die Copolymere Poly(2-methyl-2-oxazolin)-*stat*-poly(2-pent-4'-inyl-2-oxazolin) und Poly(2-ethyl-2-oxazolin)-*stat*-poly(2-pent-4'-inyl-2-oxazolin) mehrfach in den Seitenketten funktionalisiert, sodass vernetzte Core-Shell Strukturen erhalten wurden.[42]

#### 3.2.3. Endgruppenfunktionalisierung von Poly(2-Oxazolin)en

Neben der Modifikation der Seitenketten von Poly(2-oxazolin)en besteht auch die Möglichkeit der Funktionalisierung der Hauptkette, beispielsweise über reaktive Endgruppen. Die CROP von 2-Oxazolinen wird häufig durch Alkylierungsreagenzien, wie Alkylhalogenide, Alkyltriflate und Alkyltosylate initiiert. Die für eine Endgruppenfunktionalisierung geeigneten Azide, wie Butinyltosylat oder Pentinyltosylat, führen jedoch zu einer vergleichsweise langsameren Initiation.[43] Schubert et al. zeigten die Initiation der CROP von 2-Ethyl-2-oxazolin mittels Propargyltosylat. Die Acetylen-Endgruppe des erhaltenen Polymers konnte unter anderem mit 9-Azidomethylantracen über die Huisgen 1,3-Cycloaddition modifiziert werden (Schema 3.2.4.).[44]

Analog zur oben beschriebenen Synthese berichteten Robin et al. die Polymerisation von 2-Oxazolinen mit dem Initiator Allyltosylat. Als Terminierungsreagenz wurde Allylamin verwendet. Das erhaltene olefinisch funktionalisierte, telechele Polymer wurde mit Triethoxysilylmethylthiol in einer Thiol-en Reaktion umgesetzt und im Anschluss als Crosslinker verwendet.[45]



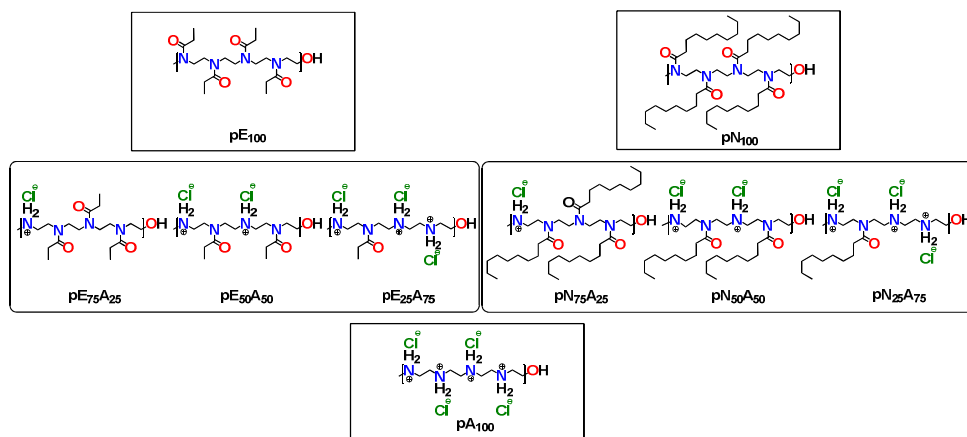
**Schema 3.2.4.:** Reaktionsschema der CROP von 2-Ethyl-2-oxazolin, initiiert durch Propargyltosylat und der anschließenden Endgruppenfunktionalisierung des erhaltenen Polymers mit 9-Azidomethylanthracen, katalysiert mit  $\text{CuSO}_4$ /Natrium L-Ascorbat.[44]

### 3.2.4. Polymeranaloge partielle Hydrolyse von Poly(2-oxazolin)en

Die saure und basische Hydrolyse von Poly(2-methyl-2-oxazolin) und Poly(2-ethyl-2-oxazolin) wurde von Schubert et al. beschrieben. Die Kinetik der Hydrolyse zeigte keine signifikante Korrelation weder mit der Polymerkonzentration noch mit dem Polymerisationsgrad.[46] Die partielle Hydrolyse von Poly(2-methyl-2-oxazolin) und Poly(2-ethyl-2-oxazolin) wurde auch von Konishi und Mitarbeitern untersucht. Die resultierenden Poly(2-oxazolin)-*stat*-poly(ethylenimin)e wurden im Anschluss mit Pyren-1-carbonsäure amidisiert und so ein chromophorfunktionalisiertes Polymer erhalten.[47]

Die mikrowellenunterstützte Synthese und anschließende partielle Hydrolyse von Poly(2-ethyl-2-oxazolin) und Poly(2-nonyl-2-oxazolin) wurde von Wiesbrock et al. beschrieben. Das Ziel der Arbeit war die Präparation polymerbasierter Kontakt-Biozide, die in Mischungen mit Polypropylen als oberflächenaktive Materialien verwendet werden sollten. Dazu wurden die beiden Homopolymere mit einem Polymerisationsgrad von  $D_p = 100$  hergestellt. Im Anschluss wurden die Polymere in 6 M Salzsäure (partiell) hydrolysiert. Beide Reaktionen, sowohl die

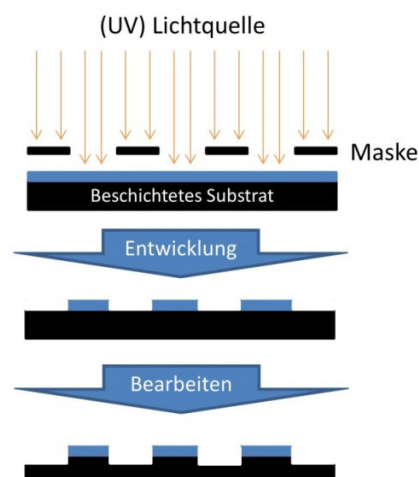
Polymerisation als auch die Hydrolyse, wurden in einem Mikrowellenreaktor durchgeführt. Die Hydrolyse erfolgte gemäß einer Kinetik erster Ordnung; der Grad der Hydrolyse konnte daher über die Reaktionszeit exakt eingestellt werden. Die Polymere wurden zu 25, 50, 75 und 100% hydrolysiert (Abbildung 3.2.3.). Mischungen der hydrolysierten Polymere in Massenanteilen von 5% mit 95% Polypropylen zeigten, abhängig vom Grad der Hydrolyse, Aktivität gegen vier getestete Mikroorganismen, namentlich *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Candida albicans* und *Staphylococcus aureus*, wobei die Aktivität gegenüber den beiden letztgenannten Organismen maßgeblich vom Synergismus von kationischen Ladungen (Hydrolysegrad) und Nonyl-Seitenketten abhängig war.[48]



**Abbildung 3.2.3.:** Strukturen der unhydrolysierten beziehungsweise (partiell) hydrolysierten Polymere, die auf antimikrobielle Aktivität getestet wurden.[48]

### 3.3. Photolacke

Die in den vorhergehenden Kapiteln beschriebene UV-induzierte und ortsaufgelöste Vernetzung von Polymeren zu unlöslichen Polymernetzwerken findet Anwendungen insbesondere in der Photolithographie zur Darstellung integrierter Schaltkreise. Die Herstellung von integrierten Schaltkreisen beruht auf einer Reihe chemischer und physikalischer Prozesse, die an einem Substrat vorgenommen werden. Grundsätzlich kann man diese Prozesse in drei Kategorien einteilen: (i) die Beschichtung des Substrats, beispielsweise mit einem Photolack, (ii) die Strukturierung dieser Beschichtung und (iii) die anschließende Bearbeitung des Substrats, beispielsweise Dotierung.[49] Diese Prozesse können mehrfach an einem Substrat vorgenommen werden und so zum Aufbau komplexer dreidimensionaler Strukturen dienen. Als fundamentale Methode der Strukturierung gilt die Photolithographie, also der Transfer eines geometrischen Musters auf die Beschichtung mittels optischer Projektionsverfahren. Der mittels Rotationsbeschichtung auf das Substrat aufgebrachte Photolack wird durch eine strukturierte Maske belichtet. Durch die strukturierte Belichtung wird das geometrische Muster der Maske auf den Photolack übertragen. Abbildung 3.3.1. zeigt die prinzipielle Vorgehensweise bei der Photolithographie.[50]



**Abbildung 3.3.1.:** Schematische Darstellung der strukturierten Belichtung und Entwicklung eines (negativen) Photolacks.[50]

Photolacke sind Materialien, die infolge der Bestrahlung mit Licht oder sonstiger Strahlung geeigneter Wellenlänge ihre Löslichkeit verändern.[51] Hierbei werden zwei Arten von Photolacken unterschieden: sogenannte Positivlacke, die durch Belichtung im Entwickler löslich werden, und Negativlacke, die durch die Belichtung unlöslich werden. Nach der Entwicklung, das heißt dem Entfernen der löslichen Anteile, wird so eine Reproduktion des Belichtungsmusters im Photolack erhalten, und das darunterliegende Substrat selektiv exponiert. In nachfolgenden Bearbeitungsschritten, wie beispielsweise dem Dotieren mit Fremdatomen oder dem Ätzen, kann das Substrat nur an exponierten Arealen bearbeitet werden.[52]

#### **3.3.1. DUV Photolacke**

Das Auflösungsvermögen optischer Verfahren, und damit die Größe der darstellbaren Strukturen, ist im Wesentlichen durch das Rayleigh-Kriterium definiert und daher stark von der verwendeten Wellenlänge abhängig.[53] Die Anforderung nach zunehmender Verkleinerung der Strukturbreiten in der Halbleiterproduktion führt dazu, immer kürzere Wellenlängen zur Belichtung der Photolacke zu verwenden. Dies führt jedoch zu einer weiteren Herausforderung: Die von ca. 1960 bis in die Mitte der 1980er Jahre verwendeten Hg-Dampflampen weisen im Wesentlichen drei nutzbare Spektrallinien auf, bei 436 nm (g-line), bei 405 nm (h-line) und bei 365 nm (i-line). Dementsprechend wurden Photoresists auf hohe Absorption in diesem Wellenlängenbereich optimiert. Für den Schritt in Richtung DUV (Deep Ultra Violett)-Lithographie mussten zwei Herausforderungen überwunden werden, namentlich die niedrige Intensität der Lichtquellen im UV-Bereich und die geringe Eindringtiefe kurzwelliger Strahlung in den Photoresist. Daher mussten Photolack-Systeme geschaffen werden, die im DUV-Bereich eine entsprechende Absorption und Quantenausbeute aufwiesen. Beide Anforderungen führten auch zur Verwendung von Lichtquellen auf Laserbasis (KrF-Laser) und zu sogenannten chemisch verstärkten Photolacken (amplified resists).[54]

Im Gegensatz zu herkömmlichen Resists benötigen die verstärkten Photolacke einen mehrstufigen Prozess, um die Löslichkeit der belichteten Areale zu verändern. Die Belichtung führt, ähnlich wie bei konventionellen Systemen, zu einem chemischen Abbild des Belichtungsmusters. Diese primäre photochemische Reaktion alleine führt aber noch nicht zur Löslichkeitsveränderung des Materials; die Reaktionsprodukte katalysieren lediglich die Löslichkeitsveränderung des Photolacks, die in einem oder mehreren Folgeschritten im Anschluß an die Belichtung erreicht wird.

Eine verbreitete Anwendung finden sogenannte Photosäuregeneratoren (engl. photoacid generator oder PAG). Aufgrund derer Sensibilität für Licht kurzer Wellenlängen spricht man auch von „Photosensitizern“. Diese PAGs zerfallen unter Einfluss von UV-Strahlung unter Abspaltung von Säuren.[55] In einem nachfolgenden Bearbeitungsschritt, dem sogenannten Post Exposure Bake (PEB), erfolgt die eigentliche Veränderung der Löslichkeit des Photolacks. Das Charakteristikum dabei ist, dass die Protonen nicht verbraucht werden, sondern katalytisch wirken. Daher führt jede Photonenabsorption zu einer Vielzahl von umgewandelten funktionellen Gruppen am Photoresist, was zu dem Begriff Verstärkung (chemical amplification) geführt hat. Typische Belichtungs Dosen bewegen dabei sich zwischen 20 und 50  $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ , die sogenannten „amplified resists“ sind somit zehnmal sensitiver als Photolacke auf Novolac/DNQ-Basis.[56]

Die hohe Aktivität der Säure, die während des Belichtungsprozesses entsteht, kann durch eine Reihe von Einflüssen verloren gehen. Eine Verzögerung zwischen Belichtung und Post Exposure Bake beispielsweise kann zu einer Kontamination mit basischen Verunreinigungen aus der Atmosphäre und somit zum Quenchen führen. Im Falle von positiven Photolacken führt dies zu einem T-förmigen Lackprofil und einer unvollständigen Entfernung des Photolacks bei der Entwicklung. Im schlimmsten Fall sind dadurch keine Strukturen im Photolack entwickelbar. Eine Kontamination mit basischen Verbindungen aus der Atmosphäre führt zu besonders schwerwiegenden Konsequenzen, da schon der Verlust geringer Mengen an aktiver Säure ebenso verstärkt wird.[56,57] Neben der Kontamination aus der Umgebung besteht auch die Möglichkeit von basischen

Verunreinigungen, die vom Substrat beziehungsweise unter dem Photolack liegenden Beschichtungen stammen. Insbesondere stickstoffhaltige Verbindungen sind in diesem Zusammenhang zu nennen.[56]

#### **3.3.2. Swing Curves**

Die Belichtung des Photolacks führt dazu, dass elektromagnetische Strahlung durch ein lediglich partiell absorbierendes Material propagiert und an der Grenzfläche zwischen Substrat und Photolack teilweise reflektiert wird. Dies führt zu Interferenzerscheinungen innerhalb des Lacks.[58-60] Die Auswirkung dieser Effekte auf die Form des entwickelten Photolacks konnte im Fall von Novolak/DNQ-basierten Positivlacken durch einen Post Exposure Bake und damit durch thermische initiierte Diffusion beseitigt werden.[61] Eine weitere Interferenzerscheinung, die sich negativ auf die Exaktheit der Abbildung auswirkt, sind stehende Wellen. Die Interferenz der einfallenden und reflektierten Strahlung führt zu einer periodischen Intensitätsschwankung in Abhängigkeit von der Distanz zum reflektierenden Substrat. Als Folge werden sogenannte Swing-Curves beobachtet.[62]

Der Begriff Swing Curve beschreibt grundsätzlich die sinusförmige Variation von lithographischen Parametern in Abhängigkeit von der Schichthöhe des Photolacks.[63] Der wichtigste Parameter, der einer Swing-Curve folgt, ist die „critical dimension“ (CD). Diese CD gibt die Strukturbreitenvariation in Abhängigkeit von der Schichthöhe des Photolacks an. Daneben folgen die sogenannte „dose-to-clear“, die notwendige Bestrahlungsdosis zur vollständigen Belichtung des Photolacks, und die Reflektivität des mit dem Lack beschichteten Substrates ebenso einem sinusförmigen Verlauf.[56] Beide Phänomene können mit der Reflektivität der Lack-Oberfläche sowie des Substrates erklärt werden. Die Reflektivität ist definiert durch den Quotienten aus der reflektierten Intensität und der eingestrahlten Intensität. Eine erhöhte Reflektivität der Oberfläche des Photolackes



bedeutet, dass weniger Strahlung den Photolack durchdringt. Als Folge wird eine erhöhte Bestrahlungsdosis benötigt, um die erwünschte chemische Umsetzung zu erreichen.[56]

### 3.3.3. Bottom Antireflective Coating (BARC)

Die Reflektivität der Substratoberfläche führt, wie bereits besprochen, zu unerwünscht niedrigerer Auflösung im Photolack. Eine mögliche Lösung dieser Herausforderung ist die Applikation sogenannter Antireflexions-Beschichtungen. Es handelt sich hierbei um dünne (Polymer-)Filme, die entweder zwischen Substrat und Photolack oder auf den Photolack aufgebracht werden. Die Funktionsweise dieser Beschichtungen ist die Reduktion stehender Wellen im Photolack. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf den sogenannten Bottom Antireflective Coatings (BARC), also Beschichtungen, die unter dem Photolack auf das Substrat aufgebracht werden. Der Reflexionskoeffizient  $\rho_{ij}$  an der Grenzfläche zweier Schichten ist eine Funktion der komplexen Brechungsindizes  $n$  der beiden Materialien. Für einen senkrechten Einfall der Strahlung gilt folgende Beziehung:[64]

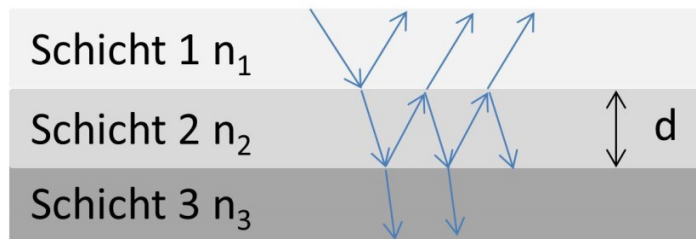
$$\rho_{12} = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}$$

Komplexe Brechungsindizes beinhalten den Realteil  $n$  und den imaginären Anteil  $iK$ , wobei  $K$  für die Absorptionskoeffizienten der Materialien steht. Die Reflektivität entspricht dem Quadrat des Reflexionskoeffizienten. Für einen wie in Abbildung 3.3.2. dargestellten Schichtaufbau gilt für die gesamte Reflektivität  $R_{\text{ges}}$  an der Grenzfläche zwischen Schicht 1 und Schicht 2 folgende Beziehung:[56]

$$R_{\text{ges}} = |\rho_{\text{ges}}|^2 = \left| \frac{\rho_{12} + \rho_{23} T_D^2}{1 + \rho_{12} \rho_{23} T_D^2} \right|^2$$

wobei  $\rho_{ij}$  die Reflexionskoeffizienten an den einzelnen Grenzflächen ist und  $\tau_D$  (die Transmission der Schicht 2) definiert ist als:[56]

$$\tau_D^2 = e^{-i2\pi n_2 \frac{d}{\lambda}}$$



**Abbildung 3.3.2:** Schematische Darstellung der Reflexionen innerhalb einer dünnen Schicht. Die Einfallswinkel dienen der besseren Darstellbarkeit.[64]

Soll Schicht 2 als Antireflexionsbeschichtung fungieren, Schicht 1 als Photolack und Schicht 3 als Substrat (Abbildung 3.3.2.), so muss die Reflektivität an eben der angesprochenen Grenzfläche zwischen Schicht 1 und 2 minimiert werden. Dies kann im Idealfall dann erfolgen, wenn folgende Bedingung erfüllt ist:[56]

$$R_{\text{total}} = 0 \quad \text{wenn } \rho_{12} + \rho_{23} \tau_D^2 = 0$$

Zur Beeinflussung der optischen Eigenschaften einer Antireflexionsschicht stehen damit im Wesentlichen nur 3 Parameter zur Verfügung, namentlich die optischen Konstanten  $n$  und  $k$  sowie die Schichthöhe. Für transparente Materialien ist die obige Gleichung erfüllt, wenn  $\tau_D^2 = -1$  und  $\rho_{12} = \rho_{23}$  wird. Im Fall von  $\tau_D^2 = -1$  wird die Phasenlage der beiden an den Grenzschichten reflektierten Strahlen um  $180^\circ$  gedreht und es kommt somit zu einer destruktiven Interferenz beider Wellenzüge.

Dies ist dann erfüllt, wenn die Schichthöhe einem Viertel der Wellenlänge entspricht.[56]

$$D = \frac{\lambda}{4n_2}$$

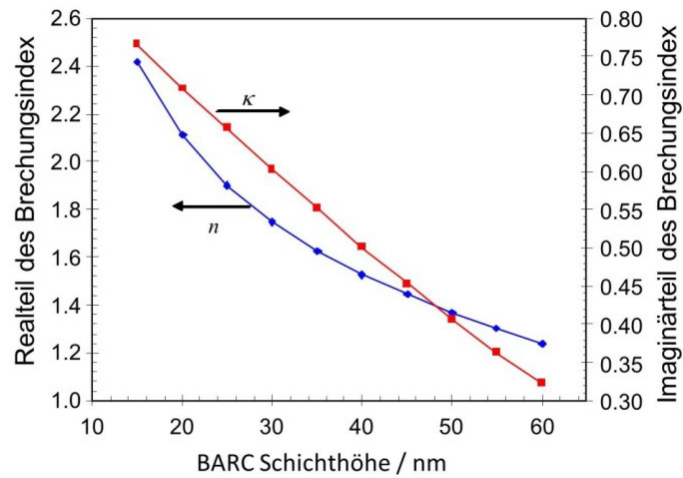
Die Bedingung  $\rho_{12} = \rho_{23}$  wird erfüllt, wenn die Brechungsindizes der drei Schichten in folgendem Zusammenhang stehen.[64]

$$n_2 = \sqrt{n_1 n_3}$$

Die oben genannten Bedingungen gelten streng nur dann, wenn alle Schichten nahezu transparent sind. Dies ist jedoch nicht der Fall, wenn sich dabei um Photolacke oder insbesondere Siliziumsubstrate handelt; prinzipbedingt müssen Photolacke eine Absorption aufweisen.[65]

Für nicht-transparente Systeme muss die Einhaltung der oben angeführten Bedingungen durch Abstimmung der optischen Parameter  $n$  und  $k$  sowie der Schichthöhe erreicht werden, wobei die Anpassung von nur zwei der Parameter zur Lösung ausreicht. Als Folge wird eine Schar von möglichen Lösungen erhalten. Die Schichthöhe wird üblicherweise durch die Prozessführung der Lithographie, also dem Aufbringungsverfahren und der Entfernbareit, determiniert. Der Brechungsindex ist als intrinsische Polymereigenschaft nicht oder zumindest nur in sehr geringem Umfang beeinflussbar.

Somit verbleiben der Absorptionskoeffizient des Materials und die Schichthöhe als Steuerparameter. Abbildung 3.3.3. zeigt die Lösungsschar der optischen Parameter  $n$  und  $k$  einer für die Wellenlänge  $\lambda = 193$  nm optimierten Antireflexionsschicht in Abhängigkeit von der Schichthöhe.[56] Für die praktische Umsetzung ist es, bei festgelegter Schichthöhe und Brechungsindex, also notwendig den Absorptionskoeffizienten des Antireflexionsmaterials festzulegen.



**Abbildung 3.3.3.:** Lösungsscharen für die optischen Konstanten einer Antireflexionsbeschichtung.[56]

Padmanaban et al. zeigten die Entwicklung von Materialien für Antireflexionsschichten zum Einsatz in der DUV-Lithographie. Ein Fokus der Arbeit lag dabei auf der Anpassung des Absorptionskoeffizienten des Materials durch Funktionalisierung mit Naphtalin oder Anthracen.[66] Eine weitere Variante wurde Ahn und Mitarbeitern präsentiert. Dabei wurde Methacrylat mit Isoflavon beziehungsweise Flavon funktionalisiert und im Anschluss polymerisiert.[67]

### 3.4. Messtechniken

#### 3.4.1 Impedanzspektroskopie

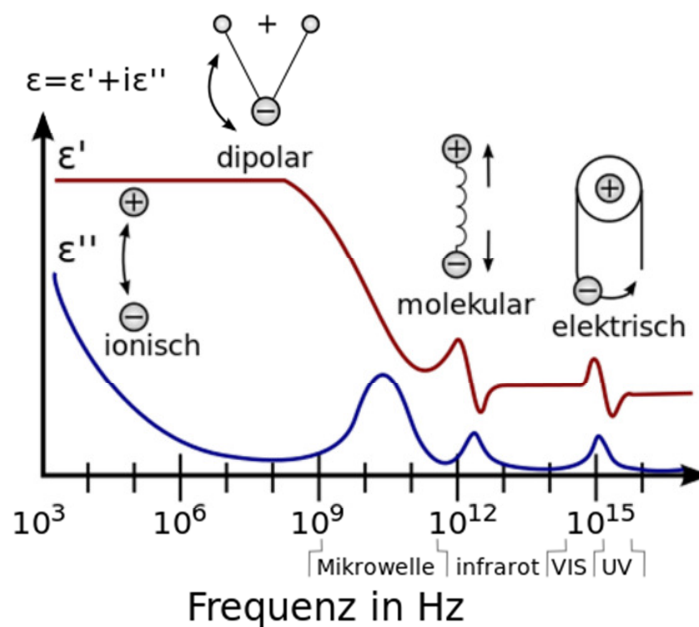
Für die elektrotechnische Anwendung von vernetzten bzw. unvernetzten Polymermaterialien in beispielsweise Kondensatoren, Kabelisolationen oder auch Vergussmassen für elektronische Bauteile sind die dielektrischen Eigenschaften der Materialien von besonderer Bedeutung. Zur Messung der dielektrischen Eigenschaften, insbesondere der realen und imaginären Permittivität sowie des Verlustfaktors  $\tan(\delta)$ , hat sich die Impedanz-Spektroskopie oder dielektrische Spektroskopie als Methode etabliert.[68] Bei dieser Methode werden die dielektrischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Frequenz eines angelegten elektrischen Feldes dargestellt.

Ein Material kann dabei auf verschiedene Arten mit dem angelegten Feld interagieren: Die elektronische oder Verschiebungspolarisation beschreibt die Verschiebung der Elektronenhülle neutraler Atome als Folge des oszillierenden elektrischen Feldes. Eine atomare Polarisation entsteht durch Reorientierung eines Atomkerns. Die Orientierungspolarisation ist eine Folge der Ausrichtung permanenter oder induzierter elektrischer Dipole entlang der Feldlinien des eingestrahlteten elektrischen Feldes und zeigt eine starke Temperaturabhängigkeit. Die ionische Verschiebungspolarisation ist eine Folge der Ionenleitfähigkeit, beziehungsweise der Grenzflächen- und Raumladungspolarisation. Diese Beiträge ergeben in Summe die dielektrische Relaxation (Abbildung 3.4.1.).

Bei sehr hohen Frequenzen können selbst Elektronen nicht mehr dem oszillierenden Feld folgen. Die relative Permittivität nähert sich daher dem Wert 1. Bei Frequenzen zwischen  $10^{12}$  und  $10^{15}$  Hz sind die elektronische und atomare Polarisation die dominanten Prozesse. Beide sind Resonanzprozesse. Im, für elektrotechnische Anwendungen relevanten, Bereich von 1 Hz bis 100 MHz ist die Orientierungspolarisation vorherrschend. In diesem Bereich beeinflussen Veränderungen der Materialzusammensetzung wie beispielsweise die

Feuchtigkeitsaufnahme oder Zugabe von Füllstoffen die Polarisierbarkeit sehr stark.

Im untersten Frequenzbereich spielen im Wesentlichen zwei Prozesse eine Rolle, die Grenzflächenpolarisation, die Relaxationszeiten von einigen Sekunden bis zu einigen Stunden aufweisen kann, und die Gleichstrom-Leitfähigkeit, die für Ohmsche Verluste verantwortlich ist und sich in einem linearen Zusammenhang zwischen dem Imaginärteil der relativen Permittivität  $\epsilon''$  und der Frequenz äußert. Die Gleichstrom-Leitfähigkeit nimmt mit steigender Temperatur stark zu.



**Abbildung 3.4.1.:** Abhängigkeit des Realteils (rot) und Imaginärteils (blau) der Permittivität von der Frequenz des angelegten Feldes und die zugehörigen Mechanismen.

Zur Messung der Permittivität eines Materials wird eine Wechselspannung von einigen Volt und variabler Frequenz an das Testmaterial angelegt und die Stromantwort (Stromstärke und Phasenverschiebung) gemessen. Aus diesen Messgrößen werden dann Realteil und Imaginärteil der Permittivität berechnet.[69] Ein homogenes dielektrisches Material kann im einfachsten Fall als

Parallelschaltung eines Widerstandes und eines Kondensators dargestellt werden. Der Strom durch ein solches Material weist somit eine reale (Ohmsche) Komponente und eine imaginäre (kapazitive) Komponente auf.[70]. Dieser Sachverhalt kann zur Beschreibung der komplexen Permittivität  $\epsilon^*$  herangezogen werden.  $\epsilon^*$  steht dabei in Beziehung zur Polarisierbarkeit eines Materials als Antwort auf das oszillierende elektrische Feld.

$$\epsilon^* = \epsilon' - j \cdot \epsilon''$$

$\epsilon'$  ist dabei die relative Permittivität und ein Maß für den Grad der Polarisation. Der imaginäre Anteil  $\epsilon''$  beschreibt die Verluste während der Polarisation. Die Permittivität ist primär eine Funktion der Frequenz und Temperatur. Dazu besteht eine Abhängigkeit von veränderlichen Materialeigenschaften, wie Alterungsprozesse, Feuchtigkeitsaufnahme und eventuell vorhandenen Füllstoffen.[70]

Der Verlustfaktor  $\tan(\delta)$  steht mit dem Realteil und Imaginärteil der komplexen Permittivität in folgendem Zusammenhang, wobei  $\sigma$  für die elektrische Leitfähigkeit des Materials steht:

$$\tan(\delta) = \frac{\omega\epsilon'' + \sigma}{\omega\epsilon'}$$

### 3.4.2. Ellipsometrie

Die Ellipsometrie ist eine Methode, um die Schichthöhe dünner Filme und die optischen Parameter, namentlich den Brechungsindex  $n$  und den Absorptionskoeffizienten  $k$  eines Materials zu bestimmen. Bei dieser Messmethode wird die Oberfläche der zu vermessenden Probe mit polarisiertem Licht bestrahlt. Die Anteile des einfallenden Lichts, die in der Ebene der Oberfläche polarisiert sind, werden dabei in einem anderen Ausmaß reflektiert als jene, deren Polarisations Ebene senkrecht dazu steht, womit sich das Amplitudenverhältnis und

die Phasendifferenz der beiden Anteile verändert. Der elektrische Vektor des reflektierten Strahles  $E_{\text{ref}}$  steht dabei mit jenem des einfallenden Strahles  $E_{\text{ein}}$  in folgendem Zusammenhang, wobei  $r_v$  für den Fresnelschen Reflexionskoeffizienten steht:[71]

$$E_{\text{ref}} = r_v \cdot E_{\text{ein}} \quad v = \text{parallel oder senkrecht}$$

Der Fresnelsche Reflexionskoeffizient für beschichtete Oberflächen ist definiert über folgenden Zusammenhang:

$$r_v = \frac{r_{12v} + r_{23v} \cdot e^A}{1 + r_{12v} \cdot r_{23v} \cdot e^A} \quad A = -4 \cdot \pi \cdot i \cdot n_2 \cdot \cos \frac{\phi_2 \cdot d_2}{\lambda}$$

$$v = \text{parallel oder senkrecht}$$

$r_{12v}$  und  $r_{23v}$  stehen dabei für die Reflexionskoeffizienten an der Grenzfläche 12 bzw 23. Der Index  $v$  verweist auf die Polarisierungsebenen  $p$  oder  $s$ ,  $\lambda$  auf die Wellenlänge und  $\phi_2$  auf den Brechungswinkel.  $d_2$  und  $n_2$  beschreiben Schichthöhe und Brechungsindex der Beschichtung. Das Verhältnis der Reflexionskoeffizienten der beiden Teilwellen ist gegeben durch die Fundamentalgleichung der Ellipsometrie, mit der Phasendifferenz  $\Delta$  der beiden Teilwellen und  $\tan\Psi$  (dem Amplitudenverhältnis), die beide direkt mittels des Ellipsometers bestimmt werden können.: [72]

$$\frac{R_p}{R_s} = \frac{\left(\frac{E_{\text{ref}}}{E_{\text{ein}}}\right)_p}{\left(\frac{E_{\text{ref}}}{E_{\text{ein}}}\right)_s} = \tan \psi \cdot e^{i \cdot \Delta} \quad \text{mit } \Delta = \delta_p - \delta_s$$

Die Auflösung der beiden Gleichungen nach  $n$ ,  $k$  und  $d$  der adsorbierten Schicht geschieht computerunterstützt in einem numerischen Verfahren.



### 3.4.3. Röntgen-Photoelektronenspektroskopie-XPS

Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie oder auch ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) ist eine zerstörungsfreie Methode zur Bestimmung der elementaren und chemischen Zusammensetzung von Oberflächen. Die Methode misst die Energieverteilung von Elektronen, die aufgrund des photoelektrischen Effektes von den Atomen der Oberfläche emittiert werden, wenn diese mit Röntgenstrahlung bestrahlt wird. In diesem Photoemissionsprozess absorbiert eine Atomsorte ein Photon mit bekannter Energie, was in der Emission eines kernnahen Elektrons resultiert. Der Zusammenhang zwischen der kinetischen Energie des emittierten Elektrons  $E_{\text{kin}}$  der Bindungsenergie des Elektrons  $E_{\text{B}}$  und der Energie der einfallenden Strahlung ist in folgender Gleichung dargestellt, wobei  $\phi_{\text{spek}}$  die Austrittsarbeit des Spektrometers repräsentiert.[73]

$$h \cdot \nu = E_{\text{kin}} + E_{\text{B}} + \phi_{\text{spek}}$$

Ist die Energie des einfallenden Röntgenstrahles hoch genug, wird ein Elektron mit  $E_{\text{kin}}$  emittiert. Die Bindungsenergie  $E_{\text{B}}$  ist charakteristisch für jedes einzelne Element des Periodensystems; somit ist eine eindeutige Identifizierung möglich. Mit dieser Technik können alle Elemente außer Wasserstoff und Helium detektiert werden. Neben der kinetischen Energie ermöglicht die Intensität der emittierten Elektronen eine quantitative Aussage über die Zusammensetzung der Probenoberfläche. Dazu ist die Kenntnis spezifischer Intensitätsfaktoren notwendig. Die Auswertung erfolgt durch Auftragung der gemessenen Intensitäten gegen die Bindungsenergie.[73]

Prinzipbedingt muss ein durch die einfallende Röntgenstrahlung angeregtes Elektron die Probenoberfläche verlassen und an den energiedispersiven Detektor gelangen. Dies gelingt nur in Nähe zur Oberfläche, da Elektronen, die von tiefer liegenden Atomen stammen, unelastische Streuung im Probenmaterial erfahren, wodurch sie Energie verlieren und die Probe nicht verlassen können. Während die

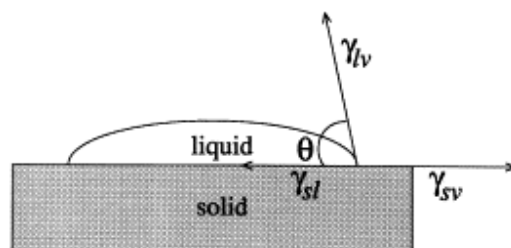
Photoionisation bis in Tiefen von einigen  $\mu\text{m}$  im Material stattfindet, treten die Elektronen nur aus Tiefen von bis zu 10 nm ohne Energieverlust aus der Probe aus. Die entscheidende Größe dabei ist die mittlere freie Weglänge  $\lambda$ , die ein Elektron zurücklegen kann, bevor eine unelastische Kollision auftritt. Die mittlere freie Weglänge ist eine Funktion der kinetischen Energie; für die XPS relevante Photoelektronen weisen ein  $\lambda$  von 0,4 bis 1 nm auf. 95% der für das XPS-Signal verantwortlichen Elektronen stammen von Atomen, die nicht tiefer als  $3\lambda$  unter der Oberfläche liegen.[73]

Zur Messung muss die Probe in eine evakuierte Probenkammer eingebracht werden. Dies ist zum einen nötig, um eine ausreichende mittlere freie Weglänge der Elektronen vom Austrittsort an der Probe zum Elektronendetektor zu garantieren. Zum anderen ist zum Betrieb der Röntgenquelle Hochvakuum nötig. Weiters reduziert das Vakuum mögliche Kontaminationen der zu charakterisierenden Oberfläche.[73]

#### **3.4.4. Kontaktwinkel und Oberflächenenergie**

Für viele technische Anwendungen von Polymeren ist die Haftung auf Oberflächen von großer Bedeutung. Diese Haftung ist unter anderem abhängig von den Anziehungskräften, die zwischen Atomen und Molekülen auftreten. Eine generelle Theorie besagt, dass für Haftungsphänomene sogenannte sekundäre Anziehungskräfte (van der Waals-Kräfte) und Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den beiden Schichten ausreichend sind, und kovalente Bindungen dementsprechend nicht nötig sind. Die schwachen van der Waals-Kräfte haben ihren Ursprung in der Wechselwirkung von permanenten Dipolen (Keesom Kräfte), induzierten Dipolen (Debye Kräfte) und temporären Dipolen, die durch die thermische Bewegung von Ladungen innerhalb eines Moleküls erzeugt werden (Londonsche Dispersionswechselwirkung).[74-76] Da diese schwachen

Wechselwirkungen mit der sechsten Potenz des Abstandes abnehmen, ist für eine gute Haftung eine ausreichende Benetzung der Oberfläche notwendig.[77] Ein Indikator für die Benetzbarkeit ist der Kontaktwinkel einer Testflüssigkeit, also der Winkel, den eine an den im Dreiphasenpunkt angelegte Tangente mit der Oberfläche einnimmt (Abbildung 3.4.2.).



**Abbildung 3.4.2.:** Schematische Darstellung eines Tropfens einer Testflüssigkeit auf einer festen Oberfläche. Die Form und der Kontaktwinkel ergeben sich aus dem Gleichgewicht der Grenzflächenspannungen am Dreiphasenpunkt.[78]

Kleine Kontaktwinkel  $< 90^\circ$  weisen auf eine hohe Benetzung der Oberfläche hin, große Kontaktwinkel  $> 90^\circ$  dagegen auf eine schlechte Benetzbarkeit.[79] Der Kontaktwinkel ist definiert durch das Gleichgewicht der Grenzflächenspannungen  $Y_{sl}$  (fest-flüssig),  $Y_{sv}$  (fest-gasförmig) und  $Y_{lv}$  (flüssig-gasförmig). Der Zusammenhang wird durch die Gleichung nach Young erhalten:

$$\text{Young-Gleichung: } Y_{sv} = Y_s + Y_{lv} \cdot \cos\Theta$$

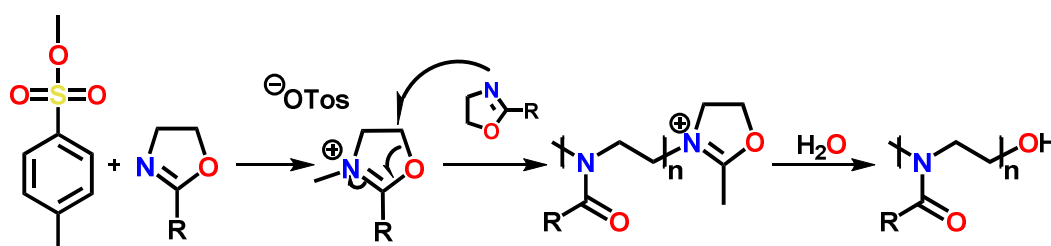
Diese Gleichung enthält zwei messbare Größen, den Kontaktwinkel  $\Theta$  und die Grenzflächenspannung  $Y_{lv}$ . Es gibt zahlreiche weitere Modelle zur Bestimmung der Oberflächenenergie: Der Fowkes-Ansatz geht davon aus, dass sich die Gesamtoberflächenenergie als Summe der Teilbeiträge ausdrücken lässt, die aus den spezifischen Wechselwirkungen ergeben. Diese lassen sich in disperse und polare Anteile einteilen. Der Ansatz nach Owens-Wendt-Kaelble erweitert den Fowkes-Ansatz unter Berücksichtigung von Wasserstoffbrückenbindungen.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1. Initiation der kationisch ringöffnenden Polymerisation von 2-Oxazolinen: Delokalisation von $\pi$ -Elektronen

Die Klasse der Poly(2-oxazolin)e zeichnet sich durch eine Vielzahl möglicher Anwendungen aus und erweist sich auch im Bereich der Photochemie und Photolithographie als vielseitige Materialklasse. Gerade für die Anwendung in diesen Bereichen ist eine präzise Kontrolle der Materialstruktur und Kenntnis der Struktur-Eigenschaftsbeziehung notwendig. Die lebende Polymerisation stellt zu diesem Zweck eine hervorragende Methode dar, Polymermaterialien definierter Struktur und enger Molekulargewichtsverteilung herzustellen.

Aus diesem Grund soll in diesem Teil der Arbeit die Initiation der kationisch ringöffnenden Polymerisation von 2-Oxazolinen anhand zweier Verbindungen, 3-(4,5-Dihydrooxazol-2-yl)propanoat **EstOx** und 4-(2-Aminoethoxy)-4-oxobutansäure **EstAA** untersucht werden. Die kationisch ringöffnende Polymerisation von 2-Oxazolinen wird typischerweise mit starken Elektrophilen wie beispielsweise Methyl-Kationen initiiert (Schema 4.1.1.).



**Schema 4.1.1:** Reaktionsschema der kationisch ringöffnenden Polymerisation von 2-Oxazolinen, initiiert durch Methyl-Kationen.

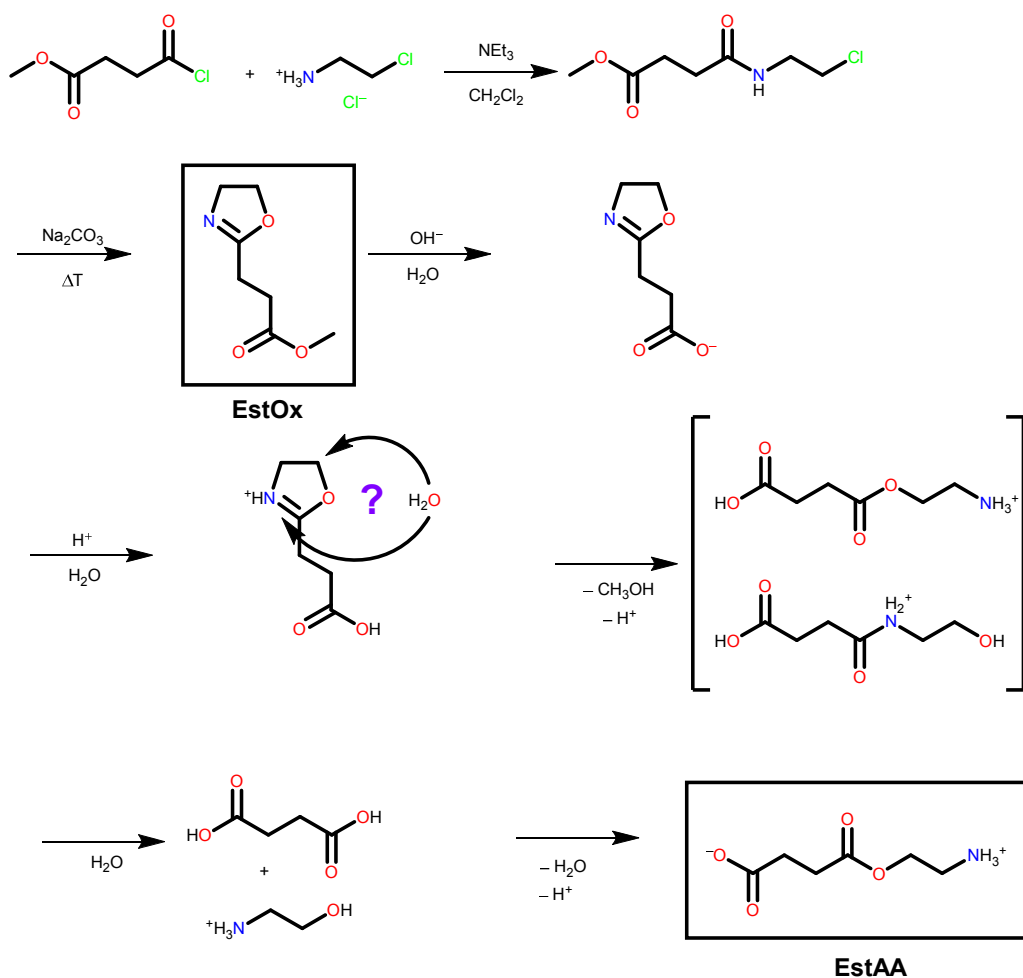
Ein oft verwendeter Initiator für die CROP von 2-Oxazolinen ist Methyltosylat. Es konnte gezeigt werden, dass mit diesem hochreaktiven Initiator pseudo-lebende Polymerisationen gestartet werden können.[80-82]

Aufgrund der hohen Reaktivität dieses Initiators stellt sich die Frage, ob unter beschleunigten Synthesebedingungen, wie sie beispielsweise bei der mikrowellen-unterstützten Polymerisation auftreten, eine ausreichende Regioselektivität des Initiators gegeben ist.[83] Anhand einer vorhergehenden Studie konnte für 2-Nonyl-2-oxazolin, 2-Phenyl-2-oxazolin und 2,2'-Tetramethylenbis(2-oxazolin) eine signifikante Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen im N=C-O Segment des 2-Oxazolin-rings gezeigt werden.[14] Als Folge dieser Delokalisierung erhält das Sauerstoffatom des Heterozyklus eine positivere Partialladung (verglichen mit nicht-resonanzstabilisierten Analoga), während das Stickstoffatom partiell negativ geladen ist (verglichen mit nicht-resonanzstabilisierten Analoga). Diese Phänomene machen den Stickstoff zum idealen Reaktionspartner für angreifende Elektrophile. Die Initiation findet somit regioselektiv am Stickstoff statt.

Zur Erweiterung des Verständnisses dieser  $\pi$ -Elektronendelokalisation am N=C-O-Segment der 2-Oxazoline erweist sich ein Vergleich mit jener in Estern als nützlich, für deren C-O Bindungen ebenfalls Bindungslängen in der Größenordnung zwischen Einfach- und Doppelbindung beobachtet wurden. Dieser Teil der Arbeit befasst sich daher mit der Röntgenstrukturanalyse eines esterfunktionalisierten 2-Oxazolins und dessen ringgeöffneten Derivats einer Ester-funktionalisierten Aminosäure.

### 4.1.1 Synthese von Methyl-3-(4,5-dihydrooxazol-2-yl)propanoat und 4-(2-Aminoethoxy)-4-oxobutansäure

Die Synthese von Methyl-3-(4,5-dihydrooxazol-2-yl)propanoat **EstOx** erfolgte nach einem Literaturprotokoll durch Reaktion von Methyl-4-chlor-4-oxobutanoat und Chlorethylaminhydrochlorid und anschließendem Ringschluss unter alkalischen Bedingungen (Schema 4.1.2.).[84]

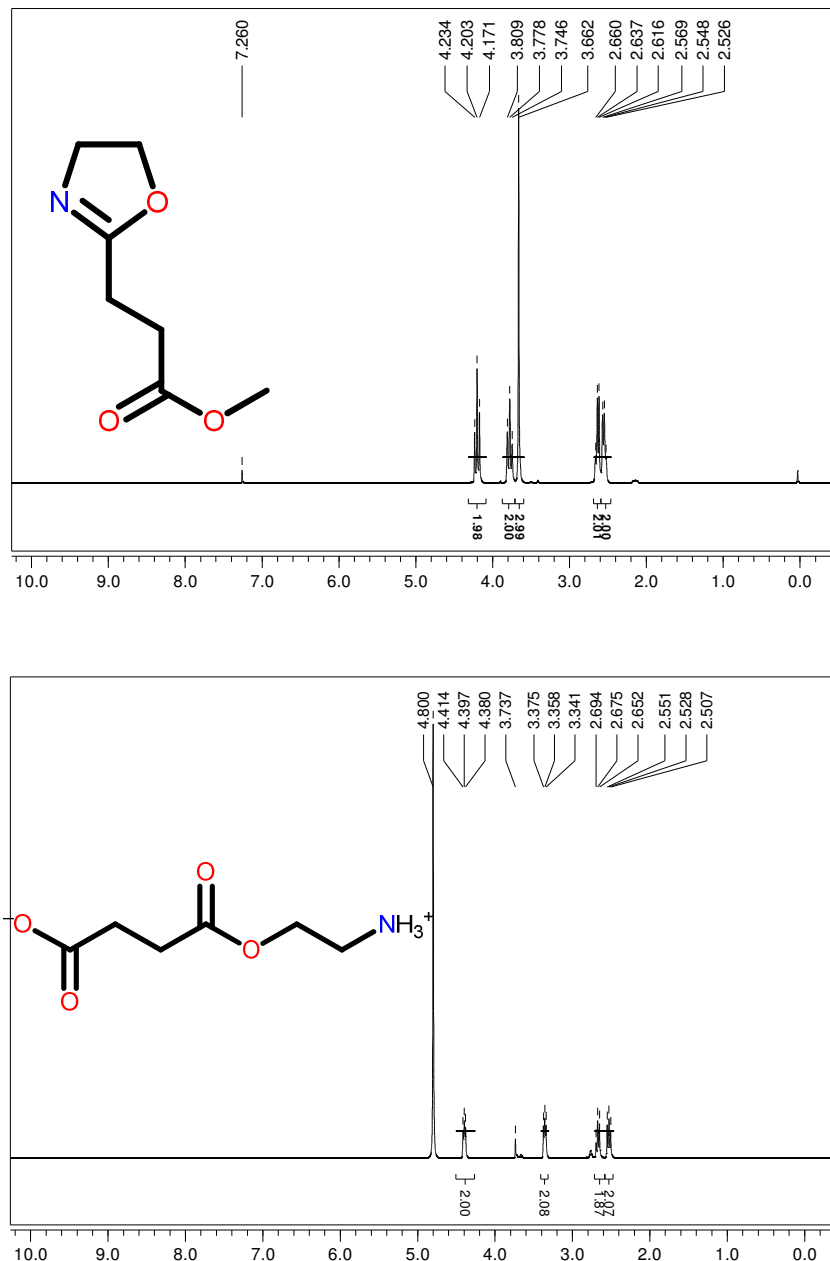


**Schema 4.1.2.:** Synthese von **EstOx** aus Methyl-4-chlor-4-oxobutanoat und Chlorethylaminhydrochlorid (oben) sowie anschließende Hydrolyse des 2-Oxazolins unter basischen und sauren Bedingungen (unten). Als Resultat wird **EstAA** erhalten.

Im Anschluss erfolgte die Hydrolyse unter basischen Bedingungen, sodass das carboxylatfunktionalisierte 2-Oxazolin erhalten wurde. Darauf wurde die Hydrolyse unter sauren Bedingungen fortgesetzt.[85,86] Diese Hydrolyse (Schema 4.1.2.) startet mit der Protonierung des Stickstoffatoms am 2-Oxazolin. Die protonierte Spezies kann nun von Wasser angegriffen werden.

Die Intermediate, eine esterfunktionalisierte  $\omega$ -Aminosäure als Resultat der Reaktion am C1 oder die amidfunktionalisierte  $\omega$ -Hydroxysäure, werden weiter hydrolysiert und bilden letztendlich Bernsteinsäure und Ethanolamin. Das

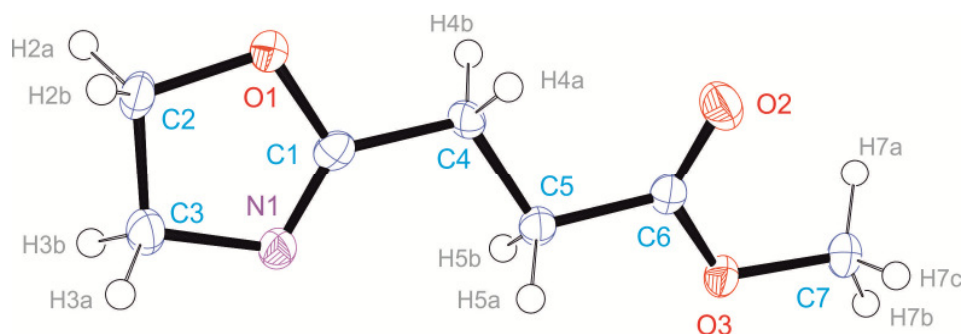
Endprodukt 4-(2-Aminoethoxy)-4-oxobutansäure **EstAA** wird durch Veresterung der beiden Intermediate erhalten. Abbildung 4.1.1. zeigt die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Methyl-3-(4,5-dihydrooxazol-2-yl)propanoats und des Hydrolyseproduktes 2-(2-Aminoethoxy)-4-oxobutansäure. Von beiden Produkten, **EstOx** und **EstAA**, wurden Einkristalle gezüchtet und mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.



**Abbildung 4.1.1.:**  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum von Methyl-3-(4,5-dihydrooxazol-2-yl)propanoat (oben) und des Hydrolyseproduktes 2-(2-Aminoethoxy)-4-oxobutansäure (unten).

#### 4.1.2 Kristallstruktur von 3-(4,5-Dihydrooxazol-2-yl)propanoat EstOx

**EstOx** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$  mit  $Z = 2$  Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält 1 Formeleinheit (Abbildung 4.1.2.). Eine Detailanalyse der Diederwinkel zeigt eine nahezu planare Konformation des  $C_3H_1O_1$ -Fünfringes:  $O1-C2-C3-N1$ :  $-4,2(3)^\circ$   $N1-C1-O1-C2$ :  $-1,8(4)^\circ$ ,  $C3-C2-O1-C1$ :  $3,6(3)^\circ$ ,  $O1-C1-N1-C3$ :  $-1,1(4)^\circ$ ,  $C2-C3-N1-C1$ :  $3,3(3)^\circ$ . Die Kohlenstoffatome der Seitenkette weisen *trans*-Konfiguration auf:  $C1-C4-C5-C6$ :  $-174,0(2)^\circ$ . Eine geringfügige Abweichung von der *trans*-Konfiguration ist entlang der Ester-Funktion der Seitenkette beobachtbar:  $C4-C5-C6-O2$ :  $12,7(4)^\circ$ ,  $C4-C5-C6-O3$ :  $-168,4(2)^\circ$ ,  $C7-O3-C6-C5$ :  $-178,4(2)^\circ$ .



**Abbildung 4.1.2.:** Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von **EstOx** (ORTEP-Diagramm[87], nummerierte Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Ausgewählte Bindungslängen (Å):  $C1-N1$ : 1,263(4),  $C1-O1$ : 1,376(3),  $C2-O1$ : 1,458(3)  $C3-N1$ : 1,483(4),  $C2-C3$ : 1,529(4),  $C1-C4$ : 1,497(3),  $C4-C5$ : 1,515(4),  $C5-C6$ : 1,507(3),  $C6-O2$ : 1,211(3),  $C6-O3$ : 1,338(3),  $C7-O3$ : 1,448(3).

Ausgewählte Bindungswinkel ( $^\circ$ ):  $N1-C1-O1$ : 118,6(2),  $N1-C1-C4$ : 128,9(2),  $O1-C1-C4$ : 112,5(2),  $O1-C2-C3$ : 104,0(2),  $N1-C3-C2$ : 105,1(2).

Wie bereits in vorhergehenden Studien zur kristallinen Struktur von 2-Phenyl-2-oxazolin, 2-Nonyl-2-oxazolin und 2,2'-Tetramethylenbis(2-oxazolin) beobachtet,[14] unterscheiden sich die beiden C-O Bindungslängen im  $C_3N_1O_1$ -



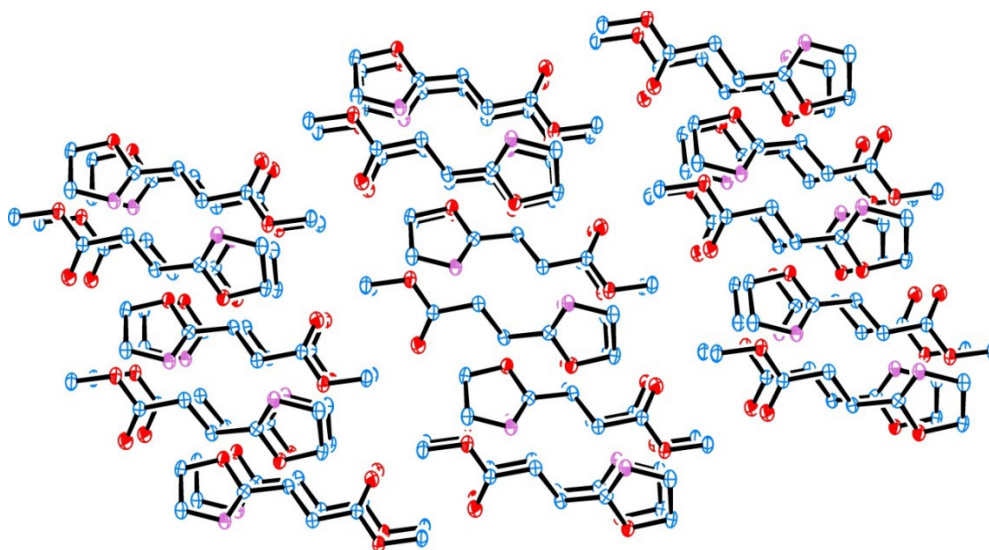
Fünfring des 2-Oxazolins signifikant voneinander. Während die C2-O1 Bindungslänge mit 1,458(3) Å in etwa die erwartete Bindungslänge einer C-O-Einfachbindung aufweist [88,89], zeigt sich für die C1-O1-Bindung eine Bindungslänge von 1,376(3) Å. Dies entspricht einem Mittelwert zwischen einer C-O Einfach- und Doppelbindung. Erklärbar ist diese Beobachtung durch eine Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen entlang des N=C-O Segmentes des C<sub>3</sub>N<sub>1</sub>O<sub>1</sub>-Fünfringes.

Als weiteres Resultat dieser Delokalisation erhält das Stickstoffatom des Heterozyklus eine vergleichsweise negative Partialladung, während der Sauerstoff weniger stark negativ (mit partiell positiven Ladungsbeiträgen) geladen wird. Eine ähnliche Beobachtung kann für die O=C-O Esterfunktion in der Seitenkette von **EstOx** gemacht werden. Die Bindungslänge von O2-C6 weist mit 1,211(3) Å den typischen Werte einer C=O Doppelbindung auf, während für die Bindung O3-C6 eine Länge von 1,338(3) Å beobachtet wird. Dieser Wert entspricht in guter Näherung dem Mittelwert einer C-O Einfach- und Doppelbindung. Die Bindungslängen von C1-O1 und O3-C6 sind daher von vergleichbarer Größenordnung. Eine mögliche Keto-Enol Tautomerie ist über die Bindungslängen der C-C-Bindungen [C4-C5: 1,515(4) Å, C5-C6: 1,507(3) Å] nicht ergründbar, jedoch kann angenommen werden, dass das Ausmaß der  $\pi$ -Elektronen-Delokalisation entlang des N-C-O Segmentes im 2-Oxazolin Heterozyklus vergleichbar zu jenem des O-C-O Segmentes der Ester-Funktion ist. Die  $\pi$ -Elektronen-Delokalisation von Estern ist weniger stark ausgeprägt als jene in Amiden (Schema 4.1.3.).



**Schema 4.1.3.:**  $\pi$ -Elektronen-Delokalisation in 2-Oxazolinen (links) und Estern (rechts).

In der kristallinen Phase ist die Packung der **EstOx** Moleküle scheinbar nur von sterischen Faktoren beeinflusst (Abbildung 4.1.3.). Die **EstOx** Moleküle zeigen eine parallele Anordnung mit Molekülabständen von 5,547 Å. Die Molekülabstände in der kristallinen Phase von 2,2'-Tetramethylenbis(2-oxazolin), welches eine ähnliche Packung wie **EstOx** aufweist, wurden mit 5,084 Å bestimmt.[14]

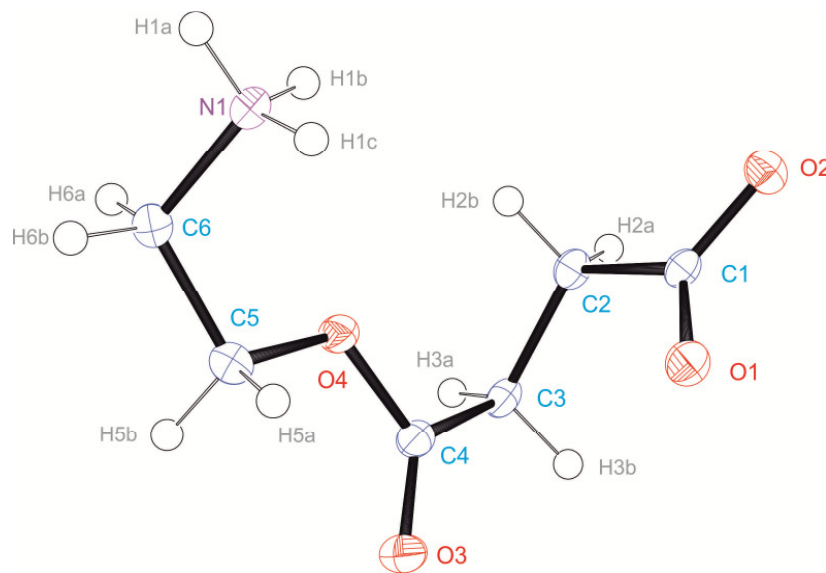


**Abbildung 4.1.3.:** Packung der **EstOx** Moleküle in der kristallinen Phase.

#### 4.1.3. Kristallstruktur von 4-(2-Aminoethoxy)-4-oxobutansäure **EstAA**

**EstAA** kristallisiert in der zwitterionischen Form in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die Elementarzelle enthält  $Z = 4$  Formeleinheiten, während die asymmetrische Einheit eine Formeleinheit enthält (Abbildung 4.1.4.). Eine genauere Betrachtung der Diederwinkel zeigt eine *trans*-Konfiguration des C6-C5-O4-C4(O3)-C3 Segmentes: C4-O4-C5-C6: 179,6(2)°, C5-O4-C4-C3: 176,2(2)°, C5-O4-C4-O3: 0,2(4)°. Die Ammoniumgruppe und das C2-C1(O1O2) Segment

weichen von dieser Konfiguration ab: C1-C2-C3-C4:  $68,7(3)^\circ$ , O4-C5-C6-N1:  $57,6(3)^\circ$ . Neben der Ester-Funktion mit C-O Bindungslängen von  $1,211(3) \text{ \AA}$  und  $1,338(3) \text{ \AA}$ , welche mit jenen der Estergruppe in **EstOx** vergleichbar sind [ $1,211(3)$  und  $1,338(3) \text{ \AA}$ ], weist **EstAA** eine zusätzliche Carboxylat-Funktion auf. Die Bindungslängen der Carboxylatgruppe wurden mit  $1,251(3) \text{ \AA}$  und  $1,268(3) \text{ \AA}$  bestimmt und korrelieren in guter Näherung mit jenen von C-O Doppelbindungen [3,4].



**Abbildung 4.1.4.:** Asymmetrische Einheit in der Kristallstruktur von **EstAA** (ORTEP Diagramm[87]; Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit und Atomnummerierung).

Ausgewählte Bindungslängen ( $\text{\AA}$ ): C1-O1:  $1,251(3)$ , C1-O2:  $1,268(3)$ , C4-O3:  $1,205(4)$ , C4-O4:  $1,354(3)$ , C5-O4:  $1,447(3)$ , C6-N1:  $1,489(3)$ .

Ausgewählte Bindungswinkel ( $^\circ$ ): O1-C1-C2  $118,1(2)$ , O3-C4-O4:  $122,8(3)$ , C1-C2-C3:  $113,2(2)$ .

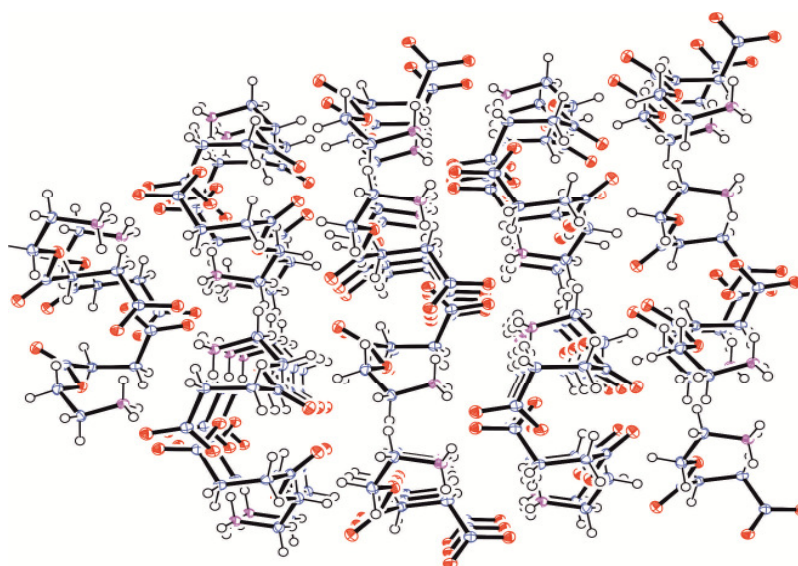
Die geringfügige Abweichung der beiden Bindungslängen der Carboxylatgruppe stammt vermutlich aus unterschiedlichen Beteiligungen der Sauerstoffatome O1 und O2 an der Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen (Tabelle 4.1.1.).

**Tabelle 4.1.1.:** Wasserstoffbrückenbindungen in der kristallinen Phase des **EstAA**.

(<sup>A,B,C</sup>: Symmetrieeoperationen zur Erstellung äquivalenter Atome. A:  $-x+2, y-0.5, -z+1.5$ ; B:  $x, -y+1.5, z-0.5$ ; C:  $-x+2, -y+1, -z+2$ ).

Atomnummer	Bindungslänge N-H / Å	Bindungslänge H...O / Å	Bindungslänge N.....O / Å	Bindungswinkel NHO / °
N1-H1A...O2 <sup>A</sup>	0,91	1,84	2,739(3)	171,1
N1-H1B...O2 <sup>B</sup>	0,91	1,86	2,741(3)	162,7
N1-H1C...O1 <sup>C</sup>	0,91	1,84	2,747(3)	172,2

Alle aziden Protonen des **EstAA**, sind an der Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen mit den Sauerstoffatomen der Carboxylatfunktion beteiligt und bedingen die Abweichung der Ammonium- und Carboxylat-Funktion von der vorherrschenden *trans*-Konfiguration entlang der Kohlenstoffkette des **EstAA**. Im Gegensatz dazu nehmen die Sauerstoffe der Ester-Funktion nicht an den Wasserstoffbrückenbindungen teil. Als Folge ist die Packung der Moleküle in der kristallinen Phase bestimmt durch Wasserstoffbrückenbindungen und große intermolekulare Abstände von 8,001 Å (Abbildung 4.1.5.).



**Abbildung 4.1.4.:** Packung der **EstAA** Moleküle in der kristallinen Phase. Die Ausrichtung der Ammonium-Gruppen in Richtung der Carboxylat-Funktionen deutet auf die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen hin.

#### 4.1.4 Schlussfolgerungen aus der Kristallstrukturanalyse

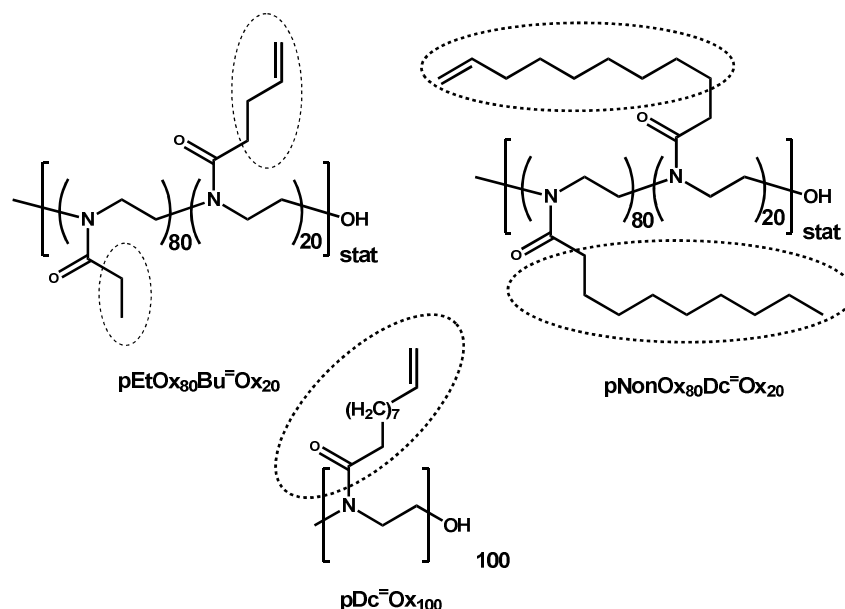
Die Röntgenstrukturanalyse des **EstOx** zeigt, dass die  $\pi$ -Elektronendelokalisation entlang des N=C-O Segmentes in 2-Oxazolinen, die verantwortlich für die partiell negative Ladung des Stickstoffs und partiell positivere (weniger negative) Ladung des Sauerstoffs ist, dieselbe Größenordnung aufweist wie jene entlang des O=C-O Segmentes der Esterfunktion. Die beobachteten Bindungslängen der C=N Doppelbindung in 2-Oxazolinen und C=O Doppelbindungen in der Estergruppe stimmen in guter Näherung mit den Literaturwerten für C=X Doppelbindungen überein.[88,89]

Die Bindungslängen der C-O Einfachbindungen beider Funktionen sind sehr ähnlich und stellen einen Zwischenwert von C-O Einfach- und Doppelbindungen dar. Basierend auf der Kristallstrukturanalyse von **EstOx** und **EstAA** kann der Mittelwert der C-O Einfachbindungen mit 1,451(3) Å berechnet werden [**EstOx**: C2-O1: 1,458(3) Å, C7-O3: 1,448(3) Å, **EstAA**: 1,447(3) Å]. Analog dazu wird ein Mittelwert von 1,208(4) Å für C=O Doppelbindungen erhalten.

In Anbetracht dieser Werte kann die Wahrscheinlichkeit für das Vorliegen von 2-Oxazolinen in zwitterionischer Form nach der Formel  $1,208 \cdot x + 1,451 \cdot (x-1) = 1,376$  (der C1-O1 Bindungslänge in **EstAA**) berechnet werden. Daraus ergibt sich ein 30% Anteil der zwitterionischen Mesomerstruktur, was die partiellen Teilladungen am Stickstoff und Sauerstoff und somit die regioselektive Initiation der kationisch ringöffnenden Polymerisation von 2-Oxazolinen erklärt.

## 4.2. Dielektrische Charakterisierung und Leitfähigkeitsmessung vernetzter Poly(2-oxazolin)e

Die Klasse der Poly(2-oxazolin)e bietet sich auch hinsichtlich der Verwendung als Vergussmassen für Halbleiterbauteile an. Wesentlich für eine derartige Verwendung sind unter anderem die Leitfähigkeit und dielektrischen Eigenschaften eines Materials. Die Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften vernetzter Poly(2-oxazolin)e wurde an 3 Materialien durchgeführt. Dazu wurden ein hydrophiles Material basierend auf Poly(2-ethyl-2-oxazolin)<sub>80</sub>-stat-poly(2-but-3'-enyl-2-oxazolin)<sub>20</sub> **pEtOx<sub>80</sub>Bu<sup>o</sup>Ox<sub>20</sub>** und ein hydrophobes Material basierend auf Poly(2-nonyl-2-oxazolin)<sub>80</sub>-stat-poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin)<sub>20</sub> **pNonOx<sub>80</sub>Dc<sup>o</sup>Ox<sub>20</sub>** hergestellt. In einer weiteren Variante wurde ein erhöhter Vernetzungsgrad für hydrophobe Materialien angestrebt. Zu diesem Zweck erfolgte die Synthese von Poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin)<sub>100</sub> **pDc<sup>o</sup>Ox<sub>100</sub>**. Dieses Polymer setzte sich damit ausschließlich aus olefinisch substituierten Wiederholungseinheiten zusammen und ermöglicht somit einen (theoretischen) Vernetzungsgrad von 100% (Schema 4.2.1.).



**Schema 4.2.1.:** Strukturen der getesteten (Co-)Polymere **pEtOx<sub>80</sub>Bu<sup>o</sup>Ox<sub>20</sub>**, **pNonOx<sub>80</sub>Dc<sup>o</sup>Ox<sub>20</sub>** und **pDc<sup>o</sup>Ox<sub>100</sub>**.

### 4.2.1. Polymersynthesen und Herstellung von Formkörpern

Die Basispolymere der zu testenden Materialien wurden mittels kationisch ring-öffnender Polymerisation aus den korrespondierenden Monomeren synthetisiert und als statistische Copolymere beziehungsweise als Homopolymer mit einem Polymerisationsgrad  $D_p = 100$  erhalten. Der Anteil an olefinisch substituierten Wiederholungseinheiten, die als Reaktionszentren für die Vernetzungsreaktion dienen sollten, betrug für 20% **pEtOx<sub>80</sub>Bu<sup>+</sup>Ox<sub>20</sub>** und **pNonOx<sub>80</sub>Dc<sup>+</sup>Ox<sub>20</sub>**, sowie 100% im Fall von **pDc<sup>+</sup>Ox<sub>100</sub>**.

Als Vernetzungsreaktion diente in allen Varianten die photochemisch initiierte Thiol-en Click-Reaktion, wobei zwei verschiedene multifunktionale Thiole als Crosslinker eingesetzt wurden (siehe unten). Die Initiation der Vernetzungsreaktion erfolgte mittels des kommerziell erhältlichen UV-sensitiven Photoinitiators Lucirin TPO-L. Der experimentelle Messaufbau für die dielektrische Charakterisierung erforderte die Herstellung von blasenfreien, flexiblen, scheibchenförmigen Formkörpern mit 50 mm Durchmesser und einer Höhe von 0,5 mm. Abbildung 4.2.1. zeigt Beispiele der hergestellten Formkörper.

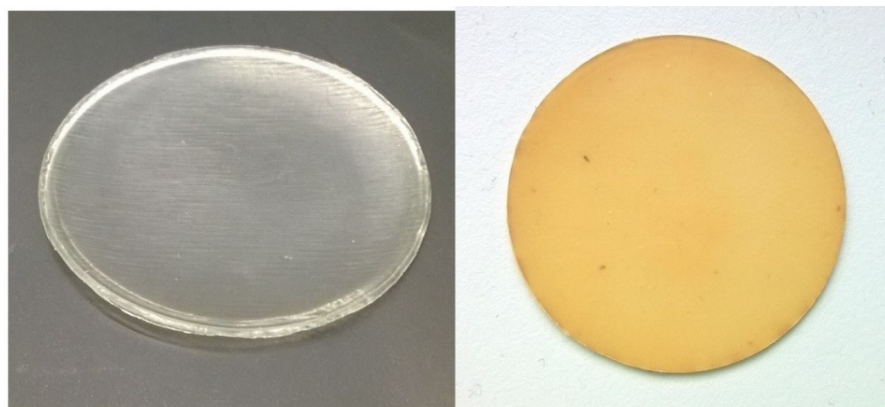
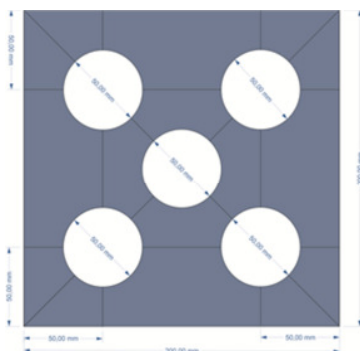


Abbildung 4.2.1.: Formkörper aus **pEtOx<sub>80</sub>Bu<sup>+</sup>Ox<sub>20</sub>** (links) und **pNonOx<sub>80</sub>Dc<sup>+</sup>Ox<sub>20</sub>** (rechts).

Für die drei Materialien mussten unterschiedliche Verfahren zur Herstellung der Proben eingesetzt werden. Die Formkörper basierend auf **pEtOx<sub>80</sub>Bu<sup>-</sup>Ox<sub>20</sub>** konnten im Gussverfahren hergestellt werden. Dazu wurden das Basispolymer, der Vernetzer **4SH** und der Photoinitiator in Acetonitril gelöst und die erhaltene Lösung in eine Edelstahlform gegossen. Die Verwendung von Lösemitteln mit einem höheren Dampfdruck als jenem von Acetonitril, wie beispielsweise Chloroform, wäre im Hinblick auf die nötige Trocknungszeit vorteilhaft gewesen, jedoch konnte mit derartigen Lösemitteln nicht die geforderte Blasenfreiheit des Materials erreicht werden. Nach Verdampfen des Lösemittels wurden Polymerscheiben erhalten die mittels breitbandiger UV-Strahlung belichtet und somit vernetzt wurden.

Diese Herstellungsmethode musste für das Material basierend auf **pNonOx<sub>80</sub>Dc<sup>-</sup>Ox<sub>20</sub>** entsprechend adaptiert werden. Einerseits wies dieses Material eine höhere Haftung zur Gussform auf, sodass die Formkörper nicht zerstörungsfrei herausgelöst werden konnten, andererseits konnte mit keinem getesteten Lösemittel die geforderte Blasenfreiheit erreicht werden. Die Formkörper wurden daher im Pressverfahren hergestellt. Dazu wurden analog zum ersten Material Lösungen mit allen Reaktanten hergestellt und das Lösemittel anschließend unter Vakuum entfernt. Die so erhaltenen festen Gemenge wurden darauf in einer entsprechenden Pressform in der Plattenpresse unter Vakuum und Anwendung eines zweistufigen Temperaturprofils zu den gewünschten Formkörpern gepresst (Abbildung 4.2.2.).



**Abbildung 4.2.2.:** Pressform und Plattenpresse.



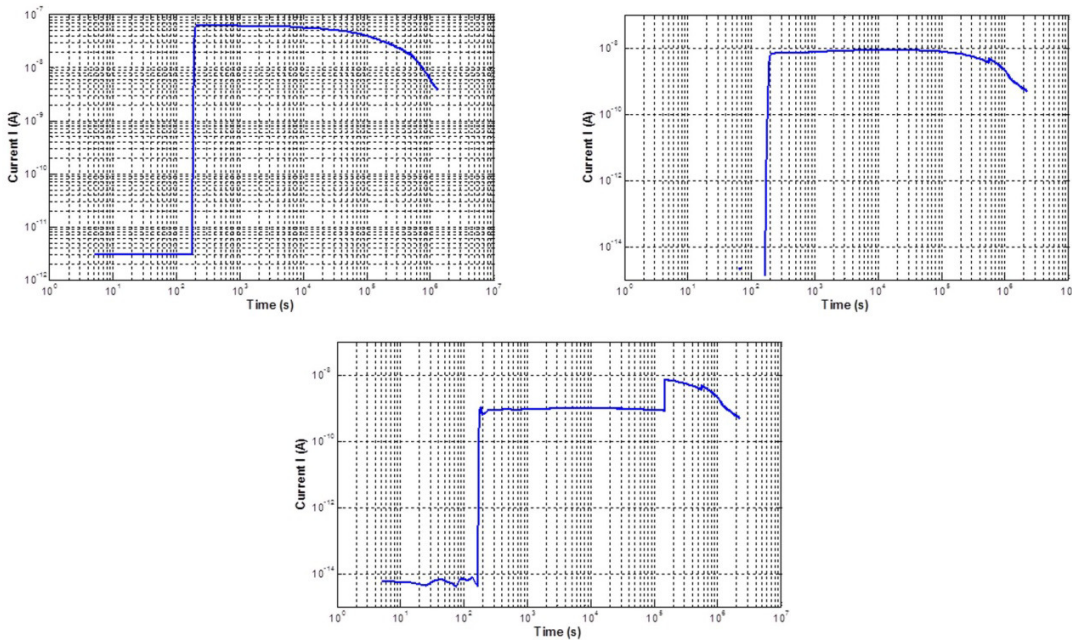
In ersten Versuchen wurde **4SH** als Vernetzer eingesetzt. Die eingewogene Menge wurde so gewählt, dass pro olefinischer Funktion der Polymerseitenketten ein Äquivalent Thiol zur Verfügung stand und somit ein vollständiger Umsatz aller olefinischer Gruppen theoretisch erreicht werden konnte. Auf diese Art wurden aber Formkörper erhalten, die nicht die gewünschte Flexibilität aufwiesen. Aus diesem Grund wurde **3SH** als Vernetzer eingesetzt. Die Proben, die daraus erhalten wurden, konnten alle Anforderungen erfüllen. Analog zu dieser Prozedur wurden die Proben basierend auf **pDc<sup>-</sup>Ox<sub>100</sub>** hergestellt.

In Anschluss erfolgte wie bei dem Material basierend auf **pEtOx<sub>80</sub>Bu<sup>-</sup>Ox<sub>20</sub>** die Belichtung mit breitbandigem UV-Licht. Zur Nachbehandlung wurden die Formkörper für 10 Sekunden in Dichlormethan gequollen und anschließend mit einem Heissluftgebläse getrocknet, um eventuelle niedermolekulare Verunreinigungen zu entfernen. Die dielektrische Untersuchung (Kapitel 4.2.2 und 4.2.3.) wurde an der TU Delft durchgeführt und umfasste die Bestimmung der Leitfähigkeit sowie der relativen und imaginären Permittivität und des Verlustfaktors.

#### 4.2.2. Leitfähigkeitsmessungen

Zur Bestimmung der Leitfähigkeit wurden jeweils 10 Proben der Materialien zwischen zwei Elektroden eingespannt und dann verschiedene Testspannungen angelegt. Um die Leitfähigkeiten bestimmen zu können, musste ein stabiler Zustand erreicht werden, das heißt eine über die Zeit konstante Stromstärke durch den Prüfkörper. Das Material basierend auf **pEtOx<sub>80</sub>Bu<sup>-</sup>Ox<sub>20</sub>** wurde mit Spannungen von 400, 800 und 1200 V beaufschlagt. Für dieses Material konnte auch nach Messzeiten von 26 Tagen kein stabiler Zustand erreicht werden (Abbildung 4.2.3). Eine quantitative Auswertung hinsichtlich der Leitfähigkeit war in diesem Fall nicht möglich. Zurückzuführen ist dieses Verhalten auf die Anwesenheit einer mobilen Spezies im Polymermaterial. Aufgrund der hydrophilen

Eigenschaft von **pEtOx<sub>80</sub>Bu<sup>-</sup>Ox<sub>20</sub>** ist hierbei insbesondere die Feuchtigkeitsaufnahme zu diskutieren.



**Abbildung 4.2.3.:** Verlauf der Stromstärke während der Leitfähigkeitsmessung von **pEtOx<sub>80</sub>Bu<sup>-</sup>Ox<sub>20</sub>** gegen die Messzeit bei unterschiedlichen Spannungen. (400 V oben links; 800 V oben rechts; 1200 V unten.)

In Tabelle 4.2.1. sind die Messparameter und Stromstärken zusammengefasst. Auffällig sind die Abnahme der Stromstärke in Abhängigkeit von der Messzeit und die geringe Beeinflussung der gemessenen Stromstärke von der angelegten Spannung nach 26 Tagen.

**Tabelle 4.2.1.:** Messparameter und gemessenen Stromstärken der Probe basierend auf **pEtOx<sub>80</sub>Bu<sup>-</sup>Ox<sub>20</sub>**.

Probe	Höhe / $\mu\text{m}$	Angelegte Spannung / V	Temperatur / °C	Messzeit / d	Stromstärke / A
1	0,449	400	25	15	$3,85 \cdot 10^{-9}$
		800		26	$4,91 \cdot 10^{-10}$
		1200		26	$4,91 \cdot 10^{-10}$

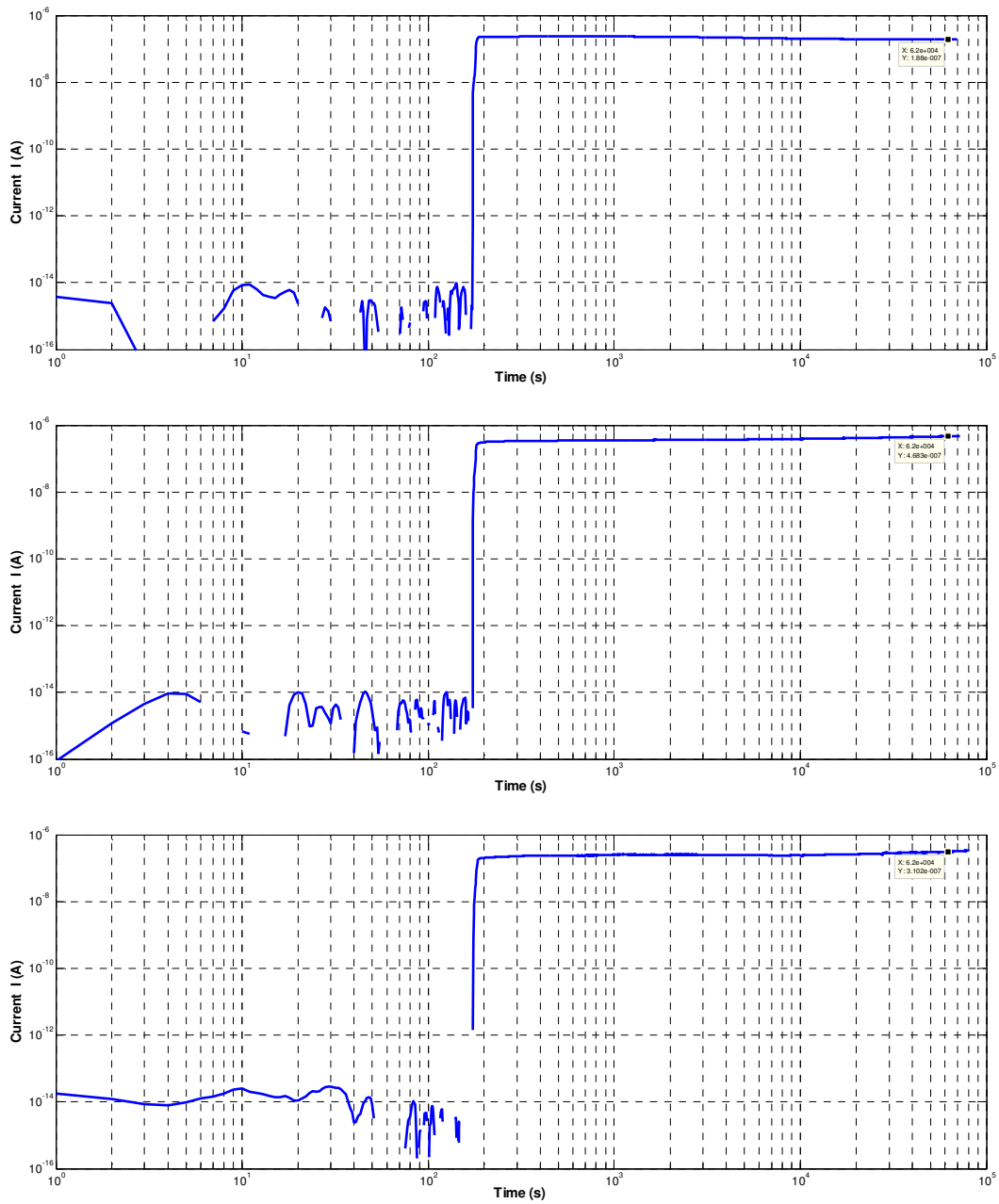
Bei der Vermessung der Proben basierend auf **pNonOx<sub>80</sub>Dc=Ox<sub>20</sub>** wurde der konstante Stromfluss bereits nach 100 Sekunden erreicht (Abbildung 4.2.4.). Diese Proben wurden bei einer Spannung von 1400 bzw. 1500 V bei unterschiedlichen Temperaturen vermessen. Die Berechnung der Leitfähigkeiten erfolgte nach einer Messzeit von  $6,2 \cdot 10^4$  Sekunden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.2.2. zusammengefasst. Die erhaltenen Werte für die Leitfähigkeiten korrelieren, wie erwartet, positiv mit der Temperatur; bei identen Temperaturen weisen unterschiedliche Probenkörper sehr vergleichbare Werte auf, was die hohe Reproduzierbarkeit des Herstellungsverfahrens illustriert: So wurden für Probe 6 bei 40 °C  $12,8 \cdot 10^{-11}$  S/m und für Probe 8 ebenfalls bei 40 °C  $7,65 \cdot 10^{-11}$  S/m ermittelt.

**Tabelle 4.2.2.:** Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessung von **pNonOx<sub>80</sub>Dc=Ox<sub>20</sub>** bei steigender Messtemperatur.

Probe	Dicke / $\mu\text{m}$	Angelegte Spannung / kV	Temperatur / °C	Stromstärke / A	Leitfähigkeit / S/m
#6	356	1,4	40	$3,1 \cdot 10^{-7}$	$12,8 \cdot 10^{-11}$
#8	376	1,5	30	$0,84 \cdot 10^{-7}$	$3,42 \cdot 10^{-11}$
#8	376	1,5	40	$1,88 \cdot 10^{-7}$	$7,65 \cdot 10^{-11}$
#8	376	1,5	50	$4,68 \cdot 10^{-7}$	$19,05 \cdot 10^{-11}$

Wie aus den Zeit/Strom-Diagrammen ersichtlich ist, stieg die Stromstärke zu Beginn der Messung stark an und stabilisierte sich dann bei einem nahezu konstanten Wert. Dieses Verhalten spricht für eine hohe Gleichstromleitfähigkeit des Materials. Ein kapazitiver Anteil an der Leitfähigkeit, erkennbar durch eine rasche Abnahme der Stromstärke nach kurzer Messzeit und anschließender Stabilisierung des Stromflusses, ist aus den Diagrammen nicht ersichtlich.

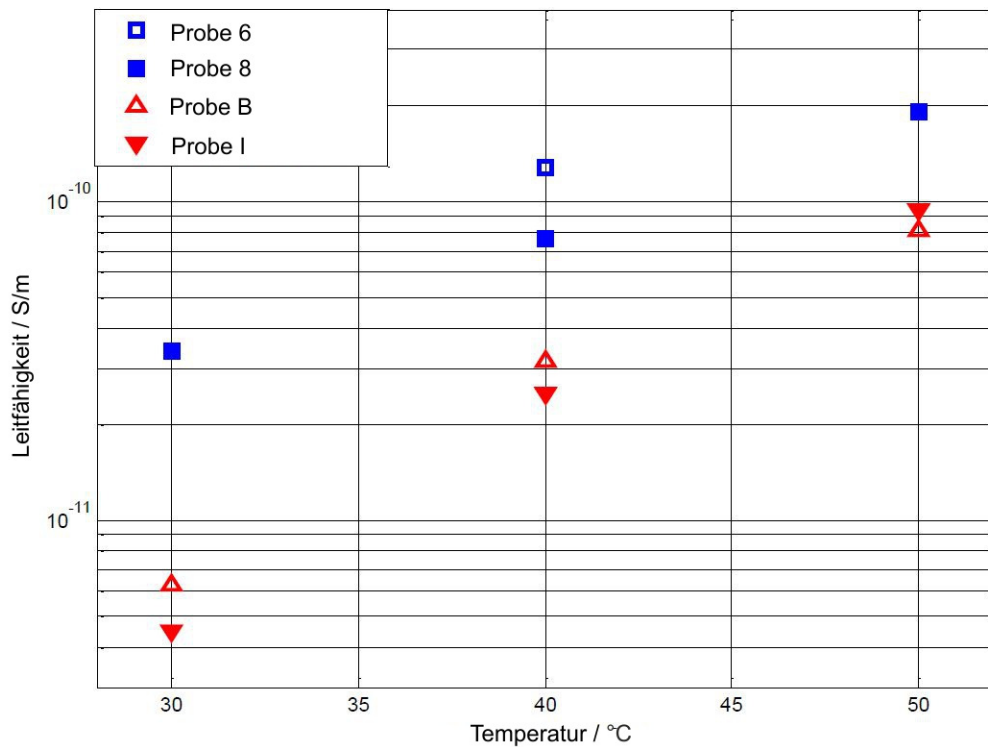
## 4. Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 4.2.4.:** Verlauf der Stromstärke während der Leitfähigkeitsmessung von  $\text{pNonOx}_{80}\text{Dc}^{\ominus}\text{Ox}_{20}$  (Probe 8) gegen die Messzeit bei unterschiedlichen Temperaturen [ $T = 30$  °C (oben),  $T = 40$  °C (Mitte),  $T = 50$  °C (unten)].

Auch die Leitfähigkeit von **pDc<sup>-</sup>Ox<sub>100</sub>** wurden bei 30, 40 und 50 °C ermittelt und (gemeinsam mit ausgewählten Ergebnissen des **pNonOx<sub>80</sub>Dc<sup>-</sup>Ox<sub>20</sub>**) in Abbildung 4.2.5. illustriert. Verglichen mit **pNonOx<sub>80</sub>Dc<sup>-</sup>Ox<sub>20</sub>** zeigt **pDc<sup>-</sup>Ox<sub>100</sub>**, neben einer geringeren Streuung der Ergebnisse, eine deutlich kleinere Leitfähigkeit.

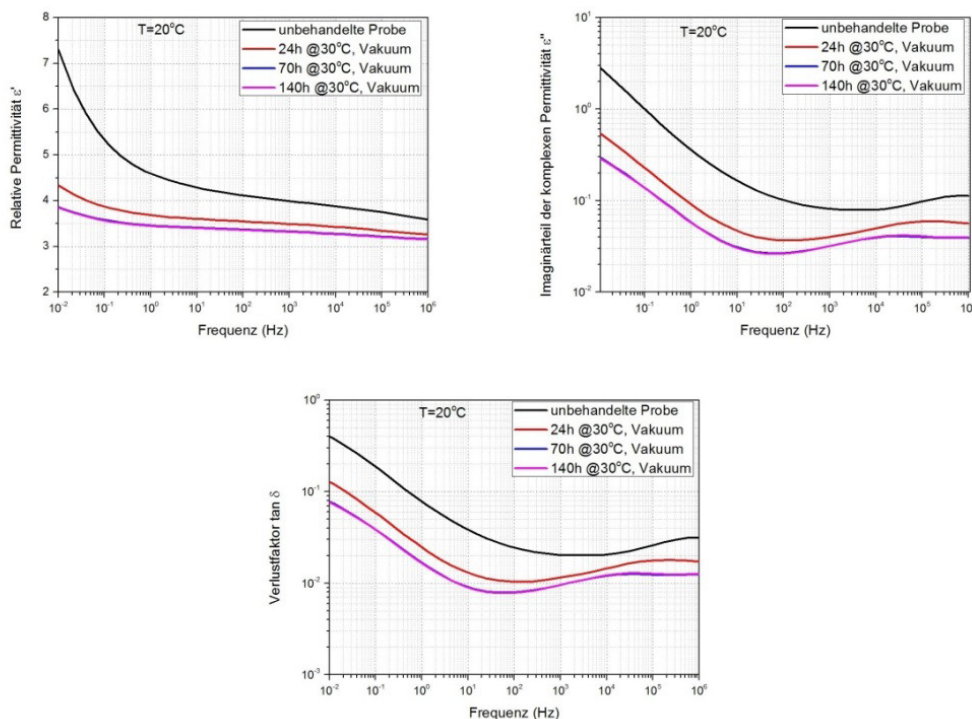
Es zeigte sich somit eine signifikante Struktur-Eigenschaftsbeziehung der Leitfähigkeit des Materials mit dem Vernetzungsgrad des Polymers. Ein erhöhter Vernetzungsgrad führte zu verringerter Leitfähigkeit. Diese lag für **pDc<sup>-</sup>Ox<sub>100</sub>** im Bereich von rund  $5 \cdot 10^{-12}$  S/m bei 30 °C und  $2 \cdot 10^{-11}$  S/m bei 50 °C und bewegte sich damit im Grenzbereich zwischen Halbleitern und Isolatoren.



**Abbildung 4.2.5.:** Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von Proben 6 und 8 des **pNonOx<sub>80</sub>Dc<sup>-</sup>Ox<sub>20</sub>** (blau) und Proben B und I des **pDc<sup>-</sup>Ox<sub>100</sub>** (rot).

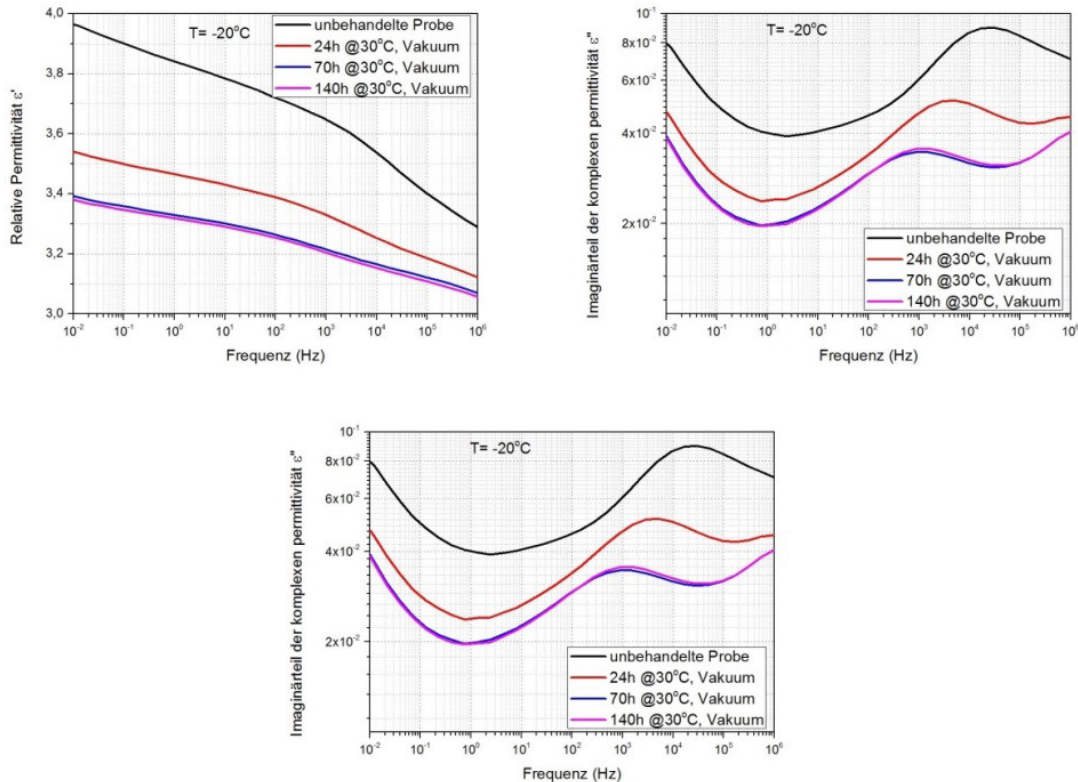
### 4.2.3. Dielektrische Charakterisierung der Polymerproben

Die dielektrischen Eigenschaften des Materials basierend auf **pEtOx<sub>80</sub>Bu<sup>-</sup>Ox<sub>20</sub>** wurden anhand zweier Proben mit unterschiedlichen Höhen von 318 und 357  $\mu\text{m}$  bestimmt. Die Proben wurden dazu für 0, 24, 70 und 140 Stunden bei 30 °C im Vakuumtrockenschrank gelagert und bei 20 beziehungsweise –20 °C vermessen. Dabei zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit der gemessenen impedanzspektroskopischen Daten von der Vorbehandlung, insbesondere für die Messung bei 20 °C (Abbildung 4.2.6.), wobei nach einer Trocknung von 70 Stunden eine Stabilisierung der Messwerte eintrat. Die Änderung der Permittivität  $\epsilon'$  mit der Vorbehandlung war für den niedrigen Frequenzbereich am höchsten. In diesem Frequenzbereich ist vor allem die Gleichstrom-Leitfähigkeit an der Größe der Permittivität beteiligt. Beide Beobachtungen sprechen für die Anwesenheit einer flüchtigen mobilen Spezies, wie beispielsweise Wasser, im getesteten Material.



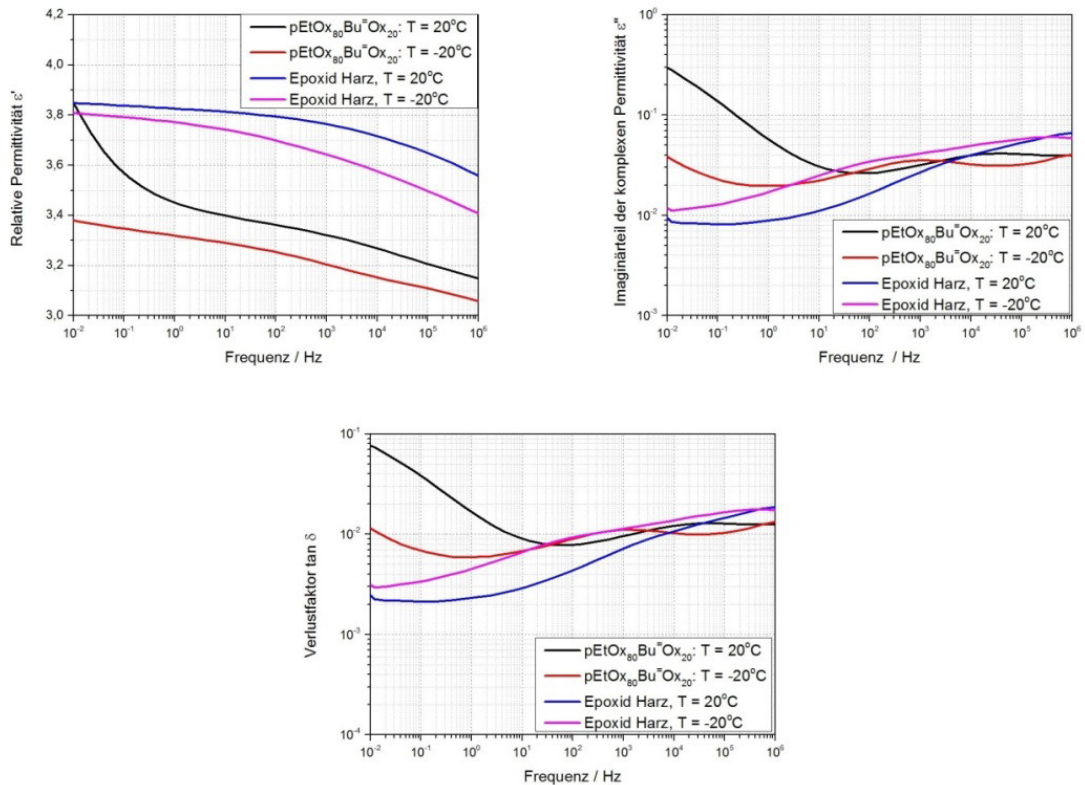
**Abbildung 4.2.6.:** Dielektrische Messwerte von **pEtOx<sub>80</sub>Bu<sup>-</sup>Ox<sub>20</sub>** bei 20 °C in Abhängigkeit von der Vorbehandlung der Proben im Vakuumtrockenschrank.

Die Resultate für die impedanzspektroskopische Untersuchung von  $\text{pEtOx}_{80}\text{Bu}^-\text{Ox}_{20}$  bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  zeigen dieselbe Abhängigkeit der Permittivität und des Verlustfaktors von der Trocknungszeit (Abbildung 4.2.7.).



**Abbildung 4.2.7.:** Dielektrische Messwerte von  $\text{pEtOx}_{80}\text{Bu}^-\text{Ox}_{20}$  bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  in Abhängigkeit von der Vorbehandlung der Proben im Vakuumtrockenschrank.

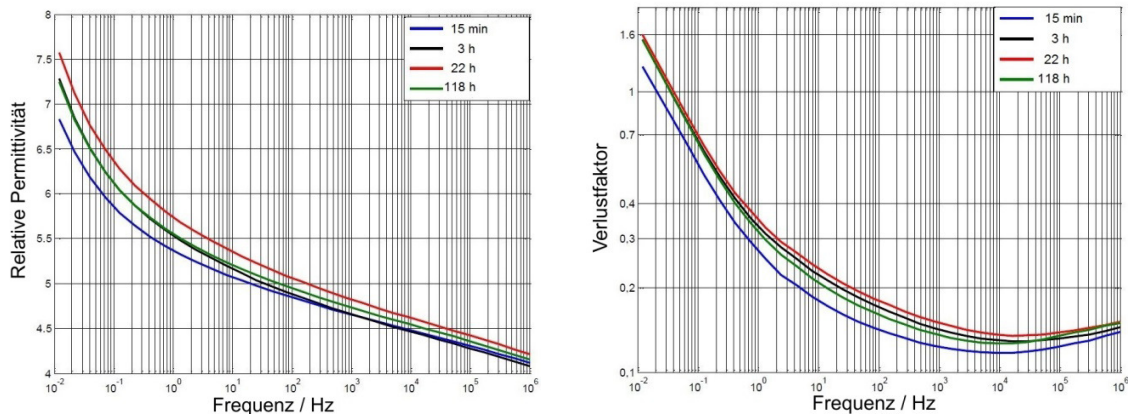
Verglichen mit der Messerie bei  $20\text{ }^\circ\text{C}$  zeigt sich zudem eine signifikante Korrelation der gemessenen Eigenschaften mit der Temperatur. Die dielektrischen Eigenschaften des Materials basierend auf  $\text{pEtOx}_{80}\text{Bu}^-\text{Ox}_{20}$  wurden auch mit jenen eines Epoxidharzes basierend auf Bisphenol A Diglycidylether verglichen. Die relative Permittivität des poly(2-oxazolin)-basierten Materials liegt dabei deutlich niedriger als jene des Epoxidharzes. Der Imaginärteil der komplexen Permittivität bewegt sich bei beiden Materialien ab Messfrequenzen  $> 10\text{ Hz}$  in derselben Größenordnung, ebenso wie der Verlustfaktor (Abbildung 4.2.8.).



**Abbildung 4.2.8.:** Vergleich der dielektrischen Messwerte von **pEtOx<sub>80</sub>Bu<sup>10</sup>Ox<sub>20</sub>** (nach Trocknung während 140 h bei 30 °C im Vakuum) mit jenen einer kommerziellen Epoxidharzprobe.

Die dielektrischen Eigenschaften wurden auch an einem hochvernetzten hydrophoben Material, Poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin) **pDc<sup>100</sup>Ox<sub>100</sub>**, untersucht. Die Proben wurden dazu für 30 h bei 30 °C im Vakuumtrockenschrank vorgetrocknet und dann für unterschiedlich lange Zeiträume, von 15 min bis 118 h, unter Umgebungsbedingungen gelagert. Abbildung 4.2.9. zeigt die relative Permittivität und den Verlustfaktor dieses Materials in Abhängigkeit von der Exposition. Abhängig von der Lagerungszeit ist eine Veränderung der dielektrischen Eigenschaften ersichtlich, wobei keine direkte Korrelation erkennbar ist. Dieses Verhalten spricht für eine Aufnahme von Luftfeuchtigkeit in das Polymernetzwerk.





**Abbildung 4.2.9.:** Relative Permittivität und Verlustfaktor des Materials basierend auf Poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin) in Abhängigkeit von der Expositionszeit in Umgebungsbedingungen.

Zusammengefasst zeigt die dielektrische Spezifizierung aller drei getesteten Materialien eine starke Zunahme der Permittivität und des Verlustfaktors bei niedrigen Frequenzen. Dies ist zum Teil auch für das getestete Epoxidharz zutreffend, jedoch fällt die Abhängigkeit hier geringer aus. Dieses Phänomen kann nicht alleine auf eine Gleichstromleitfähigkeit und somit das Vorhandensein einer mobilen Spezies zurückgeführt werden. In diesem Fall würde nur der imaginäre Anteil der Permittivität, bei konstantem Realteil, beeinflusst. Die gleichzeitige Veränderung des Realteils der Permittivität spricht für eine zusätzliche „Low Frequency Dispersion“ also einer reversiblen Ladungsspeicherung durch Polarisation der Materialien.

Bislang, in der derzeitigen Entwicklungsstufe, zeigen die poly(2-oxazolin)-basierten vernetzten Materialien nur eine eingeschränkte Verwendbarkeit als Isolations- und Barrierematerialien. Die Leitfähigkeit und die Abhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften von den Umgebungsbedingungen sind höher als die von Epoxidharzen. In einer weiteren Evolutionsstufe sollen diese Eigenschaften durch Einbringung aromatischer Funktionen, wie sie auch bei den getesteten Epoxidharzen auftreten, optimiert werden.

### 4.3. Bottom Anti Reflective Coating - BARC

Der Fokus der vorliegenden Arbeit liegt auf der Entwicklung einer poly(2-oxazolin)-basierenden Antireflexionsbeschichtung für den Einsatz in der Photolithographie. Da derzeit auch der Einsatz von SiC-Wafern für diese Anwendung evaluiert wird, befasste sich ein Teil dieses Projektes auch mit der Charakterisierung der Substratoberflächen von SiC-Wafern (Kapitel 4.3.1). Die Entwicklung und Charakterisierung des BARC wird in den sich anschließenden Unterkapiteln vorgestellt (Kapitel 4.3.2 bis 4.3.4).

#### 4.3.1. Oberflächencharakterisierung von SiC Wafern.

Zur Bestimmung des Einflusses einer Hexamethylsilazan (HMDS)-Bekeimung auf die Oberflächeneigenschaften von Siliziumcarbid-Wafern wurde eine Serie von SiC-Wafern mit unterschiedlichen Bekeimungszeiten von 0, 60, 180 und 360 s sowohl mittels Kontaktwinkelmessung als auch XPS charakterisiert.

Die Bestimmung der Kontaktwinkel erfolgte nach der Sessile Drop Methode mit deionisiertem Wasser und Diiodmethan als Testflüssigkeiten. Tabelle 4.3.1. zeigt die gemessenen Kontaktwinkel der Wafer-Serie in Abhängigkeit von der Bekeimungszeit.

**Tabelle 4.3.1.:** Kontaktwinkel (KW) der Testflüssigkeiten Wasser und Diiodmethan auf SiC-Wafern in Abhängigkeit von der Dauer der Bekeimung  $t_{\text{bek}}$  mit HMDS.

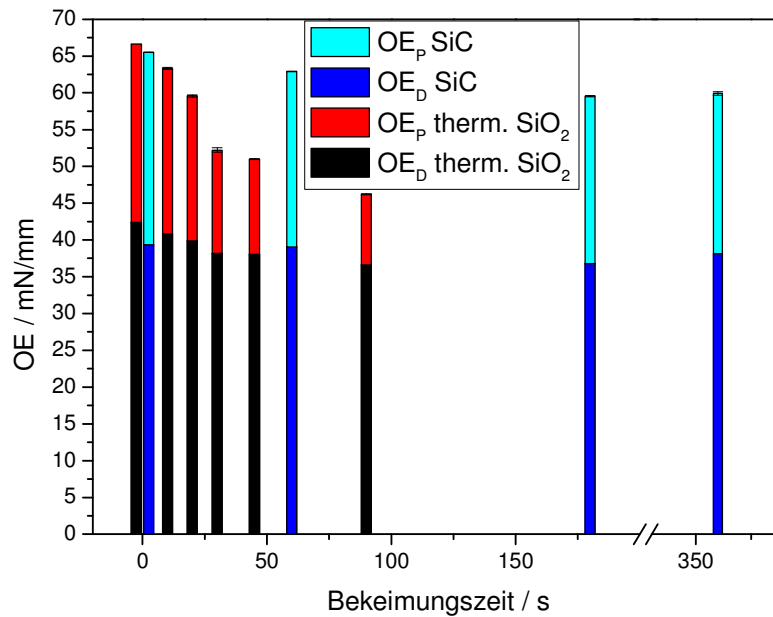
Probe	$t_{\text{bek}} / \text{s}$	KW $\text{CH}_2\text{I}_2 / ^\circ$	KW $\text{H}_2\text{O} / ^\circ$
GY1487-19	0	$40,46 \pm 0,01$	$36,14 \pm 0,05$
GY1487-22	60	$41,09 \pm 0,04$	$40,56 \pm 0,08$
GY1487-21	180	$45,41 \pm 0,19$	$44,43 \pm 0,33$
HK1483-3	360	$45,7 \pm 0,72$	$45 \pm 0,11$

Aus den Kontaktwinkeln wurden die Oberflächenenergien nach der OWRK-Methode berechnet. Erwartungsgemäß zeigt sich mit Zunahme der Bekeimungszeit eine Abnahme der Oberflächenenergie. Die gesamte Oberflächenenergie wird innerhalb der Messserie besonders durch die Abnahme des polaren Anteils bestimmt, während der disperse Anteil der Oberflächenenergie weitgehend unverändert bleibt, was auf die Reaktion polarer Gruppen der Oberfläche mit HMDS zurückgeführt werden kann; hierbei darf die Umwandlung von polaren Si-OH Gruppen, die durch oberflächliche Oxidation entstehen, in Si-O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> Gruppen postuliert werden. Die Oberflächenenergien der Serie sind in Tabelle 4.3.2. dargestellt.

**Tabelle 4.3.2.:** Oberflächenenergien der SiC-Wafer in Abhängigkeit von der Bekeimungsdauer mit HMDS. OE: gesamte Oberflächenenergie; OE (D): disperser Anteil der Oberflächenenergie; OE (P): polarer Anteil der Oberflächenenergie.

<b>t<sub>bek</sub> / s</b>	<b>OE / mN/mm</b>	<b>OE (D) / mN/mm</b>	<b>OE (P) / mN/mm</b>
0	65,5 ± 0,01	39,38 ± 0,01	26,12 ± 0,00
60	62,9 ± 0,02	39,06 ± 0,01	23,84 ± 0,01
180	59,55 ± 0,08	36,79 ± 0,04	22,76 ± 0,04
360	59,91 ± 0,23	38,14 ± 0,15	21,78 ± 0,08

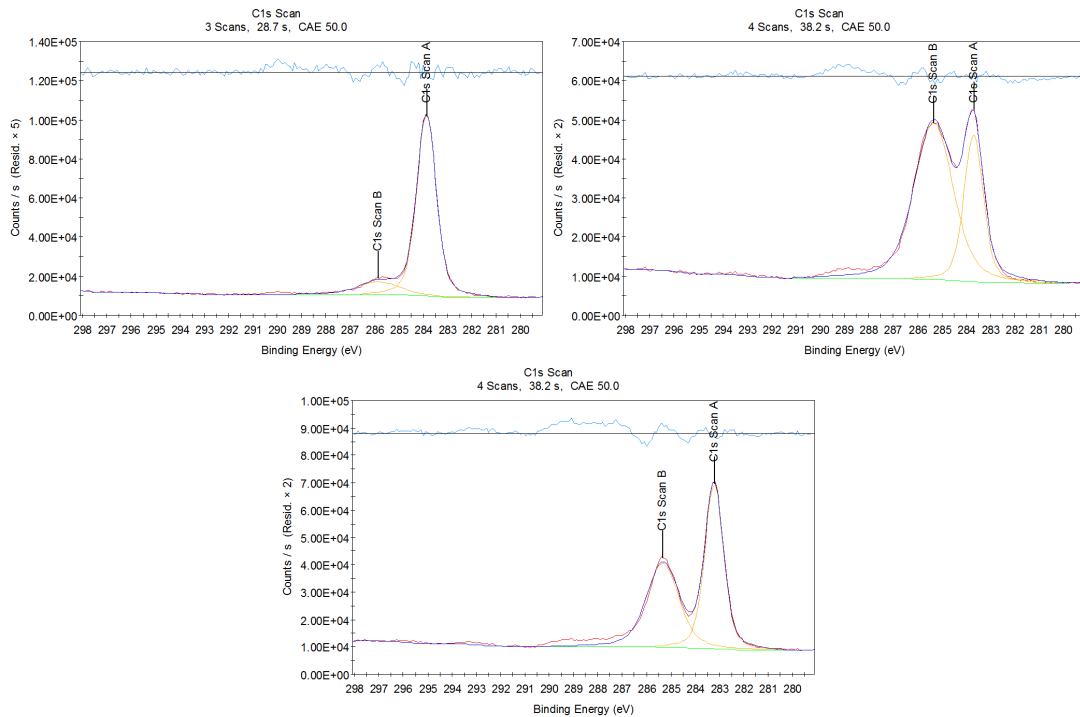
Verglichen mit der bedampfungszeitabhängigen Änderung der Oberflächenenergie von beispielsweise thermischen SiO<sub>2</sub>-Wafern ist die Abnahme im Fall von SiC jedoch gering (Abbildung 4.3.1.), was auf die vergleichsweise hohe chemische Inertheit der SiC-Oberfläche im Vergleich zur Si-Oberfläche zurückzuführen ist: Aus diesem Grund liegen auf der SiC-Oberfläche vergleichsweise wenige Si-OH Gruppen vor, die durch die Reaktion mit HMDS in unpolare Si-O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> Gruppen umgewandelt werden können.



**Abbildung 4.3.1.:** Oberflächenenergien (OE) von SiC-Wafern und thermischen SiO<sub>2</sub>-Wafern in Abhängigkeit von der Dauer der Bekeimung mit HMDS. (Schwarz:/Rot: disperser/polarer Anteil der OE von SiO<sub>2</sub>; Dunkelblau/Hellblau: disperser/polarer Anteil der OE von SiC).

Zum weiteren Nachweis der Reaktion von SiC-Oberflächen mit HMDS wurde die Elementverteilung der Oberfläche mittels Röntgen Photoelektronen Spektroskopie (XPS) untersucht. Dabei wurden 4 Punktscans statistisch verteilt auf 2 cm<sup>2</sup> großen SiC-Waferfragmenten durchgeführt. Die resultierenden XPS-Spektren (Abbildung 4.3.2.) zeigen mit Zunahme der Bekeimungszeit der Probe eine signifikante Veränderung des Signales bei 285,8 eV. Somit kann eine deutliche Erhöhung des oberflächennahen Kohlenstoffanteils beobachtet werden. Eine klare Unterscheidung der Kohlenstoffanteile der für 60 s beziehungsweise 360 s bekeimten Probe ist innerhalb der Standardabweichung nicht erkenntlich. Tabelle 4.3.3 zeigt die Elementverteilung für Kohlenstoff Silizium und Sauerstoff an der Oberfläche der SiC-Wafer in Abhängigkeit von der Bekeimungszeit mit HMDS.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

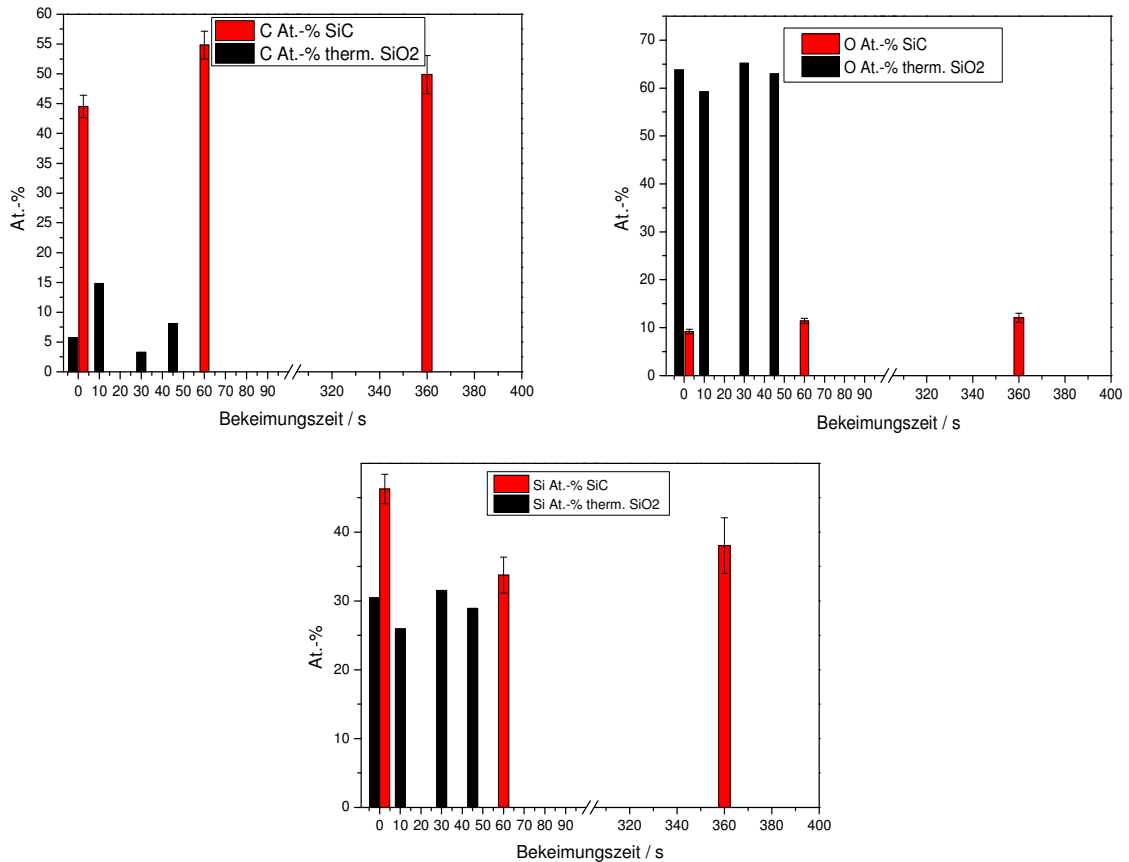


**Abbildung 4.3.2.:** XPS-Spektren der SiC-Wafer-Serie. Bekeimungszeiten: 0 s (oben, links), 60 s (oben, rechts) und 360 s (unten).

**Tabelle 4.3.3.:** Elementverteilung an der Oberfläche der SiC-Wafer-Serie.

Probe	$t_{\text{bek}} / \text{s}$	C / Atom-%	Si / Atom-%	O / Atom-%
GY1487-19	0	44,53 ± 1,88	46,28 ± 2,15	9,19 ± 0,47
GY1487-22	60	54,83 ± 2,34	33,77 ± 2,60	11,4 ± 0,51
HK1483-3	360	49,88 ± 3,21	38,05 ± 4,05	12,07 ± 0,96

Vergleicht man die Messwerte der SiC-Serie mit jenen der thermischen SiO<sub>2</sub>-Oberflächen, so zeigt sich für SiC-Wafer ein vergleichsweise hoher oberflächennaher Kohlenstoffanteil und niedriger Sauerstoffanteil. SiC-Oberflächen weisen somit für die HMDS-Bekeimung eine vergleichsweise geringe Anzahl reaktiver Positionen auf. Abbildung 4.3.3. verdeutlicht die Elementverteilung von Kohlenstoff Sauerstoff und Silizium auf den Oberflächen von SiC-Wafern in Relation zu jener auf thermischen SiO<sub>2</sub>-Wafern.

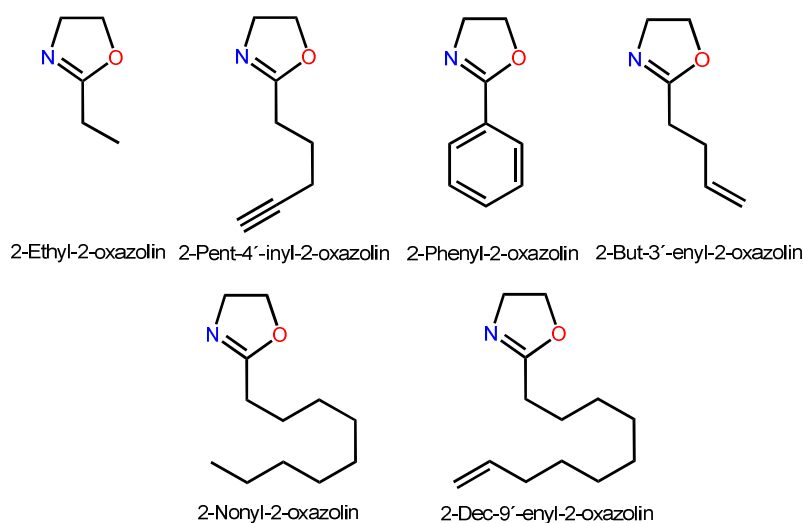


**Abbildung 4.3.3.:** Elementverteilung auf den Oberflächen der SiC- (rot) und SiO<sub>2</sub>-Wafer (schwarz) für Kohlenstoff (oben links), Sauerstoff (oben rechts) und Silizium (unten) in Abhängigkeit von der Bekeimungsdauer.

### 4.3.2. Bottom Antireflective Coating – Materialien

Die Verwendbarkeit eines Polymermaterials als Antireflexionsschicht bedingt verschiedene Anforderungen an das Polymer. Eine wesentliche Anforderung ist dabei die thermisch oder photochemisch initiierbare Vernetzbarkeit des Materials sowie die Möglichkeit einer Modifikation mit strahlungsabsorbierenden Komponenten. Diese Modifikation kann sowohl am Monomer als auch polymeranalog erfolgen. Poly(2-oxazolin)e erscheinen aufgrund der Zugänglichkeit entsprechend funktionalisierter Monomere als geeignetes Material für diese

Anforderungen. Die Wahl für die Vernetzungsreaktion fiel auf eine radikalisch initiierte Thiol-en Click-Reaktion, die sich bereits in vorangegangenen Arbeiten als brauchbarer Reaktionstyp für Photolacke erwiesen hatte[13]. Die Thiol-en Click-Reaktion erfordert die Anwesenheit olefinischer Funktionen im Basispolymer, die als Reaktionszentren mit einem mehrfachfunktionellen Thiol als Vernetzer fungieren. Die Thiol-en Click-Reaktion eignet sich auch für die polymeranaloge Funktionalisierung. So wurde beispielsweise in ersten Tests versucht, die Anbindung eines thiol-funktionalisierten Chromophors simultan mit der Vernetzungsreaktion durchzuführen. Als weitere Variante bietet sich die Funktionalisierung über eine Huisgen Azid-Alkin-Kupplung an. Diese verläuft orthogonal zur Thiol-en Vernetzungsreaktion, die Funktionalisierung kann daher unabhängig davon durchgeführt werden. Für die ersten Versuche wurde beschlossen, die olefinischen Funktionen über die Seitenketten in Form von 2-Dec-9'-enyl-2-Oxazolin **Dc<sup>o</sup>Ox** einzuführen. **Dc<sup>o</sup>Ox** ist über den Syntheseweg nach Henkel einfach und kostengünstig zugänglich.[90] Die Synthese erfolgt durch Umsetzung von 10-Undecensäure mit 2-Aminoethanol unter Verwendung katalytischer Mengen von Titan(IV)butoxid und wird als Reaktivdestillation geführt. Vorteilhaft an dieser Synthese ist nicht zuletzt die Verfügbarkeit der 10-Undecensäure aus nachwachsenden Rohstoffen.[91] 2-Nonyl-2-oxazolin **NonOx** ist in hohen Ausbeuten analog zum Syntheseweg von **Dc<sup>o</sup>Ox** zugänglich und erfolgt durch Umsetzung der Dekansäure mit 2-Aminoethanol. Auch Dekansäure ist aus nachwachsenden Rohstoffen erhältlich. Die Herstellung von 2-Phenyl-2-oxazolin **PhOx** folgt dem Syntheseweg nach Witte und Seeliger durch Umsetzung von Benzotrinitril mit 2-Aminoethanol unter Verwendung von Cadmium(II)acetat Dihydrat als Katalysator.[92] Als weitere Monomere wurden kommerziell erhältliches 2-Ethyl-2-oxazolin **EtOx** und 2-Pent-4'-inyl-2-oxazolin **PiOx** eingesetzt. Basierend auf diesen Monomeren wurden durch kationisch ringöffnende Polymerisation im Mikrowellenreaktor verschiedene statistische Copolymere hergestellt. Die Wahl der jeweiligen Monomerverhältnisse erfolgte entsprechend dem angestrebten Vernetzungsgrad beziehungsweise dem Mechanismus und Grad der Funktionalisierung mit Chromophoren. Abbildung 4.3.1. zeigt die Strukturen der verwendeten Monomere.



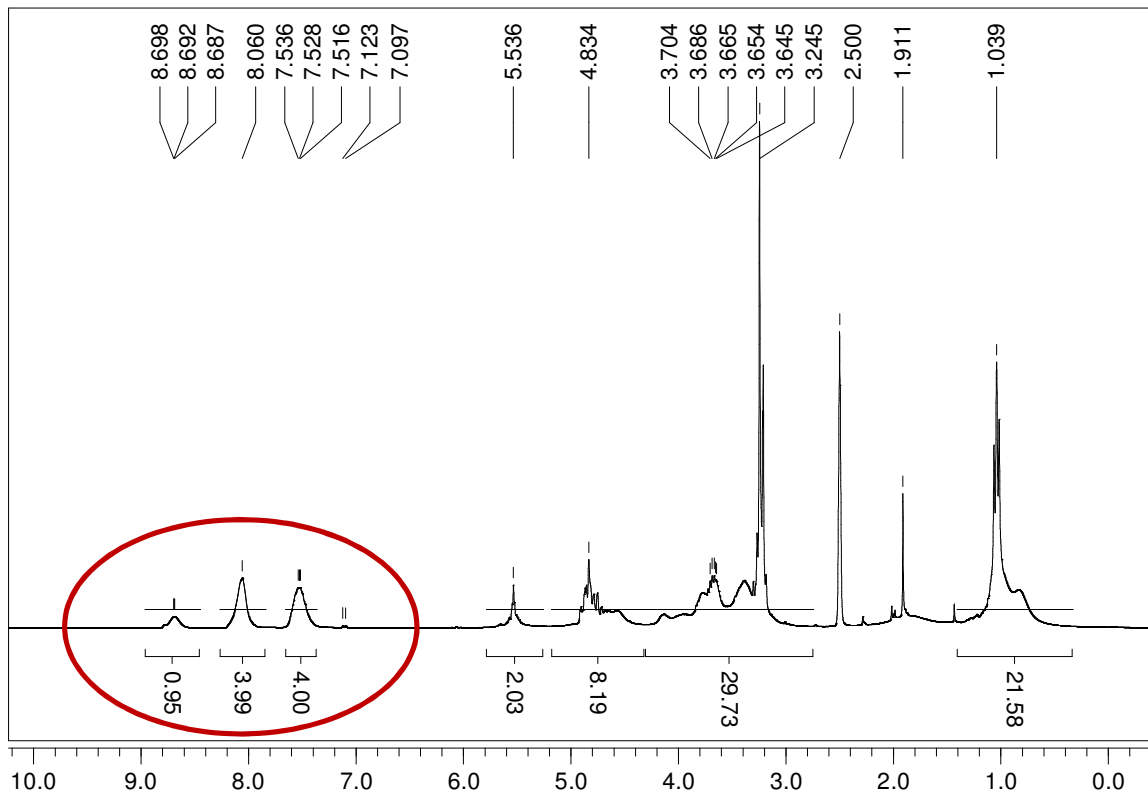
**Abbildung 4.3.1.:** Strukturen der eingesetzten 2-Oxazoline.

#### 4.3.3. Generische BARC auf Basis von Poly(2-ethyl-2-oxazolin)-*stat*-poly(2-phenyl-2-oxazolin)-*stat*-poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin)

Nachdem Vorversuche mit Polymeren ohne Chromophor nicht die gewünschten antireflektiven Eigenschaften gezeigt hatten, wurde beschlossen, eine Funktionalisierung der eingesetzten Polymere mit Anthracen vorzunehmen. Eine  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse des Antireflexionsmaterials DUV42 von Brewer zeigt die Verwendung dieses Chromophors im kommerziellen Produkt (Abbildung 4.3.2.).

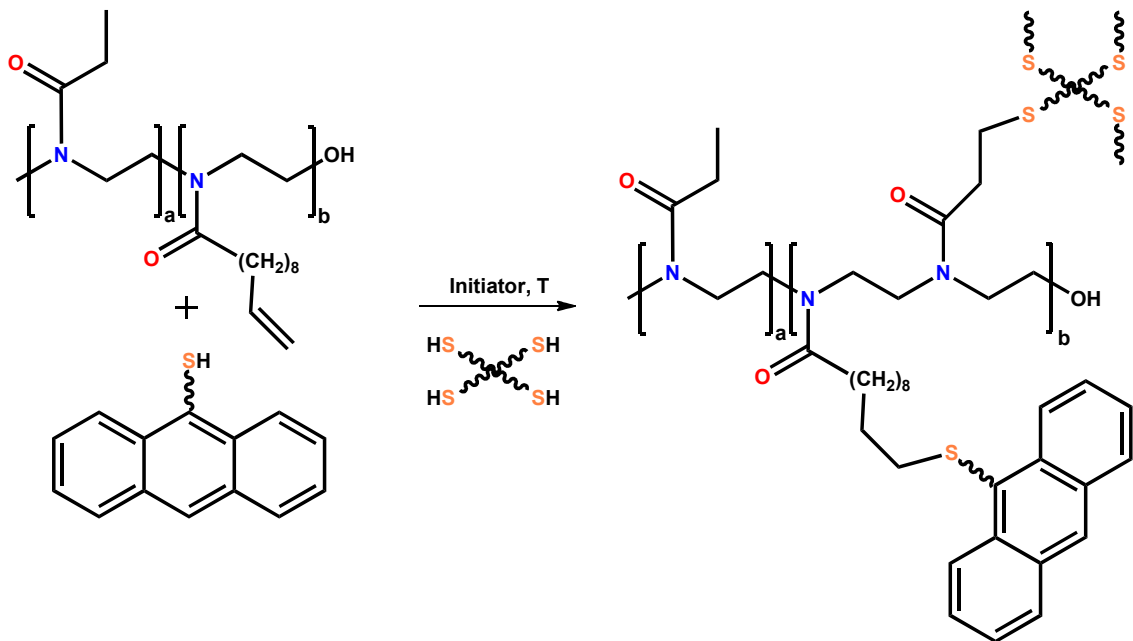
Für erste Formulierungen wurden 2 Copolymere, namentlich Poly(2-ethyl-2-oxazolin)<sub>50</sub>-*stat*-poly(2-phenyl-2-oxazolin)<sub>35</sub>-*stat*-poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin)<sub>15</sub> und Poly(2-ethyl-2-oxazolin)<sub>50</sub>-*stat*-poly(2-phenyl-2-oxazolin)<sub>30</sub>-*stat*-poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin)<sub>20</sub> hergestellt. Die beiden Polymere unterscheiden sich vor allem im Anteil der olefinisch funktionalisierten Wiederholungseinheiten. Die Synthese erfolgte jeweils durch mikrowellenunterstützte kationisch ringöffnende Polymerisation mit Methyltosylat als Initiator mit einem angestrebten Polymerisationsgrad von 100.





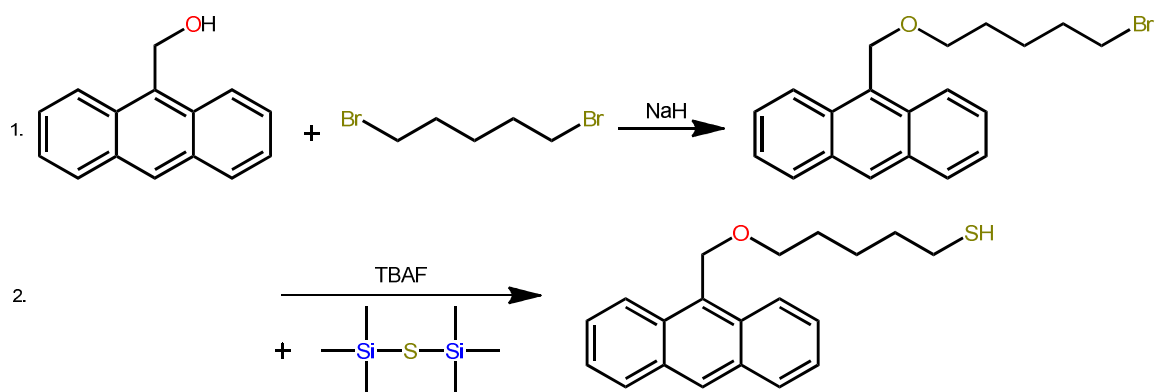
**Abbildung 4.3.2.:**  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum des Feststoffanteiles des kommerziellen BARC DUV42. Rot markiert sind die Signale des Anthracen.

Die Funktionalisierung mit der UV-absorbierenden Spezies sollte in diesen Fällen als Thiol-en Click-Reaktion simultan während der Vernetzung auf der Waferoberfläche erfolgen, die Vernetzung über denselben Mechanismus mit **4SH** als Vernetzer. Zu Vergleichszwecken wurde eine Funktionalisierung von 0, 5 und 10% der Wiederholungseinheiten im Polymer mit Anthracen angestrebt. Der Anteil von 2-Dec-9'-enyl-2-oxazolin wurde dementsprechend so gewählt, dass zusätzlich zu den für die Funktionalisierung vorgesehenen olefinischen Seitenketten mindestens 10 weitere Wiederholungseinheiten pro linearem Copolymer für die Vernetzung zur Verfügung standen. Das Schema 4.3.1. zeigt den Reaktionsmechanismus der geplanten simultanen Funktionalisierung und Vernetzung der Poly(2-oxazolin)e.

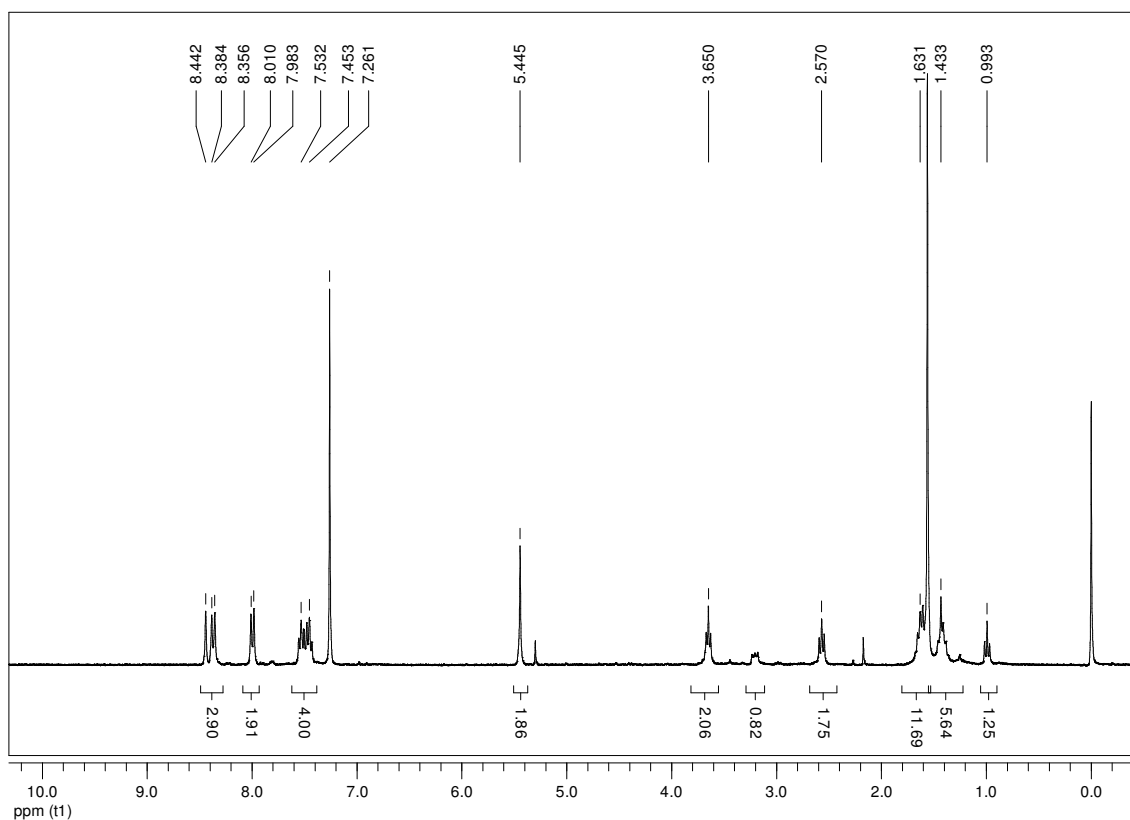


**Abbildung 4.3.1.:** Reaktionsmechanismus der simultanen Vernetzung und Funktionalisierung des Basispolymers.

Zur Anbindung des Chromophors sollte ein thiofunktionalisiertes Anthracen-Derivat hergestellt werden. In der zweistufigen Synthese wurde erst 9-Anthracenmethanol mit 1,5-Dibrompentan und NaH umgesetzt. Das so erhaltene 9-5-Bromopentyloxymethylanthracen musste vor der weiteren Umsetzung zum Thiol mittels Säulenchromatographie gereinigt werden, da neben der erwünschten  $S_N2$ -Substitution des Bromids zusätzlich E2-Eliminierung aufgetreten war. Im Anschluss erfolgte die Umsetzung mit Hexamethyldisilathian zum Thiol. Der zugehörige Reaktionsmechanismus ist in Schema 4.3.2. dargestellt. Abbildung 4.3.2. zeigt das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum des (Anthr-9'-yl-methoxy)pentan-1-thiol. Das Triplet bei 0,99 ppm deutet auf eine Verunreinigung des Produktes hin, die auch per Säulenchromatographie nicht entfernt werden konnte.



**Schema 4.3.2.:** Reaktionschema der 2-stufigen Umsetzung des 9-Anthracenmethanol zu 5-(Anthracen-9'-yl-methoxy)pentan-1-thiol.



**Abbildung 4.3.2.:**  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum des 5-(Anthracen-9'-yl-methoxy)pentan-1-thiol.

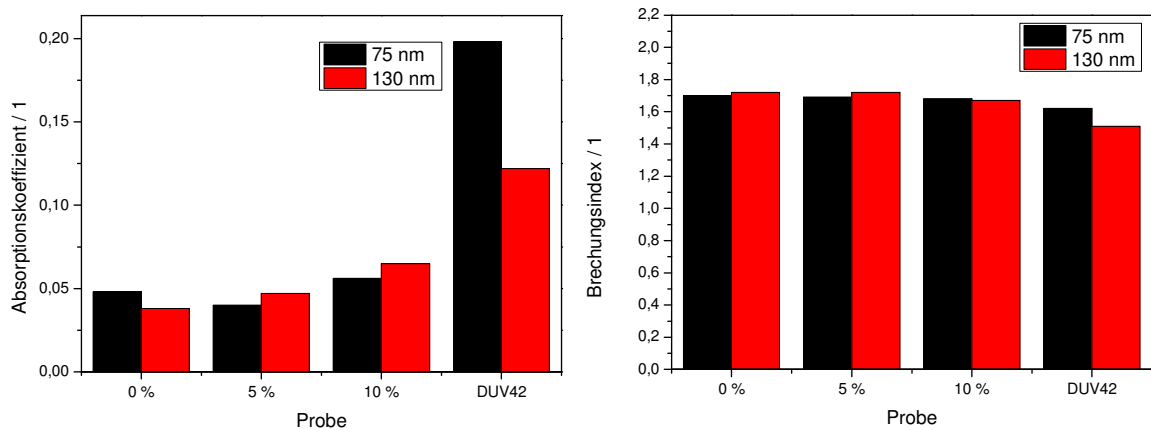
Zur Formulierung der generischen BARC-Proben wurden die Polymere in 1-Methoxy-2-propanol gelöst. Die Konzentration der Polymere wurde im Hinblick auf die Höhe der Beschichtung und der Spincoating-Parameter zwischen 1,67 und 2,5 Gew.-% gewählt. Die Wahl des Lösemittels erfolgte in Anlehnung an das kommerzielle Produkt DUV42. 1-Methoxy-2-propanol gilt als umweltfreundliches halogenfreies Lösemittel mit vergleichsweise geringer Toxizität.

Als thermischer Initiator für die Vernetzungsreaktion wurde Dicumylperoxid gewählt. Dieses zerfällt, anders als AIBN oder BPO, ohne Gasentwicklung. Nach Formulierung der generischen BARC-Proben wurden quadratische 4x4 cm große Si-Waferproben mittels Spincoating beschichtet, wobei Schichthöhen von 75 und 130 nm angestrebt wurden. Die größere Schichthöhe wurde vor allem im Hinblick auf die ellipsometrische Bestimmung der optischen Parameter gewählt, da diese bei Schichthöhen < 100 nm zu größeren Messfehlern neigt. Nach dem Spincoaten wurden die Proben bei 80 °C für 10 min getrocknet und anschließend für 90 s bei 150 °C ausgeheizt.

Die erhaltenen Schichtenhöhen wurden mittels Profilometrie bestimmt. Dazu wurden die Schichten mittels eines Skalpells bis zum Substrat angeritzt und das entstandenen Höhenprofil mit der Nadel des Profilometers abgetastet. Neben den Schichthöhen konnte gezeigt werden, dass die Oberflächen-Rauheit der generischen BARC Proben in derselben Größenordnung lag wie jene des kommerziellen Produktes. Eine mikroskopische Charakterisierung der Oberflächen zeigte homogene Schichten für DUV42 und die Probe ohne Chromophor. Mit zunehmendem Chromophor-Gehalt wiesen die Beschichtungen jedoch vermehrt Defekte auf.

Im Anschluss erfolgte die ellipsometrische Bestimmung der optischen Konstanten. Zu Vergleichszwecken wurde auch eine Probe der kommerziellen BARC Formulierung DUV42 vermessen. Die Proben wurde mit einem Woolam V-VASE Ellipsometer bei zwei Einstrahlwinkeln, 65 und 75°, vermessen, wobei eine Xenon-Hochdrucklampe mit Einfachmonochromator zum Einsatz kam. Der vermessene Spektralbereich lag bei 240 bis 500 nm, wobei bei 240 nm aufgrund der

abnehmenden Emission der verwendeten Lampe die Messgrenze gegeben war. Die bestrahlte Fläche betrug dabei ca. 60 mm<sup>2</sup>. Die optischen Parameter **n** und **k** wurden im Anschluss durch numerische Auswertung der gemessenen Spektren ermittelt. Abbildung 4.3.2. illustriert die Ergebnisse der Bestimmung der optischen Parameter bei einer Wellenlänge von 248 nm. Vor allem bei den dünnen Beschichtungen zeigt sich ein deutlicher Messfehler, erkennbar am nichtlinearen Zusammenhang zwischen Chromophorgehalt und Absorptionskoeffizient der Beschichtung. Zudem zeigt sich eine deutliche Diskrepanz der Werte von DUV42 mit den Herstellerangaben. Die Bestimmung der optischen Konstanten von DUV 42 wurde darauf mit dickeren Schichten wiederholt. In Tabelle 4.3.1. ist das Ergebnis der neuerlichen Analyse für DUV42 zusammengefasst.

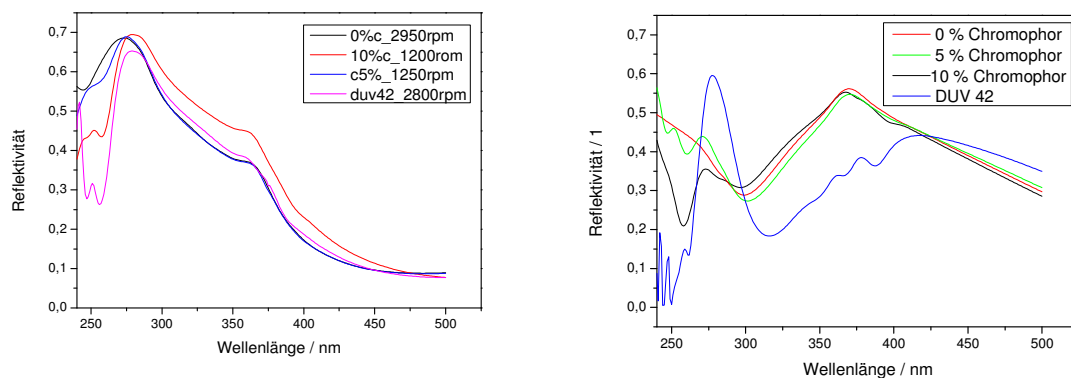


**Abbildung 4.3.3.:** Optische Konstanten des generischen BARC Materials (0, 5 und 10% Chromophorgehalt) und des kommerziellen Produktes DUV42.

**Tabelle 4.3.1.:** Ellipsometrisch bestimmte optischen Konstanten von DUV42 verglichen mit der Herstellerangabe.

Schichthöhe /nm	n	k
75	1,62	0,20
138	1,51	0,12
159	1,43	0,34
Herstellerangabe	1,45	0,45

Neben den optischen Konstanten sind auch die Reflektivitäten der beschichteten Probe gegen Luft bestimmt worden. Abbildung 4.3.4. zeigt den Verlauf der Reflektivität in Relation zur Wellenlänge. Deutlich erkennbar ist die Abnahme der Reflektivität im relevanten Wellenlängenbereich um 248 nm. Diese Abnahme korreliert mit dem zunehmenden Chromophorgehalt des Materials.



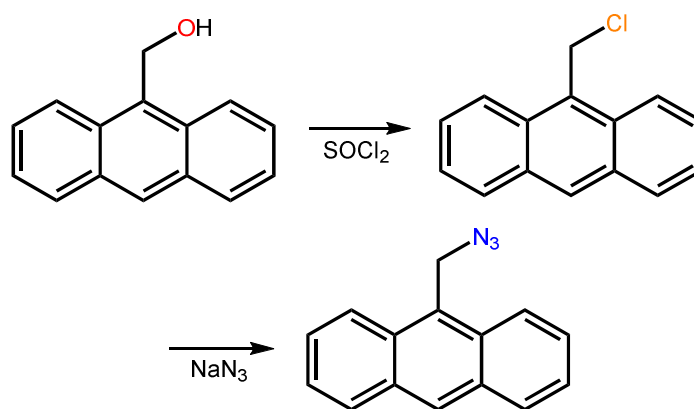
**Abbildung 4.3.4.:** Reflektivitäten der generischen BARC-Proben und des DUV 42 gegen Luft. Links sind die Proben mit 75 nm Schichtdicke dargestellt, rechts jene mit 125 nm Schichtdicke.

Da die Werte der optischen Konstanten und der Reflektivität der generischen BARC-Materialien noch nicht den Erwartungen entsprachen, wurde beschlossen, den Chromophorgehalt zu erhöhen. Zu diesem Zweck wurde das Monomer-Verhältnis im Basispolymer hinsichtlich eines höheren Gehalts an 2-Dec-9'-enyl-2-oxazolin verändert und dessen Anteil auf 25% der Wiederholungseinheiten erhöht. Mit BARC-Formulierungen basierend auf diesen Polymeren konnten jedoch per Spincoating keine homogenen Schichten hergestellt werden. Zudem lieferten diese Schichten auch keine verwertbaren Resultate in der Ellipsometrie. Eine Literaturrecherche zu diesem Phänomen legte nahe, dass sich im vernetzten Polymer ungebundene niedermolekulare Verbindungen befanden. Um diese Annahme zu überprüfen, wurde in Modellexperimenten versucht, das thiofunktionalisierte Anthracen per Thiol-en Reaktion an 2-But-3'-enyl-2-oxazolin

zu knüpfen. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse zeigte keinen Umsatz der vorhandenen olefinischen Funktion, was darauf hinwies, dass die avisierte Thiol-en Reaktion nicht stattgefunden hatte. Somit ist davon auszugehen, dass das funktionalisierte Anthracen während der Vernetzung der BARC-Schichten keine oder zumindest keine quantitative Reaktion zeigte.

#### **4.3.4.: Polymeranaloge Modifikation mittels Azid-Alkin-Click-Reaktionen**

Die in-situ Modifikation des Basispolymers mit dem thioleffunktionalisierten Anthracen hatte sich als nicht-geeignete Methode erwiesen, das Chromophor in quantitativer Weise an das Polymer zu binden. Aus diesem Grund wurde beschlossen, die Modifikation des Polymers mit dem Chromophor als eigenen Reaktionsschritt vor der Vernetzung durchzuführen. Da die Thiol-en Click-Reaktion weiterhin für die Vernetzung des Materials verwendet werden sollte, musste die Anbindung des Chromophors mittels einer orthogonalen Synthesestrategie erfolgen. Als geeignete Reaktion erschien die Azid-Alkin-Click-Reaktion nach Huisgen. Günstig in diesem Zusammenhang ist die kommerzielle Verfügbarkeit des 2-Pent-4'-inyl-2-oxazolins, das die notwendige endständige Dreifachbindung enthält. Zur Funktionalisierung mittels Azid-Alkin-Click-Reaktion nach Huisgen wurde ebenso ein Azid-Derivat des Anthracens benötigt. Dazu wurde 9-Azidomethylantracen, wie in Schema 4.3.3. gezeigt, durch die Reaktion des 9-Anthracenmethanols mit Thionylchlorid und anschließender Umsetzung mit Natriumazid gewonnen. Die Aufarbeitung des Syntheseproduktes erfolgte durch dreimalige Extraktion der organischen Phase mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung. Dies stellt, ebenso wie die Gesamtausbeute von 97%, einen wesentlichen Fortschritt dar, da eine Aufarbeitung mittels Säulenchromatographie unnötig war. Abbildung 4.3.5. und 4.3.6. zeigen das  $^1\text{H-NMR}$  und APT-NMR Spektrum des in hoher Reinheit isolierten 9-(Azidomethyl) anthracen.



Schema 4.3.3.: Reaktionsschema der Synthese des 9-(Azidomethyl)anthracen.

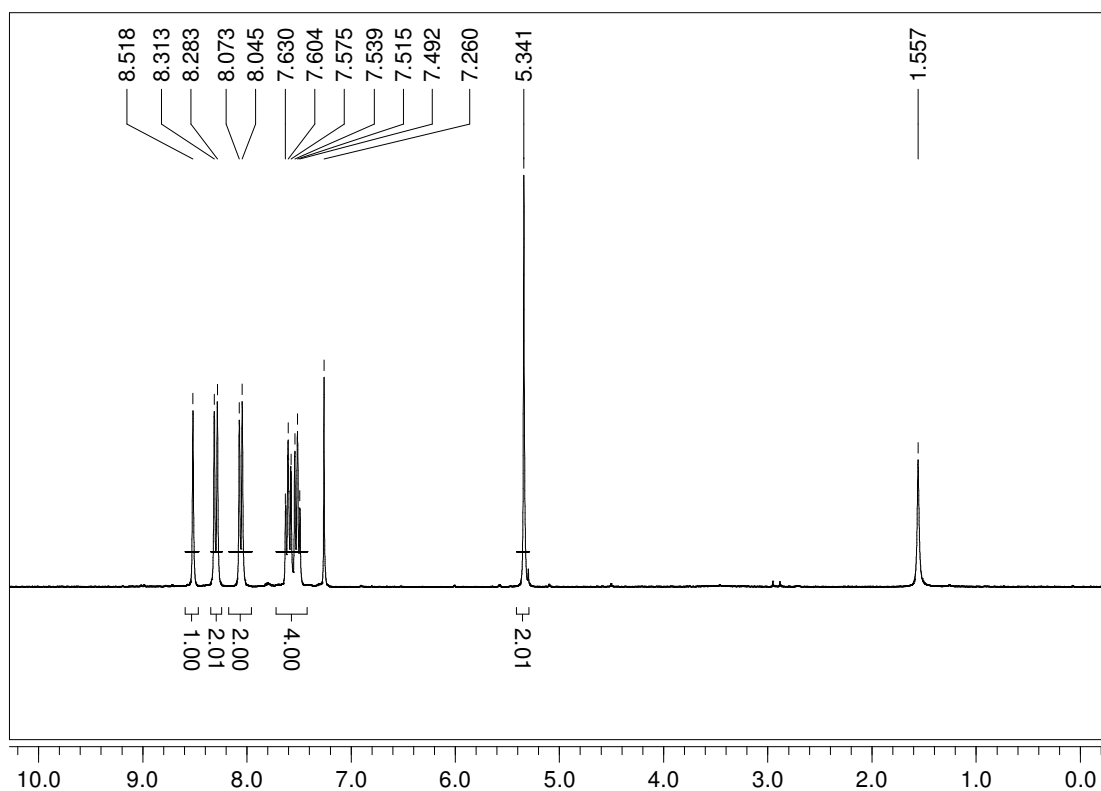
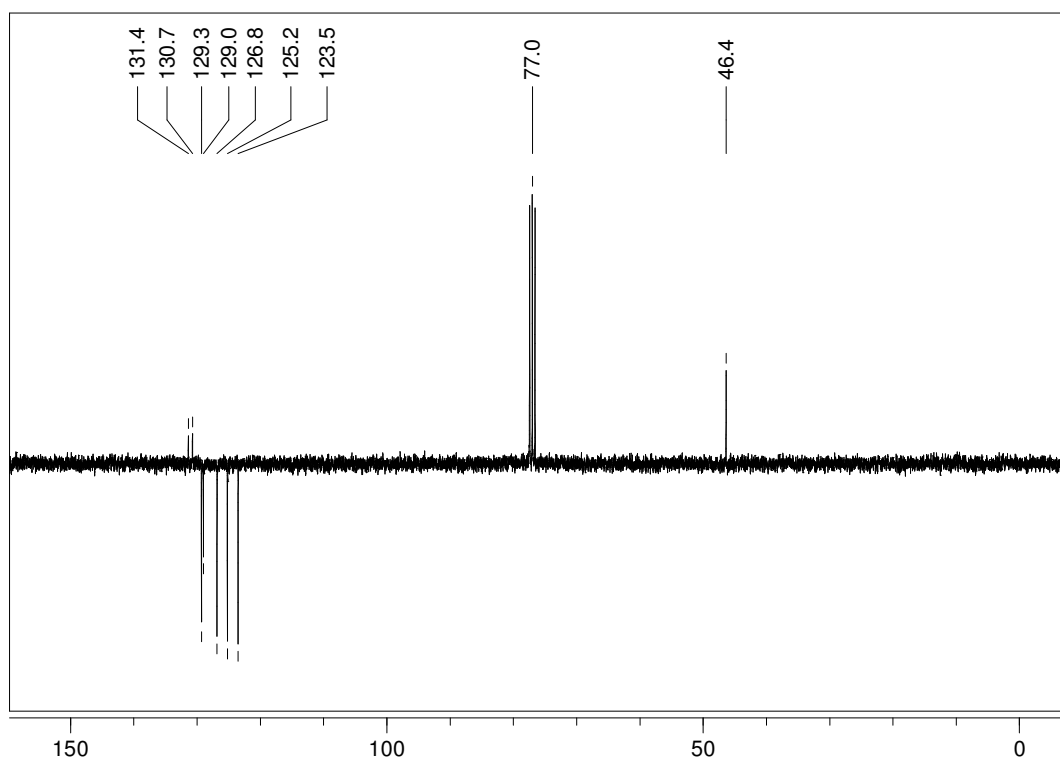


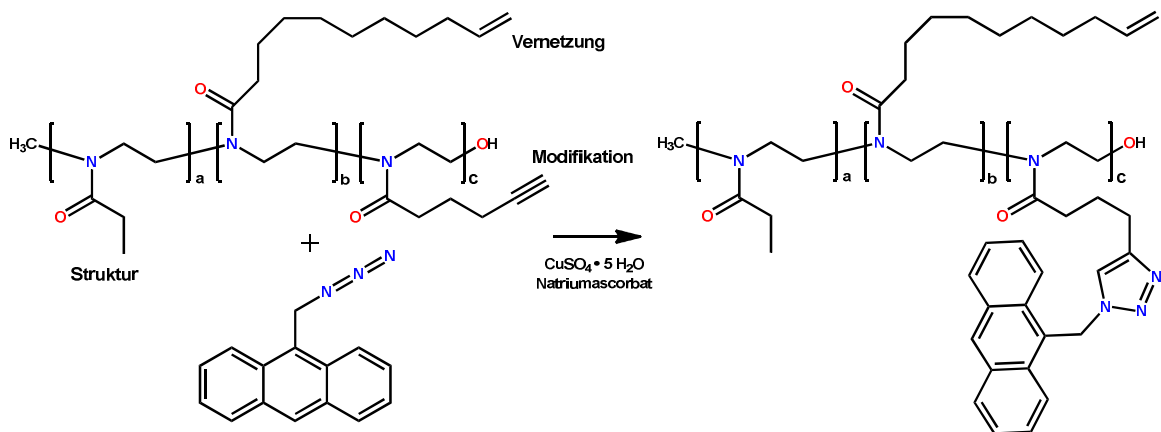
Abbildung 4.3.5.: <sup>1</sup>H-NMR Spektrum des 9-Azidomethylantracen.





**Abbildung 4.3.6.:** APT-NMR (ppm) Spektrum des 9-(Azidomethyl)anthracen in  $\text{CDCl}_3$ . Das Signal bei 46,4 ppm ist signifikant für die Azidomethylgruppe.

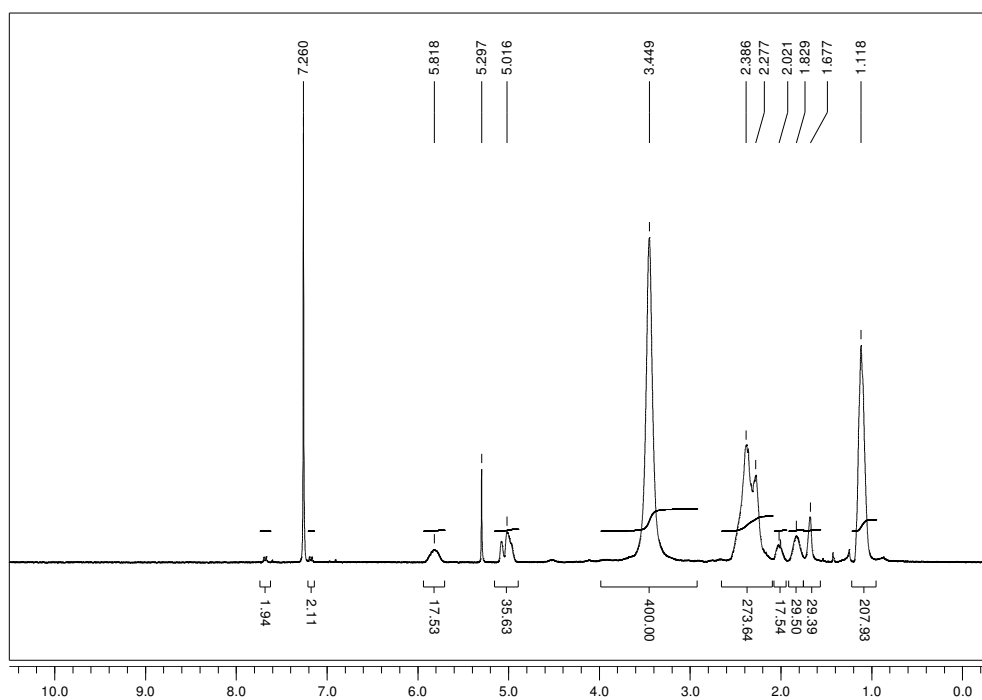
Das Reaktionsschema der Funktionalisierung des Basispolymers ist in Abbildung 4.3.7. dargestellt. Die Basispolymere wurden aus 2-Ethyl-2-oxazolin, 2-Dec-9'-enyl-2-oxazolin und 2-Pent-4'-inyl-2-oxazolin als statistische Copolymere mit einem Polymerisationsgrad von  $D_P = 100$  mittels CROP im Mikrowellenreaktor synthetisiert. Alternativ wurde auch 2-But-3'-enyl-2-oxazolin als olefinisch substituiertes Monomer verwendet. Der Anteil an olefinisch beziehungsweise mit einer Dreifachbindung funktionalisierten Monomeren wurde dabei entsprechend des angestrebten Vernetzungs- und Funktionalisierungsgrades gewählt. Der Anteil von 2-Ethyl-2-oxazolin wurde zum Erhalt des gewünschten Polymerisationsgrades entsprechend angepasst.



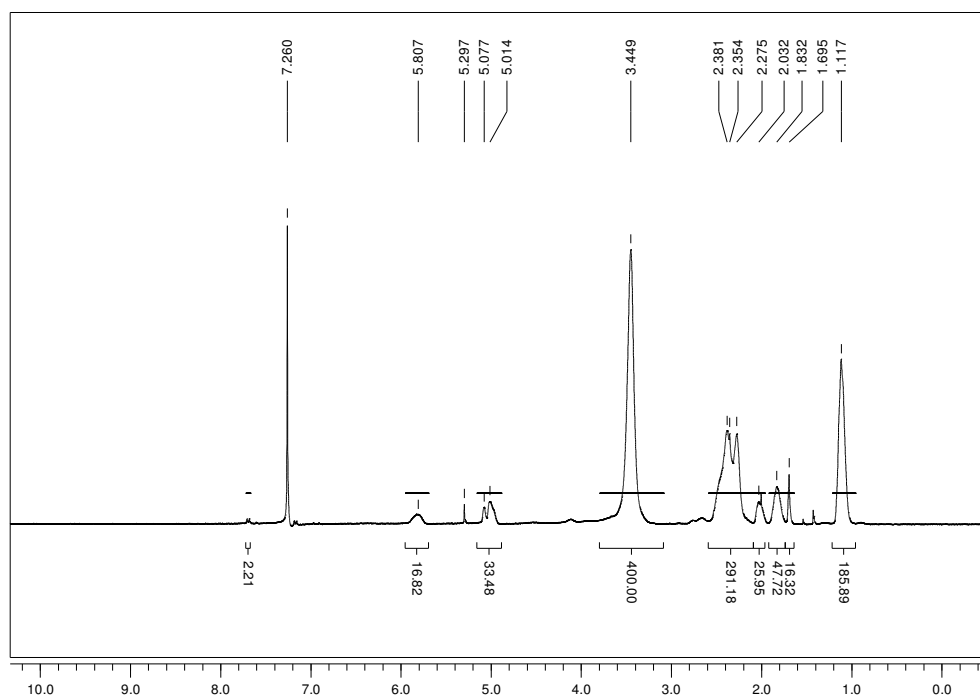
**Abbildung 4.3.7.:** Reaktionsschema der polymeranalogen Modifikation des Basispolymers mit 9-Azidomethylantracen.

Ausgehend von den Ergebnissen der ersten generischen BARC-Serie (Kapitel 4.3.3.) wurden zunächst zwei generische BARC-Formulierungen hergestellt. Die Funktionalisierung mit Chromophor sollte an 15 beziehungsweise 25% der Wiederholungseinheiten erfolgen. Dazu wurden zwei Basispolymere, namentlich Poly(2-ethyl-2-oxazolin)<sub>70</sub>-*stat*-poly(2-but-3'-enyl-2-oxazolin)<sub>15</sub>-*stat*-poly(2-pent-4'-enyl-2-oxazolin)<sub>15</sub> sowie Poly(2-ethyl-2-oxazolin)<sub>60</sub>-*stat*-poly(2-but-3'-enyl-2-oxazolin)<sub>15</sub>-*stat*-poly(2-pent-4'-enyl-2-oxazolin)<sub>25</sub> hergestellt. Die Synthesen wurden unter Verwendung von Acetonitril als Lösemittel bei 140 °C im Mikrowellenreaktor durchgeführt. Abbildung 4.3.8. und 4.3.9. zeigen die <sup>1</sup>H-NMR Spektren der beiden Polymere, die den vollständigen Monomerumsatz sowie den Erhalt der funktionellen Gruppen der Seitenketten bestätigen.

Die beiden Polymere wurden im Anschluss mit 9-Azidomethylantracen funktionalisiert. Für die mit Cu(I) katalysierte 1,3-Cycloaddition wurden die Polymere nach einem abgewandelten Literaturprotokoll in einer Mischung aus Dimethylformamid und H<sub>2</sub>O dest. suspendiert. Danach erfolgte die Zugabe des 9-Azidomethylantracens.

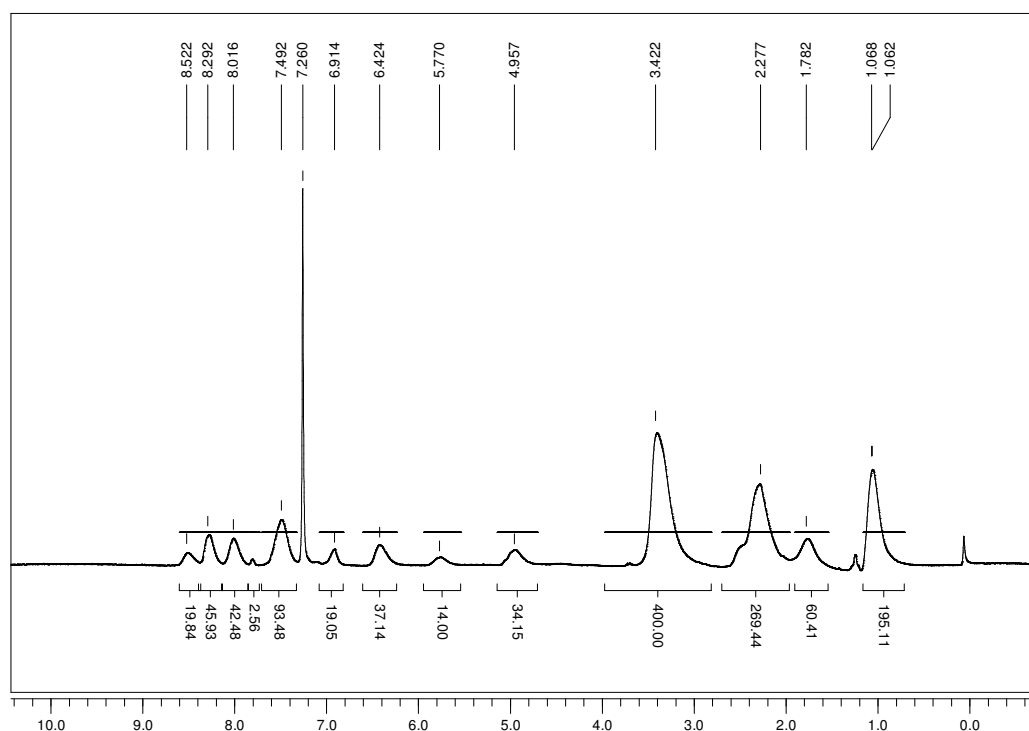


**Abbildung 4.3.8.:**  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum des Poly(2-ethyl-2-oxazolin) $_{70}$ -stat-poly(2-but-3'-enyl-2-oxazolin) $_{15}$ -stat-poly(2-pent-4'-inyl-2-oxazolin) $_{15}$ .



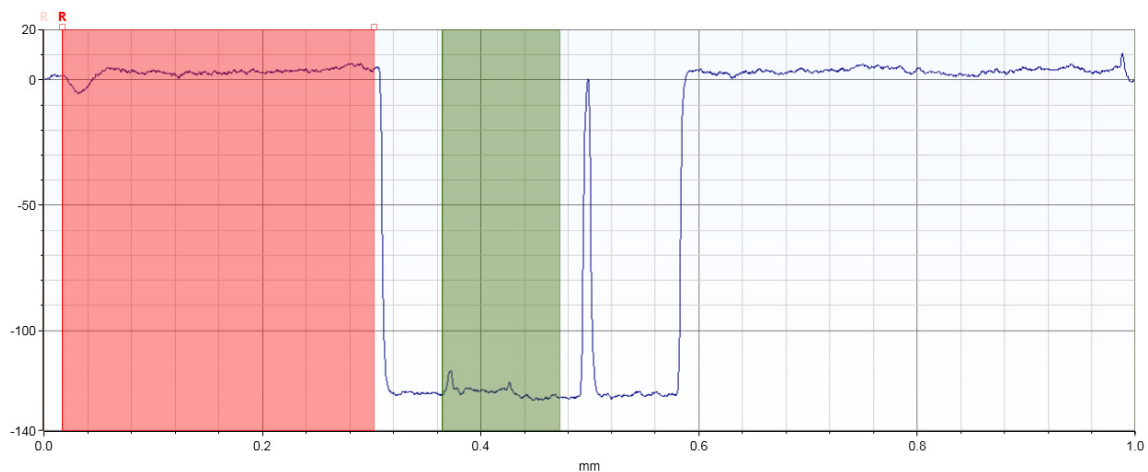
**Abbildung 4.3.9.:**  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum des Poly(2-ethyl-2-oxazolin) $_{60}$ -stat-poly(2-but-3'-enyl-2-oxazolin) $_{15}$ -stat-poly(2-pent-4'-inyl-2-oxazolin) $_{25}$ .

Um einen vollständigen Umsatz des Azids zu gewährleisten, wurden pro Äquivalent der Dreifachbindungen im Polymer nur 0,95 Äquivalente Azid eingewogen. In der Folge wurden 0,01 Äquivalente Natrium-L-ascorbat als Reduktionsmittel und 0,005 Äquivalente Kupfersulfat Pentahydrat zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 24 Stunden bei 40 °C unter Rückflussbedingungen gerührt. Danach erfolgte eine weitere Zugabe von Katalysator und Reduktionsmittel. Zur Aufarbeitung der Polymere wurden danach die Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die so erhaltenen Polymere wurden im Anschluss in H<sub>2</sub>O dest. suspendiert und mehrere Stunden im Ultraschallbad behandelt. Dieser Vorgang musste wiederholt werden um alle Spuren des Dimethylformamid zu entfernen. Danach wurden die Polymere abfiltriert und unter Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. In Abbildung 4.3.10. ist das <sup>1</sup>H-NMR Spektrum gezeigt.



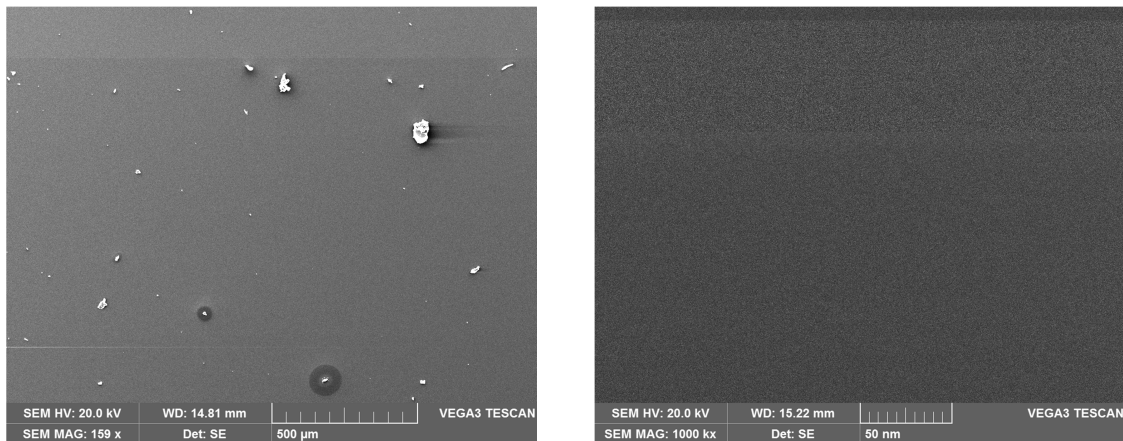
**Abbildung 4.3.10.:** <sup>1</sup>H-NMR- Spektrum des Poly(2-ethyl-2-oxazolin)<sub>60</sub>-stat-poly(2-but-3'-enyl-2-oxazolin)<sub>15</sub>-stat-poly(2-pent-4'-inyl-2-oxazolin)<sub>25</sub> nach Funktionalisierung mit 25% Chromophoranteil.

Zur optischen Charakterisierung der Materialien wurden Formulierungen der Polymere in 1-Methoxy-2-propanol als Lösemittel hergestellt. Als Vernetzer wurde wie bei den vorhergehenden Experimenten **4SH** verwendet. Die Menge an Vernetzer wurde wiederum so gewählt, dass pro Äquivalent olefinischer Seitenketten am Polymer ein Äquivalent Thiol zur Verfügung stand. Als thermischer Initiator wurde Dicumylperoxid verwendet. Diese Formulierungen wurden per Rotationsbeschichtung auf quadratische Si-Waferproben mit 4 cm Kantenlänge aufgebracht. Nach der Beschichtung wurden die Proben auf einem Heizrührer für 2 min auf 200 °C erhitzt, um Lösemittelreste zu entfernen und die thermische Initiation der Vernetzung einzuleiten. Die so erhaltenen Beschichtungen wurden zunächst mittels eines DEKTAK Profilometers charakterisiert. Zur Bestimmung der Schichthöhen wurde wiederum ein Teil der Beschichtung mit dem Skalpell entfernt. Abbildung 4.3.11. zeigt die Oberflächenprofile einer Schichtprobe mit 25% Chromophoranteil, die bei einer Umdrehungszahl von 1000 UpM erhalten wurde. Neben der Schichthöhe ist aus dem Profil die geringe Oberflächenrauigkeit von weniger als 5 nm zu erkennen.



**Abbildung 4.3.11.:** Oberflächenprofil der Antireflexionsschichten auf Silizium, aufgebracht mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 1000 UpM.

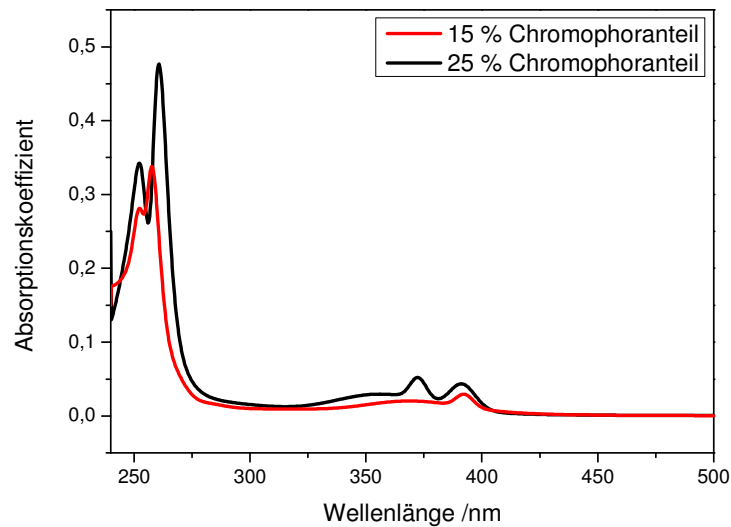
Zur weiteren Charakterisierung der Oberflächen wurden Proben der Beschichten Wafer mittels SEM-EDX untersucht. Abbildung 4.3.12. zeigt die Aufnahmen der Beschichtung mit 15 % Chromophoranteil.



**Abbildung 4.3.12.:** SEM-Aufnahmen der generischen BARC-Schichten mit 15% Chromophoranteil.

Bei 159-facher Vergrößerung (Abbildung 4.3.12. links) sind deutlich Staubpartikel mit einigen µm Durchmesser erkennbar. Da die BARC-Formulierungen vor der Beschichtung mit einem Porenfilter mit 0,22 µm filtriert wurden, ist davon auszugehen, dass die Partikel aus der Laborumgebung während des Beschichtens beziehungsweise während der Waferpräparation auf die Probe gelangten. Die Aufnahme mit 1000-facher Vergrößerung (Abbildung 4.3.12. rechts) zeigt keine Defekte im relevanten Nanometermaßstab. Bei der EDX-Charakterisierung wurde nach den Elementen Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel gesucht. Die Aufnahmen zeigen eine gleichmäßige Verteilung dieser Elemente über die Oberfläche der Probe. Somit ist davon auszugehen, dass keine Agglomerate von einzelnen Komponenten der Formulierung vorliegen.

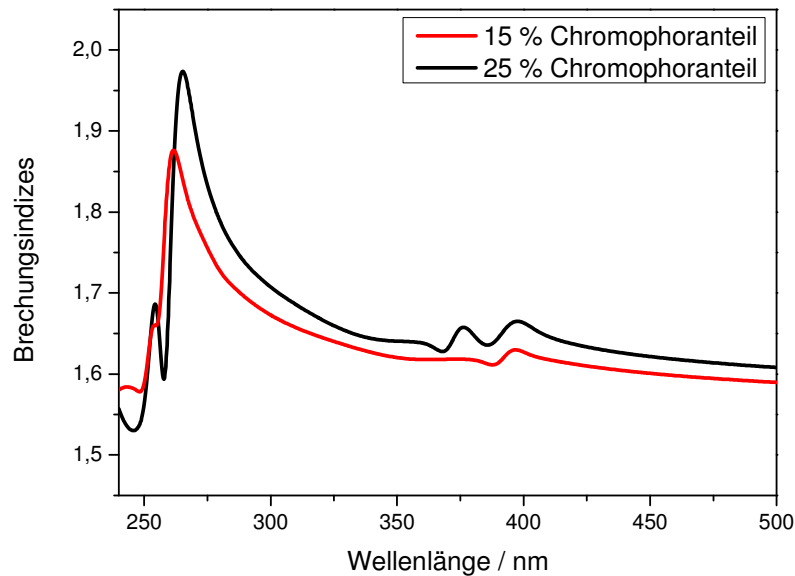
Zur Bestimmung der optischen Konstanten wurden die Proben per Ellipsometrie vermessen. Abbildung 4.3.13. zeigt Verlauf des Absorptionskoeffizienten der beiden Materialien in Abhängigkeit von der Frequenz des eingestrahlt Lichtes.



**Abbildung 4.3.13.:** Verlauf der Absorptionskoeffizienten der beiden generischen BARC-Materialien mit 15 und 25% chromophorfunktionalisierten Wiederholungseinheiten.

Das Spektrum (Abbildung 4.3.13.) zeigt erwartungsgemäß eine deutliche Erhöhung des Absorptionskoeffizienten im Spektralbereich von 300 nm bis zur Messgrenze (240 nm) mit zunehmendem Gehalt an Chromophor.

In Abbildung 4.3.14. sind die Brechungsindizes der beiden Materialien dargestellt. Auch hier zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit vom Grad der Funktionalisierung mit dem Chromophor. Bei der relevanten Wellenlänge von 248 nm wurden für die beiden generischen BARC-Materialien die in Tabelle 4.3.2. dargestellten optischen Konstanten ermittelt. Es zeigte sich, dass mit einem Funktionalisierungsgrad von 25% der Wiederholungseinheiten des generischen Polymers die Werte des kommerziellen BARC noch nicht erreicht werden konnten. Somit wurde eine weitere Erhöhung des Chromophor- Anteiles beschlossen.



**Abbildung 4.3.14.:** Verlauf der Brechungsindizes der beiden generischen BARC-Materialien mit 15 und 25% chromophorfunktionalisierter Wiederholungseinheiten.

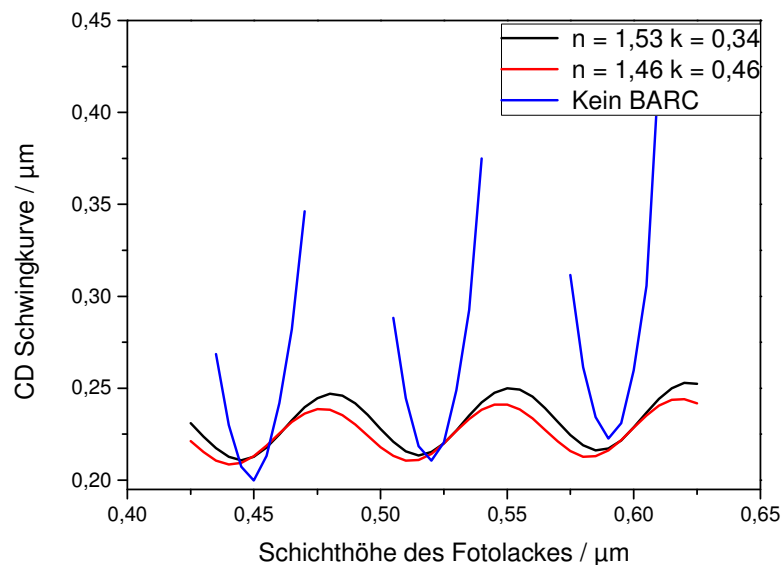
**Tabelle 4.3.2.:** Optische Konstanten der generischen BARC-Materialien im Vergleich zum kommerziell erhältlichen BARC DUV42.

Material	n	k
Brewer DUV42 (Herstellerangaben)	1,45	0,45
Generisches Material 15%	1,58	0,22
Generisches Material 25%	1,54	0,26

Zur Abschätzung der optischen Konstanten wurde eine Simulation der Schwingkurven der kritischen Dimensionen (Critical Dimension Swing-Curve), basierend auf den bisherigen Messergebnissen, durchgeführt. Dazu wurde eine Erhöhung des Absorptionskoeffizienten der generischen Formulierung auf  $k = 0,34$  angenommen, bei einem Brechungsindex von 1,53. Zu Vergleichszwecken wurde die Simulation auch mit den Herstellerangaben für DUV42 durchgeführt. In beiden



Fällen wurde eine Schichthöhe der Antireflexionsbeschichtung von 80 nm angenommen, die mit dem Photo-Lack M91Y von JSR beschichtet wurden. In Abbildung 4.3.15. sind die Schwingkurven aus dieser Simulation dargestellt. Das Diagramm zeigt die Breiten der reproduzierten Strukturen nach der Entwicklung des Photolacks in Abhängigkeit von dessen Schichthöhe.



**Abbildung 4.3.15.:** Simulierte Schwingkurven der kritischen Dimensionen im Photo-Lack M91Y bei Verwendung von Antireflexionsbeschichtungen.

Wie aus den Simulationsdaten ersichtlich ist, ist die Variation der kritischen Dimensionen bei Verwendung eines generischen Antireflexionsmaterials mit  $n = 1,53$  und  $k = 0,34$  geringfügig höher als bei Verwendung von DUV42, bewegt sich jedoch in derselben Größenordnung. Verglichen mit den Simulationsdaten ohne Berücksichtigung einer Antireflexionsbeschichtung zeigt sich jedoch eine deutliche Verringerung der Strukturbreitenvariation.

Basierend auf den Ergebnissen der Simulation sollten die optischen Konstanten des generischen Antireflexions-Materials entsprechend angepasst werden. Der Funktionalisierungsgrad des Basispolymers mit dem absorbierenden Farbstoff

wurde daher auf 35% der Wiederholungseinheiten erhöht. Das avisierte Polymer Poly(2-ethyl-2-oxazolin)<sub>45</sub>-*stat*-poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin)<sub>20</sub>-*stat*-poly(2-pent-4'-inyl-2-oxazolin)<sub>35</sub> wurde nach demselben Syntheseprotokoll wie die bisherigen Basispolymere hergestellt. Als olefinisch substituiertes Monomer wurde alternativ 2-Dec-9'-enyl-2-oxazolin verwendet, und dessen Anteil auf 20% der Wiederholungseinheiten erhöht. Dies erfolgte im Hinblick auf eine optimierte Vernetzung des Materials.

Durch eine Kontamination des kommerziellen Monomers Pent-4'-inyl-2-oxazolin mit Dichlormethan wurde nach der Synthese ein Polymer mit einem vergleichsweise niedrigen Anteil an Pent-4'-inyl-2-oxazolin erhalten. Die <sup>1</sup>H-NMR Analyse zeigte einen Anteil von 30% der Wiederholungseinheiten anstatt der angestrebten 35%. Um dennoch eine Lackmischung mit den avisierten 35% Wiederholungseinheiten Pent-4'-inyl-2-oxazolin formulieren zu können, wurde beschlossen, Poly(2-ethyl-2-oxazolin)<sub>35</sub>-*stat*-poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin)<sub>20</sub>-*stat*-poly(2-pent-4'-inyl-2-oxazolin)<sub>45</sub> zu synthetisieren und in entsprechendem Ausmaß mit dem zuvor erhaltenen Polymer zu mischen, so dass im Durchschnitt ein Polymer mit 35% Wiederholungseinheiten Pent-4'-inyl-2-oxazolin vorlag.

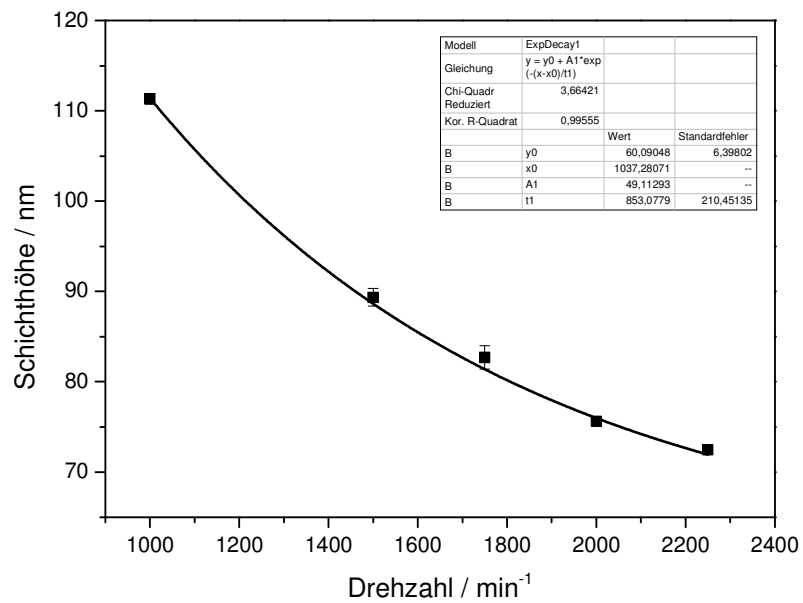
Die Mischung dieser beiden Copoly(2-oxazolin)e wurde in Folge mit 9-Azidomethylantracen funktionalisiert. Als Lösemittel für die BARC-Formulierungen sollte, wie schon zuvor, 1-Methoxy-2-Propanol verwendet werden. Das funktionalisierte Polymer zeigt in diesem Lösemittel aber eine unzureichende Löslichkeit: Auch nach 24 h bei 45 °C unter Rückflussbedingungen blieb ein Teil des Polymers unlöslich und wurde abfiltriert. Eine <sup>1</sup>H-NMR Analyse des löslichen Anteils des Polymers zeigte eine Funktionalisierung von 28% der Wiederholungseinheiten mit dem Chromophor. Dieser Wert lag deutlich unter dem Zielwert. Dies legt den Schluss nahe, dass die höher funktionalisierten Anteile des Polymergemisches keine ausreichende Löslichkeit in 1-Methoxy-2-propanol aufweisen und bei der Filtration entfernt wurden.

Aus dem löslichen Anteil des Polymers wurde eine BARC-Formulierung hergestellt. Die Konzentration des Polymers in der Formulierung wurde mit 2,1

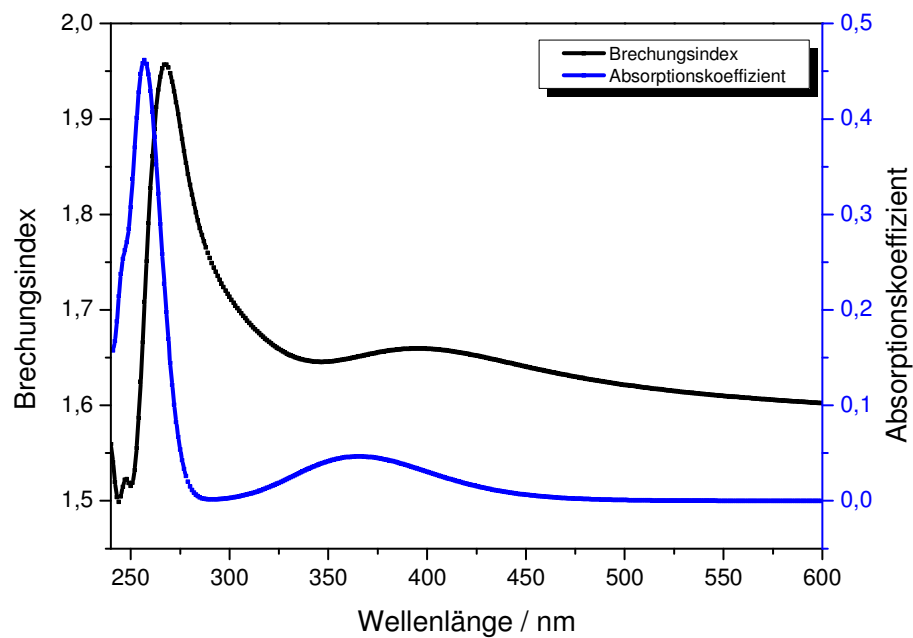
Gew.-% gewählt. Dies erfolgte im Hinblick auf eine geplante Spincoating-Drehzahl von 2000 UpM für Schichthöhen von 80 nm. Als Vernetzer diente wiederum **4SH**, als Initiator ebenso Dicumylperoxid in einem Anteil von 50 Gew.-% bezogen auf den Vernetzer. Die Formulierung wurde mit Nylon-Porenfiltern (1  $\mu\text{m}$  Porengröße) filtriert. Mit dieser Formulierung wurden Spincoating-Tests durchgeführt und die erhaltenen Schichten wie zuvor für 120 s bei 200 °C auf der Heizplatte vernetzt. Die so hergestellte BARC-Formulierung erwies sich jedoch nicht als lagerungsfähig. Bereits nach 24 h zeigte sich eine starke Niederschlagsbildung.

Eine Neu-Formulierung wurde daher mit einer Abwandlung der Lösemittelzusammensetzung durchgeführt. Diese enthielt nun neben 1-Methoxy-2-Propanol einen 20 Gew.-% Anteil an Ethyl-L-Lactat. Die Formulierung auf Basis dieses Lösemittelgemisches erwies sich als lagerungsfähig und zeigte auch nach Wochen keine Niederschläge. Verglichen mit 1-Methoxy-2-Propanol besitzt Ethyl-L-lactat einen wesentlich geringeren Dampfdruck bei Raumtemperatur (1,6 mbar vs. 13,3 mbar) und einen höheren Siedepunkt (154 °C vs. 120 °C). Dies führt dazu, dass das Lösemittel während des Spincoating-Prozesses langsamer verdampft und mehr Polymer vom Substrat abgeschleudert wird. Aus diesem Grund musste die Polymerkonzentration zur Beibehaltung der Spincoating-Parameter auf 2,6 Gew.-% erhöht werden. Abbildung 4.3.16. zeigt die Abhängigkeit der Schichthöhe der Antireflexionsschicht von der Drehzahl des Spincoaters. Die Schichthöhen wurden mittels eines Profilometers bestimmt. Es zeigt sich eine exponentielle Abnahme der Schichthöhe des Materials mit der angewendeten Drehzahl.

Die optischen Parameter dieses Materials wurden wiederum mittels Ellipsometrie bestimmt. Abbildung 4.3.17. zeigt den Verlauf der optischen Konstanten des Materials in Abhängigkeit zur Wellenlänge. Bei der relevanten Wellenlänge von  $\lambda = 248 \text{ nm}$  wurde ein Brechungsindex  $n = 1,52$  und ein Absorptionskoeffizient von  $k = 0,27$  bestimmt.

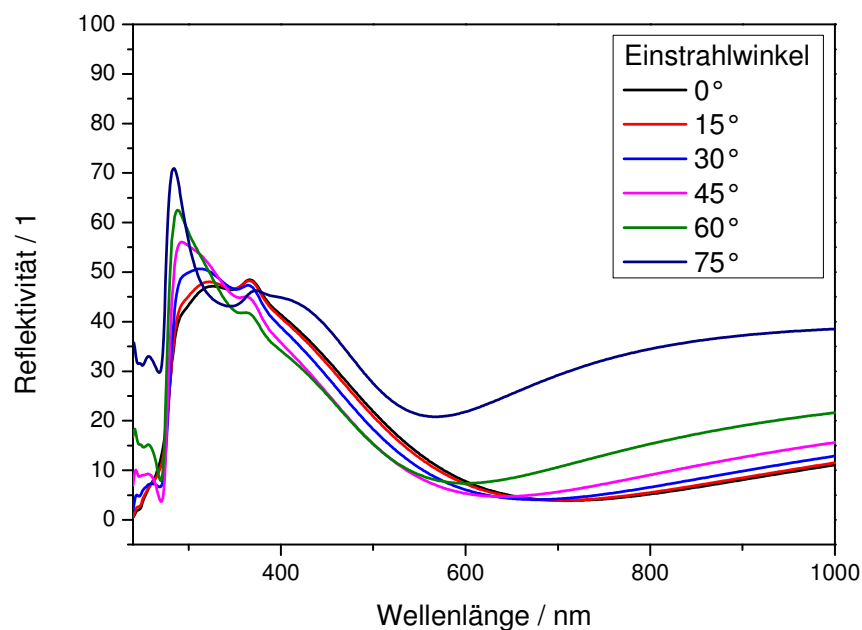


**Abbildung 4.3.16.:** Schichthöhen der Antireflexionsschicht in Abhängigkeit von der Drehzahl des Spin-Coaters.



**Abbildung 4.3.17.:** Brechungsindex (schwarz) und Absorptionskoeffizient (blau) der generischen BARC-Schicht mit 28% Chromophoranteil.

Neben den optischen Konstanten wurde die Reflektivität der Oberfläche der generischen BARC-Schicht gegen Luft bei verschiedenen Einstrahlwinkeln ermittelt. Bei dem für die Lithographie relevanten senkrechten Einfall und einer Wellenlänge von  $\lambda = 248$  nm werden 2,37% der einfallenden Strahlung reflektiert, wie aus Abbildung 4.3.18. zu entnehmen ist. Der Wert für den kommerziellen BARC DUV42 beträgt bei identen Messparametern 13%. Die Schichthöhen betragen für die generische Beschichtung 110 nm und für DUV42 137 nm.

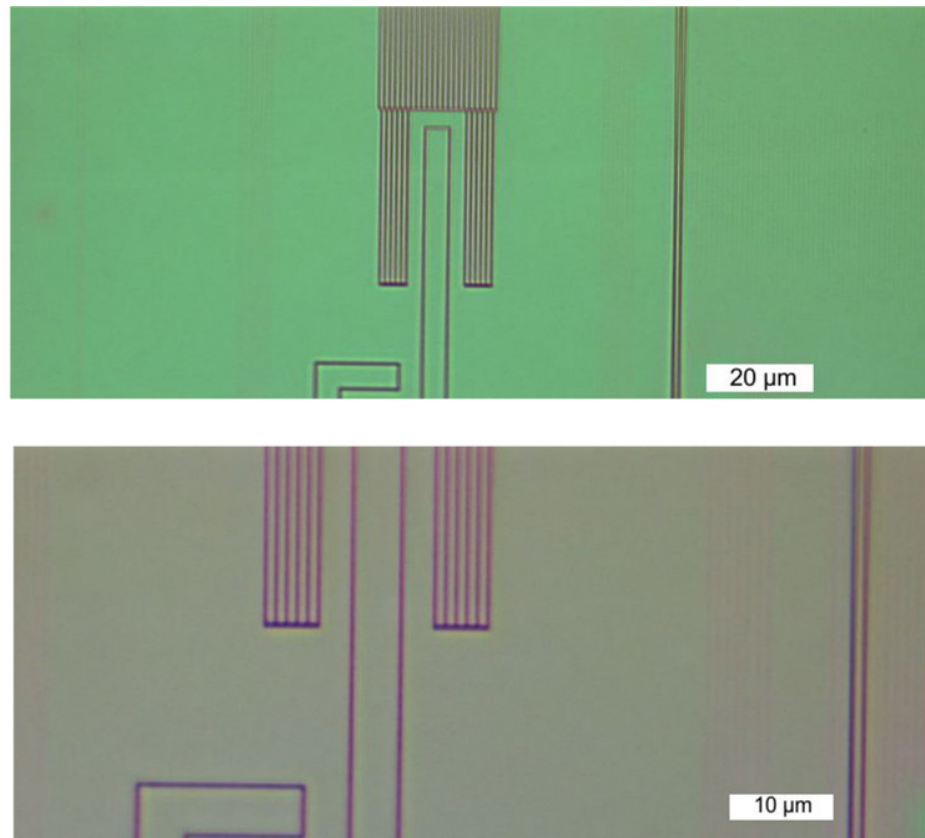


**Abbildung 4.3.18.:** Reflektivitäten der generischen BARC-Oberflächen bei Einfallswinkeln von 0 bis 75°.

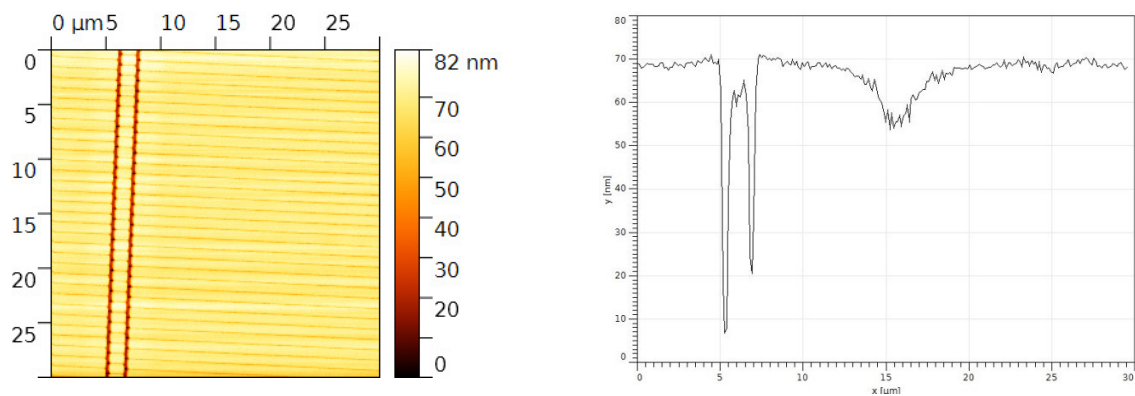
#### **4.3.5.: Tests des generischen BARCs unter Reinstraumbedingungen**

Die entwickelte generische BARC-Formulierung (Kapitel 4.3.4) sollte in der Folge unter Produktionsbedingungen getestet werden und die Variation der Strukturbreiten in einem DUV Photo-Lack (JSR M91Y) gemessen werden. Zu diesem Zweck wurden 75 g der zuvor beschriebenen Formulierung hergestellt und mittels Nylon-Filter mit 0,45  $\mu\text{m}$  Porengröße vorfiltriert. Als Substrat wurden 8 Zoll-Si-Wafer verwendet, die zuvor keiner HMDS-Bekeimung unterzogen wurden.

Die Beschichtungen erfolgten in einem Reinraum bei Infineon Technologies Austria AG am Standort Villach. 10 Wafer wurden in einem Spincoater vorgelegt. Je 5 mL der generischen BARC Formulierung (Kapitel 4.3.4) wurden zentral auf die Wafer aufgebracht und diese dann mit 10000 UpM/s auf 1800 Upm beschleunigt. Nach 90 s wurde der Spincoating-Prozess beendet, und die beschichteten Wafer wurden im Anschluss für 120 s bei 200 °C ausgeheizt. Danach erfolgten die Beschichtung mit dem Photolack in mehreren Schichthöhen, die Belichtung mit einer Dosis von 250  $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$  und die Entwicklung des Lackes mit TMAOH. Abbildung 4.3.19. zeigt mikroskopische Aufnahmen der entwickelten Photolacke. Deutlich sind reproduzierte Strukturen mit Breiten von 1  $\mu\text{m}$  zu erkennen. Strukturen mit Breiten < 500 nm sind mittels optischer Mikroskopie nur schwer zu erfassen. Diese sind jedoch in AFM-Aufnahmen der Photolack-Oberflächen zu erkennen. Abbildung 4.3.20. zeigt AFM-Aufnahmen der Photolack-Oberfläche inklusive des Tiefenprofils. Die Messungen wurden an einem Wafer mit einer Photolack-Schichthöhe von 620 nm vorgenommen. Deutlich zu erkennen sind wiederum die Strukturen mit einer Breite von 1  $\mu\text{m}$ . Die verwendete Belichtungsmaske wies aber auch Strukturen mit 160 nm Breite auf, die im entwickelten Photolack reproduziert sein sollten. Die AFM-Aufnahme zeigt diese 160 nm. Strukturen deutlich. Aus dem ebenfalls mittels AFM-Mikroskop bestimmten Tiefenprofil (Abbildung 4.3.20.) ist zu erkennen, dass die Strukturen nicht vollständig entwickelt sind. So weist die Struktur mit 1  $\mu\text{m}$  Breite nur eine Tiefe von 60 nm auf. Die Schichthöhe beider Beschichtungen wurde zuvor mittels Profilometrie auf 622 nm bestimmt (s. Tabelle 4.3.3.).



**Abbildung 4.3.19.:** Mikroskopische Aufnahmen eines mit BARC und Photolack beschichteten Wafers nach Belichtung und Entwicklung.



**Abbildung 4.3.20.:** AFM-Aufnahme der Photolack-Oberfläche und Tiefenprofil der entwickelten Strukturen.

**Tabelle 4.3.3.:** Schichthöhe des Photolacks inklusive der Antireflexionsbeschichtung auf dem getesteten Wafer.

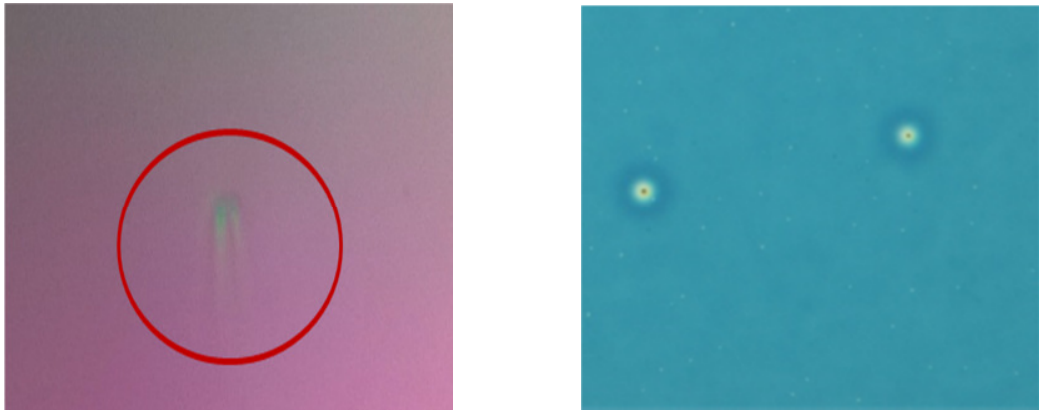
<b>Wafer Nr.</b>	<b>58235903</b>
Höhe 1 / nm	622
Höhe 2 / nm	620
Höhe 3 / nm	624
<b>Mittelwert / nm</b>	<b>622</b>
StdAbw. / nm	<b>2</b>

Somit wurden nur etwa 10% der Schichthöhe beim Entwickeln entfernt. Ein ähnliches Bild zeigt sich bei den Strukturen mit Breiten  $< 1 \mu\text{m}$ . Die Ursache für diese ungenügende Entwicklung ist ungeklärt. Eine aufgetretene Störung des automatisierten Belackungs-, Belichtungs- und Entwicklungsvorganges, und somit eine Verzögerung von 30 min, kann aber genauso wie eine mögliche Interaktion des Photolacks mit dem generischen BARC-Material als Erklärung dienen. Eine Vermessung der Strukturweiten-Variation mit der Schichthöhe des Photolacks erschien jedenfalls aufgrund der unvollständigen Entwicklung des Lacks nicht zielführend.

Es wurde daher beschlossen, die Versuche mit einer weiteren Charge des generischen BARC-Materials und unter Verwendung einer Belichtungsmaske mit größeren Strukturen sowie einer erhöhten Belichtungs-dosis zu wiederholen. Eine optische Charakterisierung der mit BARC und Photolack beschichteten Waferproben zeigte zwei weitere Herausforderungen: Während des Beschichtungsvorganges mit dem generischen BARC-Material wurden zwei verschiedene Oberflächendefekte beobachtet. Wie in Abbildung 4.3.21. ersichtlich, finden sich in der Beschichtung zum Teil Partikel, aber auch sogenannte „Pinholes“. Die Partikel führen durch die zentrifugalen Verteilung des Materials

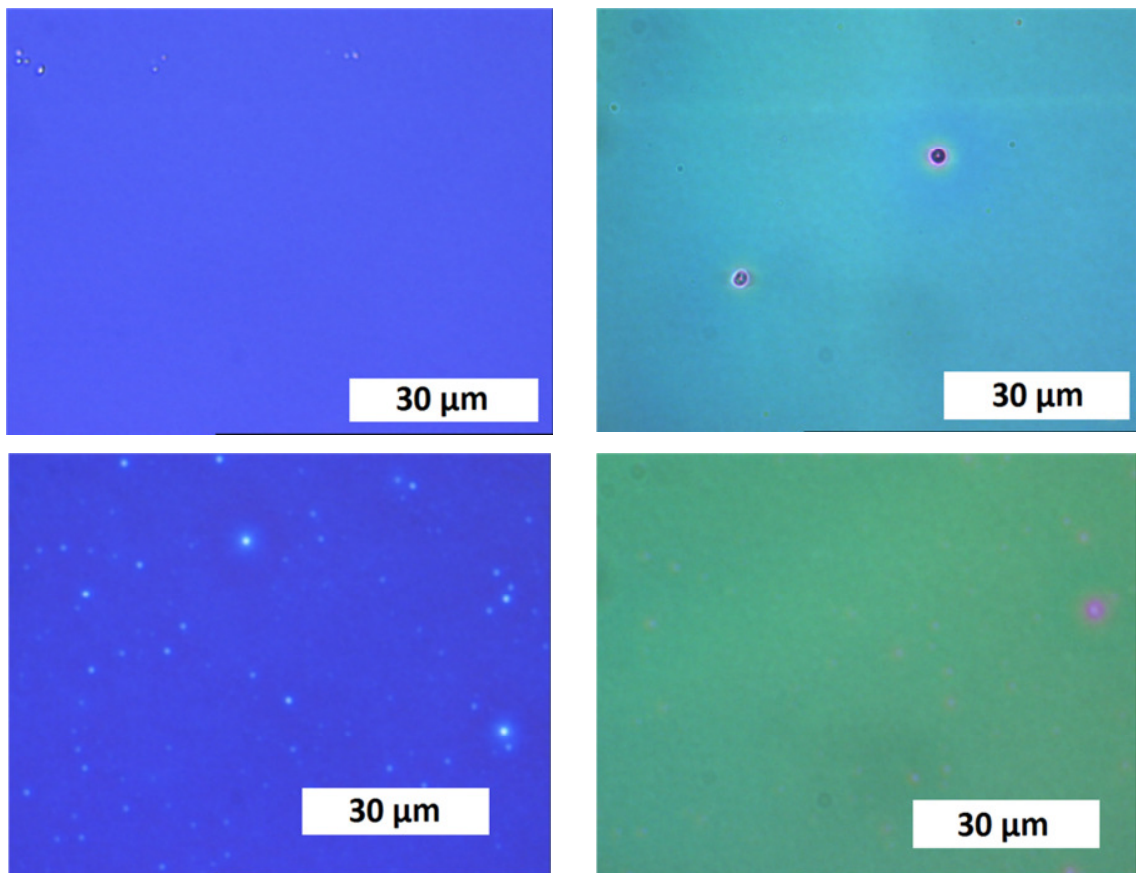


während des Spin-Coating-Vorgangen zu kometenförmigen Inhomogenitäten in der Beschichtung. Pinholes sind Fehlstellen in der Beschichtung.



**Abbildung 4.3.21.:** Das Photo der Oberfläche eines beschichteten Wafer zeigt eine kometenförmige Inhomogenität (links), die mikroskopische Aufnahme sogenannte Pinholes (rechts).

Um die Möglichkeiten zur Vermeidung dieser Defekte auszuloten, wurde eine weiter generische BARC-Formulierung synthetisiert. Im Gegensatz zur vorhergehenden Variante wurde diesmal nur ein Polymer Poly(2-ethyl-2-oxazolin)<sub>45</sub>-stat-poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin)<sub>20</sub>-stat-poly(2-pent-4'-inyl-2-oxazolin)<sub>35</sub> verwendet. Dieses Polymer wurde wiederum nach Huisgen mit 9-Azidomethylantracen funktionalisiert, wobei das Azid nur zu 0,95 Äquivalenten bezogen auf die Pentin-Seitenketten eingewogen wurde. Die Aufarbeitung des funktionalisierten Polymers erfolgte zudem durch Extraktion der Lösung in Dichlormethan mit Wasser und anschließender Trocknung des Polymers mit Natriumsulfat. Ausgehend von diesem Materials wurde analog zur vorherigen Variante eine BARC-Formulierung hergestellt und (in Laborversuchen) durch Spincoaten auf Waferproben aufgebracht. Diese Tests erfolgten sowohl mit nativen Si-Wafern als auch mit Wafern, die eine 460 nm dicke TEOS Schicht aufwiesen und mit HMDS modifiziert wurden. Zu Vergleichszwecken wurde der kommerzielle BARC DUV42 unter denselben Bedingungen getestet.



**Abbildung 4.3.22.:** Mikroskopische Aufnahmen der Oberflächen von DUV42 (oben) und der generischen Antireflexionsschicht (unten), auf Si-Wafern (links) bzw. TEOS-Wafern mit HMDS-Bekeimung (rechts).

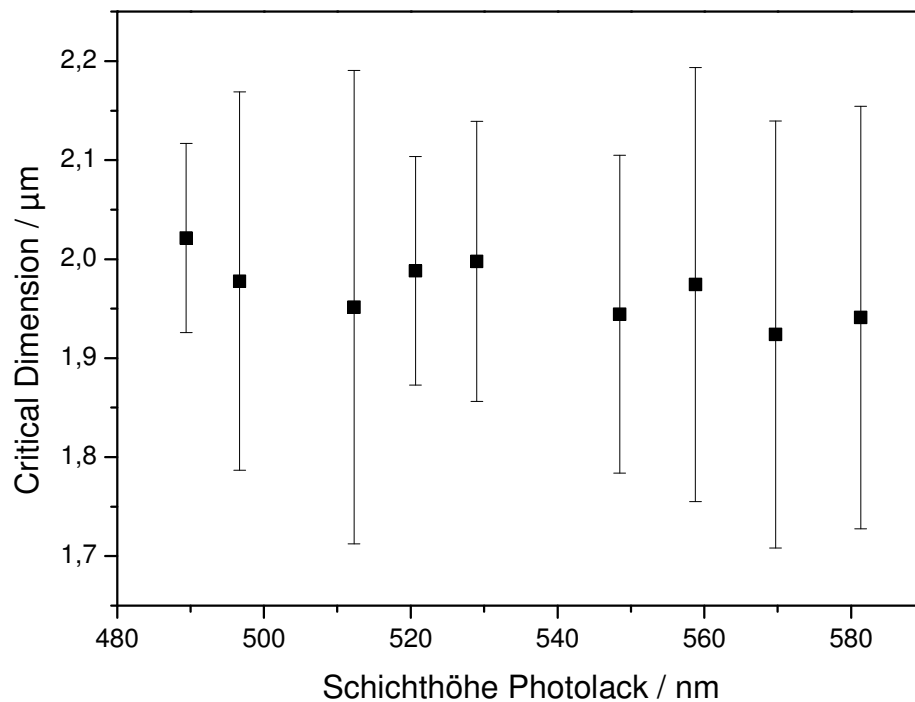
Wie aus der lichtmikroskopischen Charakterisierung der Beschichtungen (Abbildung 4.3.22.) hervorgeht, lassen sich Partikeldefekte unter offenen Laborbedingungen nicht vermeiden und treten sowohl im kommerziellen als auch im generischen Material auf. Auf Si-Wafern ohne HMDS-Behandlung zeigen sowohl DUV42 als auch die eigene Formulierung unter Laborbedingungen Pinholes. Bei Verwendung HMDS-bekeimter TEOS-Wafer konnte die Bildung von Pinholes nahezu vollständig unterbunden werden. Die Ursache der Pinholes kann daher auf eine mangelnde Benetzung der Si-Waferoberflächen durch das generische BARC-Material zurückgeführt werden. Zur Stützung dieser Theorie wurden die Oberflächenenergien der verwendeten Substrate und der generischen Antireflexionsmaterials bestimmt. Die Kontaktwinkelmessungen erfolgten dabei auf

unbeschichteten Substraten beziehungsweise auf einem mit dem Antireflexionsmaterial beschichteten TEOS-Substrat (Schichthöhe 80 nm). Wie aus Tabelle 4.3.4. ersichtlich, zeigt das Antireflexionsmaterial eine Gesamtoberflächenenergie von 48 mN/m, ebenso wie die Oberfläche des TEOS-Substrates. Die dispersiven Anteile der Oberflächenenergien unterscheiden sich für alle drei Materialien nur unwesentlich. Der polare Anteil ist beim Si-Substrat signifikant höher als bei den anderen beiden Materialien. Eine erhöhte Defektdichte kann somit auf eine Fehlanpassung der polaren Wechselwirkungen zwischen Substrat und Antireflexionsmaterial zurückgeführt werden.

**Tabelle 4.3.4.:** Kontaktwinkel KW und Oberflächenenergien OE der Testsubstrate und der generischen Antireflexionsbeschichtung.

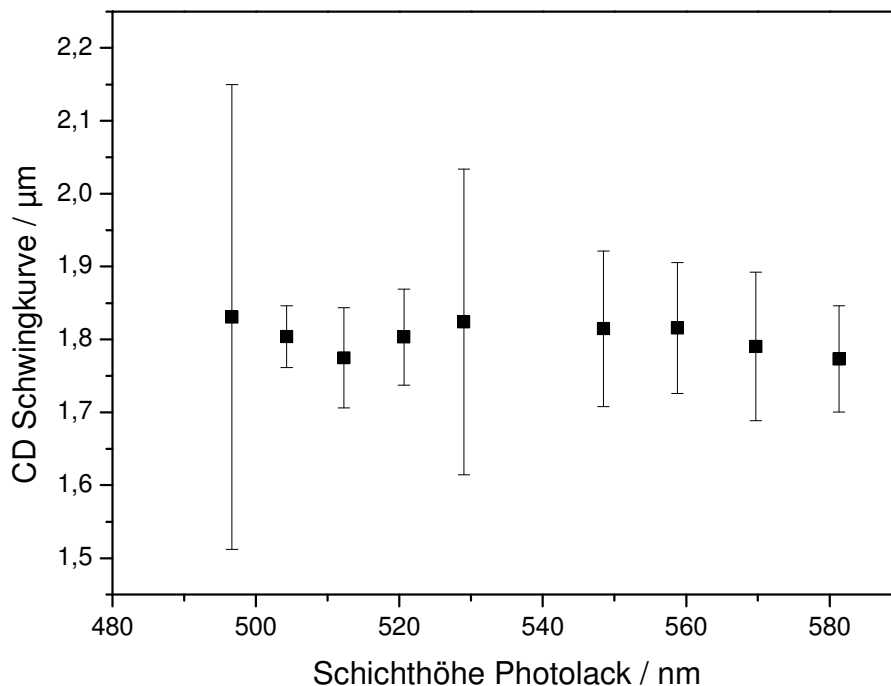
<b>Probe</b>	<b>KW H<sub>2</sub>O</b> / °	<b>KW Cl<sub>2</sub>H<sub>2</sub></b> / °	<b>OE</b> / mN/m	<b>OE<sub>pol</sub></b> / mN/m	<b>OE<sub>disp</sub></b> / mN/m
<b>Si</b>	28,9 ± 0,33	45,1 ± 0,21	63,21 ± 0,09	26,24 ± 0,05	36,97 ± 0,04
<b>TEOS- HMDS</b>	62,6 ± 0,80	47,6 ± 0,06	48,14 ± 0,08	12,53 ± 0,06	35,61 ± 0,01
<b>Generische BARC</b>	68,7 ± 0,67	39,3 ± 0,33	47,85 ± 0,12	7,91 ± 0,05	39,94 ± 0,07

Für weitere Versuche zur Bestimmung der Strukturbreitenvariation in Photolacken unter Verwendung der generischen Antireflexionschicht sollen daher HMDS-bekeimte TEOS-Wafer verwendet werden. Die Versuche auf den TEOS-Wafern wurden analog zu jenen mit Si-Wafern bei Infineon Technologies Austria AG am Standort Villach durchgeführt. Die wesentliche Aufgabe eines BARC ist die Reduktion der Amplitude der Schwingkurve der kritischen Dimensionen im Photolack. Abbildung 4.3.23. zeigt die Schwingkurve der kritischen Dimensionen des Photolacks auf der generischen Antireflexionsschicht und einem Si-Substrat. Die Differenz der größten und kleinsten Strukturbreite im Messbereich betrug 74 nm, wobei aufgrund unscharfer Strukturabbildungen eine hohe Standardabweichung ( $3\sigma$ ) von 0,19  $\mu\text{m}$  beobachtet wurde.



**Abbildung 4.3.23.:** Schwingkurve der kritischen Dimensionen der entwickelten Strukturen im Photolack. Die Kurve zeigt die Variation der Strukturbreiten in Abhängigkeit von der Schichthöhe eines Photolacks. Substrat: Si-Wafer beschichtet mit dem generischen BARC-Material.

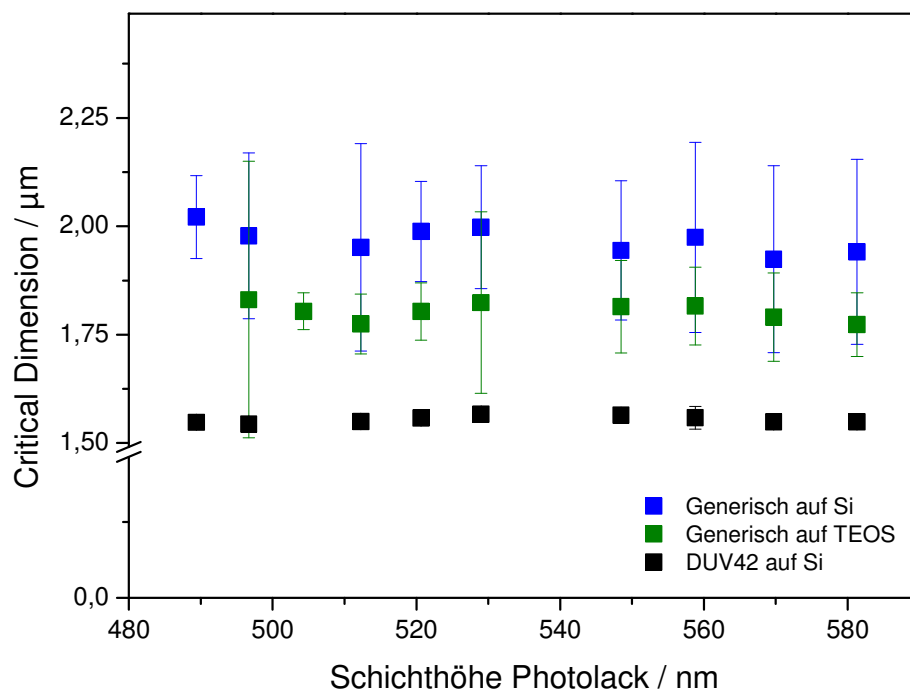
Abbildung 4.3.24. zeigt die Schwingkurve der kritischen Dimensionen auf einer mit dem BARC-Material beschichteten TEOS-Oberfläche. Die Schwingungsamplitude betrug bei diesem Substrat 58 nm. Dies stellt einen wesentlichen Fortschritt im Vergleich zu Si-Substraten mit und ohne Verwendung einer Antireflexionsschicht dar. Zudem wurde auf diesem Substrat auch eine wesentlich geringere Standardabweichung ( $3\sigma$ ) von 0,09 bzw. 0,12 µm beobachtet (abhängig davon, ob Extremwerte berücksichtigt wurden).



**Abbildung 4.3.24.:** Schwingkurve der kritischen Dimensionen der entwickelten Strukturen im Photolack. Die Kurve zeigt die Variation der Strukturbreiten in Abhängigkeit von der Schichthöhe eines Photolacks. Substrat: TEOS-Wafer beschichtet mit dem generischen BARC-Material.

Neben den generischen Antireflexionsmaterialien wurde auch die Schwingkurve bei Verwendung des kommerziellen Antireflexionsmaterials DUV42 gemessen. In Abbildung 4.3.25. werden die Schwingkurven aller getesteten Materialien verglichen. Für das kommerzielle Produkt zeigt sich dabei eine Strukturbreitenvariation von 22,7 nm bei einer Standardabweichung ( $3\sigma$ ) von 0,011  $\mu\text{m}$ . Auch wenn mit dem generischen Antireflexionsmaterial nicht die gleiche Reduktion der Schwingkurven wie unter Verwendung des kommerziellen Materials erreicht wurde, so zeigt ein Vergleich mit den Simulationsdaten für den verwendeten Photolack ohne Anwendung einer Antireflexionsbeschichtung eine signifikante Reduktion der Strukturbreitenvariation. Die Simulationsdaten ohne Berücksichtigung eines Antireflexionsmaterials zeigten eine Variation der Schwingkurven von mindestens 200 nm über den gesamten Simulationsbereich

(Abb.: 4.3.15.). Mit 74 nm (auf (Si-Substraten) und 58 nm (auf TEOS-Substraten) sind die Amplituden der Schwingkurven unter Verwendung der generischen Antireflexionsbeschichtung deutlich kleiner. Es zeigt sich also ein eindeutiger Trend in Richtung verkleinerter Strukturbreiten.



**Abbildung 4.3.25.:** Vergleich der Schwingkurve der kritischen Dimensionen der entwickelten Strukturen im Photolack unter Verwendung des generischen Antireflexionsmaterials (blau bzw. grün) sowie des kommerziellen Produktes (schwarz).

#### 4.4. Scale-up der mikrowellenunterstützten Synthese von Poly(2-oxazolin)en und deren Hydrolyse.

Die Scale-up-Versuche für die Polymerisationen von 2-Ethyl-2-oxazolin **pEtOx** und 2-Nonyl-2-oxazolin **pNonOx** im 150 g Maßstab sowie die vollständige Hydrolyse von Poly(2-ethyl-2-oxazolin) wurden in einem Masterwave BTR Mikrowellenreaktor von Anton Paar durchgeführt. Dieser Reaktortyp besitzt ein elektromechanisches Rührwerk im Reaktionsgefäß, welches die effiziente Durchmischung der Reaktionspartner sicherstellt. Die Temperaturkontrolle erfolgt über ein in den Boden des Reaktorgefäßes integriertes Thermoelement. Die Reaktionsbedingungen für die Polymerisationen wurden unverändert aus Literaturprotokollen für „small-scale“ Ansätze übernommen. Abbildungen 4.4.1. und 4.4.2. zeigen die  $^1\text{H-NMR}$  Spektren der Polymerisationsprodukte. Beide Spektren bestätigen den vollständigen Umsatz der eingesetzten Monomere und somit die erfolgreiche Synthese des Poly(2-ethyl-2-oxazolin) $_{100}$  **pEtOx $_{100}$  und Poly(2-nonyl-2-oxazolin) $_{100}$  **pNonOx $_{100}$ .****

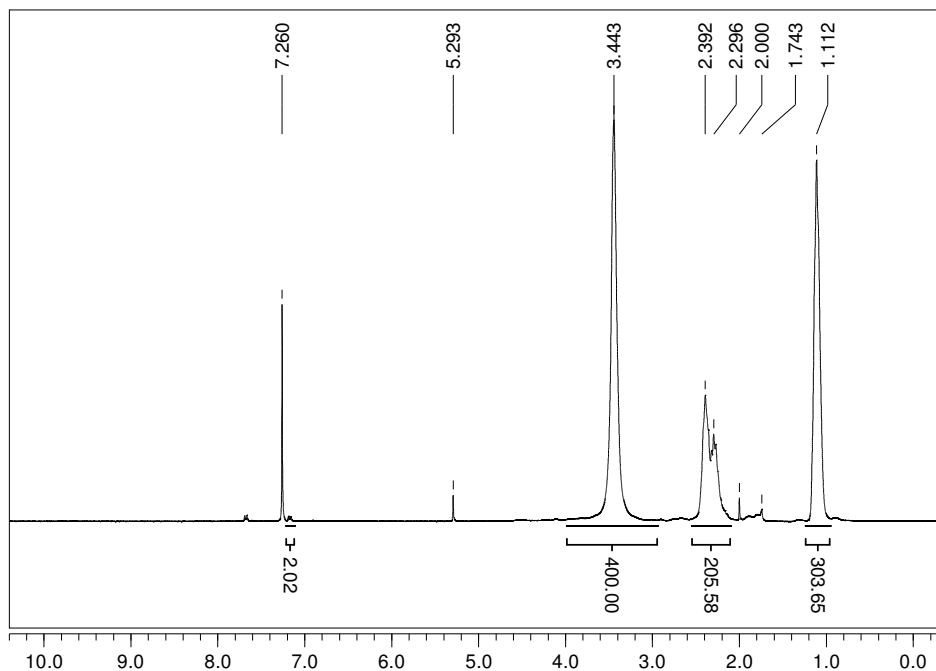


Abbildung 4.4.1.:  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum des **pEtOx** $_{100}$ .

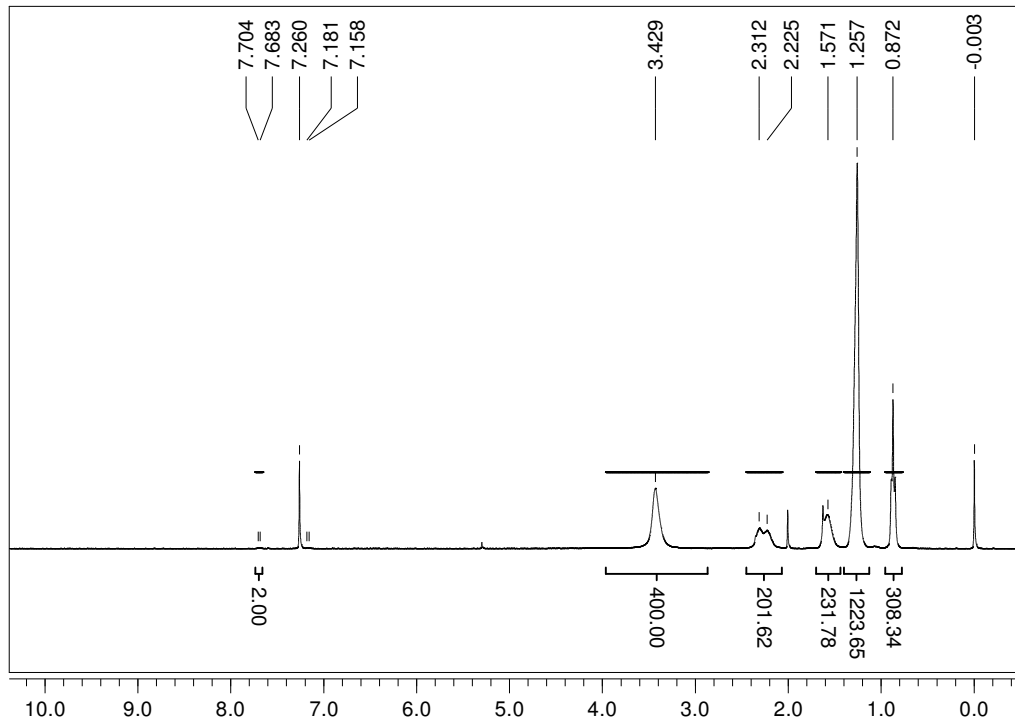
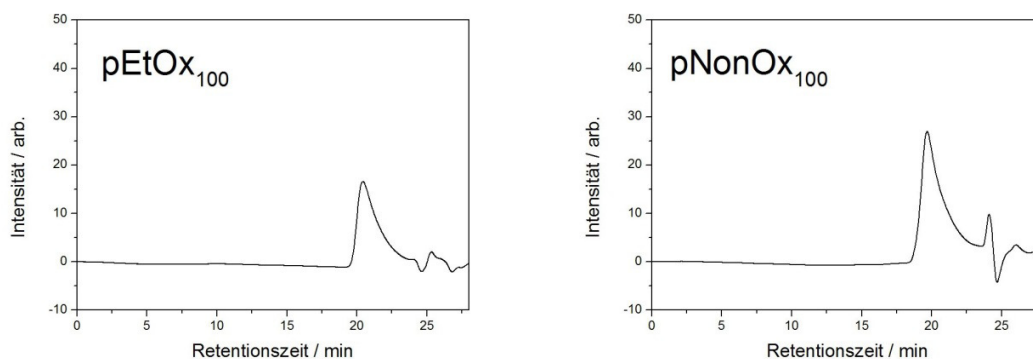


Abbildung 4.4.2.:  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum des **pNonOx<sub>100</sub>**.

Das Verhältnis der Toluensulfonsäure:Polymer laut  $^1\text{H-NMR}$  Spektren bestätigt den avisierten Polymerisationsgrad von  $D_P = 100$ . Die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung von **pEtOx<sub>100</sub>** und **pNonOx<sub>100</sub>** wurde mittels Gelpermeationschromatographie durchgeführt. Die Dispersitäten der Molekulargewichte der beiden Polymere  $\bar{M}_w = 1.40$  für **pEtOx<sub>100</sub>** und  $\bar{M}_w = 1.28$  für **pNonOx<sub>100</sub>** sind dabei für die gewählten Ansatzgrößen als durchaus niedrig zu bezeichnen. Abbildung 4.4.3. zeigt für beide Polymere eine monomodale Molekulargewichtsverteilung. In Tabelle 4.4.1. sind die Ergebnisse der GPC-Analyse zusammengefasst. Die aus den Spektren ermittelten Zahlenmittel der Molekulargewichte weichen von den erwarteten Werten ab (99,1 kDa für **pEtOx<sub>100</sub>** und 198 kDa für **pNonOx<sub>100</sub>**. Dies deutet ebenso wie das ausgeprägte „Tailing“ der Chromatogramme, in Richtung längerer Retentionszeit, auf eine Interaktion der Polymere mit dem Säulenmaterial hin.





**Abbildung 4.4.3.:** Gelpermeationschromatogramme der beiden Polymere **pEtOx<sub>100</sub>** und **pNonOx<sub>100</sub>**.

**Tabelle 4.4.1.:** Ergebnisse der GPC-Analysen von **pEtOx<sub>100</sub>** und **pNonOx<sub>100</sub>**.

Polymer	$M_n / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\bar{D}_M$
<b>pEtOx<sub>100</sub></b>	5752	1.40
<b>pNonOx<sub>100</sub></b>	14459	1.28

Auch die vollständige Hydrolyse des **pEtOx<sub>100</sub>** wurde im Mikrowellenreaktor durchgeführt. Es wurden die experimentellen Parameter aus „small-scale“ Ansätzen übernommen. Das <sup>1</sup>H-NMR Spektrum (Abbildung 4.4.4.) zeigt nur ein Signal für die Hauptkettenprotonen des Hydrolyseproduktes Polyethylenimin Hydrochlorid und bestätigt somit den vollständigen Umsatz der Hydrolyse.

Die Ergebnisse der Polymerisationen und der Hydrolyse **pEtOx** zeigen, dass sich die Reaktionsparameter kleiner Ansätze direkt auf den 150 g Maßstab skalieren lassen und auch unter diesen Bedingungen eine ausreichende Reaktionskontrolle gegeben ist. Die im Vergleich zu kleineren Ansätzen erhöhte Dispersität der Molekulargewichte ist eine Folge einer verhältnismäßig ungleichmäßigeren Durchmischung der Reaktionsprodukte und Temperaturverteilung im großvolumigen Reaktionsgefäß.

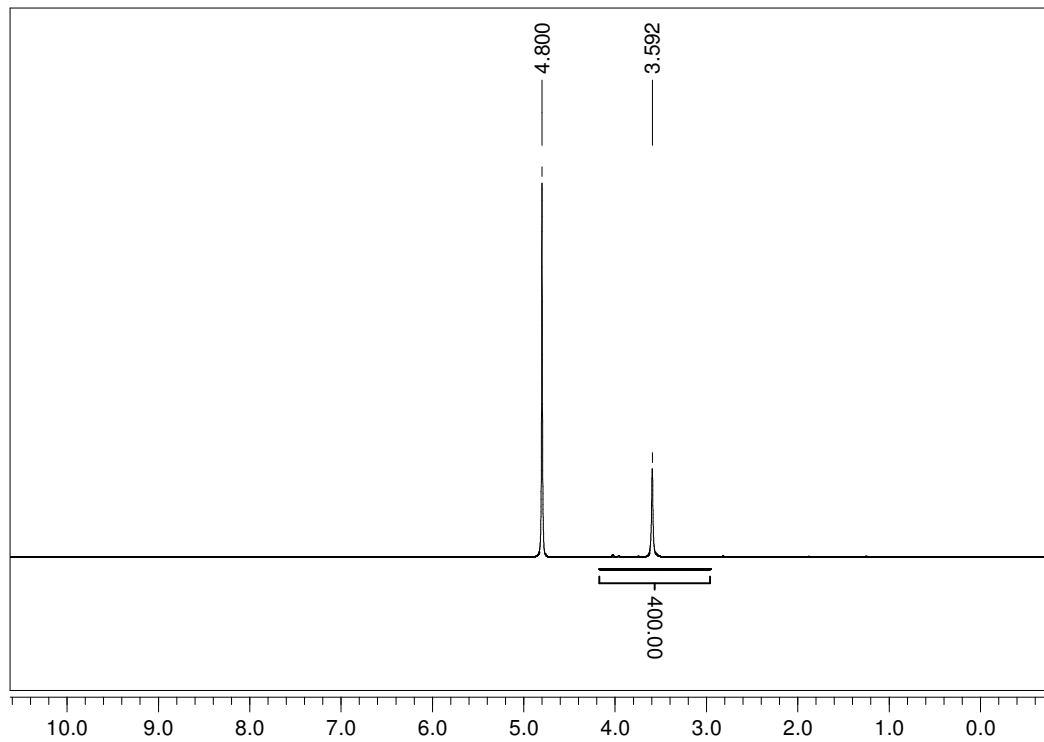
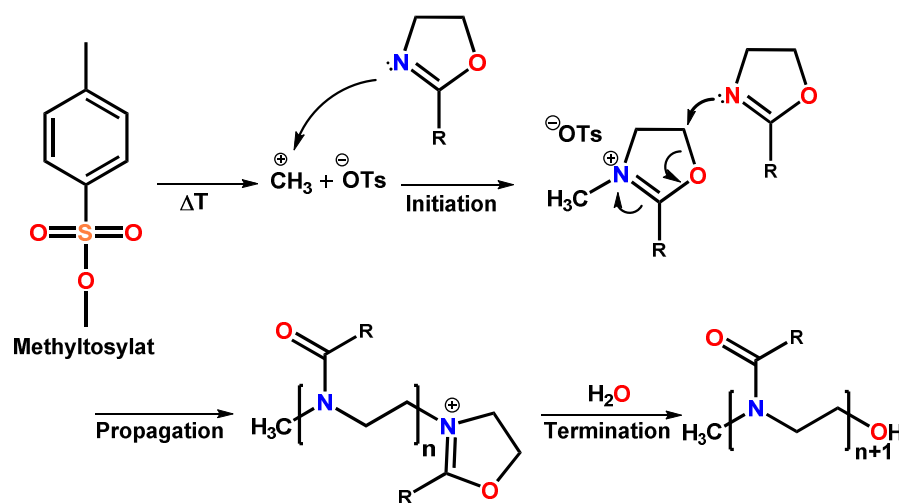


Abbildung 4.4.4.:  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des Polyethylenimin Hydrochlorid.

## 5. Zusammenfassung

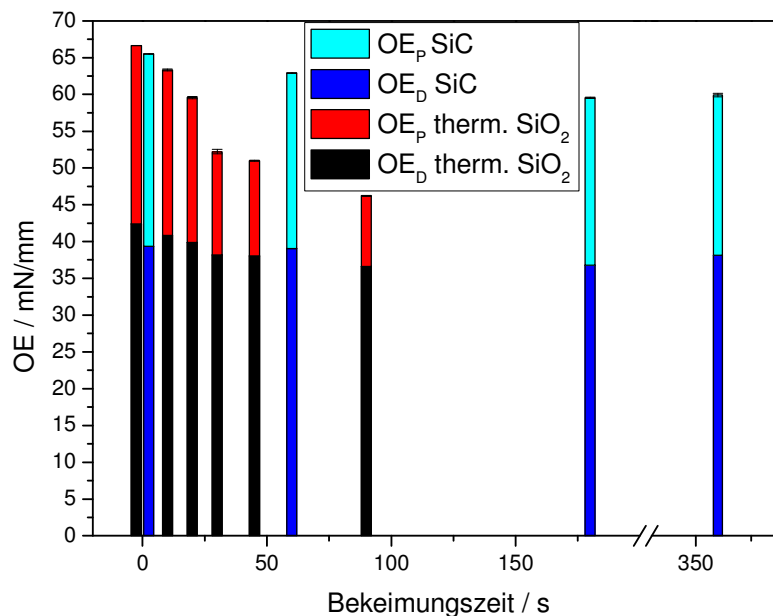
Die vorliegende Arbeit befasste sich mit dem Einsatz von Materialien basierend auf Poly(2-oxazolin)en (Abbildung 5.1.) in der Halbleiterproduktion. Der Fokus der Arbeit lag dabei auf der Entwicklung einer Antireflexionsbeschichtung auf Basis der genannten Polymerklasse.



**Abbildung 5.1.:** Reaktionsschema der kationisch ringöffnenden Polymerisation von 2-Oxazolinen, initiiert durch Methyltosylat.

Primär sollte die Antireflexionsbeschichtung für den Einsatz in der DUV Lithographie auf Silizium-Wafern entwickelt werden. Eine Verwendung auf anderen Substraten, wie beispielsweise Siliziumcarbid wurde ebenso angedacht. Ein Teil der Arbeit befasste sich daher mit der Oberflächencharakterisierung von SiC-Wafern. SiC-Oberflächen sind, ähnlich wie jene von Si-Wafern, mittels einer Bedampfung mit HMDS modifizierbar. Ohne Bekeimung mit HMDS ist die gesamte Oberflächenenergie in etwa von derselben Größenordnung wie jene von Si-Oberflächen. Es zeigte sich jedoch eine signifikante Abnahme der Oberflächenenergie mit zunehmender Bekeimungszeit mit Hexamethyldisilazan wobei dieser Effekt jedoch weit weniger ausgeprägt als bei Si-Oberflächen. Diese

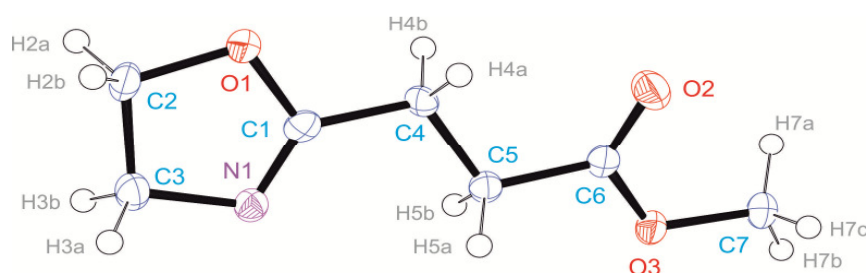
Beobachtung ist durch die Interpretation der Oberflächenenergien gestützt. Es zeigte sich, dass der polare Anteil der Oberflächenenergie von SiC-Wafern verhältnismäßig klein ist, verglichen mit jenem von Silizium. Dies deutet darauf hin, dass für die Reaktion mit HMDS sehr wenige polare Reaktionszentren zur Verfügung stehen. Auch die XPS-Elementaranalyse der Oberflächen stützt diese Theorie. So konnte gezeigt werden, dass SiC-Wafer einen relativ hohen oberflächennahen Kohlenstoffanteil besitzen, während der Sauerstoffanteil, grundsätzlich gering ausfällt und somit nur wenige Reaktionszentren für eine HMDS-Bekeimung zur Verfügung stehen (Abbildung 5.2.).



**Abbildung 5.2.:** Oberflächenenergien (OE) von SiC-Wafern und thermischen SiO<sub>2</sub>-Wafern in Abhängigkeit von der Dauer der Bekeimung mit HMDS. (Schwarz:/Rot: disperser/polarer Anteil der OE von SiO<sub>2</sub>; Dunkelblau/Hellblau: disperser/polarer Anteil der OE von SiC).

Für die Entwicklung einer generischen BARC-Formulierung wurden verschiedene Poly(2-oxazolin)e synthetisiert. Die Synthesen von Poly(2-oxazolin)en wurden ausschließlich unter Verwendung eines speziell für den Laboreinsatz entwickelten Mikrowellen-Reaktors durchgeführt. Die Polymerisation von 2-Oxazolinen wird

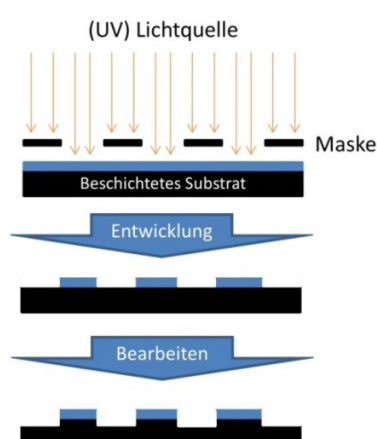
unter diesen (Autoklav-)Bedingungen erheblich beschleunigt. Zur Synthese von Polymeren mit definierter Struktur und kleinen Dispersitäten der Molekülmassen ist eine sehr gute Kontrolle über die Reaktionsbedingungen notwendig. Aus diesem Grund beschäftigte sich ein weiterer Teil der Arbeit mit der Aufklärung des Initiationsmechanismus der CROP von 2-Oxazolinen. Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse von Methyl-3-(4,5-dihydrooxazol-2-yl)propanoat und 4-(2-Aminoethoxy)-4-oxobutansäure konnte gezeigt werden, dass entlang des N-C-O-Segmentes des 5-gliedrigen Heterozyklus von 2-Oxazolinen eine signifikante  $\pi$ -Elektronen-Delokalisation vorliegt, in etwa in derselben Größenordnung wie jener in Ester-Gruppen (Abbildung 5.3.). Die gemessenen Bindungslängen der C=N Doppelbindung in 2-Oxazolinen und C=O Doppelbindungen in der Estergruppe entsprechen den Literaturwerten für C=X Doppelbindungen. Die Bindungslängen der C-O Einfachbindungen beider Funktionen sind sehr ähnlich und stellen einen Zwischenwert von C-O Einfach- und Doppelbindungen dar. Basierend auf den Messwerten der Bindungslänge, kann die Wahrscheinlichkeit eines Vorliegens von 2-Oxazolinen als Zwitterion mit etwa 30% angegeben werden. Somit liegt eine erhöhte negative Partialladung am Stickstoff vor, die einen elektrophilen Angriff von reaktiven kationischen Initiatoren an eben diesem begünstigt. Die Ergebnisse der Untersuchungen decken sich mit Arbeiten die schon zuvor am Beispiel von 2-Phenyl-2-oxazolin durchgeführt worden sind.



**Abbildung 5.3.:** Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von Methyl-3-(4,5-dihydrooxazol-2-yl)propanoat. Ausgewählte Bindungslängen (Å): C1-N1: 1,263(4), C1-O1: 1,376(3), C2-O1: 1,458(3) C3-N1: 1,483(4), C2-C3: 1,529(4), C1-C4: 1,497(3), C4-C5: 1,515(4), C5-C6: 1,507(3), C6-O2: 1,211(3), C6-O3: 1,338(3), C7-O3: 1,448(3).

Für den technischen Einsatz einer Polymerklasse ist auch ausschlaggebend, dass diese Materialien günstig in ausreichender Menge synthetisiert werden können. Ein Teil dieser Arbeit zeigt daher die Skalierbarkeit von small-scale-Syntheseprotokollen in den 150 g Masstab. Zu dem Zweck wurde der Masterwave BTR Mikrowellenreaktor von Anton Paar verwendet, mit einem Reaktorvolumen von 1000 mL. In diesem wurden die Polymerisationen von 2-Ethyl-2-oxazolin und 2-Nonyl-2-oxazolin, sowie die vollständige Hydrolyse von Poly(2-ethyl-2-oxazolin) durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten, dass die Synthese-Protokolle der sonst im Gramm-Masstab durchgeführten Reaktionen direkt skalierbar sind.

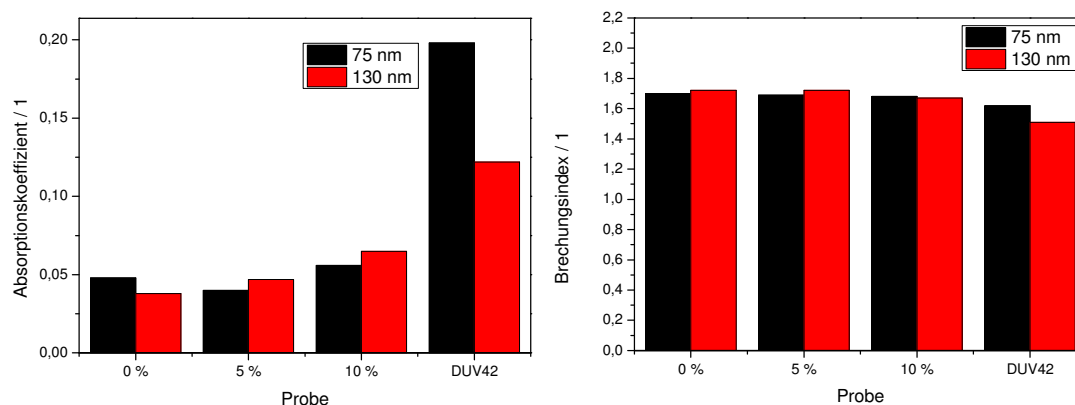
Der Fokus der vorliegenden Arbeit lag auf der Entwicklung eines sogenannten Bottom Anti Reflective Coatings (BARC), also einer Beschichtung, die in der Photolithographie auf ein Substrat aufgebracht wird, bevor dieses mit dem Photo-Lack beschichtet wird. Die Aufgabe dieser Beschichtung ist es, die Reflexion der einfallenden Strahlung während der Belichtung zu minimieren. Diese Reflexionen verursachen Interferenzerscheinungen, wie beispielsweise stehende Wellen, die eine Intensitätsschwankung im Photolack bewirken, abhängig von dessen Schichthöhe (Abbildung 5.4.). Die Folge ist eine unerwünschte Strukturbreitenvariation im entwickelten Photo-Lack, welche einer angestrebten Verkleinerung der Strukturen entgegensteht.



**Abbildung 5.4.:** Schematische Darstellung der strukturierten Belichtung und Entwicklung eines (negativen) Photolacks.[50]

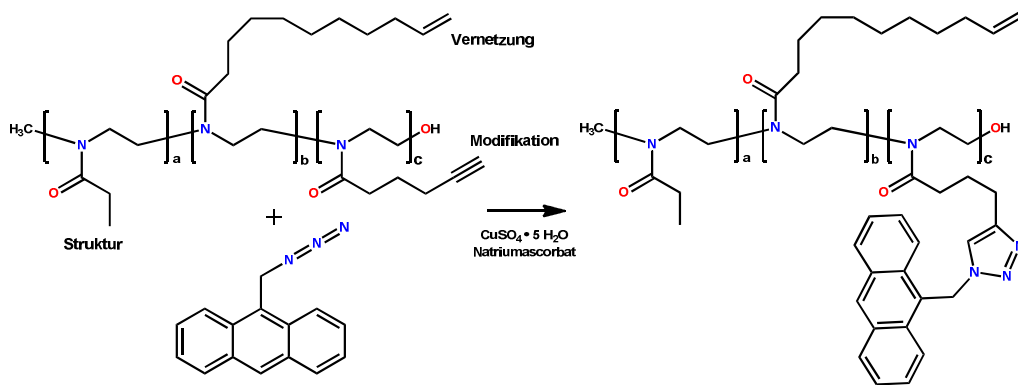
An ein Material, das als Antireflexionsbeschichtung eingesetzt werden soll, müssen verschiedene Anforderungen gestellt werden, insbesondere muss für die BARC-Formulierung ein lösliches, thermisch vernetzbares und mit einem UV-absorbierenden Farbstoff modifiziertes Polymer hergestellt werden.

Für die Entwicklung des BARC wurden zwei Ansätze verfolgt. In einem ersten Versuch sollte die Vernetzung und Modifikation des Basispolymers simultan erfolgen. Dazu wurden Copolymere basierend auf 2-Ethyl-2-oxazolin, 2-Dec-9'-enyl-2-oxazolin und 2-Phenyl-2-oxazolin hergestellt. Diese Polymere weisen olefinische Seitenketten auf, die in der Folge als Reaktionszentren für die Vernetzung und Modifikation mit einem thiofunktionierten Chromophor dienen sollten. Es hat sich gezeigt, dass die Funktionalisierung als Konkurrenzreaktion zur Vernetzung keine ausreichende Reaktivität aufweist und im zur Verfügung stehenden Zeitfenster nur unvollständig abläuft. Für sehr geringe Chromophoranteile konnten homogene Schichten erhalten werden und auch optische Konstanten der Beschichtungen bestimmt werden (Abbildung 5.5.). Da jedoch der Chromophoranteil signifikant erhöht werden musste, um die Anforderungen an die Beschichtung zu erfüllen, wurde im Anschluss eine weitere Strategie verfolgt, namentlich die polymeranaloge und zur Thiol-en Vernetzungsreaktion orthogonale Anbindung des Farbstoffes per Huisgen 1,3-Cycloaddition.

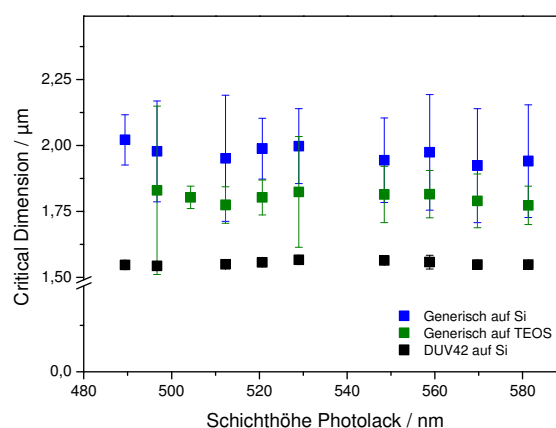


**Abbildung 5.5.:** Optische Konstanten des generischen BARC Materials (0, 5 und 10% Chromophorgehalt) und des kommerziellen Produktes DUV42.

Für die zweistufige Strategie, Funktionalisierung und anschließende Vernetzung, wurden Copoly(2-oxazolin)e basierend auf 2-Ethyl-2-oxazolin, 2-Dec-9'-enyl-2-oxazolin, 2-But-3'-enyl-2-oxazolin und 2-Pent-4'-inyl-2-oxazolin hergestellt. Die Funktionalisierung erfolgte in dem Fall vor der Formulierung der Lacke (Abbildung 5.6.). Es konnte gezeigt werden, dass damit Funktionalisierungsgrade bis 35% der Wiederholungseinheiten der Polymere erreichbar sind. Die optischen Konstanten der so funktionalisierten Materialien bewegen sich in derselben Größenordnung wie jene kommerziell erhältlicher Produkte, und es werden dementsprechend für DUV Photolacke Schwingkurven ähnlich der von kommerziell erhältlichen Produkten erhalten (Abbildung 5.7.).



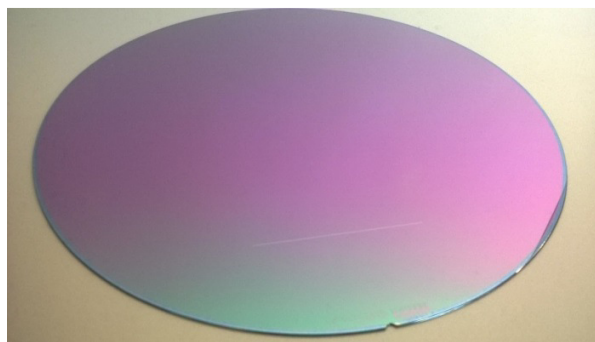
**Abbildung 5.6.:** Reaktionsschema der polymeranalogen Modifikation des Basispolymers mit 9-Azidomethylantracen.



**Abbildung 5.7.:** Vergleich der Schwingkurve der kritischen Dimensionen der entwickelten Strukturen im Photolack unter Verwendung des generischen Antireflexionsmaterials (blau bzw. grün) sowie des kommerziellen Produktes (schwarz).



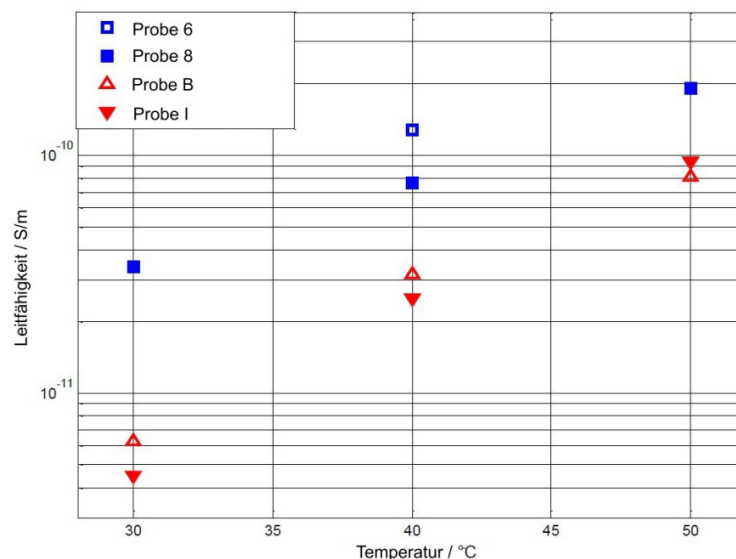
Unter Verwendung von HMDS-bedampften TEOS-Wafern sind damit ausreichend homogene Schichten für die Funktion als antireflektive Beschichtung erreichbar. Beschichtungstests bei der Infineon Austria Technologies AG im Reinraum am Standort Villach haben gezeigt, dass die generischen Beschichtungen ausreichende Haftung auch auf unbehandelten Si-Substraten zeigen, und auch der verwendete Photolack auf der BARC Beschichtung haftet. Nach Belichtung und Entwicklung konnten Strukturen mit Breiten im  $\mu\text{m}$  Bereich erhalten werden. Es konnte gezeigt werden, dass das generische Antireflexionsmaterial auf Basis von Poly(2-oxazolin)en zu einer signifikanten Verkleinerung der Strukturbreitenvariation führt. In Abhängigkeit von den verwendeten Substraten konnten Schwingkurven mit einer Amplitude von 58 nm bei Strukturbreiten von 1,8  $\mu\text{m}$  erreicht werden. Simulationsdaten für denselben Lithographieprozess ohne Berücksichtigung einer Antireflexionsschicht zeigten dagegen Schwingkurvenamplituden  $>200$  nm. Somit konnte die Anwendbarkeit der Klasse der Poly(2-oxazolin)e für diesen Anwendungszweck nachgewiesen werden. Abbildung 5.8. zeigt einen mit der generischen BARC-Formulierung und Photolack beschichteten 8" Wafer nach Belichtung und Entwicklung.



**Abbildung 5.8.:** Beschichteter und entwickelter 8"-Wafer mit generischer BARC und Photolack.

Neben der Verwendung von Poly(2-oxazolin)en in der Photolithographie wurde auch deren Eignung als Isolationsmaterialien untersucht. Dazu wurden das

hydrophile Poly(2-but-3'-enyl-2-oxazolin)<sub>20</sub>-stat-poly(2-ethyl-2-oxazolin)<sub>80</sub> sowie das hydrophobe Poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin)<sub>20</sub>-stat-poly(2-nonyl-2-oxazolin)<sub>80</sub> sowie Poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin)<sub>100</sub> synthetisiert und die Polymere auf ihre dielektrischen Eigenschaften und Leitfähigkeit untersucht. Es hat sich gezeigt, dass die hydrophile Variante keine Isolationseigenschaften aufweist, vielmehr konnte auch nach Wochen kein zur Messung der Leitfähigkeit nötiger stabiler Stromfluss während der Messungen erreicht werden. Dies ist auf eine mobile Spezies innerhalb des Materials, aufgrund der hydrophilen Eigenschaften vermutlich H<sub>2</sub>O, zurückzuführen. Unterstützt wird diese Annahme durch die hohe Permittivität im niedrigen Frequenzbereich. Die Leitfähigkeit der hydrophoben Varianten bewegt sich im Bereich von  $3\text{-}12 \cdot 10^{-11}$  S/m (**pNonOx<sub>80</sub>Dc=Ox<sub>20</sub>**) bzw.  $5 \cdot 10^{-12}$  S/m (**pDc=Ox<sub>100</sub>**) (Abbildung 5.9.). Damit liegt die Leitfähigkeit im Grenzbereich zwischen Halbleitern und Isolatoren. Besonders bemerkenswert ist die signifikante Struktur- Eigenschaftsbeziehung zwischen Vernetzungsgrad und Leitfähigkeit. Die Abhängigkeit der dielektrischen Konstanten von der Messfrequenz legt zudem eine Polarisation der Materialien und somit eine Ladungsspeicherung nahe.



**Abbildung 5.9.:** Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von Proben 6 und 8 des **pNonOx<sub>80</sub>Dc=Ox<sub>20</sub>** (blau) und Proben B und I des **pDc=Ox<sub>100</sub>** (rot).

## 6. Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Entwicklung einer poly(2-oxazolin)-basierten Antireflexionsbeschichtung zum Einsatz in der Photolithographie beschrieben. Hierzu wurden die Synthese der Poly(2-oxazolin)e im Feinchemikalien-Maßstab in Mikrowellenreaktoren, die Charakterisierung von Waferoberflächen mit der Motivation eine optimale Adhäsion der Antireflexionsbeschichtung zu erreichen, die Entwicklung und Anwendung von vernetzbaren chromophorfunktionalisierten Poly(2-oxazolin)en und die dielektrische Charakterisierung von poly(2-oxazolin)-basierten Netzwerken detailliert untersucht.

Mittels der Röntgenstrukturanalyse ausgewählter 2-Oxazoline konnte eine signifikante Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen entlang des N=C-O-Segments im 2-Oxazolinring gezeigt werden, einhergehend mit der partiellen Ladung der Heteroatome. Weiters wurde die Skalierbarkeit der mikrowellenunterstützten Synthese von Poly(2-oxazolin)en nachgewiesen.

Durch die Bekeimung von SiC-Waferoberflächen mit Hexamethyldisilazan konnte die Oberflächenenergie der Wafer mit zunehmender Bekeimungszeit verringert werden, wobei dieser Effekt weniger ausgeprägt als bei Si-Oberflächen, da der polare Anteil der Oberflächenenergie von SiC-Wafern verhältnismäßig klein ist.

Für den Einsatz als Basispolymer einer Antireflexionsschicht wurden die alkinischen Wiederholungseinheiten des Poly(2-ethyl-2-oxazolin)<sub>60</sub>-*stat*-poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin)<sub>20</sub>-*stat*-poly(2-pent-4'-inyl-2-oxazolin)<sub>35</sub> mittels der Huisgen Azid-Alkin Click-Reaktion anthracenfunktionalisiert; eine Vernetzung des Polymers ist temperaturinduziert mittels Thiol-en Click-Reaktion unter Beteiligung der olefinischen Wiederholungseinheiten möglich. Der Einsatz als Antireflexionsmaterial zeigte eine signifikante Verkleinerung der Strukturbreitenvariation im Photolack und somit den Nachweis der Verwendbarkeit dieser Materialklasse für diesen Zweck.

Vernetzte Poly(2-oxazolin)e wurden zudem auf ihre dielektrischen Eigenschaften untersucht. Hierbei konnte nachgewiesen werden, dass die Isolatoreigenschaften von poly(2-oxazolin)-basierten Netzwerken mit zunehmender Hydrophobie und zunehmender Netzwerkdichte verbessert werden.

## 7. Abstract

In the present work, the development of a poly(2-oxazoline)-based anti-reflective coating for use in photolithographic applications is described. For a comprehensive approach, the synthesis of poly(2-oxazoline)s in fine chemical-scale in microwave reactors, the characterization of wafer surfaces with the motivation to achieve optimal adhesion of the anti-reflection coating, the development and application of crosslinkable chromophor-functionalized poly(2-oxazoline)s, and the dielectric characterization of poly(2-oxazoline)-based networks were studied in detail.

By means of X-ray structural analysis of selected 2-oxazoline monomers, a significant delocalization of  $\pi$ -electrons along the N=C-O-segment in the 2-oxazoline rings along with the partial charge of the heteroatoms could be elucidated. Furthermore, the scalability of the microwave-assisted synthesis of poly(2-oxazoline)s could be demonstrated.

The treatment of SiC wafer surfaces with hexamethyldisilazane decreased the surface energy of the wafers with increasing exposition time. This effect was found to be less pronounced than in Si surfaces because the polar component of the surface energy of SiC wafers is relatively small.

For use as a polymer in antireflection films, the alkyne repetition units of the copolymer poly(2-ethyl-2-oxazolin)<sub>60</sub>-*stat*-poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin)<sub>20</sub>-*stat*-poly(2-pent-4'-inyl-2-oxazolin)<sub>35</sub> were functionalized with the chromophor anthracene by the Huisgen azide-alkyne click reaction; temperature-induced crosslinking of the polymer could be induced by thiol-ene click reactions involving the olefinic repeat units of the copoly(2-oxazoline). The use as an anti-reflection material showed a significant reduction of the critical dimension in the photoresists, revealing the applicability of this class of materials for this purpose.

Crosslinked poly(2-oxazoline)s were also tested for their dielectric properties. It could be shown that the insulating properties of poly(2-oxazoline)-based networks could be improved with increasing hydrophobicity of the polymers and an increasing network density.

## 8. Ausblick

In der vorliegenden Arbeit konnte die erfolgreiche Synthese und Modifikation von Poly(2-oxazolin)en für die Anwendung als Antireflexionsmaterialien gezeigt werden. Die optischen Konstanten der Materialien waren durch Variation des Gehaltes an der UV-absorbierenden Spezies regulierbar und erreichten in der letzten Evolutionsstufe des Materials dieselbe Größenordnung wie jene des zu Vergleichszwecken herangezogenen kommerziellen Produktes DUV42. Ein Test der hergestellten Antireflexionsmaterialien zeigte eine signifikante Verkleinerung der Schwingkurven im Photolack.

Als verbleibende Herausforderung bleibt die zu verbessernde Homogenität der Antireflexionsbeschichtungen auf verschiedenen Substraten. Diese kann durch Optimierung der polaren Wechselwirkungen zwischen Polymer und Substratoberflächen verbessert werden. Vorzugsweise geschieht dies durch Modifikation der Oberflächen mit beispielsweise HMDS.

Nach der dielektrischen Charakterisierung von vernetzten Poly(2-oxazolin)en mit Vernetzungsgraden von 20 bzw. 100% (bezogen auf die Wiederholungseinheiten der Polymere), kann beim bisher generierten Kenntnisstand davon ausgegangen werden, dass eine mobile Spezies, ein zu geringer Vernetzungsgrad und die somit hohe Beweglichkeit der Polymerketten, sowie deren Polarisierbarkeit für intermediär beobachtete hohe Leitfähigkeiten verantwortlich sind.

Poly(2-oxazolin)e mit weiter optimierten Materialeigenschaften sollten daher basierend auf Poly(2-*cec*-9'-enyl-2-oxazolin) herzustellen sein und idealerweise mit aromatischen Verbindungen vernetzt werden. Diese Idee lehnt an bereits verwendete Epoxidharze an, die auf aromatischen Bisphenolen basieren.

## 9. Experimententeil

### 9.1. Verwendete Chemikalien

Chemikalie	Bezugsquelle	Reinheit	Anmerkung
1,5-Dibrompentan	Sigma-Aldrich, Austria	97 %	
10-Undecensäure	Sigma-Aldrich, Austria	98 %	
1-Methoxy-2-propanol	Carl Roth	99 %	
2-Aminoethanol	Sigma-Aldrich, Austria	98 %	
2-Ethyl-2-oxazolin	ABCR	99 %	Destilliert.
Methyl-4-chlor-4-cxobutanoat	Sigma-Aldrich, Austria	97 %	
Acetonitril	Carl Roth	99,5 %	
Benzonitril	Sigma-Aldrich, Austria	98,5 %	
c-Hexan	AnalaR Normapur		
Chlorethylamin Hydrochlorid	Fluka	>98 %	
Chloroform	AnalaR Normapur		
Decansäure	SFC		
Dichlormethan	Fischer Chemicals		
Dicumylperoxid	Sigma-Aldrich, Austria	98 %	
Dimethylformamid	J.T. Baker	99,8 %	
Ethylacetat	Fischer Chemicals	99,98 %	
Ethyl-L-lactat	Fluka	98 %	
Hexamethyldisilathian	Sigma-Aldrich, Austria	synth. grade	
Kupfersulfat Pentahydrat	Sigma-Aldrich, Austria	98 %	
Methanol	Chem Lab	HPLC	
Methyltosylat	Sigma-Aldrich, Austria	98 %	Destilliert.
Natriumazid	Sigma-Aldrich, Austria	99 %	
Natriumhydrid	Sigma-Aldrich, Austria	95 %	
Natrium L-Ascorbat	Sigma-Aldrich, Austria	99 %	
Natriumcarbonat	Sigma-Aldrich, Austria	99,5 %	
Natriumhydroxid	Carl Roth		
Natriumsulfat	Sigma-Aldrich, Austria	99,9 %	
Pentaerythritoltetrakis(3-mercaptopropionat)	ABCR	85 %	
Salzsäure 0,1 m	Fluka		
Salzsäure 5 m	J.T. Baker		
Tetrabutylammoniumfluorid	Sigma-Aldrich, Austria		
Thionylchlorid	Riedel-de Haen	98 %	
Titan(IV)butoxid	Sigma-Aldrich, Austria	97 %	
Triethylamin	Sigma-Aldrich, Austria	99 %	
Trimethylolpropantris(3-mercaptopropionat)	Sigma-Aldrich, Austria	95 %	

## 9.2. Verwendete Geräte

Die Messung der **NMR-Spektren** wurden mit einem Bruker Avance III 300 MHz Spektrometer durchgeführt. Als Lösmittel kamen dabei deuteriertes Chloroform, Dichlormethan und Deuteriumoxid zur Verwendung. Die Referenzierung der Spektren erfolgte jeweils auf das Lösemittelsignal bei 7,26 ppm ( $^1\text{H}$ ) bzw. 77 ppm ( $^{13}\text{C}$ ) für  $\text{CDCl}_3$ , 5,3 ppm für  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  und 4,8 ppm für  $\text{D}_2\text{O}$  (jeweils  $^1\text{H}$ ).

**Infrarot-Spektren** wurden mit einem Bruker Alpha Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer mit ATR-Aufsatz aufgenommen. Die Spektralbereich reichte dabei von 375 bis  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Pro Messung wurden 32 Scans durchgeführt. Vor den Messungen erfolgte eine Hintergrundkorrektur.

Zur Vermessung der **GPC-Spektren** wurden folgende Geräte verwendet: Pumpe: Merck Hitachi L-6000A; Trennsäulen: Polymer Standards Service, 8\300 mm STV linear XL 5  $\mu\text{m}$ -grade size; Detektor: Differentialrefraktometer Waters 410. Die Kalibration erfolgte gegen einen Polystyrol Standard von Polymer Standard Service. Als Eluent wurde ein  $\text{CHCl}_3/\text{Et}_3\text{N}/\text{isoPrOH}$  Gemisch im Verhältnis 94:4:2 verwendet.

Die Messung der **Kontaktwinkel** und Oberflächenenergien erfolgte mit einem KRÜSS DSA 100 Goniometer unter Verwendung der Sessile-Drop-Methode. Die Auswertung wurde mit der zugehörigen Software „Drop Shape Analysis v 1.90“ durchgeführt. Die Messungen erfolgten mit Diiodmethan und doppelt deionisiertem Wasser nach der Sessile-Drop-Methode, wobei der Kontaktwinkel im Dreiphasenpunkt durch Auswertung eines Videobildes ermittelt wurde. Das Tropfenvolumen betrug pro Messpunkt 3  $\mu\text{L}$  bei einer Aubringung von 395  $\mu\text{L}/\text{min}$ . Die Oberflächenenergien wurden nach Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK) ermittelt mit Angabe des polaren und dispersen Anteils.

Die **XPS-Messungen** wurden mit einem K-Alpha Xray Photoelectron Spectrometer von Thermo Fisher Scientific Inc. durchgeführt. Die Messungen erfolgten als Punktscans auf ca.  $2\text{ cm}^2$  großen Proben, die zuvor aus den entsprechenden Wafern geschnitten wurden.

Für die **Röntgenstrukturanalysen** wurden die einkristallinen Proben in inertem Öl auf einer Glasnadel fixiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers eingebracht. Die kristallographischen Daten wurden mit einem Bruker APEX-II CCD System unter Verwendung monochromatischer Mo-K $\alpha$  Strahlung ( $\lambda=0,71073$  Å) bei einer Temperatur von 100(2) K erfasst. Die Strukturlösung erfolgte mittels direkter Methoden unter Anwendung von SHELXS-97[93]. Die erhaltenen Strukturen wurden unter Verwendung der Vollmatrix-kleinstes-Quadrat-Methode gegen  $F^2$  mit der Software SHELXL-97 verfeinert.[93] Alle Atome außer Wasserstoff wurden mit anisotropischen thermischen Parametern verfeinert. Alle Protonen an Kohlenstoffatomen wurden freischwingend mit fixen isotropen Beiträgen berechnet. Die Extinktionskorrektur erfolgte mit SADABS. Eine Aufstellung der kristallinen Daten, experimentellen Details und Verfeinerungsparameter ist Tabelle 9.5.1. zu entnehmen. Ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel sind in den jeweiligen Bildbeschreibungen zu finden.

Die **Leitfähigkeitsmessungen** wurden in einer dreipoligen Messzelle mittels eines Keithley 617 Elektrometers durchgeführt. Der Durchmesser der Messelektrode betrug 28 mm, jener der Hochspannungselektrode 35 mm. Die Messgenauigkeit ist mit  $2 \cdot 10^{-11}$  A/m<sup>2</sup> angegeben. Zum Schutz der Messgeräte vor Überspannungen wurde ein serieller Widerstand in den Messaufbau geschaltet. Die Messspannung wurde über eine Elektrode mit Rogowski Profil auf die Probe aufgebracht.

Die **impedanzspektroskopischen Untersuchungen** wurden mit einem vollautomatischen Alpha-A Dielectric Analyzer von Novocontrol durchgeführt. Dieser erlaubt die Messung der komplexen Permittivität und davon abgeleiteter Größen, wie Leitfähigkeit, Impedanz oder Verlustfaktor eines Materials als Funktion von Frequenz und Temperatur. Als aktive Messzelle wurde eine ZGS Alpha mit einem automatischen Temperaturkontrollsystem (Quatro Cryosystem) mit einer Genauigkeit von 0,1 K verwendet. Zur Messung wurde eine sinusförmige Wechselspannung mit 3 V<sub>rms</sub> angelegt.

**Pressversuche** wurden in einer Collin 200 PV Plattenpresse durchgeführt. Die Temperaturprofile sind den jeweiligen Experimentaldaten zu entnehmen.



Für die **mikrowellenunterstützte Synthese** der Polymere kam im Fall der small-scale Synthesen ein Biotage Initiator 8 Mikrowellenreaktor zum Einsatz. Die Reaktionsparameter sind den einzelnen Synthesebeschreibungen zu entnehmen. Die Synthesen erfolgten in speziellen Reaktionsgefäßen für diesen Reaktor. Diese wurden vor Verwendung für mindestens 1 Stunde bei 80 °C getrocknet. Die Einwaagen erfolgten gravimetrisch unter inerten Bedingungen. Für die Scale-Up Versuche wurde ein Masterwave BTR Mikrowellenreaktor von Anton Paar verwendet. Dieser verfügt über ein Reaktionsvolumen von 1000 mL und eine maximale Leistung von 1700 W. Die Durchmischung des Reaktionsmediums ist durch ein elektromechanisches Rührwerk sichergestellt. Die Temperaturkontrolle erfolgt über ein PT100 Thermoelement im Boden des Reaktionsbehälters.

Alle **Belichtungsversuche** erfolgten mit einer EFOS Novacure UV-Lampe von EXFO. Die Belichtungszeit sind dem entsprechenden Abschnitt im Experimententeil zu entnehmen. Der Abstand des Lichtleiters von den Proben betrug jeweils 10 cm, die Intensität der Strahlung 4500 mW/cm<sup>2</sup>.

Für die **ellipsometrischen Messungen** kam ein VASE (variable angle spectroscopic ellipsometer) von J.A. Woolam Co. zum Einsatz. Dieses verwendet einen rotierenden Analysator mit Phasenkompensation im Eingangsstrahlengang. Der nutzbare Spektralbereich reicht von 240 bis 1700 nm. Als Lichtquelle wurde eine Xe-Hochdrucklampe mit Einfachmonochromator und automatischer Schlitzweitensteuerung verwendet. Die Detektion erfolgte mit einer Si/GaAs-Tandem-Diode. Die Messungen erfolgten bei zwei Einstrahlwinkeln (65 und 75 °) auf einer Fläche von 60 mm<sup>2</sup> (abhängig vom Winkel). Die Auswertung der Ergebnisse erfolgte softwareunterstützt.

Die **AFM** Messungen wurden mit einem Nanosurf Isostage AFM Mikroskop durchgeführt. Zur Abtastung wurden Tap190Al-G monolithische Silizium-Spitzen mit einem Radius < 10 nm und einer Resonanzfrequenz von 190 kHz verwendet. Die Messungen erfolgten im Tapping-Mode auf Proben von ca. 1cm<sup>2</sup>. Für Übersichtscans wurde eine Abtastfläche von 50x50 µm gewählt die Profile der entwickelten Photo-Lacke wurden auf einer Fläche von 5x5 µm bestimmt.

Die Bestimmung der **Schichthöhen und Oberflächenprofile** der Probe erfolgte mit einem Bruker DEKTAK XT Profilometer. Die Abtastlänge betrug dabei 1 mm, die Abtastzeit 10 s. Der Radius der Abtastnadel betrug 12,5  $\mu\text{m}$  bei einem Anpressdruck von 3 mg. Die Messungen wurden an beschichteten Proben mit 2x2 cm Fläche vorgenommen. Zur Bestimmung des Höhenprofils wurden die Beschichtungen mittels eines Skalpell bis zur Substratoberfläche angeritzt.

**SEM-EDX** Aufnahmen wurden mit einem ESEM Tescan 500 PA Elektronenmikroskop aufgenommen. Dazu wurden 1x1 cm Proben aus den Wafern geschnitten und mit einem Cressington Sputter Coater 108auto unter Ar-Atmosphäre bei 0,05 mbar und einen Strom von 40 mA für 90 s mit Gold besputtert. Die Beschleunigungsspannung des Elektronenmikroskops betrug 20 kV bei einem Kathodenstrom von 100  $\mu\text{A}$ . Die EDX-Charakterisierung erfolgte mit einem Oxford Instruments INCAx-act EDX Detektor.

### 9.3. Monomersynthesen / Synthese von Kopplungsreagentien

#### 9.3.1. Synthese des 2-Nonyl-2-oxazolin

Zur Synthese des 2-Nonyl-2-oxazolin wurden 99,3 g Decansäure in einem 500 mL Dreihalskolben unter Rückflussbedingungen auf 120 °C erhitzt. Darauf wurden langsam 77,2 g 2-Aminoethanol und 2,1 g Ti(OBu)<sub>4</sub> zugegeben. Dann wurde für 24 h weiter auf 160 °C erhitzt, wobei nochmals insgesamt 3 g Ti(OBu)<sub>4</sub> zugegeben wurden. Nach 24 h wurde der Rückflusskühler entfernt und die Reaktionsmischung offen über Nacht bei 160 °C gerührt. In der Folge wurden 55 g trockenes Molekularsieb (4 Å) zugegeben. Das Produkt wurde als farblose Flüssigkeit durch fraktionierte Destillation erhalten und chromatographisch gereinigt (Flash-Säule mit CHCl<sub>3</sub> als Eluent). Ausbeute: 64,51 g, 56%.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 0,86 (3 H, *t*, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6,45), 1,25 (12 H, *bs*), 1,61 (2 H, *m*), 3,80 (2 H, *t*, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 9,3 Hz), 4,20 (2 H, *t*, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 9,3 Hz).

#### 9.3.2. Synthese des 2-Dec-9'-enyl-2-oxazolin

Zur Synthese von 2-Dec-9'-enyl-2-oxazolin wurden 61,5 g 10-Undecensäure in einem 500 mL Dreihalskolben unter Rückflussbedingungen auf 120 °C erhitzt. Darauf wurden langsam 30,2 g 2-Aminoethanol und 1,35 g Ti(OBu)<sub>4</sub> zugegeben. Dann wurde für 24 h weiter auf 160 °C erhitzt, wobei nochmals insgesamt 3 g Ti(OBu)<sub>4</sub> zugegeben wurden. Nach 24 h wurde der Rückflusskühler entfernt und die Reaktionsmischung offen über Nacht bei 160 °C gerührt. In der Folge wurden 55 g trockenes Molekularsieb (4 Å) zugegeben. Das Produkt wurde als farblose Flüssigkeit durch fraktionierte Destillation erhalten und chromatographisch gereinigt (Flash-Säule mit CHCl<sub>3</sub> als Eluent). Ausbeute: 9,7 g, 14%.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 1,29 (10 H, *bs*), 1,61 (2 H, *m*, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7,2 Hz), 1,99-2,05 (2 H, *m*, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6,9 Hz), 2,25 (2 H, *t*, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 7,5 Hz), 3,80 (2 H, *t*, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 9,3 Hz), 4,20 (2 H, *t*, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 9,3 Hz), 4,99-5,00 (2 H, *bm*), 5,72-5,86 (1 H, *bm*).

### 9.3.3. Synthese des Methyl-3-(4,5-dihydrooxazol-2-yl)propanoat

Zur Synthese von Methyl-3-(4,5-dihydrooxazol-2-yl)propanoat wurden 10 mL (0,13 mol) 4-Chloro-4-oxobutanoat und 15,41 g (0,13 mol) Chlorethylamin Hydrochlorid unter inerten Bedingungen in 130 mL Dichlormethan gelöst und auf 0 °C gekühlt. Über einen Zeitraum von 1 h wurden 41 mL Triethylamin, gelöst in 20 mL Dichlormethan, tropfenweise zugegeben, und die erhaltene Lösung über Nacht gerührt. Die organische Phase wurde zweimal mit deionisiertem Wasser und einmal mit gesättigter NaCl-Lösung extrahiert und im Anschluss mit Natriumsulfat getrocknet. Im Anschluss wurde das Lösemittel unter reduziertem Druck entfernt. Ausbeute: 17,40 g, 69 %. Zu diesem Produkt wurden 9,537 g (1 eq) Natriumcarbonat zugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht unter reduziertem Druck gerührt. Die Lösung wurde in der Folge filtriert und das Produkt durch Vakuumdestillation isoliert. Ausbeute: 7,11 g, 48%.

Das Produkt kristallisierte während der Lagerung bei 6 °C.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 2,55 (2 H, t,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6,6$ ), 2,64 (2 H, t,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6,6$  Hz), 3,67 (3 H, s), 3,78 (2 H, t,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 9,3$  Hz), 4,21 (2 H, t,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 9,3$  Hz).

IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 2985$  m, 2948 m, 2906 m, 2884 m  $\nu_{\text{str}}(\text{CH})$ , 1734 s  $\nu_{\text{str}}(\text{C=O})$ , 1669 s  $\nu_{\text{str}}(\text{N=C})$ , 1438 m  $\nu_{\text{str}}(\text{CO})$ , 1364 m, 1350 m  $\nu_{\text{def}}(\text{CH}_3)$ , 1204 m, 1161 s  $\nu_{\text{asym str}}(\text{COCH}_3)$ , 657 w  $\nu_{\text{bend}}(\text{COCH}_3)$ , 583 w  $\nu_{\text{def}}(\text{CH}_2\text{COCH}_3)$ .

### 9.3.4. Synthese der 4-(2-Aminoethoxy)-4-oxobutansäure

Zur Synthese der 4-(2-Aminoethoxy)-4-oxobutansäure wurden 0,5 g (0,0032 mol) Methyl-3-(4,5-dihydrooxazol-2-yl)propanoat in 50 mL Methanol gelöst und 32 mL einer 0,1 M wässrigen NaOH-Lösung zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h gerührt und die Lösemittel im Anschluss unter reduziertem Druck entfernt. Das Produkt wurde in Methanol gelöst und 0,0032 mol HCl in Form einer 0,1 M Lösung zugegeben. Nach 10 min Rühren unter Refluxbedingungen wurden die Lösemittel unter reduziertem Druck entfernt und das Produkt durch Umkristallisation aus Ethanol erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (20 °C,  $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  (ppm) = 2,50 (2 H, t,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6,5$  Hz), 2,66 (2 H, t,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6,5$  Hz), 3,34 (2 H, t,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 5,1$  Hz), 4,38 (2 H, t,  $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 5,1$  Hz).

IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 3438$  *m*  $\nu_{\text{str}}(\text{NH}_2)$ , 2986 *w*, 2961 *w*, 2925 *w*, 2848 *w*  $\nu_{\text{str}}(\text{CH})$ , 2524 *m*  $\nu_{\text{str}}(\text{OH})$ , 1729 *s*  $\nu_{\text{str}}(\text{C}=\text{O})$ , 1611 *s*, 1571 *s*  $\nu_{\text{def}}(\text{NH}_2)$ , 1312 *s*  $\nu_{\text{def}}(\text{OH})$ , 1248 *s*, 1155 *s*  $\nu_{\text{asym str}}(\text{COC})$ , 1013 *s*  $\nu_{\text{str}}(\text{NH}_2)$ , 957 *m*  $\nu$  (COOH).

### 9.3.5 Synthese des 9-5-Brompentyloxymethylantracens

5,10 g 9-Anthracenmethanol (1 eq) wurden in 120 mL trockenem THF gelöst. Darauf erfolgte die Zugabe von 5,208 g NaH. Die Suspension wurde für 15 min gerührt und daraufhin 22,08 g 1,5-Dibrompentan zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt und im Anschluss in 300 mL Eiswasser gegossen. Die organische Phase wurde in Dichlormethan aufgenommen und dreimal mit  $\text{H}_2\text{O}$  dest. extrahiert. Das Produkt wurde durch chromatographische Trennung als gelbes Öl erhalten. Das Laufmittel war ein Gemisch von Ethylacetat und Cyclohexan im Verhältnis 1:50. Der  $R_f$ -Wert des Produktes wurde mit 0,18 bestimmt. Ausbeute: 1,77 g, 20%.

$^1\text{H-NMR}$  (20 °C,  $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  (ppm) = 1,46-1,542 (2 H, m,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,9$  Hz), 1,61-1,68 (2 H, m,  $^3J_{\text{H-H}} = 6,8$  Hz), 1,76-1,853 (2 H, m,  $^3J_{\text{H-H}} = 6,8$  Hz), 3,31-3,35 (2 H, m,  $^3J_{\text{H-H}} = 6,8$  Hz), 3,65-3,70 (2 H, m,  $^3J_{\text{H-H}} = 6,2$ ), 5,47 (2 H, s), 7,45-7,57 (4 H, m,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,2$ ), 8,00-8,03 (2 H, d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,4$ ), 8,37-8,40 (2 H, d,  $^3J_{\text{H-H}} = 9,0$ ), 8,46 (1 H, s).

### 9.3.6 Synthese des 5-Anthracen-9-ylmethoxypentan-1-thiol

Zur Synthese wurden 1,773 g 9-5-Brompentyloxymethylantracens und 1,326 g Hexamethyldisilathian in 100 mL trockenem THF gelöst und 8 mL Tetrabutylammoniumfluorid (85% in THF) bei einer Temperatur von  $-10$  °C zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt. Das Lösemittel wurde abrotiert und das Produkt in Dichlormethan gelöst. Die organische Phase wurde dreimal mit konzentrierter Kochsalzlösung extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und das Produkt durch Entfernung des Lösemittels gewonnen. Ausbeute: 1,63 g, 105%. (Das Produkt wies eine im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erkennbare

Verunreinigung auf, die auch durch Säulenchromatographie nicht entfernt werden konnte.)

$^1\text{H-NMR}$  (20 °C,  $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  (ppm) = 0,993 (1 H, t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,2$  Hz), 1,38-1,48 (4 H, m,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,6$  Hz), 1,56-1,65 (4 H, m,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,3$  Hz), 2,55-2,59 (2 H, t,  $^3J_{\text{H-H}} = 7,3$  Hz), 3,63-3,67 (2 H, m,  $^3J_{\text{H-H}} = 6,3$ ), 5,44 (2 H, s), 7,43-7,55 (4 H, m,  $^3J_{\text{H-H}} = 6,7$ ), 7,98-8,01 (2 H, d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,4$ ), 8,36-8,38 (2 H, d,  $^3J_{\text{H-H}} = 8,7$ ), 8,44 (1 H, s).

### 9.3.7. Synthese des 9-Azidomethylantracens

1,38 g 9-Methanolanthracen wurden in 35 mL wasserfreiem Dichlormethan suspendiert und auf dem Eisbad auf 0 °C gekühlt. Dann wurden 2 mL  $\text{SOCl}_2$  langsam zugegeben und das Reaktionsgemisch vom Eisbad genommen und für 1 h gerührt, bis eine klare grüne Lösung erhalten wurde. Das Lösemittel und der Überschuss an  $\text{SOCl}_2$  wurden am Rotationsverdampfer entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde darauf in 15 mL trockenem Dimethylformamid gelöst und 900 mg  $\text{NaN}_3$  hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für eine Stunde bei 50 °C gerührt, danach wurde Wasser zugegeben und das Produkt mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde dreimal mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung extrahiert und mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach Filtration, Entfernung des Lösemittels und anschließender Trocknung im Vakuum bei 1 mbar wurde das Produkt erhalten. Ausbeute: 1,5 g, 97%.

$^1\text{H-NMR}$  (20 °C,  $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  (ppm) = 5,34 (2 H, s), 7,50-7,54 (2 H, t), 7,58-7,63 (2H, t) 8,04-8,07 (2 H, d), 8,28-8,31 (2 H, d), 8,52 (1 H, s).

APT-NMR (20 °C,  $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$  (ppm) = 46,4, 123,5, 125,2, 126,8, 129,0, 129,3, 130,7, 131,4.

## 9.4. Polymersynthesen

### 9.4.1. Synthese des Poly(2-ethyl-2-oxazolin)<sub>80</sub>-stat-poly(2-but-3'-enyl-2-oxazolin)<sub>20</sub>

125 mg (1 eq.) Methyltosylat wurden in einem getrockneten Reaktionsgefäß vorgelegt und in 10 mL trockenem Acetonitril gelöst. Dann wurden 5,33 g (80 eq.) destilliertes 2-Ethyl-2-Oxazolin und 1,677 g (20 eq.) 2-But-3'-enyl-2-oxazolin zugegeben. Die Synthese wurde im Mikrowellenreaktor bei 140 °C für 30 min durchgeführt. Das Produkt wurde durch Entfernen des Lösemittels in quantitativer Ausbeute als weißer Feststoff erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (20 °C, CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ (ppm) = 1,09 (254 H), 2,35 (250 H), 3,42 (401 H), 4,89 (41 H), 5,80 (20 H).

### 9.4.2. Synthese des Poly(2-nonyl-2-oxazolin)<sub>80</sub>-stat-poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin)<sub>20</sub>

82 mg Methyltosylat (1 eq.) wurden in einem trockenen Vial vorgelegt und in 9 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Dann wurden 1,825 g (20 eq.) destilliertes 2-Dec-9'-enyl-2-oxazolin und 6,850 g (80 eq.) destilliertes 2-Nonyl-2-oxazolin zugegeben und das Vial verschlossen. Die Polymerisation wurde im Mikrowellenreaktor bei 140 °C für 2 h durchgeführt. Das Produkt wurde durch Entfernen des Lösemittels als blassgelber Feststoff in quantitativer Ausbeute gewonnen.

<sup>1</sup>H-NMR (20 °C, CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ (ppm) = 0,86 (254 H), 1,05 (1186 H), 1,37 (204 H), 1,80-1,83 (41 H), 2,03-2,10 (185 H), 3,30 (400 H), 4,73 (40 H) 5,56 (20 H).

### 9.4.3. Synthese des Poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin)<sub>100</sub>

76 mg Methyltosylat (1 eq.) wurden in einem trockenen Vial vorgelegt und in 9 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Dann wurden 8,460 g (20 eq.) destilliertes 2-Dec-9'-enyl-2-oxazolin hinzugegeben und das Vial verschlossen. Die Polymerisation wurde im Mikrowellenreaktor bei 140 °C für 2 h durchgeführt. Das Produkt wurde

durch Entfernen des Lösemittels als blassgelber Feststoff in quantitativer Ausbeute gewonnen.

$^1\text{H-NMR}$  (20 °C,  $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  (ppm) = 1,28 (1002 H), 1,57 (207 H), 2,03 (204 H), 2,21-2,30 (198 H), 3,42 (400 H), 4,90-5,00 (200 H) 5,78 (101 H).

#### **9.4.4 Synthese des Poly(2-ethyl-2-oxazolin)<sub>50</sub>-stat-poly(2-phenyl-2-oxazolin)<sub>35</sub>-stat-poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin)<sub>15</sub>**

Zur Synthese wurden 98,70 mg Methyltosylat in einem trockenen Mikrowellenvial vorgelegt und in 12 mL trockenem Acetonitril gelöst. Danach erfolgte die Zugabe von 2,48 g 2-Ethyl-2-oxazolin, 1,667 g 2-Dec-9'-enyl-2-oxazolin und 2,726 g 2-Phenyl-2-oxazolin. Das Gefäß wurde im Anschluss mit Stickstoff gespült und verschlossen. Die Synthese erfolgte innerhalb von 2 h bei 145 °C im Mikrowellenreaktor. Das Produkt wurde durch Entfernen des Lösemittels am Rotationsverdampfer als weißer Feststoff in quantitativer Ausbeute erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (20 °C,  $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  (ppm) = 1,07 (156 H), 1,23 (153 H), 1,54 (35 H), 1,99 (30 H), 2,29 (150 H), 3,40 (403 H), 4,89 (30 H), 5,74 (15 H), 7,04 (35 H), 7,28 (140 H).

#### **9.4.5 Synthese des Poly(2-ethyl-2-oxazolin)<sub>50</sub>-stat-poly(2-phenyl-2-oxazolin)<sub>30</sub>-stat-poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin)<sub>20</sub>**

Zur Synthese wurden 26,30 mg Methyltosylat in einem trockenen Mikrowellenvial vorgelegt und in 4 mL trockenem Acetonitril gelöst. Danach erfolgte die Zugabe von 0,7009 g 2-Ethyl-2-oxazolin, 0,88 g 2-Dec-9'-enyl-2-oxazolin und 0,416 g 2-Phenyl-2-oxazolin. Das Gefäß wurde im Anschluss mit Stickstoff gespült und verschlossen. Die Synthese erfolgte innerhalb von 2 h bei 145 °C im Mikrowellenreaktor. Das Produkt wurde durch Entfernen des Lösemittels am Rotationsverdampfer weißer Feststoff in quantitativer Ausbeute erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (20 °C,  $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  (ppm) = 1,07 (156 H), 1,23 (153 H), 1,54 (35 H), 1,99 (30 H), 2,29 (150 H), 3,40 (403 H), 4,89 (30 H), 5,74 (15 H), 7,04 (35 H), 7,28 (140 H).



#### 9.4.6 Synthese des Poly(2-ethyl-2-oxazolin)<sub>70</sub>-*stat*-poly(2-but-3'-enyl-2-oxazolin)<sub>15</sub>-*stat*-poly(2-pent-4'-inyl-2-oxazolin)<sub>15</sub>

Zur Polymerisation wurden 17,12 mg Methyltosylat in einem trockenen Reaktionsgefäß vorgelegt und in 1,3 mL trockenem Acetonitril gelöst. Darauf wurden 0,6382 g 2-Ethyl-2-oxazolin, 0,1725 g 2-But-3'-enyl-2-oxazolin und 0,189 g 2-Pent-4'-inyl-2-oxazolin hinzugegeben und das Gefäß verschlossen. Die Synthese wurde innerhalb von 90 min bei 140 °C im Mikrowellenreaktor durchgeführt. Das Produkt wurde in quantitativer Ausbeute durch Abrotieren des Lösemittels gewonnen.

<sup>1</sup>H-NMR (20 °C, CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ (ppm) = 1,12 (212 H), 1,82 (30 H), 2,03 (15 H), 2,27-2,38 (260 H), 3,45 (400 H), 5,01-5,07 (30 H), 5,82 (15H).

#### 9.4.7 Synthese des Poly(2-ethyl-2-oxazolin)<sub>60</sub>-*stat*-poly(2-but-3'-enyl-2-oxazolin)<sub>15</sub>-*stat*-poly(2-pent-4'-inyl-2-oxazolin)<sub>25</sub>

Zur Polymerisation wurden 16,54 mg Methyltosylat in einem trockenen Reaktionsgefäß vorgelegt und in 1,2 mL trockenem Acetonitril gelöst. Darauf wurden 0,5285 g 2-Ethyl-2-oxazolin, 0,1667 g 2-But-3'-enyl-2-oxazolin und 0,3040 g 2-Pent-4'-inyl-2-oxazolin hinzugegeben und das Gefäß verschlossen. Die Synthese wurde innerhalb von 90 min bei 140 °C im Mikrowellenreaktor durchgeführt. Das Produkt wurde in quantitativer Ausbeute durch Abrotieren des Lösemittels gewonnen.

<sup>1</sup>H-NMR (20 °C, CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ (ppm) = 1,12 (184 H), 1,83 (48 H), 2,03 (25 H), 2,28-2,38 (282 H), 3,45 (400 H), 5,01-5,07 (32 H), 5,82 (16H).

#### 9.4.8 Synthese des Poly(2-ethyl-2-oxazolin)<sub>53</sub>-*stat*-poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin)<sub>22</sub>-*stat*-poly(2-pent-4'-inyl-2-oxazolin)<sub>30</sub>

Zur Polymerisation wurden 69,23 mg Methyltosylat in einem trockenen Reaktionsgefäß vorgelegt und in 1,3 mL trockenem Acetonitril gelöst. Darauf wurden 1,667 g 2-Ethyl-2-oxazolin, 1,566 g 2-Dec-9'-enyl-2-oxazolin und 1,855 g 2-Pent-4'-inyl-2-oxazolin hinzugegeben und das Vial verschlossen. Die Synthese

wurde innerhalb von 90 min bei 140 °C im Mikrowellenreaktor durchgeführt. Das Produkt wurde in quantitativer Ausbeute durch Abrotieren des Lösemittels gewonnen.

$^1\text{H-NMR}$  (20 °C,  $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  (ppm) = 1,12 (159 H), 1,29 (230 H), 1,60 (47 H), 1,84 (63 H), 2,02-2,04 (76 H), 2,28-2,83 (263 H), 3,45 (400 H), 4,91-5,01 (45 H) 5,74-5,87 (22 H).

#### **9.4.9 Synthese des Poly(2-ethyl-2-oxazolin)<sub>45</sub>-stat-poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin)<sub>20</sub>-stat-poly(2-pent-4'-inyl-2-oxazolin)<sub>35</sub>**

Zur Polymerisation wurden 54,8 mg Methyltosylat in einem trockenen Reaktionsgefäß vorgelegt und in 3 mL trockenem Acetonitril gelöst. Darauf wurden 1,330 g 2-Ethyl-2-oxazolin, 1,248 g 2-Dec-9'-enyl-2-oxazolin und 1,428 g 2-Pent-4'-inyl-2-oxazolin hinzugegeben und das Gefäß verschlossen. Die Synthese wurde innerhalb von 90 min bei 140 °C im Mikrowellenreaktor durchgeführt. Das Produkt wurde in quantitativer Ausbeute durch Abrotieren des Lösemittels gewonnen.

$^1\text{H-NMR}$  (20 °C,  $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  (ppm) = 1,11 (143 H), 1,28 (208 H), 1,57 (44 H), 1,82 (79 H), 2,01-2,34 (78 H), 2,28-2,46 (276 H), 3,45 (400 H), 4,89-5,00 (40 H) 5,73-5,86 (20 H).

#### **9.4.10 Synthese des Poly(2-ethyl-2-oxazolin)<sub>35</sub>-stat-poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin)<sub>20</sub>-stat-poly(2-pent-4'-inyl-2-oxazolin)<sub>45</sub>**

Zur Polymerisation wurden 28,27 mg Methyltosylat in einem trockenen Reaktionsgefäß vorgelegt und in 3 mL trockenem Acetonitril gelöst. Darauf wurden 0,5374 g 2-Ethyl-2-oxazolin, 0,6373 g 2-Dec-9'-enyl-2-oxazolin und 0,9528 g 2-Pent-4'-inyl-2-oxazolin hinzugegeben und das Gefäß verschlossen. Die Synthese wurde innerhalb von 90 min bei 140 °C im Mikrowellenreaktor durchgeführt. Das Produkt wurde in quantitativer Ausbeute durch Abrotieren des Lösemittels gewonnen.

$^1\text{H-NMR}$  (20 °C,  $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  (ppm) = 1,11 (109 H), 1,28 (207 H), 1,57 (44 H), 1,80 (107 H), 2,34 (85 H), 2,28-2,46 (290 H), 3,45 (400 H), 4,91-5,01 (40 H) 5,74-5,87 (20 H).

#### 9.4.11 Funktionalisierung des Poly(2-ethyl-2-oxazolin)<sub>70</sub>-*stat*-poly(2-but-3'-enyl-2-oxazolin)<sub>15</sub>-*stat*-poly(2-pent-4'-inyl-2-oxazolin)<sub>15</sub>

Zur Funktionalisierung mit 9-Azidomethylantracen wurden 0,989 g des Polymers in 30 mL einer Mischung aus DMF/H<sub>2</sub>O (3/1) suspendiert. Danach erfolgte die Zugabe von 305 mg des Azides, 27 mg Natrium-L-ascorbat und 17,23 mg Kupfersulfat Pentahydrat. Die Suspension wurde über Nacht bei 40 °C gerührt. Danach erfolgte die Zugabe von weiteren 60 mg Natrium-L-ascorbat und 34 mg Kupfersulfat Pentahydrat. Nach weiteren 24 h Rühren wurde das Lösemittel abrotiert, der Rückstand in H<sub>2</sub>O dest. suspendiert und für mehrere Stunden am Ultraschallbad behandelt. Danach wurde abfiltriert und das Produkt in quantitativer Ausbeute durch Trocknen am Hochvakuum erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (20 °C, CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ (ppm) = 1,01 (214 H), 1,78 (78 H), 2,33 (270 H), 3,43 (400 H), 4,97 (32 H) 5,79 (15 H), 6,47 (20 H), 6,94 (10 H), 7,56 (70 H), 8,05-8,07 (31 H), 8,28-8,31 (31 H), 8,52 (15 H).

#### 9.4.12 Funktionalisierung des Poly(2-ethyl-2-oxazolin)<sub>60</sub>-*stat*-poly(2-but-3'-enyl-2-oxazolin)<sub>15</sub>-*stat*-poly(2-pent-4'-inyl-2-oxazolin)<sub>25</sub>

Zur Funktionalisierung mit 9-Azidomethylantracen wurden 0,904 g des Polymers in 30 mL einer Mischung aus DMF/H<sub>2</sub>O (3/1) suspendiert. Danach erfolgte die Zugabe von 491 mg des Azides, 43 mg Natrium-L-ascorbat und 27 mg Kupfersulfat Pentahydrat. Die Suspension wurde über Nacht bei 40 °C gerührt. Danach erfolgte die Zugabe von weiteren 134 mg Natrium-L-ascorbat und 62 mg Kupfersulfat Pentahydrat. Nach weiteren 24 h Rühren wurde das Lösemittel abrotiert, der Rückstand in H<sub>2</sub>O dest. suspendiert und für mehrere Stunden am Ultraschallbad behandelt. Danach wurde abfiltriert und Produkt in quantitativer Ausbeute durch Trocknen am Hochvakuum erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (20 °C, CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ (ppm) = 1,06 (195 H), 1,78 (60 H), 2,27 (270 H), 3,42 (400 H), 4,96 (34 H) 5,77 (15 H), 6,42 (37 H), 6,91 (20 H), 7,49 (93 H), 8,05-8,07 (45 H), 8,28-8,31 (45 H), 8,52 (20 H).

#### 9.4.13 Funktionalisierung der Mischung aus Poly(2-ethyl-2-oxazolin)<sub>53</sub>-stat-poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin)<sub>22</sub>-stat-poly(2-pent-4'-inyl-2-oxazolin)<sub>30</sub> und Poly(2-ethyl-2-oxazolin)<sub>35</sub>-stat-poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin)<sub>20</sub>-stat-poly(2-pent-4'-inyl-2-oxazolin)<sub>45</sub>

1,877 g Poly(2-ethyl-2-oxazolin)<sub>53</sub>-stat-poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin)<sub>22</sub>-stat-poly(2-pent-4'-inyl-2-oxazolin)<sub>30</sub> und 1,641 g Poly(2-ethyl-2-oxazolin)<sub>35</sub>-stat-poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin)<sub>20</sub>-stat-poly(2-pent-4'-inyl-2-oxazolin)<sub>45</sub> wurden in DCM gelöst, gerührt und das Lösemittel danach abrotiert. Der Rückstand wurde in 120 mL DMF/H<sub>2</sub>O suspendiert. Dazu wurden 1,85 g 9-Azidomethylantracen, 177 mg Natrium-L-ascorbat und 110 mg Kupfersulfat Pentahydrat gegeben und die Lösung unter Rückfluss bei 45 °C für 12 h gerührt. Danach erfolgte eine nochmalige Zugabe von Katalysator und Reduktionsmittel. Es wurde weitere 24 h bei 45 °C gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte analog zu den bisherigen Funktionalisierungen.

<sup>1</sup>H-NMR (20 °C, CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ (ppm) = 1,06 (195 H), 1,78 (60 H), 2,27 (270 H), 3,42 (400 H), 4,96 (34 H) 5,77 (15 H), 6,42 (37 H), 6,91 (20 H), 7,49 (93 H), 8,05-8,07 (45 H), 8,28-8,31 (45 H), 8,52 (20 H).

#### 9.4.14 Funktionalisierung des Poly(2-ethyl-2-oxazolin)<sub>60</sub>-stat-poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin)<sub>20</sub>-stat-poly(2-pent-4'-inyl-2-oxazolin)<sub>35</sub>

0,65 g des Copoly(2-oxazolin)s wurden in 25 mL DMF/H<sub>2</sub>O (5:1) suspendiert und es wurden 0,35 g 9-Azidemethylantracen, 57,52 mg Natrium-L-ascorbat und 36,1 mg Kupfersulfat Pentahydrat hinzugegeben. Die Mischung wurde für 24 h bei 40 °C gerührt. Danach wurde das Lösemittel abrotiert und der Rückstand in DCM aufgenommen. Diese organische Phase wurde dreimal mit H<sub>2</sub>O dest. extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel abgezogen. Der Rückstand wurde für mehrere Stunden an der Schlenk-Line getrocknet.

<sup>1</sup>H-NMR (20 °C, CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ (ppm) = 1,0 (144 H), 1,25 (258 H), 1,63 (165 H), 1,97 (59 H), 2,26-2,48 (269 H) 3,37 (400 H), 4,90 (41 H), 5,77 (19 H), 6,40 (53 H), 6,92 (28), 7,465 (131 H), 8,01 (63 H), 8,26 (65 H), 8,47 (32 H).

**9.4.15 Scale-up der Synthese des Poly(2-ethyl-2-oxazolin)s**

149,8 g 2-Ethyl-2-Oxazolin wurden mit 2,818 g Methylsilylat und 179,865 g Acetonitril in das Reaktionsgefäß des Mikrowellenreaktors gefüllt. Die Polymerisation wurde bei 140 °C für 30 min bei einer Rührerdrehzahl von 600 UpM im Mikrowellenreaktor durchgeführt und das Produkt in quantitativer Ausbeute durch Abrotieren des Lösemittels erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (20 °C,  $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  (ppm) = 1,11 (303 H), 2,00-2,39 (205 H), 3,44 (400 H).

**9.4.16 Scale-up der Synthese des Poly(2-nonyl-2-oxazolin)s**

169,5 g 2-Nonyl-2-oxazolin wurden zusammen mit 1,615 g Methylsilylat und 180 g Acetonitril in das Reaktionsgefäß des Mikrowellenreaktors gefüllt. Nach einer Aufheizzeit von 160 s wurde die Polymerisation bei 140 °C für 45 min bei einer Rührerdrehzahl von 600 UpM im Mikrowellenreaktor durchgeführt. Das Produkt wurde in quantitativer Ausbeute durch Abrotieren des Lösemittels erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (20 °C,  $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  (ppm) = 1,11 (303 H), 2,00-2,39 (205 H), 3,44 (400 H), 0,87 (308 H), 1,26 (1223 H), 1,57 (231 H), 2,22-2,31 (201 H), 3,43 (400 H).

**9.4.17 Scale-up der Hydrolyse des Poly(2-ethyl-2-oxazolin)**

150 g Poly(2-ethyl-2-oxazolin) wurden mit 600 g 5 M HCl in das Reaktionsgefäß des Mikrowellenreaktors gefüllt. Die Hydrolyse wurde bei 125 °C für 90 min im Mikrowellenreaktor durchgeführt. Im Anschluss wurde das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das feste Produkt wurde zweimal in je 750 mL THF dispergiert und für 1 Stunde im Ultraschallbad behandelt. Danach wurde das Produkt durch Filtration als hellgraues Pulver gewonnen.

$^1\text{H-NMR}$  (20 °C,  $\text{D}_2\text{O}$ , 300 MHz):  $\delta$  (ppm) = 0,90 (36 H), 1,30 (143 H), 1,60 (24 H), 2,50 (24 H), 3,55 (413 H).

## 9.5. Röntgenstrukturanalyse

**Tabelle 9.5.1:** Röntgenographische Daten des **EstOx** und **EstAA**.

	<b>EstOx</b>	<b>EstAA</b>
Kristallographische Daten		
Kristallform	Block	Block
Kristallfarbe	farblos	farblos
Summenformel	C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>4</sub>
Molmasse [g/mol]	157,17	161,16
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
a (Å)	5,547(2)	10,3132(8)
b (Å)	6,765(3)	9,0304(7)
c (Å)	9,993(4)	8,0012(7)
α (°)	90	90
β (°)	91,583(13)	96,688(5)
γ (°)	90	90
V (Å <sup>3</sup> )	374,9(3)	740,10(10)
ρ <sub>calc</sub> (g·cm <sup>-3</sup> )	1,268	1,446
Z	2	4
F(0 0 0)	152	344
μ (Mo-K <sub>α</sub> ) (cm <sup>-1</sup> )	0,102	0,122
Gesammelte Daten		
Gemessene Reflexe	4559	1786
Unabh. Reflexe	1278	1786
R <sub>int</sub>	0,0659	0,000
Absorption		
T <sub>min</sub> / T <sub>max</sub>	0,9690 / 0,9808	0,9574 / 0,9855
Verfeinerung		
Verfeinerte Parameter	101	101
R <sub>1</sub> <sup>a,b</sup> , wR <sub>2</sub> <sup>a,c</sup>	0,0530; 0,1352	0,0630; 0,1432
a, b	0,0887; 0,0457	0,000; 2,2816
ρ (e·Å <sup>-3</sup> )	0,306; -0,219	0,362; -0,325

<sup>a</sup>  $I > 2\sigma(I)$ ;

<sup>b</sup>  $R_1 = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o|$ ;

<sup>c</sup>  $wR_2 = \{[\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]\}^{0.5}$ ;  $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (ap)^2 + bp]$ ;  $p = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ ; a und b: freie Variablen.

## 9.6. Dielektrische Charakterisierung vernetzter Poly(2-Oxazolin)e

### 9.6.1. Herstellung von Formkörpern auf Basis von Poly(2-ethyl-2-oxazolin)<sub>80</sub>-stat-poly(2-but-3'-enyl-2-oxazolin)<sub>20</sub>

0,980 g Poly(2-ethyl-2-oxazolin)<sub>80</sub>-stat-poly(2-but-3'-enyl-2-oxazolin)<sub>20</sub> wurden mit 0,234 g Pentaerythritoltetrakis(3-mercaptopropanoat) und 2 Tropfen Lucirin TPO-L in 4 mL Acetonitril gelöst. Diese Lösung wurde in eine Stahlform mit einem Durchmesser von 50 mm gegossen. Anschliessend wurde die Form über Nacht unter Lichtschutz gelagert. Darauf wurde der Formkörper mit einer breitbandigen UV Lampe bei 4500 mW/cm<sup>2</sup> und einem Abstand des Lichtleiters von 10 cm für 30 min belichtet.

### 9.6.2. Herstellung von Formkörpern auf Basis von Poly(2-nonyl-2-oxazolin)<sub>80</sub>-stat-poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin)<sub>20</sub>

2,00 g Poly(2-nonyl-2-oxazolin)<sub>80</sub>-stat-poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin)<sub>20</sub> wurden in 25 g Dichlormethan gelöst und 267 mg Trimethylolpropanetris(3-mercaptopropionat) sowie 2 Tropfen Lucirin TPO-L zugegeben. Die Mischung wurde 5 min gerührt und das Lösemittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Das vorgetrocknete Gemisch wurde für weiter 15 min unter Vakuum (1 mbar) getrocknet. 1,95 g dieses Festoffes wurden fein gemörsert und in eine Pressform (Ø = 50 mm, h = 0,4 mm) eingebracht. Als Trennhilfe wurde eine Teflonfolie zwischen die Druckplatten der Form und dem Polymermaterial gelegt. Der Pressvorgang erfolgte in der evakuierten Plattenpresse bei 110 °C und 25 bar Druck und einer Endtemperatur von 130 °C für 150 s. Die so erhaltenen Formkörper wurde mit einer breitbandigen UV-Lampe bei 4500 mW/cm<sup>2</sup> für 15 min belichtet. Der Abstand des Lichtleiters zum Formkörper betrug dabei 10 cm. Der vernetzte Formkörper wurde darauf aus der Pressform entfernt, für 10 s in Dichlormethan gequollen und mittels Heißluft getrocknet.

**9.6.3. Herstellung von Formkörpern auf Basis von Poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin)**

2,00 g Poly(2-dec-9'-enyl-2-oxazolin) wurden in 25 g Dichlormethan gelöst und 1,28 g Trimethylolpropantris(3-mercaptopropionat) sowie 2 Tropfen Lucirin TPO-L zugegeben. Die Mischung wurde 5 min gerührt und das Lösemittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Das vorgetrocknete Gemisch wurde für weitere 15 min unter Vakuum (1 mbar) getrocknet. 2,35 g dieses Feststoffes wurden fein gemörsert und in eine Pressform ( $\varnothing = 50$  mm,  $h = 0,4$  mm) eingebracht. Als Trennhilfe wurde eine PET-Folie zwischen die Druckplatten der Form und das Polymermaterial gelegt. Der Pressvorgang erfolgte in der evakuierten Plattenpresse bei 110 °C und 25 bar Druck und einer Endtemperatur von 135 °C für 10 min. Die so erhaltenen Formkörper wurden mit einer breitbandigen UV-Lampe bei 4500 mW/cm<sup>2</sup> für 15 min belichtet. Der Abstand des Lichtleiters zum Formkörper betrug dabei 10 cm. Der vernetzte Formkörper wurde darauf aus der Pressform entfernt, für 10 s in Dichlormethan gequollen und mittels Heißluft getrocknet.



## 10. Referenzen

- [1] F.A. Bovey, F.H. Winslow, *Macromolecules, An Introduction to Polymer Science*. Academic Press Inc., 111 5<sup>th</sup> Avenue New York, 1003 New York, **1979**.
- [2] S.-Y. Moon, J.-M. Kim, Chemistry of photolithographic imaging materials based on the chemical amplification concept. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2007**, *8*, 157-173.
- [3] I. Takashi, S. Okazaki, Pushing the limits of lithography. *Nature* **2000**, *406*, 1027-1031.
- [4] T. Katayama, H. Motobayashi, W.-B. Kang, M.A. Toukhy, J.E. Oberlander, S.S. Ding, M. Neisser, Developable bottom antireflective coatings for 248-nm and 193-nm lithography. *Proc. SPIE* **2004**, *5733*, 968-973.
- [5] F. Wiesbrock, R. Hoogenboom, C.H. Abeln, U.S. Schubert, Single-Mode Microwave Ovens as New Reaction Devices: Accelerating the Living Polymerization of 2-Ethyl-2-Oxazoline. *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 1895-1899.
- [6] R. Luxenhofer, R. Jordan, Click chemistry with poly(2-oxazoline)s. *Macromolecules* **2006**, *39*, 3509-3516.
- [7] E. Rossegger, V. Schenk, F. Wiesbrock, Design Strategies for Functionalized Poly(2-oxazoline)s and Derived Materials. *Polymers* **2013**, *5*, 956-1011.
- [8] D.A. Tomalia, D.P. Sheetz, Homopolymerization of 2-alkyl- and 2-aryl-2-oxazolines. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1966**, *4*, 2253-2256.
- [9] W. Seeliger, E. Aufderhaar, W. Diepers, R. Feinauer, R. Nehring, W. Thier, H. Hellmann, Recent syntheses and reactions of cyclic imidic esters. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, *5*, 875-888.
- [10] T. Kagiya, S. Narisawa, T. Maeda, K. Fukui, Ring-opening polymerisation of 2-substituted 2-oxazolines. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Lett.* **1966**, *4*, 441-445.

- [11] T.G. Bassiri, A. Levy, M. Litt, Polymerization of cyclic imino ethers. I. Oxazolines. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Lett.* **1967**, *5*, 871-879.
- [12] C. Ebner, T. Bodner, F. Stelzer, F. Wiesbrock, One decade of microwave-assisted polymerizations: Quo vadis? *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 254-288.
- [13] C.O. Kappe, Controlled microwave heating in modern organic synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 6250-6284.
- [14] T. Bodner, L. Ellmaier, V. Schenk, J. Albering, F. Wiesbrock, Delocalized  $\pi$ -electrons in 2-oxazoline rings resulting in negatively charged nitrogen atoms: revealing the selectivity during the initiation of cationic ring-opening polymerizations. *Polym. Int.* **2011**, *60*, 1173-1179.
- [16] F. Wiesbrock, R. Hoogenboom, M.A.M. Leenen, M.A.R. Meier, U. S. Schubert, Investigation of the Living Cationic Ring-Opening Polymerization of 2-Methyl-, 2-Ethyl-, 2-Nonyl-, and 2-Phenyl-2-oxazoline in a Single-Mode Microwave Reactor. *Macromolecules* **2005**, *38*, 5025-5034.
- [17] B. Tieke, Makromolekulare Chemie, Zweite Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [18] F. Wiesbrock, R. Hoogenboom, M.A.M. Leenen, S.F.G.M. van Nispen, M. van der Loop, C.H. Abeln, A.M.J. van den Berg, U.S. Schubert, Microwave-Assisted Synthesis of a 4<sup>2</sup>-Membered Library of Diblock Copoly(2-oxazoline)s and Chain-Extended Homo Poly(2-oxazoline)s and Their Thermal Characterization. *Macromolecules* **2005**, *38*, 7957-7966.
- [19] P. Lidström, J. Tierney, B. Wathey, J. Westman, Microwave assisted organic synthesis-a review. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 9225-9283.
- [20] F. Wiesbrock, R. Hoogenboom, U.S. Schubert, Microwave-Assisted Polymer Synthesis: State-of-the-Art and Future Perspectives. *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 1739-1764.

- [21] M. Larhed, K. Olofsson, *Microwave Methods in Organic Synthesis Topics in Current Chemistry*, Springer Berlin Heidelberg **2006**.
- [22] R. Hoogenboom, R.M. Paulus, A. Pilotti, U.S. Schubert, Scale-up of Microwave-Assisted Polymerizations in Batch Mode: The Cationic Ring-Opening Polymerization of 2-Ethyl-2-oxazoline. *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 1556-1560.
- [23] R.M. Paulus, T. Erdmenger, C.R. Becer, R. Hoogenboom, U.S. Schubert, Scale-up of Microwave-Assisted Polymerizations in Continuous-Flow Mode: Cationic Ring-Opening Polymerization of 2-Ethyl-2-Oxazoline, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 484-491.
- [24] Q. Xu, C. Zhang, S. Cai, P. Zhu, L. Liu, Large-scale microwave assisted ring-opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone, *J. Ind. Eng. Chem.* **2010**, *16*, 872-875.
- [25] V. Schenk, L. Ellmaier, E. Rossegger, M. Edler, T. Griesser, G. Weidinger, F. Wiesbrock, Water-developable poly(2-oxazoline)-based negative photoresists. *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 396-400.
- [26] H.C. Kolb, M.G. Finn, K.B. Sharpless, Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 2004-2021.
- [27] C.E. Hoyle, T.Y. Lee, T. Roper, Thiol-enes: Chemistry of the past with promise for the future. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 5301-5338.
- [28] N.B. Cramer, R.K. Sirish, M. Cole, C. Hoyle, C.N. Bowman, Initiation and kinetics of thiol-ene photopolymerizations without photoinitiators. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 5817-5826.
- [29] K. Kempe, R. Hoogenboom, U.S. Schubert, A green approach for the synthesis and thiol-ene modification of alkene functionalized poly(2-oxazoline)s. *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 1484-1489.

- [30] A. Gressl, A. Völkel, H. Schlaad, Thio-click modification of poly[2-(3-butenyl)-2-oxazoline]. *Macromolecules* **2007**, *40*, 7928-7933.
- [31] E. Del Rio, G. Lligadas, J.C. Ronda, M. Galià, V. Cádiz, Poly-2-oxazoline-derived polyurethanes: A versatile synthetic approach to renewable polyurethane thermosets. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 3069-3079.
- [32] K. Kempe, R. Hoogenboom, M. Jaeger, U.S. Schubert, Three-fold metal-free efficient “click” reactions onto a multifunctional poly(2-oxazoline) designer scaffold. *Macromolecules* **2011**, *44*, 6424-6432.
- [33] V. Schenk, L. Ellmair, E. Rossegger, M. Edler, T. Griesser, G. Weidlinger, F. Wiesbrock, Water-Developable Poly(2-oxazoline)-Based Negative Photoresists. *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 396-400.
- [34] M. Fimberger, V. Schenk, E. Rosegger, F. Wiesbrock, UV-induced Crosslinking of Poly[2-(2'-Norbornenyl)-2-Oxazoline]s. *Period. Polytech. Chem. Eng.* **2014**, *58*, 69-74.
- [35] T.R. Dargaville, R. Forster, B.L. Farrugia, K. Kempe, L. Voorhaar, U.S. Schubert, R. Hoogenboom, Poly(2-oxazoline) Hydrogel Monoliths via Thiol-ene Coupling, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 1695-1700.
- [36] V. Schenk, E. Rossegger, C. Ebner, F. Bangerl, K. Reichmann, B. Hoffmann, M. Höpfner, F. Wiesbrock, RGD-Functionalization of Poly(2-oxazoline)-Based Networks for Enhanced Adhesion to Cancer Cells. *Polymers* **2014**, *6*, 264-279.
- [37] A.M. Kelly, A. Hecke, B. Wirnsberger, F. Wiesbrock, Synthesis of Poly(2-oxazoline)-Based Hydrogels with Tailor-Made Swelling Degrees Capable of Stimuli-Triggered Compound Release. *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 1815-1819.
- [38] W.H. Binder, R. Sachsenhofer, 'Click' Chemistry in Polymer and Material Science: An Update. *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 952-981.

- [39] K.Kempe, C. Weber, K. Babiuch, M. Gottschaldt, R. Hoogenboom, U.S. Schubert, Responsive glycol-poly(2-oxazoline)s: Synthesis, cloud point tuning, and lectin binding. *Biomacromolecules* **2011**, *12*, 2591-2600.
- [41] T. Brummelhuis, H. Schlaad, Stimuli-responsive star polymers through thiol-yne core functionalization/crosslinking of block copolymer micelles. *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 1180-1184.
- [42] F. Manzenrieder, R. Luxenhofer, M. Retzlaff, R. Jordan, M.G. Finn, Stabilization of virus-like particles with poly(2-oxazoline)s. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2601-2605.
- [43] K. Lava, B. Verbraeken, R. Hoogenboom, Poly(2-oxazoline)s and click chemistry: A versatile toolbox toward multi-functional polymers. *Eur. Polym. J.* **2015**, *65*, 98-111.
- [44] M. Glassner, D.D. Hooge, J.Y. Park, P. van Steenberge, B.D. Monnery, M.-F. Reiniers, R. Hoogenboom, Systematic investigation of alkyl sulfonate initiators for the cationic ring-opening polymerization of 2-ethyl-2-oxazoline. *Eur. Polym. J.* **2015**, *65*, 298-304.
- [45] C. Alexisa, C. Charnay, V. Lapintea, J.-J. Robina, Hydrophilization by coating of silylated polyoxazoline using sol-gel process. *Prog. Org. Coat.* **2013**, *76*, 519-524.
- [46] H.M.L. Lambermont-Thijs, F.S. van der Woerdt, A. Baumgaertel, L. Bonami, F.E. du Prez, U.S. Schubert, R. Hoogenboom, Linear poly(ethylene imine)s by acidic hydrolysis of poly(2-oxazoline)s: Kinetic screening, thermal properties, and temperature-induced solubility transitions. *Macromolecules* **2010**, *43*, 927-933.
- [47] Y. Niko, G. Konishi, Polymer-chain-induced tunable luminescence properties: Amphiphilic poly(2-oxazoline)s possessing a *N,N*-dialkylpyrene-1-carboxamide chromophore in the side chain. *Macromolecules* **2012**, *45*, 2327-2337.

- [48] A.M. Kelly, V. Kaltenhauser, I. Mühlbacher, K. Rametsteiner, H. Kren., C. Slugovc, F. Stelzer, F. Wiesbrock, Poly(2-oxazoline)-derived contact biocides: Contributions to the Understanding of Antimicrobial Activity. *Macromol. Biosci.* **2013**, *13*, 116-125.
- [49] C. A. Mack, Field Guide to Optical Lithography, SPIE Press, Bellingham, WA **2006**.
- [50] M. Quirk, J. Serda, Semiconductor Manufacturing Technology, Prentice-Hall Inc., New Jersey **2001**.
- [51] E. Roßhaupter, D. Hundt, Photo-Lacke. *Chemie in unserer Zeit* **1971**, *5*, 147-153.
- [53] M. Totzeck, W. Ulrich, A. Göhnermeier, W. Kaiser, Semiconductor fabrication: Pushing deep ultraviolet lithography to its limits. *Nature Photonics* **2007**, *1*, 629-631.
- [54] J.V. Crivello, S.-Y. Shim, Deep-UV Chemically Amplified Dissolution-Inhibited Photoresists. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 2167-2171.
- [55] H. Ito, G.C. Willson, Chemical amplification in the design of dry developing resist materials. *Polym. Eng. Sci.* **1983**, *23*, 1012-1018.
- [56] C. Mack, Fundamental Principles of Optical Lithography – The Science of Microfabrication. John Wiley & Sons Ltd. The Atrium. Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England, **2007**.
- [57] S.A. MacDinald, W.D. Hinsberg, H.R. Wendt, N.J. Clecak, C.G. Willson, Airborne Contamination of a Chemically Amplified Resist. 1. Identification of Problem. *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 348-356.
- [58] S. Middlehoek, Projection Masking, Thin Photoresist Layers and Interference Effects. *IBM Jour. Res. Dev.* **1970**, *14*, 117-124.
- [59] J.E. Korka, Standing Waves in Photoresists. *Applied Optics* **1970**, *9*, 969-970.

- [60] D.F. Ilten, K.V. Patel, Standing Wave Effects in Photoresist Exposure. *Image Technology* **1971**, 9-14.
- [61] E.J. Walker, Reduction of Photoresist Standing-Wave Effects by Post-Exposure Bake. *IEEE Trans. Electron Dev.* **1975**, *22*, 464-466.
- [62] D.W. Widmann, H. Binder, Linewidth Variations in Photoresist Patterns on Profiled Surfaces. *IEEE Trans. Electron Dev.* **1975**, *7*, 467-471.
- [63] D.W. Widmann, Quantitative evaluation of photoresist patterns in the 1  $\mu\text{m}$  range. *Applied Optics* **1975**, *14*, 931-934.
- [64] H.K. Raut, V.A. Ganesh, A.S. Nairb, S. Ramakrishna, Anti-reflective coatings: A critical, in-depth review. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3779-3804.
- [65] C.A. Mack, Absorption and Exposure in Photoresists, *Applied Optics* **1988**, *27*, 4913-4919.
- [66] W.-B. Kang, H. Tanaka, K. Kimura, M. Padmanaban, S. Funato, Y. Kimoshita, T. Kudo, Y. Nuozaki, G. Pawlowski, Bottom Anti-Reflective Coatings for DUV Lithography. *J. Photopolym. Sci. Technol.* **1997**, *10*, 471-478.
- [67] K.-D. Ahn, D. Keun Han, J.-Y. Kim, S.-H. Ha, D.-Y. Lee, J.-L. Nam, New Anti-Reflective Coating Materials Containing a Novel Chromophore for KrF Laser Lithography. *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2001**, *14*, 475-478.
- [68] C.V. Subba Reddy, X. Han, Q.-Y. Zhu, L.-Q. Mai, W. Chen, Dielectric spectroscopy studies on (PVP + PVA) polyblend film. *Microelectron. Eng.* **2006**, *83*, 281-285.
- [69] T. Tanaka, J. Kindersberger, M. Fréchet, S. Gubanski, A.S. Vaughan, S. Sutton, P.H.F. Morshuis, J-P. Mattmann, G.C. Montanari, C. Reed, A. Krivda, J. Castellon, T. Shimizu, P. Péliou, M. Nagao, Polymer nanocomposites – fundamentals and possible applications to power sectors, *Electra* **2011**, *254*, 69-73.
- [70] J.K. Nelson, Dielectric Polymer Nanocomposites, Springer New York, **2010**.

- [71] E. Killmann, H.G. Wiegand, Charakterisierung adsorbierter Makromolekülschichten durch Ellipsometrie. *Makromolekulare Chemie* **1970**, *132*, 239-258.
- [72] F.L. McCrackin, E. Passaglia, R.R. Stromberg, H.L. Steinberg, Measurement of the Thickness and Refractive Index of Very Thin Films and the Optical Properties of Surfaces by Ellipsometry. *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A* **1963**, *67A*, 363-377.
- [73] C.C. Chusuei, D-W. Goodman, X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, Third Edition. Academic Press, 2002.
- [74] W.H. Keesom, Die Van der Waalsschen Kohäsionskräfte, *Phys. Z.* **1921**, *22*, 129-141.
- [75] P.J.W. Debye, Die Van der Waalsschen Kohäsionskräfte, *Phys. Z.* **1920**, *21*, 178-187.
- [76] F. London, The general theory of molecular forces, *Trans. Faraday Soc.* **1937**, *33*, 8-26.
- [77] D.K. Owens, Estimation of the Surface Free Energy of Polymers. *J. App. Polym. Sci.* **1969**, *13*, 1741-1747.
- [78] D.Y. Kwok, A. Neumann, Contact angle measurement and contact angle interpretation. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1999**, *81*, 167-249.
- [79] Y. Yuan, T.R. Lee, Contact Angle and Wetting Properties. *Surface Science Techniques*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **2013**.
- [80] F. Wiesbrock, R. Hoogenboom, M.A.M. Leenen, M.A.R. Meier, U.S. Schubert, Investigation of the living cationic ring-opening polymerization of 2-methyl-, 2-ethyl-, 2-nonyl-, and 2-phenyl-2-oxazoline in a single-mode microwave reactor. *Macromolecules* **2005**, *38*, 5025-5034.



- 
- [81] R. Hoogenboom, M.W.M. Fijten, G. Kickelbick, U.S. Schubert, Synthesis and crystal structures of multifunctional tosylates as basis for star-shaped poly(2-ethyl-2-oxazoline)s. *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, *6*, 773-783.
- [82] R. Luxenhofer, M. Bezen, R. Jordan, Kinetic investigations on the polymerization of 2-oxazolines using pluritriplate initiators. *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 1509-1513.
- [83] F. Wiesbrock; R. Hoogenboom, C.H. Abeln, U.S. Schubert, Single-Mode Microwave Ovens as New Reaction Devices: Accelerating the Living Polymerization of 2-Ethyl-2-oxazoline. *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 1895-1899.
- [84] M.T. Zarka, O. Nuyken, R. Weberskirch, Amphiphilic Polymer Supports for the Asymmetric Hydrogenation of Amino Acid Precursors in Water. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3228-3234.
- [85] A.M. Kelly, V. Kaltenhauser, I. Mühlbacher, K. Rametsteiner, H. Kren, C. Slugovc, F. Stelzer, F. Wiesbrock, Poly(2-oxazoline)-derived contact biocides: Contributions to the understanding of antimicrobial activity. *Macromol. Biosci.*, **2013**, *13*, 116–125.
- [86] H.P.C. Van Kuringen; J. Lenoir, E. Adriaens; J. Bender, B.G. de Geest, R. Hoogenboom, Partial hydrolysis of poly(2-ethyl-2-oxazoline) and potential implications for biomedical applications. *Macromol. Biosci.* **2012**, *12*, 1114-1123.
- [87] C.K. Johnson, ORTEP, Report ORNL-5138, Oak Ridge TN **1976**.
- [88] T.L. Cottrell, The Strengths of Chemical Bonds, 2nd ed., Butterworths, London, **1958**.
- [89] S.W. Benson, Bond energies, *J. Chem. Educ.* **1965**, *42*, 502-518.
- [90] H.-J. Krause, P. Neumann, Process for the preparation of 2-alkyl- and 2-alkenyl-oxazolines. EP 0315856 B1 **1995**.
- [91] Undecylenic acid. *Monograph Alternative Medicine Review* **2002**, *7*, 68-70.

[92] Witte H., Seeliger W., *Liebigs Ann.* **1974**, *6*, 996-1009.

[93] G.M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for structure solution, University of Göttingen **1997**.