

CHEMICKÉ PROCESY INICIOVANÉ NÁRAZEM ELEKTRONU V NANOLITOGRAFICKÉ METODĚ FEBID A JEJICH POPIS POMOCÍ TEORIE ELEKTRONOVÉHO ROZPTYLU

PETR ČÁRSKY a ROMAN ČURÍK

Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského, Akademie věd České republiky, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8
 petr.carsky@jh-inst.cas.cz, roman.curik@jh-inst.cas.cz

Došlo 21.6.18, přijato 15.8.2018.

Klíčová slova: chemie nárazem elektronu, nanolitografie, disociace vazeb kov-ligand, výpočty disociace

Obsah

1. Úvod
2. Nanolitografie metodou FEBID
3. Současný stav použitelnosti teorie pro potřeby nanolitografie
4. Mechanismus disociace záchytem elektronu z pohledu teorie
5. Rezonanční model pro disociativní záchyt elektronu a jeho aplikační možnosti
6. Závěr

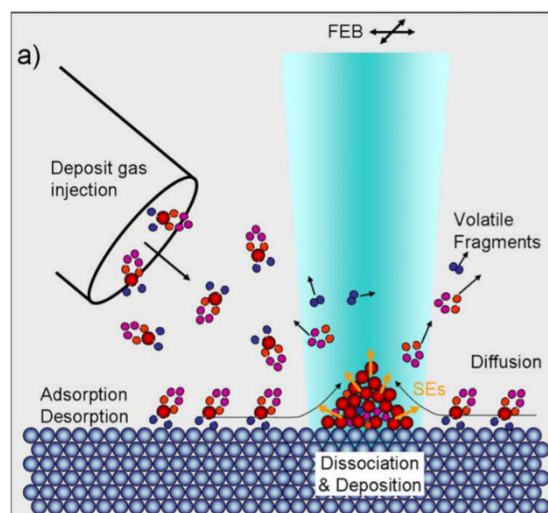
1. Úvod

Profesor Rudolf Zahradník společně s profesorem Jaroslavem Kouteckým vytvořili základ toho, co se dá nazvat „českou školou kvantové chemie“. Jejich pionýrské výpočty na mechanických kalkulačkách před více než 55 lety znamenaly počátek, po kterém jejich žáci a následovníci pokračovali v tvorbě kvantové chemie jako užitečného nástroje výzkumu v mnoha oblastech chemie. My chceme v tomto článku ukázat na jednu takovou oblast, a to na novou nanotechnologii, ve které je součinnost experimentu a kvantové teorie obzvláště významná. Jde o metodu nanolitografie pro tvorbu nanostruktur na povrchu substrátu, zvanou FEBID^{1–5} (focused electron beam induced deposition). Omezili jsme citace jen na několik přehledných referátů z poslední doby, ve kterých jsou odkazy na literaturu z předchozích let. Níže popíšeme princip této metody, možnosti jejího využití a její přednosti vůči doposud používaným metodám nanolitografie. Ukážeme, že metoda má solidní teoretický základ, avšak že možnosti numerické realizace jsou stále nedostatečné pro objasnění rozpadu komplexních sloučenin nárazem elektronu. Je to způsobeno tím, že pro popis srážek elektronu s molekulami je třeba použít kvantovou teorii elektronové-

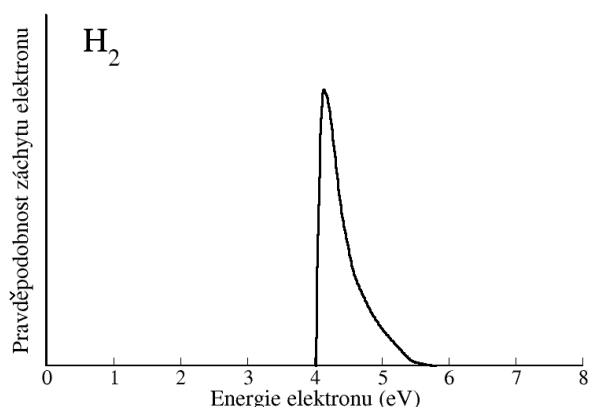
ho rozptylu, což je složitější a výpočtově náročnější než kvantověchemické výpočty. Zmíníme se o současném stavu aplikací teorie rozptylu pro potřeby nanolitografie a naznačíme, kudy by se měl další vývoj ubírat. Zmíníme se i o tom, že pokrok v této oblasti má i obecnější význam pro chemii. Chemické reakce iniciované nárazem elektronu probíhají nejen v kosmu, ale jsou důležitou součástí atmosférických a pozemských jevů, abychom jmenovali alespoň princip hmotové spektroskopie a poškození DNA vlivem záření o vysoké energii⁶.

2. Nanolitografie metodou FEBID

Pro definici nanolitografie jsme si vypůjčili název nedávno vydané monografie⁷ „*Nanolithography. The Art of Fabricating Nanoelectronic and Nanophotonic Devices and Systems*“. Způsobů, jak provést nanolitografii, je celá řada, my se však omezíme na perspektivní metodu FEBID, která může znamenat výrazný pokrok v hledání nových nanotechnologií. Princip metody je schematicky znázorněn na obr. 1. Na rozdíl od jiných metod, metoda FEBID nepotřebuje komplikovaný postup sestávající z vytvoření masky na povrchu substrátu, leptání substrátu nízkoenergetickým plasmatem a chemické depozice do vyleptané struktury v substrátu. Jak je na obr. 1 naznačeno, depozice meto-

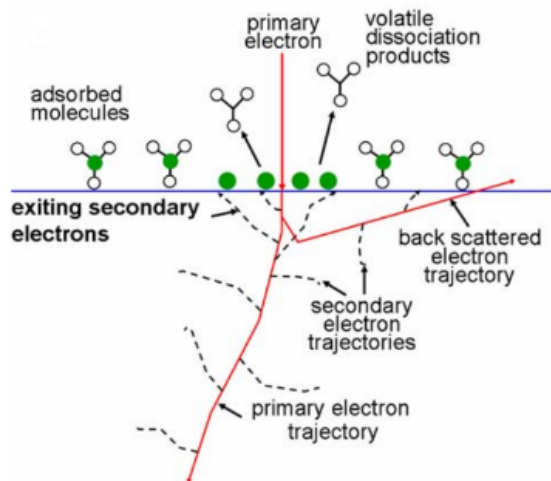


Obr. 1. Schematické znázornění principu FEBID. Molekulový i elektronový paprsek míří na stejné místo na povrchu substrátu. Odštěpené ligandy jsou odsáty a na povrchu zůstane metalický deposit. Převzato z cit.⁸ se svolením z Vac. Sci. Technol. B26, 1197 (2008). Copyright 2008 American Vacuum Society



Obr. 2. Závislost srážkového průřezu disociativního záchytu elektronu (DEA, pravděpodobnosti disociace) pro molekulu H_2 . Nakresleno schematicky podle experimentálních dat⁹

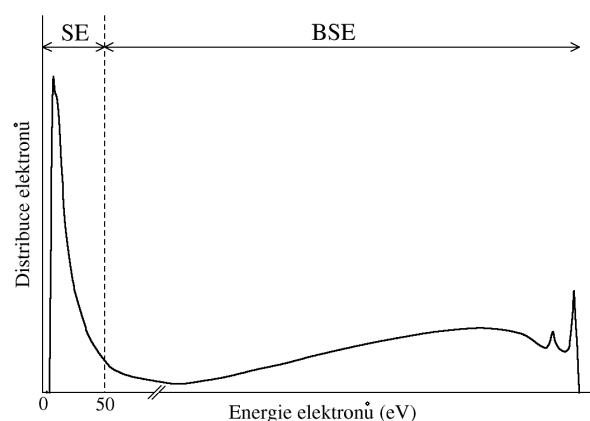
dou FEBID je přímý proces tvorby nanostruktur pomocí dvou paprsků soustředěných na stejné místo substrátu. Jeden paprsek je tvořen molekulami prekurzoru a druhý elektrony o energii několika kiloelektronvoltů. Jde-li o tvorbu kovových nanostruktur, je prekurzor komplexní sloučenina s jedním nebo více atomy kovu, aby se dalo manipulovat s prekurzorem v plynné fázi. Srážkami s elektrony z druhého paprsku dochází k odštěpení ligandů a na povrchu substrátu se vytvoří nanočástice kovu. Pohybem paprsků, připomínajícím psaní tužkou na papíře, se vytvoří žádaná nanostruktura. Další výhodou FEBID je výrazně lepší rozlišení (menší rozměry depositu). Volí se vysoká



Obr. 3. Schematické znázornění vzniku sekundárních elektronů podél trajektorie primárního elektronu. Převzato z cit.⁸ se svolením z Vac. Sci. Technol. B26, 1197 (2008). Copyright 2008 American Vacuum Society

energie elektronů, aby kvůli zaostření paprsku byla „velikost“ elektronů co nejmenší (tedy s co nejmenší de-Broglieho vlnovou délkou). Paprsek elektronů je tak zaostřen na jednotky nanometrů. Ukazuje se však, že tyto primární elektrony s vysokou energií jsou pro rozklad prekurzoru neúčinné. Obr. 2 ukazuje, jak závisí naměřená disociace molekuly H_2 nárazem elektronu na kolizní energii. Tomuto procesu říkáme disociativní záchyt elektronu (dissociative electron attachment, DEA) a pravděpodobnosti tohoto záchytu se říká srážkový průřez. Z obrázku vidíme, že největší účinnost pro disociaci molekuly H_2 mají elektrony s energií kolem 4 eV, tedy s energií podstatně nižší než mají elektrony v primárním elektronovém paprsku. Tyto nízkooenergetické elektrony si však FEBID opatří pomocí substrátu. Na obr. 3 je schematicky zobrazeno, jak primární paprsek elektronů dopadá na místo, na které dopadá i molekulový paprsek a kde se také začíná tvořit deposit. Vzhledem ke své vysoké energii projdou primární elektrony do pevné fáze substrátu bez znatelného efektu na adsorbovaný deposit. V pevné fázi dojde k rozptylu primárních elektronů do všech směrů s distribucí energií zobrazenou v obr. 4.

Elektrony s energií v rozmezí 0–50 eV se nazývají konvenčně sekundární elektrony (SE) a pro elektrony vystupující z povrchu s vyšší energií se používá zkratka BSE (back scattered electrons). Z křivky v obr. 4 je vidět, že většina elektronů má energii v rozmezí 0–50 eV, tedy s energií, která je obecně nejvhodnější pro disociaci prekurzorů. Pro molekulu H_2 jsou to 4 eV, jak jsme ukázali v obr. 2. Sekundární elektrony vznikají neelastickými srážkami primárních elektronů s elektrony ve vnějších valenčních slupkách pevné fáze. Vznikají podél celé trajektorie primárních elektronů v pevné fázi. Avšak jen malá jejich část dokáže uniknout přes povrch substrátu⁸. Elektrony BSE pocházejí od elastických i neelastických srážek primárních elektronů a emitují z povrchu v mnohem širším energetickém intervalu. Doposud získané zkušenosti



Obr. 4. Schematické znázornění distribuce energií elektronů emitovaných z povrchu substrátu, charakteristické pro různé substráty. SE značí sekundární elektrony a BSE elektrony s energií větší než 50 eV

umožnily, aby metoda FEBID doznala už praktického uplatnění v řadě aplikací. Zejména je třeba zmínit opravy masek² pro tradiční metody nanolitografie. Jednou z nejdůležitějších aplikací nanolitografie elektronovým paprskem je tvorba SnO₂ ve formě „nanodrátků“ pro konstrukci plynových senzorů¹⁰. Situace je však méně pokročilá v aplikacích pro nanoelektroniku. Zde je FEBID zatím ve stadiu vývoje. Problém je v tom, že je třeba provést současnou depozici s paralelní tvorbou stejných nanostruktur, a také v tom, že vytvořené kovové deposity nejsou dostatečně čisté a homogenní, což snižuje jejich vodivost. Teorie zatím neumí pomoci, jaké prekurzory (komplexní sloučeniny kovů) jsou pro FEBID nejvhodnější. Postupuje se proto zcela empiricky. Je celkem logické, že se zkouší prekurzory, které se osvědčily v tradiční nanolitografické metodě nazývané CVD (chemical vapor deposition). Jenže mechanismus rozkladu prekurzoru zahřátím v procesu CVD je jiný než chemický proces iniciovaný nárazem elektronu. Hledání vhodné struktury prekurzoru a optimálních podmínek pro provedení depozice pomocí FEBID se tak neobejde bez řady drahých pokusů. Je tedy žádána o pomoc teorie, aby se počet experimentů mohl snížit.

3. Současný stav použitelnosti teorie pro potřeby nanolitografie

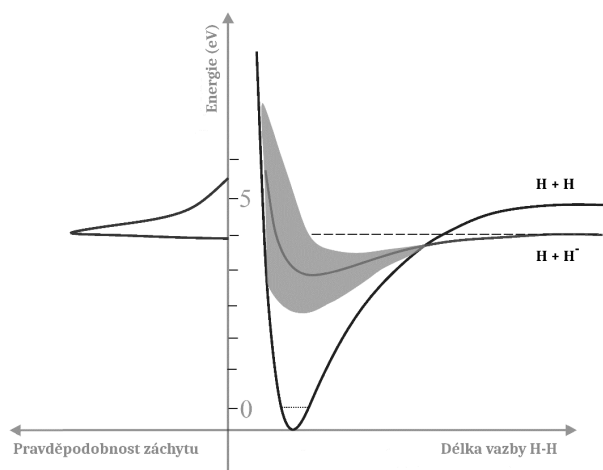
Vývoj teorie elektronového rozptylu na molekulách má dlouhou historii. Existuje o tom bohatá literatura, jenže pokud jde o aplikace, většina článků i monografií se týká jen elastického elektronového rozptylu, tedy srážek elektronu s molekulou, při nichž elektron neztratí nic ze své energie a dojde pouze k rozptylu elektronů do různých směrů. Samotná molekula zůstane srážkou s elektronem nedotčena, a proto takový proces nemá pro litografii valný význam. Větší význam mají výpočty pro neelastické srážky, při nichž je molekula excitována do vibračně nebo elektronicky excitovaného stavu. Ukážeme níže, jak data získaná výpočty pro vibrační excitaci mohou být užitečná pro předpovědi procesu disociace. Zatímco teorie rozptylu pro elektronické excitace je dobře propracovaná a byly vyvinuty metody použitelné pro výpočty, situace u neelastických srážek s vibrační excitací molekuly je méně uspokojivá. Obecná teorie je sice dobře zvládnutá, avšak metody pro rutinní výpočty zatím vyvinuty nebyly a publikací s výsledky výpočtů je jen malý počet¹⁰. Ještě svízelnější je situace u přímých výpočtů srážkových průřezů reakčních kanálů vedoucích k disociaci.

4. Mechanismus disociace záchytem elektronu z pohledu teorie

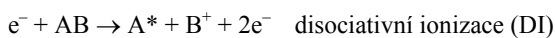
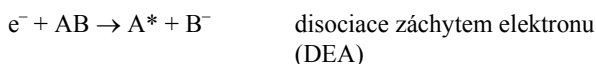
Stejně jako v kvantové chemii, i v teorii elektronového rozptylu se vychází z řešení Schrödingerovy rovnice pro $N+1$ elektronový systém. V kvantověchemickém výpočtu je nespárovaný elektron umístěn do molekulového

orbitalu, neobsazeného v matečném N -elektronovém molekulovém systému. Při popisu srážky elektronu s molekulou je však dopadající elektron „volný“ a na $N+1$ elektronový systém nemůžeme pohlížet jako na radikál či anion-radikál. Na obr. 5 ukážeme, proč je tomu tak. Zvolíme si pro to nejjednodušší příklad, tedy opět molekulu H₂. Křivka s hlubším minimem je potenciálová křivka, kterou je možné získat kvantověchemickými metodami s prakticky neomezenou přesností. S druhou křivkou je to složitější. Ta odpovídá disociaci H + H⁻. Můžeme ji také určit kvantověchemickými metodami, ale jen pro větší H-H vzdálenosti – tedy dále od bodu křížení křivek v oblasti, která odpovídá částici H₂⁻. U kratších délek vazby H-H je systém nestabilní kvůli spontánnímu odtržení elektronu. Odpovídajícímu stavu systému se říká rezonance. Standardní kvantověchemický výpočet tak vede k přeskočení na dolní křivku pro H₂. Přesto je však užitečný v tom, že vypočtený součet energií H a H⁻ určuje nejnižší energii potřebnou k tomu, aby došlo k disociaci. Srovnáme tento výsledek s obr. 2, na kterém je zobrazena experimentálně zjištěná závislost pravděpodobnosti DEA na energii dopadajícího elektronu. Tuto křivku jsme přidali do levé části obr. 5. Ze srovnání je vidět, že naměřené maximum je blízké spočtené energii H a H⁻ z obr. 5. Pro meziatomové H-H vzdálenosti, kratší než ta odpovídající bodu křížení, vstupuje křivka do oblasti nestabilní částice H₂⁻ a podle teorie rozptylu nabývá zde energie komplexních hodnot. Imaginární složka hodnoty energie je na obrázku naznačena stínováním. Přímý výpočet srážkového průřezu DEA se tím proto značně komplikuje a nezbývá než přijmout aproximace, o kterých se zmíníme v další sekci.

V závěru této sekce považujeme za nutné uvést, že popsaný způsob rozpadu molekuly záchytem elektronu je jedním z několika procesů, které jsou dostupné pro energie sekundárních elektronů. Jde o tyto známé disociativní procesy¹² (A* značí excitovaný fragment):



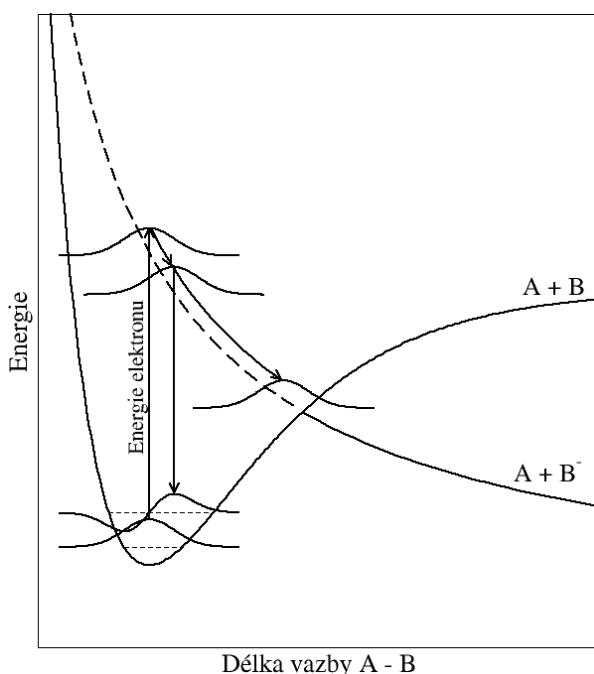
Obr. 5. Potenciálové křivky systému H₂ + e



Určení relativních příspěvků těchto čtyř procesů k disociaci vazeb v prekurzoru je obtížné. Nejpřístupnější je měření srážkových průřezů pro disociativní záchyt elektronu. Obdobná je i situace v oblasti teorie, jak o tom podrobněji pojednáme v další sekci.

5. Rezonanční model pro disociativní záchyt elektronu a jeho aplikační možnosti

Obr. 5 v předchozí sekci popisuje realistický průběh potenciálových křivek pro skutečné molekulové systémy H_2 a H_2^- . V této sekci je však pro jednoduchost a jasnost zvolen náčrt schematický. Obr. 6 zobrazuje totiž potenciálovou křivku pro obecnou neutrální molekulu AB, která je složena ze dvou molekulárních fragmentů A a B. Nestabilní rezonanční část systému AB^- je znázorněna přerušovanou křivkou, která za bodem křížení pokračuje jako elektronicky stabilní anion AB^- . Před srážkou s elektronem se neutrální molekula při teplotách kolem 300 K nacházejí z velké části ve svém základním vibračním stavu, jehož energie je znázorněna dolní tenkou přerušovanou čarou. Tento základní vibrační stav je v kvantové mechanice



Obr. 6. Mechanismus rezonanční vibrační excitace a disociativního elektronového záchytu (DEA)

popsán vibrační vlnovou funkcí, která má tvar gaussovské funkce, a je v obr. 5 umístěna na výše zmíněné energii základního vibračního stavu. Pokud má kolidující elektron „správnou“ energii, tzv. energii rezonance, je schopen se po srážce s molekulou AB dočasně zachytit v její blízkosti. Systém tak najednou již není popsán „neutrální“ křivkou $A+B$ jako před srážkou, a jeho elektronický stav je vyobrazen v obr. 6 přerušovanou rezonanční křivkou¹³. Oba fragmenty (A a B^-) se začnou vzájemně vzdalovat pohybem po této křivce a směřovat tak k disociaci. K té dojde, pokud bude překročen bod křížení křivek, za kterým je anion již stabilní. Před bodem křížení je však anion nestabilní a může kdykoliv nadbytečný elektron odvrhnout a spadnout tak na dolní potenciálovou křivku neutrální molekuly AB. Na konci tohoto procesu systém již často nespadne do základního vibračního stavu neutrální molekuly, protože během dočasného rozpadu na rezonanční křivce získaly fragmenty větší vzájemnou kinetickou energii, jinými slovy, vzájemně se rozvíbrovaly a tak jsou popsány vibračně excitovanými stavy.

Z uvedeného popisu je zřejmé, že existence rezonanční křivky anionu poskytuje mechanismus pro velice efektivní přenos energie mezi kolizním elektronem a pohybem jader, v molekule reprezentovaného vibracemi nebo molekulárním rozpadem. Oba tyto procesy (vibrační excitace a disociativní záchyt) mají výrazně vyšší pravděpodobnost, pokud má kolidující elektron správnou energii, která je definována polohou rezonance záporného ionu nad energií základního vibračního stavu neutrální molekuly. Na obr. 6 je tato energie zobrazena vertikální šipkou směřující nahoru. Z uvedeného je zřejmé, že znalost vibrační excitace podává informaci o disociativním záchytu. Experimentálně bylo zjištěno¹⁴, že naměřená rezonance pro vibrační excitaci odpovídá optimální energii pro disociaci podél směru příslušné normální souřadnice. Je však třeba říci, že tomu není vždy a že výpočtem nalezená vibrační rezonance je jen indikací pro možnou disociaci, tedy pouze podmínkou nutnou a nikoliv postačující. Výzvou pro teorii je proto vytvoření výpočetní metody pro přímé výpočty srážkových průřezů DEA. Příslušná rigorózní (neempirická) teorie založená na řešení soustavy Schrödingerových rovnic pro pohyb jednotlivých jader atomů molekuly a jejich matematický popis přesahuje rámec této publikace. Přesná kvantová teorie dynamiky jader při srážce s elektronem je k dispozici pro diatomické molekuly a výsledky výpočtů jsou ve vynikající shodě s experimentem¹⁵. Rozšíření na triatomika a ještě větší molekuly je už na hraně současných možností počítačů a první výpočty byly publikovány autory, kteří mají přístup k superpočítačům¹⁶. I v těchto případech je však počet jaderných stupňů volnosti omezen na dva až na tři. Výpočetní modelování rozpadu větší molekuly nárazem elektronu, při kterém je umožněn pohyb více jader, tak zůstává zatím nevyřešeným problémem.

6. Závěr

Dosavadní zkušenosti ukazují, že metoda FEBID je slibná pro další pokrok ve vývoji technologií pro nanolitografii. Tento článek se soustřeďuje na využití metody FEBID pro potenciální výrobu integrovaných obvodů, avšak vývoj metody FEBID má i obecnější význam pro chemii. Metoda FEBID totiž poskytuje údaje, které jsou obecně užitečné pro porozumění průběhu chemických reakcí iniciovaných nárazem elektronů, a to i v jiných aplikacích než je nanolitografie. Pro svůj další vývoj potřebuje metoda FEBID hlavně efektivní hledání nových prekurzorů. Zatím se tak děje empiricky testováním jednoho prekurzoru za druhým a za různých experimentálních podmínek. Jednotlivé pokusy jsou finančně nákladné a je proto žádoucí jejich počet minimalizovat za pomoci teorie. Ukázali jsme, že teorie zatím dokáže určovat rezonance pro jednotlivé vibrační módy prekurzoru a tím i favority mezi různými možnostmi štěpení vazeb nárazem elektronu mechanismem DEA. Ideálně by teorie měla umět určovat pravděpodobnosti štěpení vazeb nárazem elektronu přímo vypočtenými srážkovými průřezy, a to nejen pro DEA, ale i pro reakční kanály ND, DI a BD. Proto současný stav teorie a výpočetních postupů neumožňuje přesně popsat rozpady víceatomových molekul. Z tohoto důvodu je pravděpodobnost rozpadu molekuly po nárazu elektronu určena s výraznou dávkou nepřesnosti. I tak však může znamenat teoretickou výpomoc při hledání vhodných FEBID prekurzorů.

Autoři děkují za finanční podporu projektu GAČR 18-02098S.

LITERATURA

- Hagen C. W.: Appl. Phys. A 117, 1599 (2014).
- Bret T., Hofmann T., Erlinger K.: Appl. Phys. A 117, 1607 (2014).
- van Dorp W. F.: Appl. Phys. A 117, 1615 (2014).
- Thorman R. M., Kumar R. T. P., Fairbrother D. H.: Beilstein J. Nanotechnol. 6, 1904 (2015).
- Folkes J. D., Winkler R., Lewis B. B., Stanford M. G., Plank H., Rack P. D.: ACS Nano 10, 6163 (2016).
- Nguyen J., Ma Y., Luo T., Bristow R. G., Faffray D. A., Lu Q. B.: Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 108, 11778 (2011).
- Feldman M. (ed.): *Nanolithography the Art of Fabricating Nanoelectronic and Nanophotonic Devices and Systems*, Woodhead Publishing, Cambridge 2014.
- Utke I., Hoffmann P., Melngailis J.: J. Vac. Sci. Technol. B 26, 1197 (2008).
- Drexel H., Senn G., Fiegele T., Scheier P., Stamatovic A., Mason N. J., Märk T. D.: J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 34, 1415 (2001).
- Candeloro P., Carpentiero A., Cabrini S., Fabrizio E. D., Comini E., Baratto C., Faglia G., Sberveglieri G., Gerardino A.: Microelectron. Eng. 78-79, 178 (2005).
- Čársky P., Čurík R., v knize: *Low-Energy Electron Scattering from Molecules, Biomolecules and Surfaces* (Čársky P., Čurík R., ed.), kap. 8, str. 263, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton 2012.
- Moore J. H., Swiderek P., Matejčík Š., Allan M., v knize: *Nanofabrication Using Focused Ion and Electron Beams. Principles and Applications* (Utke I., Moshkalev S., Russell P., ed.), kap. 4, str. 184, Oxford University Press, New York 2012.
- Bardsley J. N., Mandl F.: Rep. Prog. Phys. 31, 471 (1968).
- May O., Kubala D., Allan M.: Phys. Chem. Chem. Phys. 14, 2979 (2012).
- Houfek K., Čížek M., v knize: *Low-Energy Electron Scattering from Molecules, Biomolecules and Surfaces* (Čársky P., Čurík R., ed.), kap. 5, str. 127, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton 2012.
- Chourou S. T., Orel A. E.: Phys. Rev. A 77, 042709 (2008).

P. Čársky and R. Čurík (*J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **Electron Beam Induced Chemical Processes in the Nanolithographic Method FEBID and Their Description by Means of the Electron Scattering Theory**

This paper is dealing with the focused electron beam induced deposition (FEBID), a nanolithographic method used for fabrication of devices for nanoelectronics, nanosensors, and other types of nanotechnologies. Fundamentals, merits, limitations, present and potential applications of FEBID are discussed. Electron beam induced chemistry is a complicated process including several reaction channels. So far this complexity does not allow to develop a detailed understanding of the microscopic formation of deposits; therefore, the development of theoretical models represents a topical task to interpret and supplement the available experimental data, and, ideally, to predict optimum parameters for the FEBID nanofabrication. For FEBID, the electron scattering theory can be applied as a proper and rigorous theoretical tool. We present an attempt to show how it can be used to evaluate cross sections for dissociative electron attachment – an important channel in decomposition of FEBID precursors by electron impact.

Keywords: electron beam induced chemistry, nanolithography, metal-ligand bond fission, calculations of dissociation