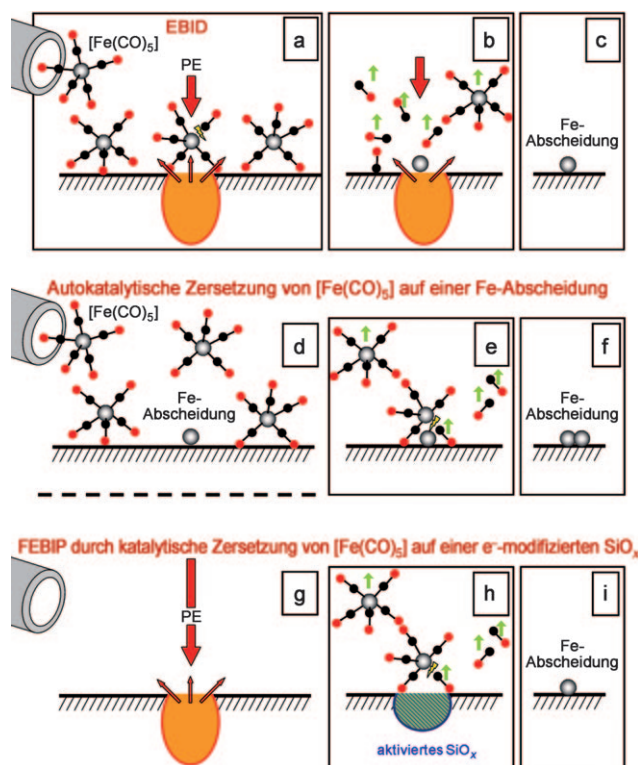


Elektronen als „unsichtbare Tinte“: Herstellung von Nanostrukturen durch lokale elektronenstrahlinduzierte Aktivierung von SiO_x **

Marie-Madeleine Walz, Michael Schirmer, Florian Vollnhals, Thomas Lukasczyk, Hans-Peter Steinrück und Hubertus Marbach*

Das gezielte Hinzufügen oder Entfernen von Elektronen kann genutzt werden, um die Bildung oder den Bruch chemischer Bindungen einzuleiten. Im weiteren Sinne können Elektronen damit als hervorragendes Hilfsmittel zur Modifizierung der Eigenschaften unterschiedlichster Materialien betrachtet werden.^[1] Mit der Verfügbarkeit stark fokussierter Elektronenstrahlen, z. B. in der Rasterelektronenmikroskopie (REM), ist es möglich, elektroneninduzierte Prozesse im Nanometer- und Subnanometerbereich gezielt anzuwenden.^[2–6] Mit dieser Verfahrensweise gelingt es, ein Hauptziel der Nanotechnologie anzuvizieren, nämlich die Erzeugung von extrem kleinen und chemisch wohldefinierten Strukturen.

Der Ausgangspunkt unserer Experimente war die elektronenstrahlinduzierte Abscheidung (electron beam induced deposition, EBID). Das Prinzip von EBID ist in Schema 1 a–c skizziert. Ein hochfokussierter Elektronenstrahl induziert lokal die Zersetzung adsorbierter Precursormoleküle (molekularer Vorstufen), um auf diese Weise eine Abscheidung der nichtflüchtigen Bestandteile zu erreichen. Als Nachfolger von Ionenstrahlverfahren zur Reparatur lithographischer Masken hat EBID kürzlich den Weg in die Anwendung in der Halbleiterindustrie gefunden und somit insgesamt an Bedeutung gewonnen.^[7] Die physikalischen und chemischen Grundlagen von elektroneninduzierten Prozessen sind generell von größtem Interesse, da sie für andere wichtige technische Anwendungen, z. B. die Elektronenstrahlolithographie (electron beam lithography, EBL), die Standardmethode zur Herstellung von Masken für die UV-Lithographie, ebenfalls eine wesentliche Rolle spielen.



Schema 1. Drei unterschiedliche Zersetzungspfade des Precursormoleküls $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$. a–c) Idealisierter EBID-Prozess: a) Dosierung und Adsorption von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$; b) lokale Bestrahlung der adsorbierten Moleküle mit dem Primärelektronen (PE)-Strahl und den emittierten rückgestreuten und Sekundärelektronen (ausgelöst im orangefarbenen keulenförmigen Bereich). c) Elektronenstrahlinduzierte Zersetzung von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ in flüchtige Bestandteile (z. B. CO) und nicht flüchtige Bestandteile (z. B. Fe) sowie Desorption von nicht bestrahlten, intakten Molekülen. d) Resultierende Fe-Abscheidung. d–f) Autokatalytische Zersetzung an bereits abgeschiedenem Fe: d) $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ -Dosierung auf eine Oberfläche, die bereits mit abgeschiedenem Fe bedeckt ist. e) Autokatalytische Zersetzung von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ an dem abgeschiedenem Fe. f) Vergrößerte Fe-Abscheidung. g–i) Zersetzung von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ auf der durch Elektronen modifizierten, aktivierten SiO_x -Schicht (300 nm) auf Si(001): g) Bestrahlung der SiO_x -Schicht mit dem Primärelektronenstrahl. h) Zersetzung von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ auf dem aktivierten SiO_x -Substrat. i) Fe-Abscheidung.

[*] M.-M. Walz, M. Schirmer, F. Vollnhals, T. Lukasczyk, Prof. Dr. H.-P. Steinrück, Dr. H. Marbach
Lehrstuhl für Physikalische Chemie II
Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 3, 91058 Erlangen (Deutschland)
Fax: (+49) 9131-852-8867
E-Mail: marbach@chemie.uni-erlangen.de
und
Interdisciplinary Center for Molecular Materials
Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 3, 91058 Erlangen (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der DFG (Fördernummer MA 4246/1-1), COST Action CM0601, COST Action D41 und dem Exzellenzcluster „Engineering of Advanced Materials“ gefördert. Wir danken Stefan Tampier und Dr. Matthias Moll (Institut für Anorganische Chemie, Universität Erlangen-Nürnberg) für technische Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201001308> zu finden.

Da es eine große Vielfalt von geeigneten Precursormolekülen gibt, und da hinsichtlich des Substrats praktisch keine Beschränkungen bestehen, kann mithilfe von EBID nahezu jede Kombination von Abscheidungsmaterial und Substrat anvisiert werden.^[4–6] Als Prototyp für leitfähige Strukturen auf einem isolierenden Material haben wir hier Eisennanostrukturen auf einer SiO_x -Schicht auf Si(001) hergestellt.

Schema 1 a–c zeigt eine idealisierte Darstellung des EBID-Prozesses, bei dem mithilfe von Elektronen die lokale Zersetzung von Eisenpentacarbonyl, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, induziert wird, die zu einer sauberen Eisenabscheidung führt.

Durch die Fokussierung von Elektronenstrahlen im Nanometerbereich kann man mit EBID heute Nanostrukturen beliebiger Form erzeugen, die auf sehr dünnen Substraten minimale Abmessungen von 1–3 nm haben können.^[3]

Bei EBID werden zur Herstellung von Metallnanostrukturen vorwiegend metallorganische Precursormoleküle verwendet. Der überwiegende Teil der Experimente wurde bisher im Hochvakuum (HV) durchgeführt, was zu einem typischen Metallgehalt der Abscheidungen von lediglich 15–60 % führt (z. B. [8, 9]), wobei Kohlenstoff und Sauerstoff die Hauptverunreinigungen darstellen. Der Kohlenstoffgehalt ist auf die Zersetzung von kohlenstoffhaltigen Bestandteilen des Precursors und/oder Kohlenwasserstoffen aus dem Restgas der HV-Kammer zurückzuführen. Dieser eigentlich störende Effekt kann aber auch genutzt werden, um kohlenstoffhaltige Abscheidungen zu erzeugen, z. B. als Template für das Wachstum von speziellen Polymerstrukturen.^[10] Um solche Verunreinigungen zu vermeiden, verfolgen wir einen oberflächenchemischen Ansatz, bei dem EBID im Ultrahochvakuum (UHV) auf wohldefinierten Substraten durchgeführt wird.^[11–13] Mit diesem Ansatz können z. B. aus $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ Eisennanostrukturen hergestellt werden, die einen Metallgehalt über 95 % und laterale Abmessungen von teilweise weniger als 10 nm haben.^[11, 12] Im Rahmen dieser Untersuchungen stellte sich auch heraus, dass der Präparationszustand des Substrats, also die langreichweitige Ordnung und die Reinheit, einen starken Einfluss auf die Zusammensetzung und die Morphologie der EBID-Abscheidungen hat.^[11, 12]

Hier berichten wir über die lokale Aktivierung einer oxidischen Oberfläche mithilfe eines fokussierten Elektronenstrahls und die anschließende katalytische Zersetzung von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ in den bestrahlten Oberflächenbereichen bei Raumtemperatur (RT). Zunächst diskutieren wir Ergebnisse des „klassischen“ EBID-Prozesses, d. h. die Oberfläche wird mit dem Elektronenstrahl bestrahlt, während $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ dosiert wird. Anschließend zeigen wir, dass Fe-Abscheidungen ebenfalls erzeugt werden können, indem man zuerst bestimmte Oberflächenbereiche mit dem Elektronenstrahl aktiviert und danach, in einem zweiten Schritt, die Oberfläche dem Precursorgas aussetzt. Bei dem Substrat handelt es sich um eine kommerziell erhältliche, 300 nm dicke SiO_x -Schicht auf einer Si(001)-Einkristalloberfläche.

In Abbildung 1a ist ein Abschnitt einer insgesamt 45 μm langen Linie zu sehen, die mit EBID hergestellt wurde; die Elektronen-Liniendosis betrug $1.9 \mu\text{Ccm}^{-1}$ und der nominelle $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ -Hintergrunddruck war 3×10^{-7} mbar. (Der tatsächliche Druck ist höher, da das Dosierrohr direkt auf die Probenoberfläche gerichtet ist.) Im REM-Bild erscheint die resultierende, ungefähr 45 nm breite Linie dunkler als der Rest der Oberfläche. Nach dem EBID-Prozess wurde die Oberfläche ohne zusätzliche Elektronenbestrahlung weiter dem Precursorgas ausgesetzt. Die entsprechenden REM-Bilder sind in Abbildung 1b–g für einen repräsentativen Abschnitt der Linie analog zu Abbildung 1a dargestellt. Mit zunehmender $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ -Dosierung nach dem EBID-Prozess

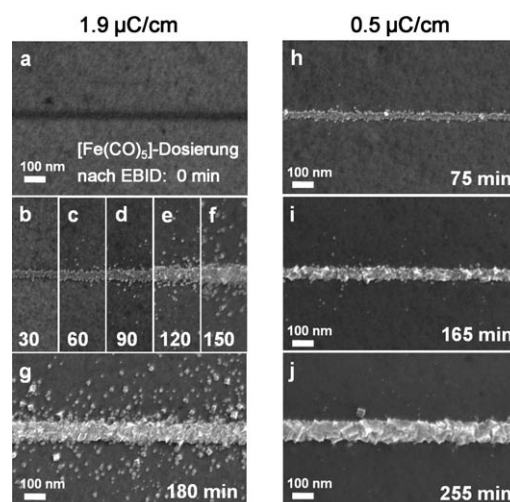


Abbildung 1. Abscheidung von Fe-Linien auf SiO_x (300 nm) auf Si(001) mit zwei unterschiedlichen Elektronen-Liniendosen und unterschiedlichen zusätzlichen $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ -Dosierungszeiten nach dem EBID-Prozess (siehe Angaben in den Bildern). a–g) Liniendosis $1.9 \mu\text{Ccm}^{-1}$; h–j) Liniendosis $0.5 \mu\text{Ccm}^{-1}$. (Siehe die Hintergrundinformationen für eine animierte Bildfolge und den Text für weitere Details.)

ist ein kontinuierlicher Übergang von einer dunklen Linie bei 0 min zu einer zunehmend helleren und breiteren Linie zu beobachten, wobei sich die Morphologie der Linie von einem granularen Erscheinungsbild bei 30 min zu größeren, würfelförmigen Strukturen bei 180 min wandelt.

Die Linie ist nach 180 min weniger als 95 nm breit (Abbildung 1g). Zusätzlich zu den Linien bilden sich verstreute Strukturen in unmittelbarer Nähe der Linien, d. h. in Bereichen, die nicht direkt durch den Primärelektronenstrahl bestrahlt wurden. Mit zunehmender Dosierzeit nimmt sowohl die Zahl als auch die Größe dieser Strukturen zu.

Diese verstreuten Strukturen werden durch rückgestreute Elektronen verursacht („backscattered electron (BSE) proximity effect“).^[6] Das beobachtete Wachstum der Linienstruktur bei zusätzlicher nachträglicher Dosierung des Precursorgases kann auf die lokale autokatalytische Zersetzung von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ an den zuvor abgeschiedenen EBID-Strukturen zurückgeführt werden. Das Grundprinzip der autokatalytischen Zersetzung impliziert, dass kleine Mengen Eisen den Keim für das weitere Wachstum bilden können (Schema 1 d–f).

Neben der zusätzlichen Dosierzeit des Precursorgases sollte auch die Menge an Eisen, das vorher durch EBID abgeschieden wurde, einen wichtigen experimentellen Parameter darstellen, der die Größe und die Morphologie der autokatalytisch gewachsenen Fe-Strukturen bestimmt. Um diese Hypothese zu überprüfen, werden Strukturen verglichen, die mit Liniendosen von $1.9 \mu\text{Ccm}^{-1}$ und $0.5 \mu\text{Ccm}^{-1}$ unter sonst identischen experimentellen Bedingungen erhalten wurden. Die jeweiligen Linienabschnitte sind in Abbildung 1 h–j dargestellt. Während eine wesentliche Beobachtung, nämlich die Veränderung der Größe und Morphologie der Abscheidung mit zunehmender Gasdosierung, reproduziert wird, ist zusätzlich erkennbar, dass die Zahl der gestreuten Strukturen deutlich reduziert ist. Dies zeigt, dass die absolute Elektro-

nendosis, die während des EBID-Prozesses aufgebracht wird, und infolgedessen auch die Menge und die Verteilung des zuvor abgeschiedenen Eisens, die Größe und Morphologie der autokatalytisch gewachsenen Struktur in der Tat sehr stark beeinflussen. Längere Gasdosierungszeiten liefern Abscheidungen mit vorwiegend würfelförmigen Strukturelementen, was auf das Wachstum von bcc- α -Eisen-Kristallen hindeutet.^[14,15] Tatsächlich kann mit lokaler Auger-Elektronenspektroskopie ein Eisengehalt $>95\%$ nachgewiesen werden (siehe die Hintergrundinformationen).

Allgemein sollte Eisen auf SiO_x , aufgrund seiner höheren Ordnungszahl und Masse, im REM heller erscheinen als das Substrat.^[16] da dies aber nicht der Fall ist, ist die dunkle Linie in Abbildung 1a weiter zu untersuchen. Die Tatsache, dass ein Abdunkeln der SiO_x -Oberfläche schon bei der Aufnahme eines normalen REM-Bilds zu beobachten ist, weist darauf hin, dass das dunkle Erscheinungsbild der Linie in Abbildung 1a zumindest teilweise auf die Bestrahlung mit dem Elektronenstrahl zurückzuführen ist. Durch EBID wird an der Stelle der Linie offensichtlich so wenig Eisen abgeschieden, dass es nicht wesentlich zu dem beobachteten Kontrast beiträgt.

Die bisher diskutierten Ergebnisse zeigen eindeutig, dass es möglich ist, auf SiO_x bereits bei RT saubere Fe-Nanostrukturen mit bestimmter Form und Morphologie (granular oder kubisch) autokatalytisch wachsen zu lassen. Die Keime für den Wachstumsprozess bestehen aus geringsten Mengen Eisen, die durch EBID vor der weiteren Dosierung des Precursorgases abgeschieden wurden. Mit einem höheren $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ -Partialdruck nach dem EBID-Prozess sollte sich der Wachstumsprozess beschleunigen lassen. Das autokatalytische Wachstum kann jedoch auch ein größeres Problem darstellen: Insbesondere bei längeren Schreibprozessen mit EBID sind die Strukturen, die am Anfang des EBID-Experiments hergestellt werden, dem Precursorgas länger ausgesetzt und wachsen somit stärker, als die am Ende hergestellten.

Wie bereits ausgeführt, wird nur eine sehr kleine Menge Eisen als Keim für das weitere autokatalytische Wachstum benötigt. Zusätzlich wird das Abdunkeln der Oberfläche (Abbildung 1a) schon allein durch das Bestrahlen mit dem Elektronenstrahl bewirkt. Deshalb kann vermutet werden, dass das Substrat selbst lokal durch den Elektronenstrahl modifiziert wird, sodass die Zersetzung von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ begünstigt wird. Die Grundidee eines solchen Prozesses ist in Schema 1 g–i skizziert. Um diese Hypothese zu verifizieren, wurde die Oberfläche zuerst dem Elektronenstrahl im UHV (Hintergrunddruck $\leq 1.5 \times 10^{-10}$ mbar) ausgesetzt, d. h. ohne gleichzeitiges Dosieren des Eisenprecursors. Danach wurde $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ für eine bestimmte Zeitspanne (hier 270 Minuten) bei einem Hintergrunddruck von 3×10^{-7} mbar dosiert. Abbildung 2 zeigt die entsprechenden REM-Bilder für zunehmende Elektronen-Liniendosen, in denen deutlich das Wachstum der Linienstrukturen in den bestrahlten Bereichen zu erkennen ist.

In Analogie zur chemischen Photographie oder zur klassischen UV-Lithographie kann der dabei ablaufende Prozess in zwei Schritte unterteilt werden:^[17] 1) „Belichtung“ in Form einer lokalen Veränderung/Aktivierung der Oberfläche durch

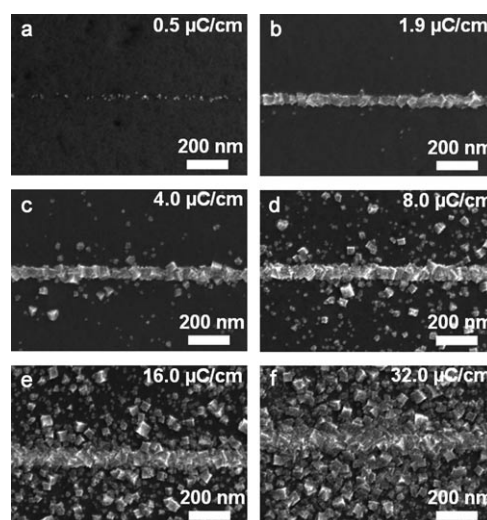


Abbildung 2. Abscheidung von Fe-Linien auf SiO_x (300 nm) auf Si(001) durch Aktivierung der SiO_x -Oberfläche mit unterschiedlichen Elektronendosen und anschließende $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ -Dosierung von 270 Minuten. Die verwendeten Elektronen-Liniendosen sind in den jeweiligen Bildern vermerkt.

die Bestrahlung mit Elektronen und 2) „Entwickeln“ durch das Dosieren des Precursors, der dann ausschließlich in den Bereichen der Oberfläche zersetzt wird, die zuvor mit Elektronen bestrahlt wurden (Schema 1 g–i). Die resultierende Fe-Abscheidung dient dann als Keim für die autokatalytische Zersetzung von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ bei RT (Schema 1 d–f) und führt zum Wachstum von kontinuierlichen Eisenstrukturen an den durch den Elektronenstrahl vorher definierten Stellen. Bei diesem Ansatz kann durch die Wahl einer geeigneten Elektronendosis und Gasdosierungszeit die Bildung verstreuter Strukturen in der Umgebung der Linien durch BSEs nahezu komplett unterdrückt werden, was gut definierte Linien ergibt (z. B. Abbildung 2b, Breite <50 nm). Des Weiteren kann bei diesem Ansatz das Problem des unkontrollierten autokatalytischen Wachstums an Fe-Keimen, die durch EBID hergestellt wurden, umgangen werden, da der Precursor erst nach der Bestrahlung mit Elektronen dosiert wird.

Die „aktivierten“ Bereiche werden als Sauerstoff-Fehlstellen gedeutet, die durch elektroneninduzierte Sauerstoffdesorption über den Knotek-Feibelman-Mechanismus entstehen,^[18,19] wie von Pfnür et al. für sehr dünne SiO_x -Filme vorgeschlagen.^[20] Die Herstellung von Nanostrukturen gelang hier über Lithographie durch elektronenstrahlvermittelte selektive thermische Desorption (electron-beam-assisted selective thermal desorption, EBSTD), eine Methode die von Watanabe et al. eingeführt wurde.^[21] Beim EBSTD-Prozess wird der erste Bearbeitungsschritt, die Bestrahlung eines sehr dünnen SiO_x -Films auf einem Si-Substrat mit einem fokussierten Elektronenstrahl, als lokale Reduktion von SiO_2 zu SiO interpretiert.

Der anschließende „Entwicklungsschritt“ wird durch die thermische Desorption der SiO-Spezies erreicht, d. h. durch das Heizen des Substrats entstehen SiO-freie Bereiche aus reinem Si auf der Oberfläche. Diese Methode ist offensichtlich auf sehr dünne Siliziumoxidfilme begrenzt. Auf der

Grundlage dieser Ergebnisse schließen wir, dass in unserem Fall SiO die aktive Spezies für die anfängliche Zersetzung von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ ist und dass die autokatalytische Zersetzung erst im Anschluss, nach der Bildung der ersten Fe-Keime, folgt. In der Vergangenheit wurde bereits vereinzelt über die autokatalytische Zersetzung von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ an (z. B. durch Ga^+ -Beschuss) spezifisch modifizierten Stellen auf Silicium-Substraten berichtet.^[22] Allerdings wurde dabei immer eine erhöhte Substrattemperatur benötigt, während die Abscheidungen in dieser Arbeit bei RT hergestellt wurden.

Es ist an dieser Stelle wichtig zu erwähnen, dass die wesentlichen Ergebnisse mehrere Male auf unterschiedlichen Proben reproduziert wurden, insbesondere auch auf Proben, die frisch in die UHV-Kammer eingeschleust wurden, ohne vorher $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ ausgesetzt worden zu sein. Eine elektroneninduzierte Zersetzung adsorbierter $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ -Moleküle, die von einem vorherigen Experiment stammen, kann somit als Ursache für den beobachteten Effekt ausgeschlossen werden. Weiterhin scheint das autokatalytische Wachstum von Eisen bei RT beim Dosieren von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ nur im UHV zu erfolgen.^[12,14] Dagegen wird im HV ein entsprechendes Wachstum nur bei erhöhten Substrattemperaturen, vorwiegend um 450 K, berichtet.^[23]

Des Weiteren konnten wir feststellen, dass bei Proben mit einer starken Kohlenstoffverunreinigung die elektroneninduzierte Aktivierung entweder stark reduziert oder sogar völlig unterbunden war; eine ausreichend saubere Oberfläche ist also eine unbedingte Voraussetzung für den erfolgreichen Ablauf des Prozesses. Dies unterstreicht nochmals die Bedeutung des UHV, hier um eine saubere Oberfläche zu erhalten. Im Hinblick auf eine mögliche Desaktivierung der mit Elektronen bestrahlten Bereiche durch die Zersetzung von Restgasen können wir feststellen, dass die bestrahlten Bereiche im UHV zumindest noch nach zwei Tagen aktiv waren.

Der hier beschriebene neuartige Prozess zur Herstellung sauberer Fe-Nanostrukturen gehört allgemein zu den Prozessierungsverfahren mithilfe von fokussierten Elektronenstrahlen („focused electron beam induced processing“, FEBIP), zu denen auch EBID zu rechnen ist, und birgt sicherlich das Potenzial für weitere interessante Anwendungen: Auch andere Precursormoleküle könnten in den durch Bestrahlung mit Elektronen aktivierten Bereichen zersetzt werden; besonders Erfolg versprechende Kandidaten sind Metallcarbonyle wie $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$,^[23] $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ oder $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$.^[5] Darüber hinaus könnte die lokale Aktivierung anderer oxidischer Substrate, z. B. TiO_2 , interessant sein. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Optimierung der Prozessparameter, z. B. im Hinblick auf die Erzeugung möglichst kleiner Nanostrukturen. Wir schlagen daher den hier vorgestellten FEBIP-Prozess als neuartige Methode zur lithographischen Herstellung von Metallnanostrukturen auf isolierenden Substraten vor. Im Vergleich zu EBID hat die neue FEBIP-Prozedur den Vorteil, dass Elektronen nicht in einer bereits gebildeten Abscheidung gestreut werden, d. h. es erfolgt keine zusätzliche unbeabsichtigte Abscheidung in der unmittelbaren Nähe der bestrahlten Bereiche aufgrund vorwärtsgestreuter Elektronen (forward scattered electron proximity effect).^[6,9,24] Darüber hinaus sollte die beschriebene lokale elektroneninduzierte Aktivierung ebenfalls gut mit

Maskentechniken, wie sie in der Halbleiterindustrie verwendet werden, funktionieren. Hinsichtlich der relativ niedrigen Elektronendosen, die benötigt werden, (und der Möglichkeit, dass die Aktivierung auch mit UV-Licht gelingen könnte)^[25] könnte man sich, in Kombination mit einem höheren Gasdruck des Precursorgases, sogar industrielle Anwendungen vorstellen, bei denen die Größe der Abscheidung mithilfe der Precursordosierung kontrolliert wird. Vorausgesetzt, dass die lokale Aktivierung tatsächlich nach dem vorgeschlagenen Knotek-Feibelman-Mechanismus^[18] abläuft, könnte die gegenwärtige Größengrenze in der Elektronenstrahlolithographie aufgrund niederenergetischer Sekundärelektronen zumindest teilweise überwunden werden.

Zusammenfassend wurde ein neuartiger zweistufiger Prozess vorgestellt, mit dem Fe-Nanostrukturen auf einer 300 nm dicken SiO_x -Schicht auf Si(001) bei Raumtemperatur lokal hergestellt werden können. Im ersten Schritt wird die Oberfläche mit einem hochfokussierten Elektronenstrahl von 3 nm Durchmesser lokal aktiviert. Beim zweiten Schritt werden die aktivierten Bereiche durch das Dosieren eines metallorganischen Precursors „entwickelt“. Dabei wird der Precursor, in dieser Arbeit $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, lokal zersetzt, und in der Folge wachsen die so erzeugten reinen Eisenabscheidungen autokatalytisch weiter, bis die Precursordosierung beendet wird. In einem anschaulicheren Bild könnte man sich den gesamten Prozess auch so vorstellen, dass im Belichtungsschritt mit „unsichtbarer Tinte“ geschrieben wird, die dann durch den Entwicklungsschritt sichtbar gemacht wird. Abgesehen von der eher akademischen Anwendungsmöglichkeit, geheime Nanobotschaften im UHV zu schreiben, könnte der beschriebene Effekt der Ausgangspunkt für eine neue Methode zur Herstellung von Nanostrukturen sein.

Experimentelles

Alle Experimente wurden in einem UHV-System (Multiscanlab Omicron Nanotechnology, Deutschland) mit einem Basisdruck unter 2×10^{-10} mbar durchgeführt. Die Hauptkomponente der Analysenkammer ist eine UHV-kompatible Elektronensäule (Leo Gemini), die REM mit einer Auflösung unter 3 nm ermöglicht. Eisenpentacarbonyl ($[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, 99.5 %) wurde von ABCR GmbH & Co. KG (Deutschland) und Acros Oreganics (Belgien) erworben. Das Substrat, 300 nm SiO_x auf Si(001) (thermisches Oxid; Länge: 10 mm; Breite: 2 mm; Dicke: 0.38 mm; p-dotiert, $\rho = 1\text{--}20 \text{ } \Omega\text{cm}$, geliefert mit Illmar P4-Schutzlack), wurde von CrysTec GmbH (Deutschland) bezogen. Unter atmosphärischen Bedingungen wurde das Substrat im Ultraschallbad nacheinander mit Aceton, 2-Propanol und destilliertem Wasser für mindestens 5 Minuten behandelt, um den kohlenstoffhaltigen Schutzlack zu entfernen. Das Substrat wurde nach dem Einschleusen in das UHV-System nicht weiter gereinigt oder geheizt. Alle EBID- und FEBIP-Experimente wurden mit einer Primärelektronenstrahlenergie von 15 kV und einem Strahlstrom von 400 pA durchgeführt.

Eingegangen am 4. März 2010

Stichwörter: Eisen · Elektronenmikroskopie · Kristallwachstum · Nanotechnologie · Siliciumoxid

- [1] a) A. A. C. Papageorgiou, C. L. Pang, Q. Chen, G. Thornton, *ACS Nano* **2007**, *1*, 409; b) A. Götzhäuser, W. Eck, W. Geyer, V. Stadler, T. Weimann, P. Hinze, M. Grunze, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 803; c) W. Eck, A. Küller, M. Grunze, B. Volkel, A. Götzhäuser, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2583; d) A. Turchanin, A. Beyer, C. T. Nottbohm, X. H. Zhang, R. Stosch, A. Sologubenko, J. Mayer, P. Hinze, T. Weimann, A. Götzhäuser, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1233; e) T. Hamann, E. Bohler, P. Swiderek, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4715; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4643; f) R. D. Ramsier, J. T. Yates, *Surf. Sci. Rep.* **1991**, *12*, 246.
- [2] a) W. F. van Dorp, C. W. Hagen, P. A. Crozier, P. Kruit, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 225305; b) S. Matsui, K. Mori, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1986**, *4*, 299; c) A. N. Broers, W. W. Molzen, J. J. Cuomo, N. D. Wittels, *Appl. Phys. Lett.* **1976**, *29*, 596; d) H. W. P. Koops, R. Weiel, D. P. Kern, T. H. Baum, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1988**, *6*, 477.
- [3] a) W. F. van Dorp, B. van Someren, C. W. Hagen, P. Kruit, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1303; b) L. van Kouwen, A. Botman, C. W. Hagen, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 2149.
- [4] S. J. Randolph, J. D. Fowlkes, P. D. Rack, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2006**, *31*, 55.
- [5] I. Utke, P. Hoffman, J. Melngailis, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2008**, *26*, 1197.
- [6] W. F. van Dorp, C. W. Hagen, *J. Appl. Phys.* **2008**, *104*, 081301.
- [7] K. Edinger, H. Becht, J. Bihr, V. Boegli, M. Budach, T. Hofmann, H. W. P. Koops, P. Kuschnerus, J. Oster, P. Spies, B. Weyrauch, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2004**, *22*, 2902.
- [8] a) Siehe Lit. [2d]; b) I. Utke, P. Hoffmann, R. Berger, L. Scandella, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 4792; c) A. Botman, J. J. L. Mulders, C. W. Hagen, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 372001.
- [9] Y. M. Lau, P. C. Chee, J. T. L. Thong, V. Ng, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2002**, *20*, 1295.
- [10] M. Steenackers, R. Jordan, A. Küller, M. Grunze, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2921.
- [11] T. Lukaszczuk, M. Schirmer, H.-P. Steinrück, H. Marbach, *Small* **2008**, *4*, 841.
- [12] T. Lukaszczuk, M. Schirmer, H.-P. Steinrück, H. Marbach, *Langmuir* **2009**, *25*, 11930.
- [13] O. Guise, H. Marbach, J. Levy, J. Ahner, J. T. Yates, *Surf. Sci.* **2004**, *571*, 128.
- [14] W. Zhang, M. Shimojo, M. Takeguchi, K. Furuya, *J. Mater. Sci.* **2006**, *41*, 2577.
- [15] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Holleman-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Vol. 101*, Walter de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [16] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy*, Springer, Heidelberg, **1998**.
- [17] *Springer Handbook of Nanotechnology* (Hrsg.: B. Bhushan), Springer, Berlin, **2006**.
- [18] M. L. Knotek, P. J. Feibelman, *Phys. Rev. Lett.* **1978**, *40*, 964.
- [19] H. Niehus, W. Losch, *Surf. Sci.* **1981**, *111*, 344.
- [20] a) T. Block, H. Pfnür, *J. Appl. Phys.* **2008**, *103*, 064303; b) H. Pfnür, V. Zielasek, C. Tegenkamp, T. Block, Z. Kallassy, *Mater. Sci.-Pol.* **2005**, *23*, 861.
- [21] a) S. Fujita, S. Maruno, H. Watanabe, M. Ichikawa, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1997**, *15*, 1493; b) H. Watanabe, K. Fujita, M. Ichikawa, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70*, 1095.
- [22] a) D. P. Adams, T. M. Mayer, B. S. Swartzentruber, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 2210; b) R. L. Kubena, F. P. Stratton, T. M. Mayer, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1988**, *6*, 1865.
- [23] R. R. Kunz, T. M. Mayer, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1988**, *6*, 1557.
- [24] Y. F. Guan, J. D. Fowlkes, S. T. Retterer, M. L. Simpson, P. D. Rack, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 505302.
- [25] C. Fiori, R. A. B. Devine, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 2081.