

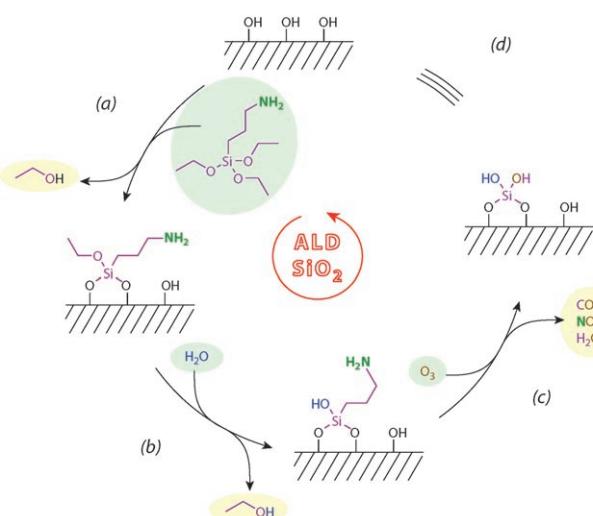
### Selbstkatalytische Atomlagenabscheidung von Siliciumdioxid\*\*

Julien Bachmann,\* Robert Zierold, Yuen Tung Chong, Roland Hauert, Chris Sturm, Rüdiger Schmidt-Grund, Bernd Rheinländer, Marius Grundmann, Ulrich Gösele und Cornelius Nielsch\*

Siliciumdioxid ist durch seine herausragenden chemischen, elektrischen und optischen Eigenschaften in Wissenschaft und Technik allgegenwärtig. Die Fähigkeit,  $\text{SiO}_2$ -Nanostrukturen mit wohldefinierter Geometrie zu erzeugen, würde die Bandbreite der Anwendungen von  $\text{SiO}_2$  vor allem in chemischen, elektrokinetischen und biomedizinischen Bereichen erweitern.<sup>[1]</sup> Eine für Nanostrukturierung besonders geeignete Technik ist die Atomlagenabscheidung (ALD, atomic layer deposition), da die Kinetik des Abscheidungsprozesses nicht durch den Massetransport aus der Gasphase, sondern nur über die Oberflächenchemie gesteuert wird.<sup>[2]</sup> Berichte über die ALD von  $\text{SiO}_2$  sind allerdings selten, und alle bisher veröffentlichten Reaktionen zeigen Schwächen, z.B. korrosive Nebenprodukte<sup>[3]</sup> oder Katalysatoren,<sup>[4]</sup> schlechte Reproduzierbarkeit<sup>[5]</sup> oder Verunreinigungen im abgeschiedenen Film.<sup>[6]</sup> Hier beschreiben wir einen praktischen ALD-Prozess für  $\text{SiO}_2$ , der frei von diesen Nachteilen ist.

In Anbetracht der  $\text{NH}_3$ -katalysierten Hydrolyse von Tetraethoxysilan ( $\text{Si}(\text{OEt})_4$ )<sup>[4]</sup> ist davon auszugehen, dass auch Triethoxysilane, die eine Aminoalkylkette tragen, leicht und ohne äußeren Katalysator hydrolysiert werden. Diese Grundfunktionalität schwächt die starke Si-O-Bindung (ein Phänomen, das „Selbstkatalyse“ genannt werden kann, um auszudrücken, dass eine chemische Spezies sowohl Substrat als auch Katalysator ist). Eine nachfolgende oxidative Abspaltung der Aminoalkylkette sollte ein Silanol ergeben, das

für weitere Reaktionen mit Aminoalkyltrioxysilan-Molekülen bereit ist. Zusammengenommen könnte man sich die in Schema 1 skizzierte Reaktion unter Beteiligung von 3-Aminopropyltrioxysilan, Wasser und Ozon ( $\text{O}_3$ ) für die ALD von  $\text{SiO}_2$  vorstellen.



**Schema 1.** Vorschlag für einen  $\text{SiO}_2$ -ALD-Zyklus mit  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{O}_3$ . a) Anbindung: Hydroxygruppen an der Oberfläche spalten durch Selbstkatalyse der Aminogruppe (grün) Si-OEt-Bindungen des Silans und bewirken so Chemisorption; b) Hydrolyse: selbstkatalytische Abspaltung der verbleibenden Ethoxygruppen; c) Oxidation: Abspaltung der Aminoalkylketten durch Ozon; d) Vervollständigung des Zyklus: Si-OH-Gruppen verbleiben, wodurch der chemische Ausgangszustand unter Aufbau einer  $\text{SiO}_2$ -Einheit wiederhergestellt ist.

[\*] Dr. J. Bachmann, R. Zierold, Prof. K. Nielsch  
Institut für Angewandte Physik, Universität Hamburg  
Jungiusstraße 11, 20355 Hamburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 40 4283-5254  
E-Mail: julien.bachmann@physik.uni-hamburg.de  
cornelius.nielsch@physik.uni-hamburg.de

Dr. J. Bachmann, M. Phil. Y. T. Chong, Prof. U. Gösele  
Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik  
Am Weinberg 2, 06120 Halle (Deutschland)

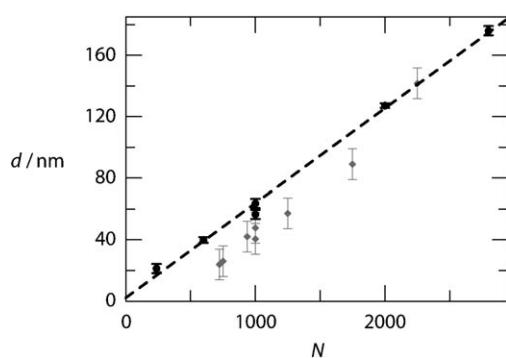
Dr. R. Hauert  
Section Nanoscale Materials Science, EMPA  
Überlandstraße 129, CH-8600 Dübendorf (Schweiz)

Dipl.-Phys. C. Sturm, Dr. R. Schmidt-Grund, Prof. B. Rheinländer,  
Prof. M. Grundmann  
Institut für Experimentalphysik II, Universität Leipzig  
Linnéstraße 5, 04103 Leipzig (Deutschland)

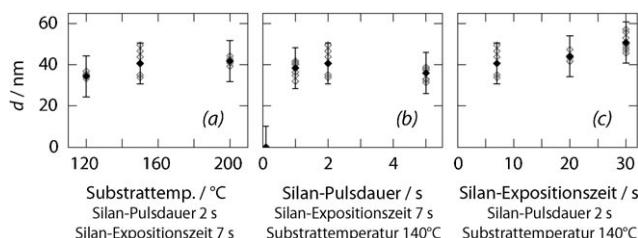
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Bildung (BMBF 03N8701 und 03X5519) und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen von FOR522 gefördert. J.B. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Forschungsstipendium (3-SCZ/1122413 STP).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200800245>.

In der Tat wird ein  $\text{SiO}_2$ -Film auf ein Saphir-Substrat (erhitzt auf 150 °C) abgeschieden, wenn wiederholte Reaktionszyklen bestehend aus sequenziellen Expositionen gegen gasförmiges  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$  (erhitzt auf 100 °C), Wasser (60 °C) und  $\text{O}_3$  ( $\approx 10\%$  in  $\text{O}_2$ ) ausgeführt werden. Die Filmdicke hängt linear von der Anzahl der Zyklen ab, bei einer Wachstumsgeschwindigkeit von  $(0.6 \pm 0.1) \text{ Å Zyklus}^{-1}$  (Abbildung 1). Wenn die Temperatur des Substrats zwischen 120 und 200 °C variiert wird, bleibt die Abscheidegeschwindigkeit im Rahmen des Fehlers konstant; gleiches gilt, wenn die Puls- und Expositionszeiten des Silans zwischen 1 und 5 s bzw. 7 und 30 s variiert werden (Abbildung 2). Dass die Abscheidung von diesen experimentellen Parametern unbeeinflusst bleibt,<sup>[7]</sup> belegt, dass die Reaktion von der Oberflächenchemie und nicht vom Gas-Festkörper-Massetransport kontrolliert wird.



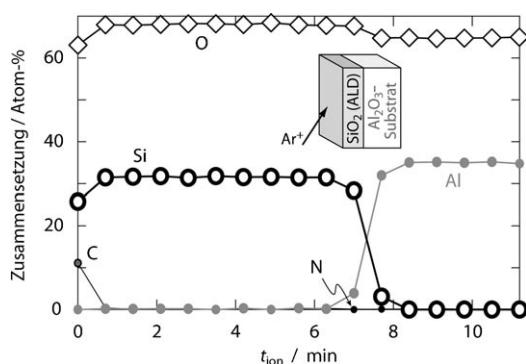
**Abbildung 1.** Linearität der ALD: Dicke des  $\text{SiO}_2$ -Films  $d$  als Funktion der Zyklenzahl  $N$ . ●: durch spektroskopische Ellipsometrie erhaltene Messwerte; -----: linearer Angleich (kleinste quadratische Abweichungen); ◆: durch Rasterelektronenmikroskopie (REM) ermittelte Datenpunkte. (Aufladungseffekte durch den Elektronenstrahl verursachen einen systematischen Fehler.) Abscheidegeschwindigkeit  $d/N = (0.6 \pm 0.1) \text{ \AA}$ .



**Abbildung 2.** Ideale ALD-Eigenschaften der Reaktion: Nach 1000 Zyklen ist die Filmdicke (bestimmt durch REM) von den jeweiligen Prozessparametern unabhängig (◆: Einzelmessungen; ●: Mittelwert). Einfluss a) der Substrattemperatur, b) der Dauer des 3-Amino-propyltriethoxysilan-Pulses und c) der Dauer der Exposition des Substrats mit der Silan-Vorstufe.

liert wird. Hierin zeigt sich der ideale ALD-Charakter dieses Ansatzes.<sup>[2c]</sup>

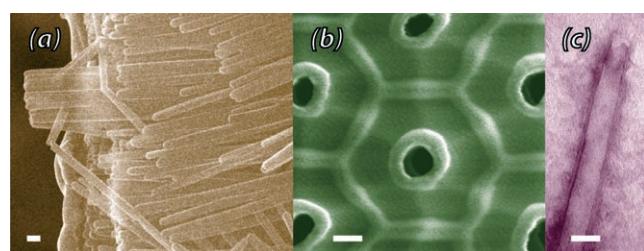
Die Reinheit des  $\text{SiO}_2$ -Films wurde mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht (Abbildung 3). Im Tiefenprofil beträgt das Si/O-Verhältnis konstant 1:2. Verunreinigungen von C und N liegen unterhalb der Detek-



**Abbildung 3.** Elementzusammensetzung (Si, Al, O, N, C) des auf Saphir durch ALD abgeschiedenen  $\text{SiO}_2$ -Films, bestimmt durch XPS. Das Diagramm zeigt das durch  $\text{Ar}^+$ -Ionenstrahlabtragung (ion milling) erzeugte Tiefenprofil (siehe Einschub).  $t_{\text{ion}}$  = Dauer der Elektronenstrahlabtragung.

tionsgrenze von 0.3 Atom-%. Weiterhin wurden die Filmdicke und der Brechungsindex durch spektroskopische Ellipsometrie ermittelt (siehe Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen). Die Spektren für die Polarisation des Lichtstrahls nach Wechselwirkung mit den Filmen zeigen mehrere Interferenzen, die durch Reflexionen an den Grenzschichten hervorgerufen werden. Die Analyse der Linienform ergibt Werte des Brechungsindexes, die mit den Literaturwerten für  $\text{SiO}_2$ -Bulkmaterial sehr gut übereinstimmen ( $\Delta n \leq 0.008$ ). Damit wird die sehr hohe chemische Reinheit des abgeschiedenen Films bestätigt.

Eine Anwendung des ALD-Prozesses auf strukturierte Substrate kann zur Herstellung von Nanoobjekten genutzt werden. Abbildung 4 zeigt Ergebnisse, die mit porösen an-



**Abbildung 4.**  $\text{SiO}_2$ -Nanoröhren, die in einem porösen Aluminiumoxid-Templat erzeugt wurden. Maßstäbe von links nach rechts: 500, 100 und 50 nm. a) REM-Seitenansicht der aus dem Aluminiumoxid-Templat gelösten Nanoröhren (200 nm Außendurchmesser, 15 nm Wandstärke); b) Querschnitt von ähnlichen, noch im Templat eingebundenen Nanoröhren; c) TEM-Aufnahme einer einzelnen Nanoröhre (50 nm Durchmesser, 5 nm Wanddicke), die durch Säureätzten aus dem Templat gelöst wurde.

odisierten Aluminiumoxid-Membranen als Templat erzielt wurden.<sup>[8]</sup> In diesem Fall konnten geordnete Bereiche von parallelen Röhren erhalten werden. Raster- und Tunnel-elektronenmikroskopie belegen die Bildung glatter Wände mit konstanter Dicke bis hin zu einem Aspektverhältnis von 500. Elektronenstreuung deutet auf einen glasartigen Zustand von  $\text{SiO}_2$  hin.

Der hier beschriebene ALD-Prozess zeichnet sich durch eine besonders praxistaugliche Handhabung aus, da die Silan-Vorstufe bei Raumtemperatur flüssig ist und bei mäßigem Erhitzen einen genügend hohen Dampfdruck entwickelt. Die Vorstufe ist nicht korrosiv, nur gering feuchtigkeitsempfindlich, ausreichend reaktiv und außerdem kommerziell erhältlich. Die erforderlichen Temperaturen für Vorstufe und Substrat liegen im realisierbaren Bereich der meisten kommerziellen ALD-Reaktoren. Nicht zuletzt liegt die Abscheidegeschwindigkeit im Bereich der „idealen“ Reaktionen ( $\approx 1 \text{ \AA Zyklus}^{-1}$ ).<sup>[2c]</sup>

Die hohe Abscheidegeschwindigkeit kann auf die kleine Größe des als Vorstufe eingesetzten Silanmoleküls und dessen vorteilhafte chemische Eigenschaften zurückgeführt werden.<sup>[9]</sup> Die Stärke der Si-OR-Bindung des Tetraalkoxysilans (ca.  $420 \text{ kJ mol}^{-1}$ )<sup>[10]</sup> führt dazu, dass  $\text{Si(OEt)}_4$  bei nicht-katalytischen Bedingungen gegen Hydrolyse inert ist. Dies gilt sowohl in Lösung<sup>[11]</sup> als auch in Gas-Festkörper-Reaktionen.<sup>[4]</sup> In einem ALD-Prozess, der auf einer Alkoxy silan-

Vorstufe beruht, sind daher zwei Schritte zur Spaltung der Si-OR-Bindung durch eine Hydroxygruppe nötig, die beide einen sauren oder basischen Katalysator benötigen: 1) die Chemisorption des Silans an die hydroxylierte Oberfläche und 2) die anschließende Reaktion des Wassers mit den an der Oberfläche gebundenen Si(OR)<sub>x</sub>-Resten ( $1 \leq x \leq 3$ ). Die Anwesenheit der basischen Aminogruppe an einem nicht-hydrolysierbaren Alkyl in H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OEt)<sub>3</sub> ermöglicht die Reaktionen (1) und (2) ohne zusätzlichen Katalysator. Dieser selbstkatalytische Effekt – in einem Molekül liegen sowohl die Si-O-Bindung als auch die NH<sub>2</sub>-Gruppe vor – ist die Ursache dafür, dass H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OEt)<sub>3</sub> anders als Tetraethoxysilan und Alkylamine gegenüber Wasser reaktiv ist.

Eine weitere Vereinfachung des ALD-Prozesses durch Umgehung des Hydrolyseschritts (Schritt (b) in Schema 1) ist nicht möglich. Wir haben beobachtet, dass abwechselnde Pulse von Si(OEt)<sub>4</sub> und O<sub>3</sub> zu keiner beobachtbaren Abscheidung führen. Dies ist in Einklang mit dem inerten Verhalten von Si(OEt)<sub>4</sub> gegenüber Oberflächenhydroxygruppen unter fehlenden katalytischen Bedingungen.

Mit der vorgestellten Methode steht nun ein robuster und praktischer ALD-Prozess zur Präparation von dünnen SiO<sub>2</sub>-Filmen zur Verfügung. Die hohe Reinheit der abgeschiedenen Filme, die hervorragende Kontrolle über die Filmdicke und die Fähigkeit, strukturierte Substrate zu bedecken, machen diesen Prozess zu einem idealen Kandidaten für die Herstellung von bioaktiven, katalytischen oder elektrokinetischen Nanoröhren und optischen Mikroresonatoren. Ebenso sind die relativ niedrigen Prozesstemperaturen (120–200 °C) mit vielen temperaturempfindlichen (z.B. organischen) Substraten kompatibel. Das chemische Prinzip unseres ALD-Prozesses beruht darauf, die Reaktionsträgheit der Si-O-Bindung durch Anbringen einer katalytisch wirkenden Aminogruppe in der Nähe der zu aktivierenden Bindungen zu überwinden, wobei der Aminorest nach der Hydrolyse entfernt wird. In der organischen Chemie würde man dies eine aktivierende Gruppe nennen, und in der Tat ähnelt der selbstkatalytische Effekt einigen Konzepten, die routinemäßig in der chemischen Synthese angewendet werden (aktivierende und schützende Gruppen, Nachbarschaftseffekte).<sup>[12]</sup>

Eingegangen am 17. Januar 2008,  
veränderte Fassung am 12. März 2008  
Online veröffentlicht am 11. Juli 2008

**Stichwörter:** Atomlagenabscheidung (ALD) · Dünne Filme · Nanoröhren · Siliciumdioxid · Templantsynthesen

- [1] D. T. Mitchell, S. B. Lee, L. Trofin, N. C. Li, T. K. Nevanen, H. Soderlund, C. R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11864–11865.
- [2] a) T. Suntola, J. Hyvarinen, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1985**, *15*, 177–195; b) L. Niinistö, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1998**, *3*, 147–152; c) R. L. Puurunen, *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 121301; d) M. Knez, L. Niinistö, K. Nielsch, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3425–3438.
- [3] a) J. W. Klaus, O. Sneha, S. M. George, *Science* **1997**, *278*, 1934–1936; b) J. W. Klaus, S. M. George, *Surf. Sci.* **2000**, *447*, 81–90.
- [4] J. D. Ferguson, E. R. Smith, A. W. Weimer, S. M. George, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, G528–G535.
- [5] W. Gasser, Y. Uchida, M. Matsumura, *Thin Solid Films* **1994**, *250*, 213–218.
- [6] a) M. Lindblad, A. Root, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, *118*, 817–826; b) D. Hausmann, J. Becker, S. Wang, R. G. Gordon, *Science* **2002**, *298*, 402–406; c) M. Ritala, K. Kukli, A. Rahtu, P. I. Räisänen, M. Leskelä, T. Sajavaara, J. Keinonen, *Science* **2000**, *288*, 319–321.
- [7] Bei den meisten anderen Gas-Festkörper-Abscheidetechniken wie chemische Gasphasenabscheidung (CVD), Laserstrahlverdampfung (PLD), Molekularstrahlepitaxie (MBE) oder Plasma-Sputtern ist die Abscheidegeschwindigkeit proportional zum (lokalen) Partialdruck der gasförmigen Vorstufe oder der gasförmigen Reaktanten.
- [8] J. Bachmann, J. Jing, S. Barth, S. Hao, S. Mathur, U. Gösele, K. Nielsch, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9554–9555.
- [9] Eine quantitative Behandlung des ALD-Kinetik: R. L. Puurunen, *Chem. Vap. Deposition* **2003**, *9*, 327–332.
- [10] T. Tanake, T. Watase, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1268–1269.
- [11] H. Schmidt, H. Scholze, A. Kaiser, *J. Non-Cryst. Solids* **1984**, *63*, 1–11.
- [12] a) A. I. Meyers, R. A. Gabel, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 227–230; b) M. Schelhaas, H. Waldmann, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2192–2219; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2056–2083; c) T. Kobayashi, K. Miki, B. Nikaeen, H. Baba, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 13179–13192.