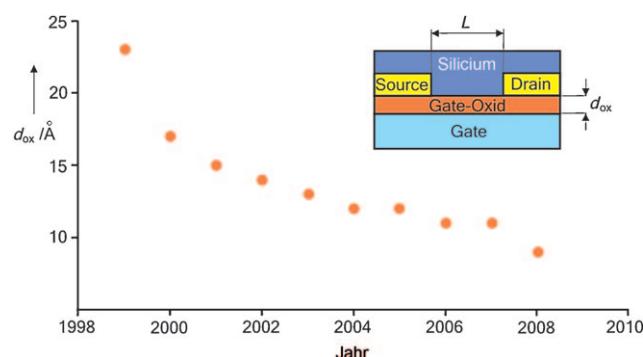


# Raumtemperaturwachstum von Siliciumoxid-Nanofilmen: neue Chancen für die Plastikelektronik

Helmut Hoffmann\*

Atomlagenabscheidung · Langmuir-Blodgett-Filme ·  
Nanostrukturen · Organische Transistoren ·  
Siliciumoxid

**M**OSFETs (Metalloxidhalbleiter-Feldeffekttransistoren, Abbildung 1) sind die mit Abstand weitverbreitetsten elek-



**Abbildung 1.** Verkleinerung der Schichtdicke  $d_{\text{ox}}$  des Gate-Oxids in kommerziellen MOSFETs über die letzten zehn Jahre. Daten aus Lit. [1].

tronischen Schaltkreiselemente und befinden sich heute in praktisch jedem elektrischen Gerät. Die grundlegenden Funktionen der MOSFETs und die Materialien, aus denen sie bestehen, sind in den über 40 Jahren ihrer kommerziellen Produktion praktisch unverändert geblieben, wogegen die Größe der Bauelemente, gemessen an der Gate-Länge  $L$  (Abbildung 1), von über 20 µm bei den ersten auf den Markt gekommenen MOSFETs auf 20 nm in der jüngsten Chip-Generation gesunken ist. Der kleinste Bestandteil dieser Nanotransistoren ist das Gate-Oxid, eine ultradünne Siliciumoxid-Schicht, die die Gate-Elektrode vom Siliciumkern des Transistors trennt. Je dünner das Gate-Oxid, umso geringer ist die benötigte Versorgungsspannung und umso niedriger sind der Energieverbrauch und die Wärmeverluste, die die limitierenden Faktoren der heutigen ultrahochintegrierten Schaltkreise darstellen.<sup>[2]</sup>

Parallel zur Gesamtgröße der MOSFET-Transistoren sank auch die Schichtdicke des Gate-Oxids von etwa einem Mikrometer in der ersten MOSFET-Generation auf einen Nanometer in der neuesten Chip-Serie und wird sicher noch weiter in den Subnanometerbereich absinken. In diesem Schichtdickenbereich ist die Oxidschicht nur noch wenige Siliciumatome dick und kann nicht mehr als makroskopische, homogene Phase betrachtet werden, da Grenzflächeneffekte, verursacht von Oberflächendefekten, Kontaminationen und Oberflächenrauigkeit, die Schichteigenschaften zunehmend bestimmen.<sup>[3]</sup> Demzufolge stößt die konventionelle Gate-Oxid-Herstellung durch thermische Oxidation von Silicium mit O<sub>2</sub> bei 750–1100°C, die über die letzten 40 Jahre erfolgreich eingesetzt wurde, an ihre Grenzen, sobald subnanometrische Oxidfilme hergestellt werden müssen, und viele Anstrengungen wurden in jüngster Zeit unternommen, um alternative Herstellungsmethoden mit präziser Kontrolle über Schichtdicke und Homogenität in molekularen Dimensionen zu entwickeln.<sup>[4]</sup>

Eine zweite, ebenso große Herausforderung besteht in der Entwicklung von Methoden zur Gate-Oxid-Herstellung für eine neue Generation von Transistoren, die auf organischen Halbleitern basieren (organische Feldeffekttransistoren, OFETs). OFETs sollen als Bestandteile von kostengünstigen, aufdruckbaren integrierten Schaltungen auf großflächigen flexiblen Substraten („Plastikelektronik“) eingesetzt werden, für die vielversprechende Anwendungen wie elektronische Preisschilder, flexible Anzeigeflächen oder Radiofrequenz-Transponder in Aussicht stehen.<sup>[5]</sup> Sie haben denselben prinzipiellen Aufbau und dieselbe Funktionsweise wie die anorganischen MOSFETs, bestehen aber, zumindest teilweise, aus organischen Materialien und erfordern deshalb neue Herstellungsmethoden aus Lösungen bei niedrigen Temperaturen.

Eine der vielversprechendsten Wachstumsmethoden für dünne Filme, die eine präzise Kontrolle der Schichtdicke mit lösungchemischen Reaktionen bei niedrigen Temperaturen kombiniert, beruht auf dem Konzept der Atomlagenabscheidung (ALD), das vor über 20 Jahren anhand der Herstellung von dünnen ZnS-Filmen für Elektrolumineszenz-Displays erstmals beschrieben wurde.<sup>[6]</sup> ALD ist ein diskontinuierliches, sequenzielles Verfahren,<sup>[4e]</sup> bei dem ein Film einer Zusammensetzung S Monoschicht um Monoschicht abgeschieden wird, indem eine geeignete Filmbildungsreak-

[\*] Prof. H. Hoffmann  
Institut für Angewandte Synthesechemie  
Technische Universität Wien  
Getreidemarkt 9, 1060 Wien (Österreich)  
Fax: (+43) 1-58801-16299  
E-Mail: helmut.hoffmann@tuwien.ac.at

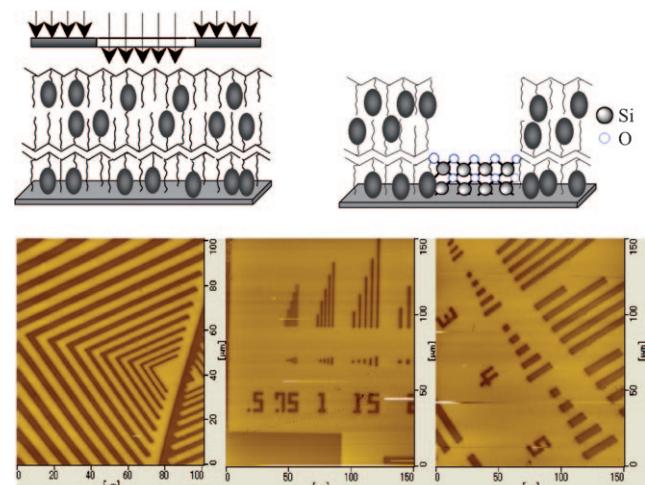
tion aus zwei Vorstufen A und B ( $A + B \rightarrow S$ ) in zwei Halbreaktionen aufgespalten wird, die jeweils hintereinander auf der Substratoberfläche ausgeführt und beliebig oft wiederholt werden: Im Schritt A wird zunächst eine Monoschicht des Reaktanten A auf der Substratoberfläche adsorbiert. Darauf wird anschließend im Schritt B eine Monoschicht des Reaktanten B adsorbiert, die mit A quantitativ reagiert und eine Monoschicht der gewünschten Zusammensetzung S erzeugt. Nun wird der ganze Prozess wiederholt und so eine zweite, dritte, vierte usw. Monoschicht S abgeschieden. Vorausgesetzt, dass die Adsorption der Vorstufen A und B als monomolekulare Schichten komplett und selbstlimitierend verläuft (dass also jeweils genau eine Monoschicht abgeschieden wird) und dass die Reaktion  $A + B \rightarrow S$  auf der Oberfläche schnell und quantitativ abläuft, wird pro A/B-Reaktionszyklus genau eine Monoschicht von S gebildet, sodass die Gesamtschichtdicke über die Zahl der A/B-Reaktionszyklen sozusagen „digital“ gesteuert werden kann.

Über das ALD-Wachstum von Siliciumoxid und anderen Metalloxidfilmen berichteten erstmals George und Mitarbeiter,<sup>[7]</sup> die durch Gasphasenabscheidung von jeweils einer Monoschicht  $\text{SiCl}_4$  gefolgt von einer Monoschicht  $\text{H}_2\text{O}$  ein schichtweises Wachstum von  $\text{SiO}_2$ -Filmen entsprechend der Summenreaktion  $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{HCl}$  erzielten. Unter Verwendung von Pyridin als Katalysator konnte bei Raumtemperatur ein lineares Wachstum von  $1.35 \text{ \AA}$  pro Reaktionszyklus über insgesamt 250 Zyklen mit einer Gesamtschichtdicke von  $35 \text{ nm}$  erreicht werden. Dem praktischen Einsatz dieses Prozesses auf breiter Basis steht jedoch die komplexe Beteiligung des Katalysators Pyridin am Wachstumsprozess im Wege.<sup>[7c]</sup> In einem ähnlichen Verfahren verwendeten Yamaguchi et al.<sup>[4d]</sup> Tetraisocyanatosilan  $\text{Si}(\text{NCO})_4$  und Triethylamin zur Herstellung von  $\text{SiO}_2$  bei  $150^\circ\text{C}$  mit einer Wachstumsrate von  $1.2 \text{ \AA}$  pro Abscheidezyklus. Daraus resultierten sehr glatte und homogene Filme, die Wachstumsrate von  $1.2 \text{ \AA}$  entspricht jedoch nur etwa 50% einer vollständigen  $\text{SiO}_2$ -Monoschicht und deutet daher auf eine nicht dichtgepackte, lückenhafte Oxidstruktur hin.

In einer kürzlich erschienenen Publikation von Kim et al.<sup>[8]</sup> wurde das Konzept des ALD-Wachstums von ultradünnen Filmen in modifizierter Form wieder aufgegriffen. Die Autoren dieser Arbeit verwendeten ein organisches Polymer mit polyoktaedrischen Silsesquioxan-Substituenten als Siliciumquelle, das mithilfe des Langmuir-Blodgett(LB)-Verfahrens schichtweise auf einem Quarz-Substrat abgeschieden (Schritt A) und anschließend mit kurzwelliger UV-Strahlung zu  $\text{SiO}_2$  und flüchtigen Kohlenwasserstoff-Oxidationsprodukten oxidiert wurde (Schritt B). Die Schichtdicke sank bei der Oxidation auf jeweils ein Fünftel des Ausgangswertes der Polymer-Vorstufe, entsprechend einer  $0.4 \text{ nm}$  dicken  $\text{SiO}_2$ -Schicht pro Polymer-Monoschicht. Im Unterschied zum klassischen ALD-Schema einer alternierenden Abfolge von Schritt A und Schritt B (ABABABAB) wurde hier eine Multischicht mit der gewünschten Vorstufen-Schichtdicke durch wiederholte LB-Abscheidung erzeugt, die anschließend in einem Schritt zu einer reinen  $\text{SiO}_2$ -Schicht oxidiert wurde (AAAAB). Analog zu klassischen ALD-Verfahren wird jedoch die resultierende Oxidschichtdicke durch die Zahl der aufgebrachten LB-Schichten kontrolliert und weist ein streng lineares Wachstum

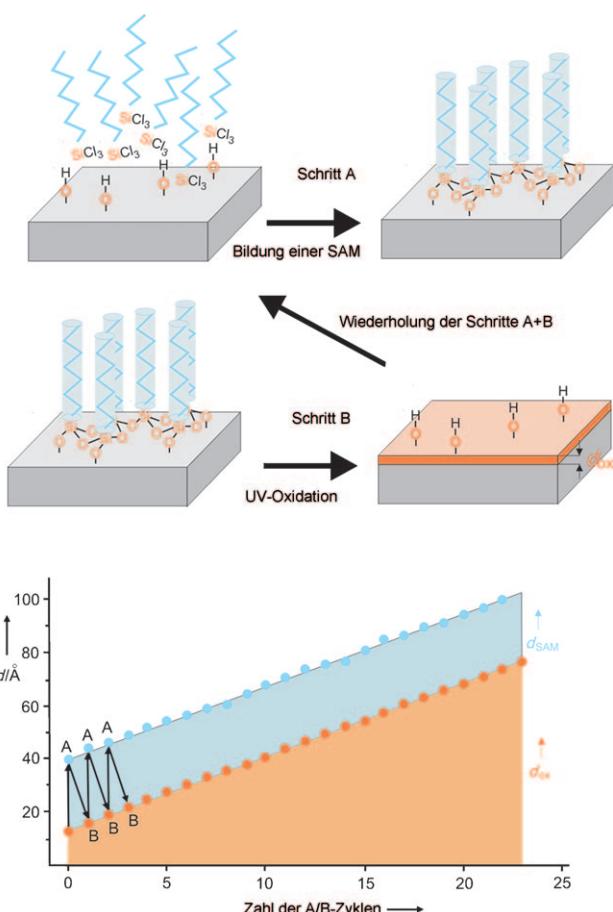
von  $0.4 \text{ nm}$  pro LB-Monoschicht bis zu 200 Monolagen oder  $80 \text{ nm}$  Oxidschichtdicke auf.

Die Zusammensetzung und Qualität der erhaltenen Oxidfilme wurden mit verschiedenen Methoden, darunter spektroskopischen (FT-IR, UV/Vis, XPS), bildgebenden (AFM) und mikromechanischen Verfahren (Nanoindentation), eingehend untersucht, die das übereinstimmende Resultat ergaben, dass die Filme absolut gleichmäßig und glatt aufwachsen und von thermisch oxidiertem  $\text{SiO}_2$  praktisch nicht unterscheidbar sind. Insbesondere zeigten die  $\text{SiO}_2$ -Filme ein einheitliches  $\text{Si}^{4+}$ -Konzentrationsprofil ohne irgendeinen Hinweis auf  $\text{Si}^{3+}$ -,  $\text{Si}^{2+}$ - oder  $\text{Si}^+$ -Suboxidspezies, die bei anderen Herstellungsmethoden, unter anderem auch bei der thermischen Oxidation, oft unvermeidlich sind und die elektrischen Eigenschaften der Gate-Oxid-Schichten negativ beeinflussen.<sup>[3a,9]</sup> Schließlich konnte ebenfalls gezeigt werden, dass aufgrund der raschen Oxidation und Entfernung des Kohlenwasserstoffanteils des Vorstufen-Polymerfilms mittels UV-Licht diese Schichten sich auch hervorragend für Photostrukturierung und Direkterzeugung von  $\text{SiO}_2$ -Mustern auf Oberflächen eignen (Abbildung 2).



**Abbildung 2.** Rasterkraftmikroskopie(AFM)-Bilder von photostrukturierten Polymer/ $\text{SiO}_2$ -Oberflächen, erzeugt durch UV-Bestrahlung und Oxidation der Kohlenwasserstoffgruppen eines Vorstufen-Polymerfilms. Wiedergabe nach Lit. [8], Copyright (2008) American Chemical Society.

Hinsichtlich eines praktischen Einsatzes dieses neuen Abscheideverfahrens für eine OFET-Serienproduktion stellen die komplexe Synthese der Vorstufenverbindung sowie die langsame und mühsame LB-Abscheidung ein Hindernis dar. Eine brauchbare Alternative für die selbstlimitierende Adsorption einer Vorstufenverbindung könnten selbstorganisierte Monoschichten sein, die durch Abscheidung aus Lösungen bei Raumtemperatur aus einer Vielzahl von kommerziell erhältlichen Vorstufen auf verschiedensten Substratmaterialien, unter anderem auch auf organischen Polymersubstraten, hergestellt werden können.<sup>[10]</sup> Vallant et al.<sup>[11]</sup> berichteten über die Abscheidung von ultradünnen  $\text{SiO}_2$ -Filmen ausgehend von selbstorganisierten Organosilan-Monoschichten auf Silicium-, Glimmer- und Goldsubstraten. Sie



**Abbildung 3.** Schichtweises Wachstum von Siliciumoxidfilmen durch wiederholte Adsorption und Oxidation von selbstorganisierten Organo-silan-Monoschichten (SAM = selbstorganisierte Monoschicht). Daten aus Lit. [11].

verwendeten ein binäres ALD-Reaktionsschema (Abbildung 3), bestehend aus der Bildung einer selbstorganisierten Alkylsiloxan-Monoschicht  $\text{RSiO}_x$  (Schritt A) und der anschließenden oxidativen Entfernung der Kohlenwasserstoffgruppen durch UV-Bestrahlung/Ozon (Schritt B), woraus ein schichtweises Wachstum eines Siliciumoxidfilms mit einer streng linearen Wachstumsrate von  $2.7 \text{ \AA}$  pro Reaktionszyklus resultierte.

Ein weiterer, kritischer Punkt betreffend die Verwendung von anorganischen Gate-Oxiden in organischen Transistoren liegt in gewissen grundlegenden Einschränkungen im Vergleich zu organischen Dielektrika.<sup>[12]</sup> Generell hat diese dielektrische Sperrschiht einen viel größeren Einfluss auf die Transistoreigenschaften von OFETs als bei anorganischen MOSFETs. Parameter wie Grenzflächenrauigkeit, Oberflächenzusammensetzung und Defektdichte des dielektrischen Gates haben entscheidende Auswirkungen auf den Ladungstransport und die Ladungsträgerbeweglichkeit des organischen Halbleiters.<sup>[5b, 12b]</sup> Anorganische Oxide fungieren speziell oft als Elektronenfänger durch ihre an der Oberfläche befindlichen Hydroxidgruppen und blockieren dadurch die n-Halbleitereigenschaft eines organischen Halbleiters.<sup>[13a]</sup> Diverse Oberflächenbehandlungen wie eine Beschichtung

mit inerten, hydrophoben Schichten resultierten in einer teilweisen Eliminierung dieser Elektronenfänger und ermöglichen n-FET-Leitfähigkeit.<sup>[13]</sup> Hydroxidfreie, organische Polymere sind jedoch vielversprechende Alternativen zu  $\text{SiO}_2$  als Gate-Dielektrika, erlauben sowohl p- als auch n-leitende OFETs<sup>[12]</sup> und resultieren in höheren Ladungsträgerbeweglichkeiten sowie zuverlässigeren Betriebseigenschaften im Vergleich zu den stark schwankenden Eigenschaften von OFETs auf  $\text{SiO}_2$ -Basis. Inhärente Nachteile von organischen Dielektrika sind hingegen einerseits ihre relativ geringen Dielektrizitätskonstanten ( $k < 10$ ) im Vergleich zu den anorganischen „High-k“-Oxiden wie  $\text{ZrO}_2$  ( $k = 22$ ),  $\text{HfO}_2$  ( $k = 20$ ) oder  $\text{TiO}_2$  ( $k = 40$ ), an denen zurzeit als Alternativmaterialien zu  $\text{SiO}_2$  intensiv geforscht wird, sowie andererseits die Tatsache, dass die gegenwärtige Polymerfilmtechnik einheitliche und lückenfreie Filme kaum dünner als  $10\text{--}20 \text{ nm}$  herstellen kann. Neuartige Wachstumsmethoden wie Atomtransferradikalpolymerisation (ATRP) können prinzipiell wesentlich dünner organische Dielektrikafilme produzieren<sup>[12b]</sup> und könnten damit schon bald zu den weiter entwickelten anorganischen Filmwachstumsmethoden aufschließen. Zurzeit ist daher schwer vorherzusagen, ob die ersten kommerziellen organischen Transistoren rein organisch sein werden oder ob  $\text{SiO}_2$  bzw. ein anderes anorganisches „High-k“-Oxid sich als das überlegenere Gate-Dielektrikum durchsetzen wird.

Online veröffentlicht am 6. Februar 2009

- [1] ITRS International Technology Roadmap for Semiconductors, [www.itrs.net](http://www.itrs.net).
- [2] S. M. Sze, *Semiconductor Devices: Physics and Technology*, 2. Aufl., Wiley, New York, 2002.
- [3] a) M. L. Green, E. P. Gusev, R. Degraeve, E. L. Garfunkel, *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 2057–2121; b) S. Tang, R. M. Wallace, A. Seabaugh, D. King-Smith, *Appl. Surf. Sci.* **1998**, *135*, 137–142; c) D. A. Muller, T. Sorsch, S. Moccio, F. H. Baumann, K. Evans-Lutterodt, G. Timp, *Nature* **1999**, *399*, 758–761; d) G. Timp et al., *Microelectron. Reliab.* **2000**, *40*, 557–562; e) D. Goguenheim, D. Pic, J. L. Ogier, *Microelectron. Reliab.* **2007**, *47*, 1322–1329;
- [4] a) C. L. Mirley, J. T. Koberstein, *Langmuir* **1995**, *11*, 1049–1052; b) H. Brunner, T. Vallant, U. Mayer, H. Hoffmann, *Langmuir* **1996**, *12*, 4614–4617; c) S. M. George, A. W. Ott, J. W. Klaus, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13121–13131; d) K. Yamaguchi, S. Imai, N. Ishitobi, M. Takemoto, H. Miki, M. Matsumura, *Appl. Surf. Sci.* **1998**, *130*–*132*, 202–207; e) M. Leskelä, M. Ritala, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5706–5713; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5548–5554; f) S. Allard, M. Foster, B. Souharce, H. Thiem, U. Scherf, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4138–4167; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4070–4098; b) H. Sirringhaus, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2411–2425; c) C. D. Dimitrakopoulos, P.-R. L. Malenfant, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 99–117.
- [5] T. Suntula, J. Antson, U.S. Patent 4,058,430, **1977**.
- [6] a) O. Sneha, M. L. Wise, A. W. Ott, L. A. Okada, S. M. George, *Surf. Sci.* **1995**, *334*, 135–152; b) Y. Du, X. Du, S. M. George, *Thin Solid Films* **2005**, *491*, 43–53; c) Y. Du, X. Du, S. M. George, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 219–226.
- [7] Y. Kim, F. Zhao, M. Mitsuishi, A. Watanabe, T. Miyashita, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11848–11849.

- [9] a) K. T. Queeney, M. K. Weldon, J. P. Chang, Y. J. Chabal, A. B. Gurevich, J. Sapjeta, R. L. Opila, *J. Appl. Phys.* **2000**, *87*, 1322–1330; b) J. W. Keister, J. E. Rowe, J. J. Kolodziej, H. Niirni, H. S. Tao, T. E. Madey, G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1999**, *17*, 1250–1257.
- [10] Neuere Übersichten hierzu: a) S. Onclin, B. J. Ravoo, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6438–6462; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6282–6304; b) J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103–1169.
- [11] T. Vallant, H. Brunner, J. Kattner, U. Mayer, H. Hoffmann, T. Leitner, G. Friedbacher, G. Schügerl, R. Svagera, M. Ebel, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 5309–5317.
- [12] a) A. Facchetti, M. H. Yoon, T. Marks, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1705–1725; b) J. Veres, S. Ogier, G. Lloyd, D. De Leeuw, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4543–4555; c) Z. Bao, V. Kuck, J. A. Rogers, M. A. Paczkowski, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 526–531; d) M. H. Yoon, H. Yan, A. Facchetti, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10388–10395; e) P. Kim, X. H. Zang, B. Domercq, S. C. Jones, P. J. Hotchkiss, S. R. Marder, B. Kippelen, J. W. Perry, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 013302; f) J. C. Pinto, G. L. Whiting, S. Khodabakhsh, L. Torre, A. B. Rodriguez, R. M. Dalgliesh, A. M. Higgins, J. W. Andreasen, M. M. Nielsen, M. Geoghegan, W. T. S. Huck, H. Sirringhaus, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 36–43.
- [13] a) L. L. Chua, J. Zaumseil, J. F. Chang, E. C. W. Ou, P. K. H. Ho, H. Sirringhaus, R. H. Friend, *Nature* **2005**, *434*, 194–199; b) S. Ando, R. Murakami, J. Nishida, H. Tada, Y. Inoue, S. Tokito, Y. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14996–14997; c) Y. Sakamoto, T. Suzuki, M. Kobayashi, Y. Gao, Y. Inoue, S. Tokito, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2006**, *444*, 225–232.