

Die Rolle dissoziativer Elektronenanlagerung in Prozessierungsverfahren mit fokussierten Elektronenstrahlen – eine Fallstudie an Tricarbonyl(nitrosyl)cobalt**

Sarah Engmann, Michal Stano, Štefan Matejčík* und Oddur Ingólfsson*

Motiviert durch die potenzielle Beeinträchtigung von Prozessierungsverfahren mit fokussierten Elektronenstrahlen (focused electron beam induced processing, FEBIP) durch dissoziative Elektronenanlagerung (DEA) haben wir eine DEA Studie mit dem verbreiteten FEBIP-Molekül Tricarbonyl(nitrosyl)cobalt in der Gasphase durchgeführt. Sowohl die absoluten DEA-Querschnitte als auch die Verzweigungsverhältnisse der jeweiligen Fragmentierungskanäle sind im Energiebereich von etwa 0 bis 9 eV bestimmt worden, und die adiabatischen Elektronenaffinitäten (EA) der korrespondierenden neutralen Radikale wurden ermittelt. Weiterhin schlagen wir einen Fragmentierungsmechanismus vor, von dem wir ausgehen, dass er allgemeingültig für DEA an Metallcarbonyle ist.

Ursprünglich als ein nachteiliger Seiteneffekt der Elektronenmikroskopie erkannt,^[1] entwickelte sich FEBIP rasch zu einem präzisen Werkzeug für den Aufbau winziger Strukturen im Nanometerbereich auf verschiedenen Oberflächen. FEBIP nutzt einen fokussierten, hochenergetischen Elektronenstrahl, um auf der Oberfläche adsorbierte Moleküle punktgenau zu dissoziieren. Idealerweise bleibt dabei eine chemisch reine Struktur zurück, während flüchtige Fragmente durch das Vakuumsystem abgepumpt werden. Die beiden großen Herausforderungen, die es in FEBIP noch zu bewältigen gilt, sind die Verbesserung der räumlichen Auflösung sowie der chemischen Reinheit der abgeschiedenen Strukturen.^[2,3]

Trotz der hohen Fokussierung des einfallenden Primärelektronenstrahls betragen die Dimensionen der Abscheidungen typischerweise ein Vielfaches des Strahldurchmessers.^[4] Beim Bestrahlen einer Probe mit hochenergetischen

Elektronen treten elastische und unelastische Streueffekte auf. Dabei werden Sekundärelektronen (SE) und rückgestreute Elektronen (back-scattered electrons, BSE) von der Proben- und Abscheidungsfläche emittiert, und es entsteht eine Elektronendichte außerhalb des Brennpunkts des Primärelektronenstrahls. Sowohl Computersimulationen als auch Experimente implizieren, dass die Energieverteilung der SE ihr Maximum bei niedrigen Energien erreicht (< 15 eV) und dass ihre Anzahl nicht vernachlässigbar ist.^[2,4,5]

Durch diese niederenergetischen Elektronen wird ein neuer Fragmentierungsmechanismus ermöglicht, d.h. DEA. Im Gegensatz zur direkten Elektronenstoßionisierung, bei der mehrere eV Überschussenergie für die Dissoziation notwendig ist, ist DEA schon bei Energien um 0 eV zugänglich. Des Weiteren zeigen DEA-Reaktionen eine sehr hohe Bindungsselektivität im Hinblick auf die Elektronenenergie und erreichen oft Querschnitte von 10^{-18} bis 10^{-16} m².^[6,7]

Wegen der zahlreichen durch FEBIP freigesetzten SE und BSE sowie der potenziell großen Dissoziationsquerschnitten in DEA, ist es nicht unwahrscheinlich, dass DEA eine wesentliche Rolle in der Verbreiterung von FEBIP-Abscheidungen spielt. Weiterhin dürfte die hohe Bindungsselektivität zur Abscheidung unzureichend dissoziierter Moleküle führen und somit dazu beitragen, den Nichtmetall-Anteil in den Ablagerungen zu erhöhen. Bis dato wurden noch keine absoluten DEA-Querschnitte für relevante FEBIP-Moleküle veröffentlicht. Derzeitige Simulationen vernachlässigen die Dissoziation durch langsame Elektronen entweder gänzlich, oder die implementierten Querschnitte beruhen auf Vermutungen.^[4]

Hier präsentieren wir die absoluten DEA-Querschnitte und Verzweigungsverhältnisse für Tricarbonyl(nitrosyl)cobalt sowie die Elektronenaffinitäten der entsprechenden neutralen Radikale. Des Weiteren schlagen wir einen allgemeinen DEA-Mechanismus für Metallcarbonyle vor.

Die Experimente wurden in einer Anordnung mit gekreuztem Elektronen- und Molekülstrahl unter Einzelstoßbedingungen durchgeführt,^[8] in der der Molekülstrahl durch Gaseffusion durch eine Edelstahlkapillare erzeugt wird. Die absolute Druckmessung erfolgt mit einem Kapazitätsvakuummeter (MKS Baratron, 0–7 Pa). Der monochromatische Elektronenstrahl (Halbwertsbreite 140 meV) wurde mit einem Trochoidalmonochromator erzeugt, und die Kalibrierung der Energieskala erfolgte anhand der SF₆⁻-Ionenaussbeute, die durch den resonanten Elektroneneinfang von SF₆ bei 0 eV maximal ist. Absolute Dissoziationsquerschnitte wurden relativ zu der Bildung von SF₅⁻ durch DEA an SF₆ abgeschätzt.^[9] In dem untersuchten Massenbereich sollten die

[*] S. Engmann, Prof. Dr. O. Ingólfsson
Science Institute and Department of Chemistry
University of Iceland, Dunhagi 3, 107 Reykjavík (Island)
E-Mail: odduring@hi.is
Dr. M. Stano, Prof. Dr. Š. Matejčík
Department of Plasma Physics, Comenius University
Mlynska dolina F2, 84248 Bratislava (Slowakei)
E-Mail: stefan.matejcek@fmph.uniba.sk

[**] Dieses Projekt wurde von der Isländischen Forschungsgemeinschaft (RANNIS) und den Slowakischen Fördermitteln VEGA 1/0558/09 und APVV-0365-07 unterstützt. S.E. dankt für ein Stipendium der Universität Island sowie für Reisemittel der COST Action CM0601 (ECCL). Wir danken P. Klüpfel für seine Unterstützung bei der Datenregression und Dr. Ilko Bald für seine Unterstützung bei der Übersetzung des Manuskripts ins Deutsche.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201103234> zu finden.

Transmissionswahrscheinlichkeit durch den Quadrupol sowie die Detektionseffizienz der einzelnen Fragmente kaum variieren. Allerdings ist das Extraktionsfeld gering (1 V cm^{-1}), und Ionen, die mit hoher kinetischer Energie gebildet wurden, können potenziell der Erfassung entgehen. Dies ist wahrscheinlich die bedeutendste Fehlerquelle, und es ist deshalb angemessen, die hier berichteten Querschnitte als untere Grenze anzusehen. Konservativ betrachtet, schätzen wir den Fehler als Faktor zwei ein. Tricarbonyl(nitrosyl)cobalt wurde von Strem Chemicals (Bischheim, Frankreich) bezogen und nicht weiter gereinigt.

Abbildung 1 zeigt die DEA-Querschnitte der einzelnen anionischen Fragmente in Abhängigkeit der Elektronenenergie. Das Fragmentierungsmuster ist durch den Verlust einer

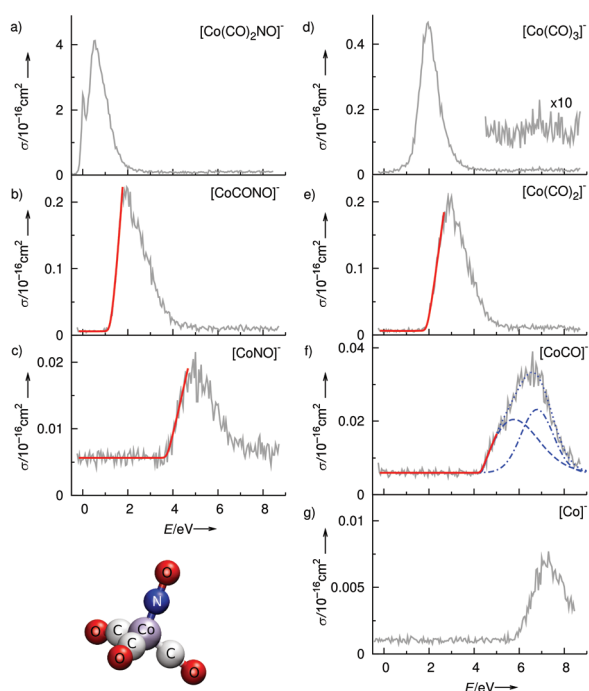


Abbildung 1. Querschnitte der einzelnen DEA-Fragmente von $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}]^-$ in Abhängigkeit der Elektronenenergie. Die Ergebnisse der Regressionsanalyse zur Auftretensenergiebestimmung sind als rote Linie dargestellt (b, c, e und f), die zwei Beiträge des $[\text{CoCO}]^-$ -Signals sind durch Gauß-Funktionen genähert (blaue gepunktete Linien in f).

oder mehrerer CO-Einheiten (Abbildung 1 a–c), den Verlust einer NO-Einheit (Abbildung 1 d) und den Verlust einer NO und einer oder mehrerer CO-Einheiten (Abbildung 1 e–g) charakterisiert. Der prominenteste Kanal ist die Bildung von $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{NO}]^-$ aus dem Mutteranion durch die Abspaltung einer CO-Einheit (Abbildung 1 a). Die Ionenausbeutekurve dieses Kanals zeigt einen schmalen Beitrag nahe 0 eV sowie einen breiteren Peak um 1 eV. Basierend auf den meist sehr großen DEA-Querschnitten für Prozesse um 0 eV sowie der Tatsache, dass die Bevölkerung der $\nu = 1$ - und $\nu = 2$ -Zustände der symmetrischen Co–CO-Streckschwingung ($\nu = 390 \text{ cm}^{-1}$)^[10] bei Raumtemperatur etwa 15.4 bzw. 2.5% beträgt, gehen wir bei dem schmalen Beitrag bei 0 eV von „Hotband“-Übergängen aus. Für die Bildung von $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{NO}]^-$

am Maximum um 1 eV schätzen wir einen Querschnitt von knapp $4 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ ab. Der zweitintensivste Kanal ist der Verlust der NO-Gruppe unter Bildung von $[\text{Co}(\text{CO})_3]^-$ (Abbildung 1 d). Die Ionenausbeutekurve für diesen Dissoziationskanal hat ihr Maximum bei etwa 2 eV, und der Querschnitt am Maximum beträgt etwa $5 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$. Der weitere Verlust von CO aus $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{NO}]^-$ bzw. $[\text{Co}(\text{CO})_3]^-$ zeichnet sich in beiden Fällen durch ein breites Maximum in den jeweiligen Ionenausbeutekurven aus, wobei sie im Vergleich zu den Ausgangsanionen um etwa 1 eV verschoben sind. Beide Ionenausbeutekurven sind deutlich unsymmetrisch, mit einem steilen Anstieg der niederenergetischen Flanke, aber einem eher Gauß-förmigen Verlauf der höherenergetischen Flanke. Für beide Prozesse schätzen wir die Querschnitte an den jeweiligen Scheitelpunkten auf etwa $2 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$. Die Bildung von $[\text{CoNO}]^-$ durch den Verlust eines weiteren CO-Liganden erfolgt bei 4–7 eV und erreicht ihr Maximum bei etwa 5 eV. Der Beitrag von $[\text{CoCO}]^-$ erstreckt sich hingegen von 4 bis 8 eV, mit einem Scheitelpunkt zwischen 6 und 7 eV und einer ausgeprägten Schulter an der niederenergetischen Flanke. Die Querschnitte werden am jeweiligen Maximum mit 2×10^{-18} bzw. $4 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ beziffert. „Nacktes“ Co^- entsteht durch eine Hochenergiesonanz um 7 eV mit einem maximalen Querschnitt von ca. $7 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$. Das Mutteranion ist unter den Bedingungen unseres Experiments nicht nachweisbar.

Das UV/Vis-Absorptionsspektrum von $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}]^-$ besteht aus zwei breiten Banden mit Maxima um 380 nm (entspricht ca. 3.3 eV) und 210 nm (ca. 5.9 eV).^[11] Photodissoziationsexperimente bei Anregungswellenlängen nahe des ersten Maximums bei 355 nm (ca. 3.5 eV) implizieren die Dissoziation von sowohl CO als auch NO. Allgemein geht man bei der Photodissoziation von Metallcarbonylen davon aus, dass durch Wechselwirkung mit einem Photon geeigneter Energie ein repulsiver Zustand bevölkert wird, der die direkte Abspaltung des ersten Liganden bewirkt. Überschüssige Energie wird dann intern umverteilt und führt anschließend zu sequentiell Ligandenverlust.^[11,12] Der Fragmentierungsmechanismus in unserer DEA-Untersuchung kann in ähnlicher Weise erklärt werden. Für Beiträge durch die niederenergetische Resonanz nahe 1 eV ist der erste Schritt die Bildung einer Einteilchen-Resonanz, die dann zu direktem Verlust eines CO-Liganden entlang der entsprechenden repulsiven Co–CO-Koordinate führt. Der Beitrag bei 2 eV, aus dem zusätzlich auch NO-Verlust hervorgeht, wird hingegen einer energetisch niedrig liegenden Zweiteilchen-Resonanz zugeschrieben. Diese entspricht der Bande bei 380 nm (3.3 eV) im Absorptionsspektrum und wird dem HOMO–LUMO-Übergang zugeschrieben. Bei DEA wird jedoch das Maximum dieser Resonanz in der Ionenausbeutekurve aufgrund der konkurrierenden Wiederabgabe des Elektrons des transienten negativen Ions (TNI) zu niedrigeren Elektronenenergien hin verschoben. In beiden Resonanzen führt die Besetzung eines zunächst leeren Molekülorbitals zum direkten Bindungsbruch, und die Form der Ionenausbeutekurven von $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{NO}]^-$ und $[\text{Co}(\text{CO})_3]^-$ ist hauptsächlich durch die Bildungs- und Überlebenswahrscheinlichkeit des jeweiligen TNIs bestimmt. Nach diesem ersten Dissoziationsschritt wird jedoch die überschüssige Energie innerhalb des anioni-

schen Fragments umverteilt und weitere, durch Statistik bestimmte Dissoziationsschritte folgen. Der Verlust des zweiten und dritten Liganden wird somit hauptsächlich durch die Energetik bestimmt, aber nicht durch die ursprüngliche Bildungswahrscheinlichkeit der TNI. Dies wird deutlich bei der Betrachtung des steilen Anstiegs in der Querschnittskurve des CO-Verlusts von $[\text{Co}(\text{CO})_3]^-$ und $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{NO}]^-$ (Abbildung 1 e und b). Die Argumentation gilt auch für die Bildung von Co^- , wobei wir hier als ersten Schritt die Bildung einer Zweiteilchen-Resonanz annehmen, die wahrscheinlich der Bande bei 210 nm im UV/Vis-Absorptionsspektrum entspricht. Wir folgern dies aus dem steilen Anstieg und der allgemeinen Form der Querschnittskurve sowie der Tatsache, dass diese Resonanz zwar beträchtlich zu der Ausbeute an $[\text{CoCO}]^-$ beiträgt (siehe Gauß-Näherung; Abbildung 1 f und Hintergrundinformationen), aber nicht zu der an $[\text{CoNO}]^-$. Folglich zerfällt diese Resonanz zunächst durch NO-Verlust und erst danach statistisch zu $[\text{CoCO}]^-$ und letztlich zu Co^- . Da der statistische Zerfall jedoch stark vom experimentellen Zeitfenster abhängt, wäre es interessant, den vorgeschlagenen Mechanismus durch eine zeitabhängige Untersuchung zu stützen.

Unabhängig von dem Mechanismus der Dissoziation kann die Auftrittsenergie des thermodynamisch stabilen Fragments X^- gemäß Gleichung (1) bilanziert werden.

$$E_{\text{th}}(X^-) = \sum_{m=1}^n \text{BDE}(X - Y_m) - \text{EA}(X) \quad (1)$$

Y_1 bis Y_n sind hierbei die von dem Muttermolekül dissoziierten Liganden. Bei Verwendung der vertikalen Ablöseenergie des $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{NO}]^-$ -Radikals (1.73 eV)^[13] als Elektronenaffinität (EA) und der, aus $[\text{Co}(\text{CO})_4]$ ermittelten, mittleren Co-CO-Dissoziationsenergie von 1.42 eV^[14,15] (bond dissociation energy, BDE) zeigt sich, dass die Dissoziation des ersten CO-Liganden um 0.3 eV exotherm ist. Auf ähnliche Weise ergibt die aus der Ionenausbeutekurve abgeschätzte Auftrittsenergie des $[\text{Co}(\text{CO})_3]^-$ -Fragments von 0.2 eV zusammen mit der gemessenen Dissoziationsenergie der Co-NO-Bindung von 1.89 eV^[15] einen Wert von 1.7 eV für die Elektronenaffinität von $[\text{Co}(\text{CO})_3]$. Die scharfen Anstiege der Dissoziationskanäle höherer Ordnung ermöglichen eine genauere Bestimmung der Auftrittsenergien durch die Anwendung einer geeigneten Anpassungsfunktion. Die Daten wurden daher an ein empirisches Modell angepasst, das typischerweise in der Bestimmung von Auftrittsenergien durch stoßinduzierte Dissoziation Anwendung findet (siehe die Hintergrundinformationen). Mit dieser Näherung erhalten wir 1.9 und 1.2 eV für den weiteren CO-Verlust ausgehend von $[\text{Co}(\text{CO})_3]^-$ bzw. $[\text{Co}(\text{CO})_2\text{NO}]^-$ und 4.3 und 3.7 eV ausgehend von $[\text{Co}(\text{CO})_2]^-$ bzw. $[\text{Co}(\text{CO})\text{NO}]^-$. Unter Berücksichtigung der oben genannten Dissoziationsenergien erhalten wir nach Gleichung (1) folgende adiabatische Elektronenaffinitäten: $\text{EA}([\text{Co}(\text{CO})\text{NO}]) = 1.6$ eV, $\text{EA}([\text{Co}(\text{CO})_2]) = 1.4$ eV, $\text{EA}([\text{CoNO}]) = 0.5$ eV und $\text{EA}([\text{CoCO}]) = 0.4$ eV. Diese Elektronenaffinitäten sowie unsere Abschätzung für $[\text{Co}(\text{CO})_3]$ sind in guter Übereinstimmung mit früheren eingrenzenden Ergebnissen, d.h. $1.35 \text{ eV} < \text{EA}([\text{Co}(\text{CO})_2]) < \text{EA}([\text{Co}(\text{CO})\text{NO}]) < \text{EA}([\text{Co}(\text{CO})_3]) < \text{EA}([\text{Co}(\text{CO})_2\text{NO}]) = 1.73$.^[13]

Die hier angegebenen DEA-Querschnitte für $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}]$ reichen von 10^{-16} bis 10^{-19} cm^2 , und es ist ersichtlich, dass das Muttermolekül durch DEA meist nur teilweise dissoziiert. Wenn wir uns dabei ins Gedächtnis rufen, dass die SE-Ausbeute etwa 0.1 SE pro Primärelektron pro eV erreichen kann,^[2] ist eine Auswirkung auf FEBIP durch DEA sehr wahrscheinlich. Da DEA hauptsächlich zu einem partiellen Zerfall der molekularen Vorstufe führt, ist außerdem davon auszugehen, dass DEA vor allem zur Ablagerung von Nichtmetall-Komponenten führt und dadurch maßgeblich zur Verunreinigung der abgeschiedenen Strukturen beitragen kann. Es ist daher ersichtlich, dass DEA-Untersuchungen an weiteren FEBIP-relevanten Molekülen im Zusammenspiel mit Simulationen wertvolle Erkenntnisse über die Auswirkungen verschiedener Metall-Ligand-Kombinationen auf FEBIP-Strukturen geben können. Diese Erkenntnisse können dann eingesetzt werden um maßgeschneiderte Moleküle zu entwickeln, die eine bessere räumliche Auflösung und höhere chemische Reinheit der Abscheidungen ermöglichen.

Eingegangen am 11. Mai 2011

Online veröffentlicht am 25. August 2011

Stichwörter: Carbonylliganden · Cobalt · Dissoziative Elektronenanlagerung · Gasphasenreaktionen · Querschnitte

- [1] A. Ennos, *Br. J. Appl. Phys.* **1953**, 4, 101.
- [2] I. Utke, P. Hoffmann, J. Melngailis, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2008**, 26, 1197, zit. Lit.
- [3] W. F. van Dorp, C. W. Hagen, *J. Appl. Phys.* **2008**, 104, 081301.
- [4] N. Silvis-Cividjian, C. W. Hagen, P. Kruit, *J. Appl. Phys.* **2005**, 98, 084905, zit. Lit.
- [5] J. Schäfer, J. Hölzl, *Thin Solid Films* **1972**, 13, 81.
- [6] L. G. Christophorou, J. K. Olthoff, *Appl. Surf. Sci.* **2002**, 192, 309.
- [7] I. Bald, J. Langer, P. Tegeder, O. Ingólfsson, *Int. J. Mass Spectrom.* **2008**, 277, 4.
- [8] M. Stano, Š. Matejčík, J. D. Skalný, T. D. Märk, *J. Phys. B* **2003**, 36, 261.
- [9] M. Braun, S. Marienfeld, M.-W. Ruf, H. Hotop, *J. Phys. B* **2009**, 42, 125202.
- [10] R. S. McDowell, W. D. Horrocks, Jr., J. T. Yates, *J. Chem. Phys.* **1961**, 34, 530.
- [11] S. Georgiou, C. A. Wight, *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 1694.
- [12] W. H. Wang, F. H. Chen, J. G. Lin, Y. B. She, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, 91, 847.
- [13] N. J. Turner, A. A. Martel, I. M. Waller, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 474, zit. Lit.
- [14] J. A. Connor, *Top. Curr. Chem.* **1977**, 71, 72.
- [15] J. Opitz, *Int. J. Mass Spectrom.* **2003**, 225, 115.