

Klein, minimal-invasiv, direkt: Elektronen induzieren lokale Reaktionen adsorbiert funktioneller Moleküle auf der Nanometerskala

Ivo Utke und Armin Gölzhäuser*

Abscheidungstechniken · Elektronenmikroskopie ·
Fokussierte Elektronenstrahlen · Oberflächenchemie

Eng fokussierte Elektronenstrahlen in Rasterelektronenmikroskopen werden routinemäßig zur Visualisierung kleiner, nanometergroßer Objekte genutzt. Nehmen wir die Chemie hinzu, so können diese Strahlen aber noch sehr viel mehr! Funktionelle Gasmoleküle, die in eine Elektronenmikroskopkammer unter einem Vakuum von 10^{-6} mbar oder darunter injiziert werden, bilden Adsorbschichten auf einer Vielzahl von Substraten. Fokussierte Elektronenstrahlen können mit diesen molekularen Schichten wechselwirken und Oberflächenreaktionen auslösen, die sich zum Ätzen, zur Schichtbildung oder zum Auslösen von intermolekularen Reaktionen zwischen den adsorbierten Molekülen verwenden lassen. All diese durch fokussierte Elektronenstrahlen induzierten Prozesse (FEBIP) können an fast jeder Art von Substrat ausgeführt werden. Bahnbrechende Arbeiten wurden durch Matsui, Kunz, Koops und Mitarbeiter in den 1980er Jahren durchgeführt;^[1] Übersichtsartikel hierzu sind kürzlich erschienen.^[2] Mithilfe des fein positionierbaren Elektronenstrahls lassen sich Oberflächenstrukturen nanometergenau und in nahezu beliebigen dreidimensionalen Formen entfernen und abscheiden (Abbildung 1) oder polymerisieren. Formgebung, Platzierung und Herstellung der Strukturen werden in einem einstufigen Prozess erzielt.

Die kontinuierlich zugeführten Moleküle bilden eine mehr oder weniger vollständige Monolage von adsorbierten Molekülen gemäß dem Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption, und sie werden nur durch Elektronenstoß gespalten. Das Reaktionsfeld ist beschränkt auf den nanometergroßen Primärelektronenstrahl (mit Energien ≥ 1 keV) und die in unmittelbarer Umgebung emittierten Sekundärelektronen (mit Energien in der Größenordnung eV), die durch inelastische Kollisionen von Primärelektronen mit den Elektronen des Substrats entstehen. In einem kontinuierlich zugeführten Molekülfloss verlaufen Abscheidungs- oder

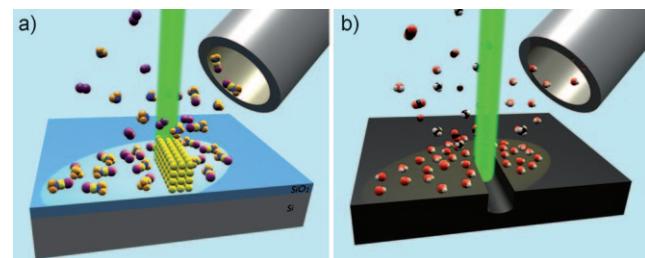


Abbildung 1. Fokussierte elektronenstrahlinduzierte Abscheidung (a, FEBID) und Ätzung (b, FEBIE) in drei Dimensionen unter Verwendung funktioneller Moleküle, die in das Elektronenmikroskop injiziert werden. a) Die Elektronenstoßdissoziation physisorbiert AuClPF₃-Adsorbate ergibt reine Goldcluster; die unbestrahlten Adsorbate und die flüchtigen Dissoziationsprodukte PF₃ und Cl₂ werden mithilfe des Vakuumsystems entfernt. b) Die Elektronenstoßdissoziation von adsorbiertem H₂O ergibt hoch reaktive Spezies, die das Kohlenstoffsubstrat unter Bildung flüchtiger Produkte wie Methan oder Kohlenmonoxid ätzen.

Ätzvorgänge coaxial mit dem Strahl. Je nachdem, welche Chemie beteiligt ist, kann ein stationärer Elektronenstrahl entweder eine zylindrische Säule mit hohem Aspektverhältnis abscheiden oder einen runden Kanal ätzen. Durch Bewegen des Strahls können viele verschiedene Strukturen direkt „geschrieben“ werden – Punkt/Loch-Muster, NANOdrähte und -gräben sowie freistehende Skulpturen –, die allesamt sehr nützliche Elemente in der Nanoelektronik, Nanomechanik, Nanophotonik und für Nano(bio)sensoren sind (Abbildung 2). Kein kontinuierlicher Fluss von Molekülen wird hingegen benötigt, um intermolekulare Reaktionen innerhalb *chemisorbierter* Adsorbschichten zu induzieren. Chemisorbierte selbstorganisierte Monoschichten können durch Elektronen vernetzt werden, woraus ein polymerisierter, mechanisch stabiler Überzug resultiert, der in Form einer freistehenden Nanomembran vom Substrat abgelöst werden kann.^[3]

Die besondere Attraktivität der FEBIP-Technik besteht darin, dass sie minimal-invasiv ist: Die chemische Reaktion ist auf die Abmessungen des einfallenden fokussierten Elektronenstrahls und der Adsorbschicht beschränkt.

Für FEBIP geeignete Moleküle müssen mehrere Kriterien erfüllen: 1) hohe Flüchtigkeit – Dampfdruck ca. $> 10^{-3}$ mbar, 2) geringe spontane thermische Desorption, um

[*] Prof. A. Gölzhäuser
Physik supramolekularer Systeme und Oberflächen
Universität Bielefeld
Universitätsstraße 25, 33615 Bielefeld (Deutschland)
E-Mail: goelzhaeuser@physik.uni-bielefeld.de
Dr. I. Utke
Empa, Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt
Feuerwerkerstraße 39, 3608 Thun (Schweiz)

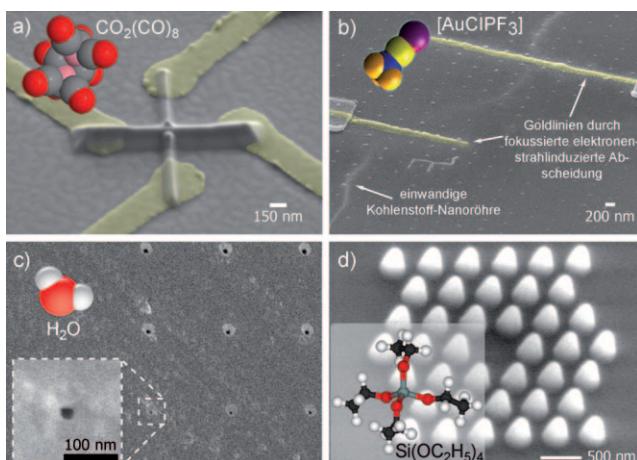


Abbildung 2. Nanostrukturen, die durch FEBIP mit verschiedenen Molekülen erhalten wurden. a) Cobalt-Kohlenstoff-Nanokomposite aus $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ für empfindliche Hall-Sensoren. b) Reine granulare Goldfäden durch Dissoziation von AuClPF_3 für nanoelektrische Kontakte. c) Eine Anordnung von Löchern in einer Kohlenstoffmembran durch Ätzen mit Wasser. d) Dielektrische, amorphe Anordnung von SiO_xC_y -Punkten durch Dissoziation von $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ für photonische Kristalle.

eine gute Oberflächenbedeckung zu gewährleisten, 3) ein praktikabler Elektronenstoßdissoziationsquerschnitt und 4) idealerweise nichttoxische, nichtkorrosive Eigenschaften.

Moleküle, die für das lokale Ätzen von Halbleitern, Metallen, Metalloxiden, Metallnitriden und Polymeren verwendet wurden, sind: H_2O (Abbildung 2c), O_2 , H_2 , Halogene, XeF_2 , NOCl und Gemische hiervon.^[4] Die Oberfläche muss durch die Produkte der Elektronenstoßdissoziation geätzt werden, und nicht etwa durch die adsorbierten Moleküle selbst. Häufig genutzte Verbindungen für die lokale Abscheidung sind: Metallhalogenide (WF_6 , WCl_6), Metallcarbonyle (Abbildung 2a), Orthosilicate (Abbildung 2d), fluorierte Metallacetylacetone ($\text{Cu}(\text{O}_2\text{C}_5\text{HF}_6)_2$), Metallcyclopentadienyle ($[(\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2)]$) und Alkylmetall-Derivate ($[(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{O}_2\text{C}_5\text{HF}_6)]$, $[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{CH}_3)]$).

Idealerweise spaltet der Elektronenstoß das Adsorbent in der Weise, dass das nichtflüchtige Metall auf dem Substrat verbleibt, während die intakten flüchtigen Liganden mithilfe des Vakuumsystems entfernt werden. Allerdings kann die elektronische Anregung des Adsorbats außer den Metall-Ligand-Bindungen auch Bindungen innerhalb des Liganden spalten. Dies kann zu einer begleitenden Abscheidung nichtflüchtiger, nichtmetallischer Reaktionsprodukte führen. Außerdem treffen Wasser und Kohlenwasserstoffe, die als Restgase im Hochvakuum ($\approx 10^{-6}$ mbar) des Elektronenmikroskops vorhanden sind, noch immer mit einer Rate von ca. einer Monolage pro Sekunde auf der Oberfläche auf und können zur unerwünschten Abscheidung von Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff führen. Bei dem Metalladsorbent, das man letztendlich erhält, handelt es sich somit um dispergierte Nanokristalle in einer kohlenstofffreien Matrix, mit einem typischen Metallgehalt von nur 10–30 Atom-%. Das Hauptziel der aktuellen FEBIP-Forschung ist es, diesen Metallgehalt zu steigern. Hierbei wurden chemische und physi-

kalische Ansätze genutzt, um das Problem der Abscheidung kohlenstoffhaltiger Spezies zu lösen.

Der chemische Ansatz besteht darin, kohlenstofffreie Moleküle zu synthetisieren, um eine Abscheidung aus dem Adsorbentmolekül zu vermeiden. Dies funktioniert sehr gut mit $[\text{AuClPF}_3]$ (Abbildungen 1a und 2b), das unter Hochvakuumbedingungen eine reine Metallstruktur (> 95 Atom-%) bildete.^[5] Ähnliche Experimente mit $[\text{Ni}(\text{PF}_3)_4]$, $[\text{Pt}(\text{PF}_3)_4]$, $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{PF}_3)_4]$ und $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{PF}_3)_4]$ ergaben jedoch Schichten mit beträchtlichem Phosphorgehalt. Warum aber sollte man auf die Substanzfülle der metallorganischen Chemie verzichten, wo doch die Möglichkeit besteht, ein zweites Gasmolekül beizumischen und, wie in den Abbildungen 1b und 2c illustriert, durch Elektroneneinstrahlung zu flüchtigen Kohlenstoffverbindungen umzusetzen? Hier wäre es letztendlich so, dass das Gleichgewicht zwischen der Kohlenstoffabscheidung und dessen Ätzvorgang das Metall-Kohlenstoff-Verhältnis in der Struktur reguliert. Studien haben gezeigt, dass das Konzept Potenzial hat: Die Zumischung von Sauerstoff zu metallorganischen Molekülen wie $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ und $\text{Si}(\text{NCO})_4$ führt zur Abscheidung von reinem, UV-transparentem SiO_2 .^[6] H_2O , O_2 und XeF_2 ätzen Kohlenstoff effizient, können unter Elektronenstoß aber auch Metalle gut oxidieren bzw. fluorieren. Dies ist manchmal unerwünscht. Weitere Studien müssen erst zeigen, ob diese beiden chemischen Konzepte dazu taugen, mit verschiedenartigsten Metallen reine Materialien zu erhalten.

Der physikalische Ansatz ist die Verwendung von Ultra-hochvakuum(UHV)-Elektronenmikroskopen. Bei einem Druck von 10^{-10} mbar betragen die Auftreffgeschwindigkeiten der Restgase (Wasser und Kohlenwasserstoffe) weniger als 0.3 Monolagen pro Stunde – dies ist vier Größenordnungen weniger als bei konventionellen Elektronenmikroskopen! Nicht überraschend ergaben das Hydrid Si_2H_6 und das Halogenid WF_6 die reinsten Schichten unter diesen UHV-Bedingungen.^[7] Aber auch ein kohlenstoffhaltiges Molekül, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, führte zu reinen Eisen-Schichten (> 95 Atom-%)!^[8]

An dieser Stelle verschmelzen die chemischen und physikalischen Ansätze zu einer Frage: Warum führen $[\text{AuClPF}_3]$ - und $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ -Moleküle bei Elektroneneinstrahlung zu reinen Metallstrukturen? Oder anders ausgedrückt: Warum desorbieren die Liganden in intaktem Zustand? Warum wurden sie nicht ebenfalls durch Elektronenstoß gespalten und hinterließen nichtflüchtige Phosphor- oder Kohlenstoffspezies in der Schicht? Es scheint, dass ein spezifischer, als Autokatalyse bekannter Effekt diese Beobachtungen erklären kann. Die Spaltung von Metall-Ligand-Bindungen ist autokatalytisch, wenn das Reaktionsprodukt – das reine abgeschiedene Metall – die Spaltung katalysiert. Als Folge hiervon können die kontinuierlich zugeführten Adsorbentmoleküle ohne Elektroneneinstrahlung zu reinem Metall gespalten werden. Tatsächlich ist bekannt, dass bei beiden Molekülen ein solcher Prozess nahe Raumtemperatur stattfinden kann. Wenn nun die Ligand-Metall-Bindungen durch Autokatalyse gespalten werden, kann der Ligand intakt desorbieren, bevor er durch Elektronenstoß gespalten wird. Offensichtlich bestimmt der Metallgehalt in der ersten Stufe der Elektronenstoßabscheidung, wie dominant die Autoka-

talyse für den gesamten Abscheidungsprozess und die Reinheit der letztlich erhaltenen Struktur werden kann.

In ihrer Zuschrift in Heft 27 der *Angewandten Chemie* gehen Marbach et al.^[9] sogar einen Schritt weiter und machen sich die Autokatalyse als eine Nanoxerographietechnik zunutze, indem sie die Elektroneneinstrahlung von der Molekülzuführung trennen. Dem fokussierten Elektronenstrahl kommt die Rolle eines „unsichtbaren“ Füllers zu, der auf eine 300 nm große SiO₂-Schicht auf einem Siliciumsubstrat unter UHV-Bedingungen ein Muster schreibt. Nach Elektroneneinstrahlung wird das Molekül [Fe(CO)₅] injiziert und auf der vorab bestrahlten Oberfläche gespalten. Die autokatalytische Bildung von Eisen macht die „Tinte“ sichtbar.

Bis dahin wurde Nanoxerographie genutzt, um Nanopartikel aus der Flüssig- oder Gasphase durch die Wirkung elektrostatischer Felder, die durch die eingeführten elektrischen Ladungen verursacht werden, anzuordnen. Das Neuartige an der Arbeit von Marbach und Mitarbeitern ist, dass flüchtige Moleküle zugeführt wurden, die über das gesamte Substrat adsorbieren, aber nur in den bestrahlten Bereichen gespalten werden, während die Moleküle auf den unbestrahlten Oberflächenbereichen intakt bleiben und schließlich desorbieren. Die Autoren erzeugten in ihrer Studie enge Linienmuster aus reinem Eisen und konnten damit eine neue Methode für die nanoskopische Prototypisierung reiner Materialien aufzeigen. Die Studie bestätigt außerdem, dass man reines Material aus Molekülen abscheiden kann, die nicht-flüchtige Elemente in ihren Liganden enthalten.

Der Mechanismus der anfänglichen Molekülspaltung auf der vorab bestrahlten Oberflächen ist derzeit unklar. Ist diese „Aktivierung“ das Ergebnis elektrostatischer Effekte oder ungesättigter SiO_x-Bindungen? Ein Verständnis des Mechanismus würde auch Aussagen darüber zulassen, ob dieser Ansatz auf der Basis separater Bestrahlungs- und Autokatalyse-Schritte auf andere Oberflächen oder Vakuumbedingungen ausgedehnt werden kann. Obwohl die Autokatalyse als ein wichtiger Mechanismus für die Abscheidung des reinen Materials durch Elektronenstoß identifiziert wird, kann es durchaus sein, dass ebenjene Autokatalyse die Bandbreite an Molekülen, die in diesem Ansatz verwendbar sind, begrenzt. Auch im Hinblick auf die lange Prozesszeit könnte es interessant sein, die „goldene Mitte“ zwischen Autokatalyse- und Elektronenstoßdissociation zu finden: Das grundsätzliche Problem, das es zu lösen gilt, besteht darin, die charakteristische Zeitskala der aufeinander folgenden Elektronenstöße und aufprallenden Moleküle auf die Zeitskala der Desorption intakter Liganden abzustimmen.

Was liegt vor uns? Wir haben gesehen, dass Physik und Chemie zu einem tieferen Verständnis der Mechanismen führen, die eine Schlüsselrolle in der Elektronenstoßdissociation der Adsorbate und der Reinheit des abgeschiedenen Materials spielen. Mischinjektion, neuartige funktionelle Moleküle, charakteristische Zeitskalen und definierte Vaku-

umbedingungen – diese Konzepte werden schon in naher Zukunft zu optimierten Elektronenstoßreaktionen führen, die die präzise Herstellung von nanoskaligen Materialstrukturen mit kontrollierter Reinheit ermöglichen. Weiterhin bietet FEBIP kombiniert mit Mischinjektionen eine hervorragende Möglichkeit, die Metallnanokristalle nach Zusammensetzung und Größenverteilung kontrolliert in dielektrische Matrices (z.B. Siliziumoxid oder Kohlenstoffpolymere) zu dispergieren, sodass in Zukunft nanoskalige Strukturen aus Kompositmaterialien oder definierten mehrlagigen Strukturen (z.B. gestapelten Nanodrähten) mit maßgeschneiderten physikalischen Eigenschaften hergestellt werden können. Somit könnten sich lokale Elektronenstoßreaktionen (auch in Verbindung mit ähnlich lokalen Ionenstoßreaktionen) sehr bald zu einer veritablen Plattform für flexibles, minimal-invasives und direktes Nanoprototyping in Bezug auf Material, Form und Substrat entwickeln – ohne exorbitante Investitionen in Reinrauminfrastrukturen. Und was das Thema Durchsatz betrifft, befinden sich Mehrstrahlsysteme bereits erfolgreich in der Entwicklung.

Eingegangen am 4. Mai 2010
Online veröffentlicht am 30. September 2010

- [1] a) S. Matsui, K. Mori, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1986**, *4*, 299–304; b) R. R. Kunz, T. E. Allen, T. M. Mayer, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1987**, *5*, 1427–1431; c) H. W. P. Koops, R. Weiel, D. P. Kern, T. H. Baum, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1988**, *6*, 477–481.
- [2] a) *Nanofabrication Using Focused Ion and Electron Beams: Principles and Applications* (Hrsg.: I. Utke, S. Moshkalev, P. Russell), Oxford University Press, Oxford, **2011**, im Druck; b) I. Utke, P. Hoffmann, J. Melngailis, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2008**, *26*, 1197–1276; c) A. Botman, J. J. L. Mulders, C. W. Hagen, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 372001; d) W. F. van Dorp, C. W. Hagen, *J. Appl. Phys.* **2008**, *104*, 081301; e) S. J. Randolph, J. D. Fowlkes, P. D. Rack, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2006**, *31*, 55–89; f) C. R. Arumainayagam, H.-L. Lee, R. B. Nelson, D. R. Haines, R. P. Gunawardane, *Surf. Sci. Rep.* **2010**, *65*, 1–44.
- [3] A. Turchanin, A. Beyer, C. T. Nottbohm, X. H. Zhang, R. Stosch, A. Sologubenko, J. Mayer, P. Hinze, T. Weimann, A. Gölzhäuser, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1233–1237.
- [4] T. Bret, B. Afra, R. Becker, Th. Hofmann, K. Edinger, T. Liang, P. Hoffmann, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2009**, *27*, 2727–2731.
- [5] I. Utke, P. Hoffmann, B. Dwir, K. Leifer, E. Kapon, P. Doppelt, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2000**, *18*, 3168–3171.
- [6] A. Perentes, P. Hoffmann, *Chem. Vap. Deposition* **2007**, *13*, 176–184.
- [7] a) F. Hirose, H. Sakamoto, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **1995**, *34*, 5904–5907; b) S. Matsui, T. Ichihashi, M. Mito, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1989**, *7*, 1182–1190.
- [8] a) T. Lukasczyk, M. Schirmer, H.-P. Steinrück, H. Marbach, *Small* **2008**, *4*, 841–846; b) Y. Kakefuda, Y. Yamashita, K. Mukai, J. Yoshinobu, *Rev. Sci. Instrum.* **2006**, *77*, 053702.
- [9] M.-M. Walz, M. Schirmer, F. Vollnhals, T. Lukasczyk, H.-P. Steinrück, H. Marbach, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4774–4778; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *38*, 4669–4673.