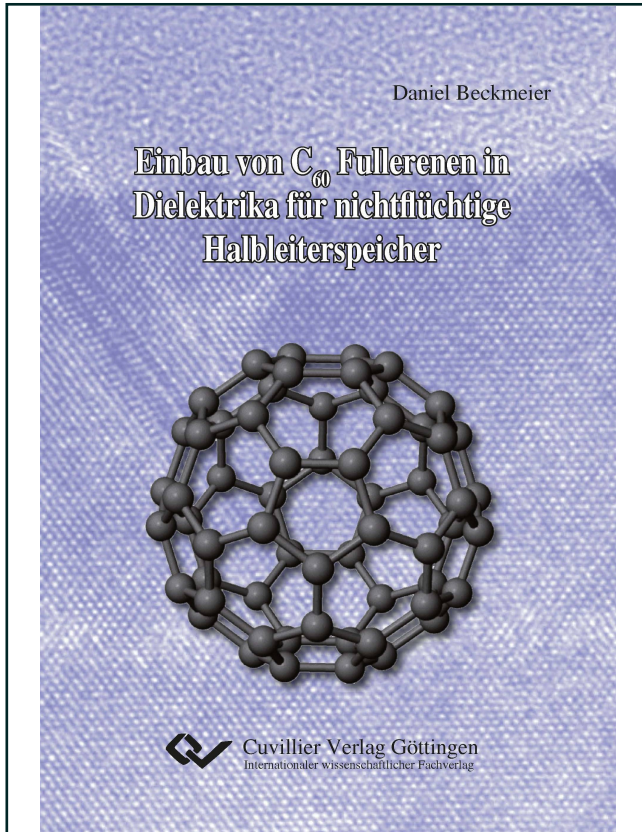




Daniel Beckmeier (Autor)
**Einbau von C₆₀ Fullerenen in Dielektrika für
nichtflüchtige Halbleiterspeicher**



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/6525>

Copyright:
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>



1 Einleitung

Nichtflüchtige Festkörperspeicher erlebten in den letzten Jahrzehnten eine rasante Entwicklung, die weiter andauert. Begannen sie anfangs als wenige Bits große nicht reprogrammierbare Bauteile (EPROMs), machen sie heute als Flash-Festplatten (englisch Solid-State-Discs, SSDs) zunehmend selbst klassischen magnetischen Festplatten (HDDs) Konkurrenz. Durch ihre niedrigen Zugriffszeiten und die Möglichkeit, viele Zellen parallel auszulesen, sind SSDs den klassischen Festplatten in ihrer Geschwindigkeit weit überlegen. Notwendige Weiterentwicklungen der Speicherzellen in SSDs umfassen die Erhöhung der Speicherdichte auf den Chips und die Verringerung der nötigen Programmierspannungen, wobei die Ladungshaltezeiten hoch genug gehalten werden müssen. Wenn möglich sollten mehrere Zustände pro Zelle programmierbar sein (engl. Multi Level Cells, MLCs).

Aktuelle Speicherzellen bestehen aus Floating-Gate Feldeffekttransistoren (FGFETs), bei denen eine Ladung speichernde Schicht isoliert zwischen dem Kontrollgate und dem Kanal eines FETs positioniert ist. Die speichernde Schicht besteht entweder aus polykristallinem Silizium oder Siliziumnitrid, deren hohe Dichte an besetzbaren elektronischen Zuständen zur Speicherung ausgenutzt werden. Diese Schicht ist zwischen zwei Oxidschichten positioniert und bildet entweder eine FGFET oder eine Silizium-Oxid-Nitrid-Oxid-Silizium-(SONOS)-Struktur. Intensive Bemühungen werden in die Erforschung besserer Schichten zur Speicherung gesteckt. So versprechen Silizium- [62], Germanium- [14] und Metall-Nanokristalle [54] diskrete Speicherzustände und niedrige Programmierspannungen.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung einer alternativen Speicherschicht, bei der C_{60} Fulleren Moleküle in Dielektrika eingebettet werden. Dort stellen sie dann Zustände zur Verfügung, die reversibel mit Elektronen geladen und entladen werden können. Diese Moleküle haben einige Vorteile im Vergleich zu Nanokristallen. Ihre nutzbaren Energieniveaus sind durch ihre Molekülelektronenorbitale fest definiert. Bei Nanokristallen dagegen variieren die Niveaus mit der Größe der Kristalle und der dadurch erzeugten Weite



1 Einleitung

des quantenmechanischen Potentialtopfes. Des Weiteren sind C_{60} Moleküle chemisch stabiler. Sie sollten auch Oxidationen bei 750°C ohne Strukturveränderung überstehen, was sie kompatibel zu den meisten klassischen Siliziumtechnologie-Prozessen macht. Außerdem ist es schwierig, die Nanokristalle reproduzierbar herzustellen. C_{60} Fullerene hingegen sind inzwischen in großen Mengen und großer Reinheit kommerziell verfügbar.

Zum Test der Prozesse und zur Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften der Speicherschichten werden Metall-Isolator-Halbleiter (MIS) Dioden hergestellt. In deren Isolatoren werden die C_{60} Moleküle auf verschiedene Arten eingebettet. Das Einbetten in Siliziumdioxid zeigt die besten Ergebnisse. Es ist durch Abschatten des Wafers während dem C_{60} -Verdampfen möglich, Referenzbereiche auf dem Wafer zu definieren. Bei diesen sind identische Prozessbedingungen zu den C_{60} -Dioden garantiert, wodurch der Effekt der Moleküle eindeutig identifiziert werden kann. Nachdem Aluminium-Kontakte auf dem Oxid strukturiert sind, werden Kapazitäts-Spannungs (CV) und Strom-Spannungs (IV) Messungen im Wechsel an jeweils derselben Diode zur Charakterisierung der Schichten durchgeführt. Die Messungen zeigen eine starke Reduktion der Oxiddicke durch die C_{60} Moleküle. Dies wird durch die Verringerung der Diffusion von H_2O durch die C_{60} Moleküle verursacht. IV-Messungen auf hohe Spannungen zeigen für Elektroneninjektion aus dem Aluminium eine klassische Fowler-Nordheim- (FN) Tunnelstrom-Form. Für Injektion aus dem Silizium zeigt sich allerdings ein unerwartetes Bild: Der Strom hat die Form eines Tunnelstromes, beginnt jedoch bei viel kleineren Spannungen und hat einen flacheren Verlauf als von einem FN Strom zu erwarten wäre. Dieser Verlauf wird durch haftstellenassistierte Tunnelströme erklärt. Zwei analytische Modelle dafür werden in Kapitel 3.3 vorgestellt und dazu verwendet, den Stromverlauf zu modellieren und hiermit Haftstellenenergie und -dichte zu bestimmen. Diese Haftstellen zwischen den C_{60} Molekülen und dem Silizium entstehen vermutlich durch die verringerte Diffusion des Wassers während der Oxidation, die auch die Oxiddicke reduziert. In den CV-Messungen lässt sich als Resultat der während der IV-Sweeps angelegten Spannungen eine reversible Verschiebung nachweisen. In Folge von hohen negativen Spannungen am Aluminium verschiebt sich die CV-Kurve zu negativeren Spannungen, für positive Spannungen wird sie zurück auf die ursprüngliche Kurve verschoben. Es lässt sich also ein klarer Speichereffekt beobachten, der durch den Transport durch Oxid-Haftstellen ermöglicht wird. Neben den elektrischen Messungen wird untersucht, wie die C_{60} Moleküle in



1 Einleitung

kristallines und amorphes Silizium eingebettet werden können, und ob sie bei einer anschließenden thermischen Feucht-Oxidation intakt bleiben. Dies wird durch verschiedene Methoden wie Rasterkraftmikroskopie, Rastertunnelmikroskopie, Röntgen-Absorbionskanten-Feinstruktur-Spektroskopie und Transmissions-Elektronenmikroskopie analysiert.

Nach dieser Einleitung werden in Kapitel 2 die theoretischen Grundlagen zu C_{60} , zu MIS Dioden und zu Speicherzellen erörtert. In Kapitel 3 wird genauer auf den Ladungsträgertransport durch Dielektrika eingegangen, wobei das Hauptaugenmerk auf analytische haftstellenassistierte Tunnelmodelle gelegt wird. In Kapitel 4 werden die experimentellen Methoden zur Probenherstellung, Analytik und elektrische Messtechnik erklärt. Die Planungen und Versuche zum Aufbau der Speicherschichtstapel werden in Kapitel 5 diskutiert. Im 6. Kapitel wird das Einbetten von C_{60} -Molekülen in amorphes Silizium behandelt. In Kapitel 7 werden elektrische Messungen an funktionierenden C_{60} -Dioden präsentiert und diskutiert. Die Ergebnisse dieser Arbeit werden in Kapitel 8 zusammengefasst und ein kurzer Ausblick auf zukünftige Entwicklungsmöglichkeiten wird gegeben.



2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen erläutert, die für die Planung, Herstellung und Vermessung der Speicherschichten notwendig sind. Es wird zuerst auf das C_{60} Molekül und seine spezifischen Eigenschaften eingegangen. Besonders interessant für diese Arbeit sind die Moleküle aufgrund ihrer chemischen Stabilität und ihrer elektrischen Eigenschaften. Danach wird auf die Teilbereiche der Halbleiterphysik eingegangen, die für das Verständnis der Messungen und Auswertungen in dieser Arbeit notwendig sind. Dabei wird hauptsächlich die Metall-Isolator-Halbleiter (MIS) Diode betrachtet, da sie die fundamentalste Methode zur Messung der elektrischen Eigenschaften der entwickelten Schichtstapel darstellt. Die Herleitungen werden dabei analog zu den Fachbüchern von Sze [82] und von Nicollian [21] durchgeführt. In späteren Teilen wird kurz auf die Strukturen der gängigen nichtflüchtigen Speicherzellen eingegangen, für die die Schichtstapel entwickelt werden.

2.1 C_{60} Fulleren

Der Name Buckminster Fulleren oder – aufgrund der Fußball-artigen Form – auch “Bucky Ball” wurde zu Ehren von Buckminster Fuller vergeben, dessen geodätische Kuppeln der Form des C_{60} Moleküls entsprechen. Zuerst hergestellt und charakterisiert wurde C_{60} 1985 von Richard Smalley und Kollegen [48]. Das Buckminster Fulleren war namensgebend für die gesamte Gruppe der Fullerene. Diese umfasst größere Moleküle bestehend aus Fünf- und Sechsecken aus reinem Kohlenstoff wie C_{70} , C_{76} , C_{82} und Kohlenstoff-Nanoröhrchen. Die hochsymmetrische Form der Moleküle und ihre elektrischen und chemischen Eigenschaften haben seit ihrer Entdeckung zu einem großen Forschungsinteresse und unzähligen Veröffentlichungen geführt. Aktuell wird hauptsächlich an der Verwendung von Fullerenen zur Erhöhung der Effizienz von organischen Solarzellen geforscht. So erwarten Koster und Andere für Polymer-Fulleren-Heterostruktur-Solarzellen eine Effizienz von 11% [46]. Eines der kuriosesten Ergebnisse wurde von einer Gruppe um Tarek

2 Theoretische Grundlagen

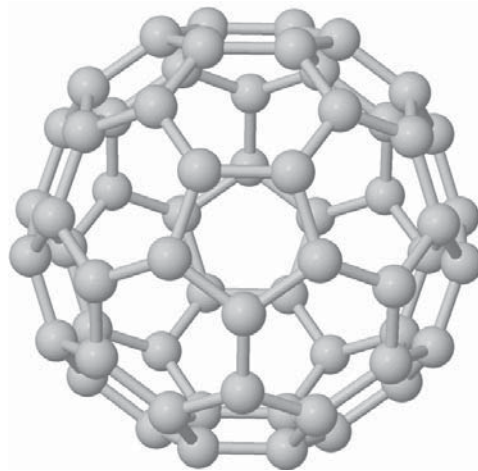


Abbildung 2.1: Aufbau des C_{60} Moleküls mit Ausrichtung senkrecht zu zwei Fünfecken. Die 60 Kohlenstoffatome ordnen sich kugelförmig in 12 Fünfecken und 20 Sechsecken an. Der Atomkerndurchmesser der Kugel liegt bei etwa 710pm, der Van-der-Waals Radius bei 1,002nm.

Baati im Jahr 2012 veröffentlicht [5]. Bei ihnen verdoppelte sich die Lebenserwartung von Laborratten nach Gabe eines hochdosierten C_{60} -Olivenölgemisches.

2.1.1 Aufbau des Moleküls

Das C_{60} Molekül besteht aus 60 Kohlenstoff-Atomen, die etwa kugelförmig angeordnet sind. Dabei wird die Kugel aus 12 Fünfecken und 20 Sechsecken gebildet (siehe Abbildung 2.1). Jedes Fünfeck ist dabei von fünf gleichseitigen Sechsecken umgeben. Der Durchmesser der Atomkern-Struktur beträgt etwa 710pm [47]. Jedes Kohlenstoff-Atom ist – wie die Atome in einzelnen Graphitebenen – durch hybridisierte sp^2 -Bindungen zu drei Nachbaratomen gebunden. Die Bindungslängen zwischen den Atomen liegen bei 140pm und 145pm [88].

2.1.2 Chemische Eigenschaften: Bindung und Stabilität

Das C₆₀ Molekül weist in sich eine sehr hohe Stabilität auf, da die Kohlenstoffatome stark kovalent gebunden sind. Die Bindung an andere Materialien hängt sehr stark vom Materialtyp ab. Theoretische Aussagen zur Temperaturstabilität der Moleküle – vor allem bei Kontakt zu Silizium und Sauerstoff – sind aufgrund der Komplexität des Systems sehr schwer zu treffen. Daher wird im Folgenden auf durchgeführte Experimente zur Bindung und Stabilität der Moleküle eingegangen.

Auf SiO₂ ist die Bindung relativ schwach, die C₆₀-C₆₀ Bindung ist im Vergleich stärker. Die Moleküle zeigen eine hohe Oberflächenbeweglichkeit und neigen zur Bildung von Clustern [57]. Auf Aluminiumoxid ist die Situation ähnlich. A.V. Hamza und M. Balooch [30] bestimmten durch Desorptionsexperimente eine Bindungsenergie zwischen C₆₀ und (1 $\bar{1}$ 02)-(2x1)-Al₂O₃ von 25kcal/mol, was 7kcal/mol geringer als die C₆₀-C₆₀-Bindungsenergie ist.

Auf Silizium-Oberflächen sind die C₆₀ Moleküle dagegen relativ stark gebunden. Abbildung 2.2 zeigt eine kleine Menge C₆₀ Moleküle, die thermisch auf eine (7x7)-rekonstruierte Si(111)-Oberfläche aufgedampft wurden.

Für (2x1)-rekonstruiertes Silizium zeigten Hamza u. Balooch [31] durch Augerelektronen-Spektroskopie (AES), daß die C₆₀ Moleküle kovalente Bindungen mit dem Silizium ausbilden, die sogar stärker als die C-C-Bindungen im C₆₀ Molekül sind. Der C₆₀ Käfig brach beim Erwärmen der Probe zwischen 900 und 1050K wahrscheinlich auf, ein Teil des Kohlenstoffs blieb auf dem Silizium. Auf (7x7)-rekonstruiertem Si(111) (siehe auch Abbildung 2.2) zeigten sie auch die starke Bindung der C₆₀ Moleküle [6] und beobachteten eine Zersetzung der Moleküle zwischen 900 und 1100K.

Eine größere Anzahl von Veröffentlichungen anderer Gruppen deutet auf eine höhere Temperaturstabilität hin. Pedio et al. zeigten durch Röntgenabsorptionsspektroskopie und Photoemissionsspektroskopie, daß die Wechselwirkung zwischen C₆₀ Molekülen und Silizium (100)- und (111)-Oberflächen zwar sehr stark ist, eine Reaktion zwischen Silizium und C₆₀ findet laut ihnen unterhalb einer Temperatur von 1040K allerdings für beide Oberflächen nicht statt [65].

Durch Messungen mit einem Rastertunnelmikroskop nach verschiedenen Temperenschritten beobachteten Dong Chen und Dror Sarid [12] für C₆₀ auf (7x7)-rekonstruiertem Si(111), daß sich die C₆₀ Moleküle erst ab 850°C zersetzten. Ähnliche Ergebnisse lieferten die Messungen von Senftleben u. a. [75] auf

2 Theoretische Grundlagen

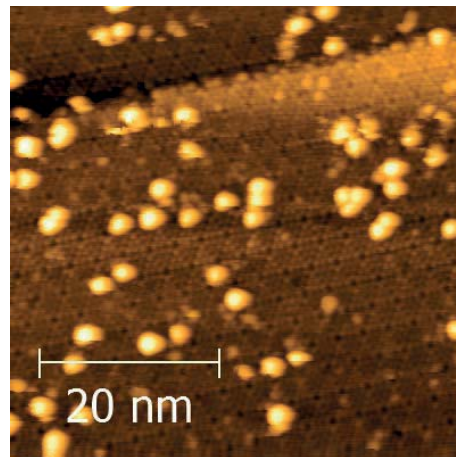


Abbildung 2.2: Rastertunnelmikroskop (STM) Messung von C_{60} Molekülen auf einer (7x7)-rekonstruierten Si(111)-Oberfläche

(2x1)-rekonstruiertem Si(100). Die C_{60} Moleküle wurden von ihnen epitaktisch mit Silizium überwachsen und anschließend getempert. Dabei führte erst der Tempersschritt bei 800°C zu einer sichtbaren Degradation der kristallinen Siliziumoberfläche, welche auf eine Bildung von SiC hindeutet. Reinke u. a. [70] bedeckten kleine C_{60} -Mengen mit amorphem Silizium und temperten die Proben. In den durchgeführten Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie-Messungen wurde bis 700°C keine Änderung des Spektrums beobachtet. Unter 900°C wurden die C_{60} -Signale mit steigender Temperatur schwächer, ab 900°C war nur noch SiC sichtbar.

Eine weitere Frage stellt die Stabilität der Moleküle unter Sauerstoffeinfluss dar. Oliver Senftleben stellte dazu einige Vorarbeiten an [74]. So präparierte er eine Monolage C_{60} auf (2x1)-rekonstruiertem Si(100) und temperierte diese Probe bei hohen Temperaturen bei einem Sauerstoff-Partialdruck von $5 \cdot 10^{-6}$ mbar in einer UHV-Kammer. Mit STM und Augerelektronen-Spektroskopie stellte er fest, daß die C_{60} -Schicht auch nach einem 15 Minuten langen Tempersschritt bei 800°C noch intakt war. Dabei wurde auch die Oxidation des Siliziums durch die Monolage C_{60} unterdrückt. J.W. Arbogast et al. [3] stellten bei ihrer Bestimmung der photophysikalischen Eigenschaften von C_{60} fest, daß die Moleküle auch durch hunderte UV-Laserpulse nicht mit Sauerstoff reagierten.

Bei den Oxidationen dieser Arbeit unter 750°C Oxidationstemperatur werden die Moleküle also höchstwahrscheinlich intakt bleiben. Sollten sich die C_{60} Moleküle doch zersetzen, ist eine Abschätzung der Konsequenzen not-

wendig. Die Diffusion von Kohlenstoff in Silizium bei niedrigen Temperaturen wurde von Werner u. a. [86] analysiert. Dazu wuchsen sie einen Stapel sich periodisch wiederholender Schichten, jeweils 10nm Siliziumcarbid (SiC) mit Kohlenstoffkonzentrationen über 10^{19}cm^{-3} , die mit 100nm kristallinem Silizium (c-Si) getrennt waren, und temperten diesen Stapel bei 730°C für 20 Stunden. Sie konnten kein Verlaufen des Kohlenstoffprofils durch Diffusion beobachten. Dies ist ein gutes Zeichen für die Speicherstrukturen. Sollte der C₆₀ Käfig durch die Temperaturbelastungen aufbrechen, blieben die Kohlenstoffatome trotzdem stark lokalisiert. Die durch sie gebildeten Zustände sollten sich auch laden und entladen lassen. Allerdings würde der mögliche Vorteil der diskreten Energieniveaus der C₆₀ Molekülorbitale verloren gehen. Eine Aufoxidation dieser SiC-Nanokörner wäre äußerst unwahrscheinlich, da die in dieser Arbeit genutzten Oxidationstemperaturen von unter 750°C hierfür zu niedrig sind [49].

2.1.3 C₆₀ als Festkörper und als dünne Oberflächenschicht

Die C₆₀ Moleküle sind untereinander nur sehr schwach Van-der-Waals-gebunden. Daher kristallisiert C₆₀ als Festkörper wie viele Metalle in der hexagonal dichtesten Kugelpackung [47] mit einem Abstand nächster Nachbarn von 1,002nm. Die Flächendichte einer Monolage C₆₀ auf (7x7)-rekonstruierten Si(111) beträgt $9,8 \cdot 10^{13}\text{cm}^{-2}$, auf (2x1)-rekonstruierten Si(100) ist die Dichte mit $8,4 \cdot 10^{13}\text{cm}^{-2}$ etwas geringer [11]. Die Dichte eines C₆₀-Kristalls wurde bestimmt als $1,78\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [7]. Abbildung 2.3 zeigt eine Rasterkraftmikroskop (engl. atomic force microscope, AFM)- Aufnahme einer dicken C₆₀-Schicht auf dem nativem Oxid eine Si(100)-Wafers. Im rechten Bereich wurde die C₆₀-Schicht mit einer Kunststoffpinzette mechanisch entfernt, um die Schichtdicke an der entstandenen Kante bestimmen zu können. Die C₆₀-Schicht ist so schwach auf dem Oxid gebunden, daß sie sich auf diese Art so selektiv entfernen lässt. Im rechten Teil ist eine Vergrößerung der C₆₀-Oberfläche gezeigt. Körner mit einem Durchmesser zwischen 100 und 400 μm sind sichtbar.

Am Bild 2.4 kann sehr gut die schwache Bindung der Moleküle zueinander beobachtet werden. Es handelt sich um ein 0,25 Monolagen dicke C₆₀ Schicht auf dem nativen Siliziumdioxid eines Si(100) Wafers. Diese Schicht wurde bereits einmal im linken Bereich im Tapping-Modus mit einem Rasterkraftmikroskop vermessen. Dieses Bild wurde direkt danach mit densel-

2 Theoretische Grundlagen

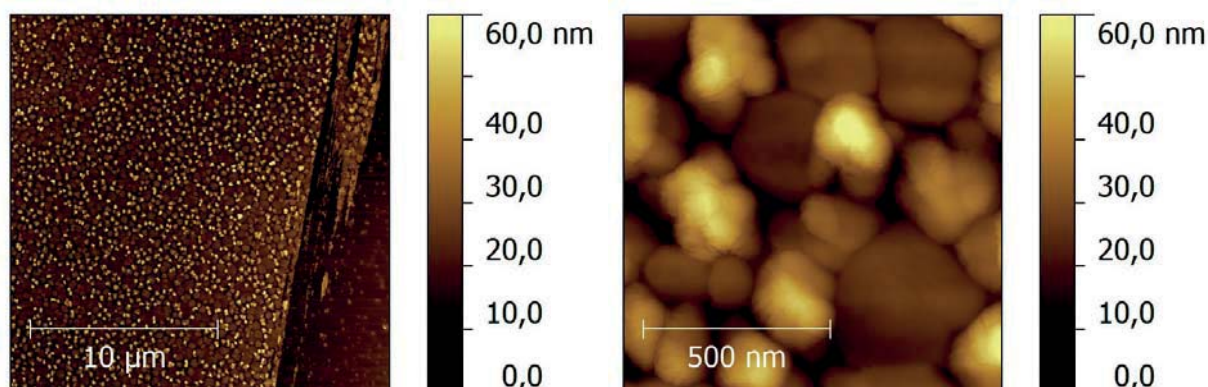


Abbildung 2.3: AFM-Messung einer dickeren C₆₀ Schicht auf nativem Oxid eines Si(100) Wafers bei zwei verschiedenen Vergrößerungen. Im linken Bild wurde ein Teil der Schicht physikalisch entfernt und das Substrat ist sichtbar.

ben Einstellungen aufgezeichnet. Dabei ist klar ein abgeflachtes Gebiet im alten Scanbereich sichtbar. Die relativ schwache Tapping-Wechselwirkung der Spitze hat also die C₆₀-Moleküle bewegt, und zwar vorzugsweise in die Zwischenbereiche der Inseln.

2.1.4 Elektronische Eigenschaften der Moleküle

Besonders interessant für die Anwendung in Speichern sind die C₆₀ Moleküle aufgrund ihrer elektrischen Eigenschaften. Sie haben feste Molekülenergieniveaus, die durch Elektronen besetzt oder von diesen entleert werden können. Die elektronische Struktur der Moleküle wurde von M. K. Kelly u. a. durch spektroskopische Ellipsometrie bestimmt [43]. C₆₀ Moleküle haben nach diesen Messungen einen Abstand zwischen höchstem besetzten Molekülenergieniveau (engl. highest occupied molecular orbital, HOMO) und niedrigstem unbesetzten Molekülenergieniveau (engl. lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) von 1,9eV. Danny Porath u. a. identifizierten durch Elektronentunnelspektroskopie die HOMO, LUMO und LUMO+1-Level eines einzelnen C₆₀ Moleküls [68, 67]. Sie positionierten dazu eine STM-Spitze auf einem C₆₀ Molekül, welches auf einer Gold-Oberfläche gebunden war. Dann wurden Strom-Spannungs-Sweeps durchgeführt. In den Ableitungen des Stroms nach der Spannung konnten Peaks identifiziert werden, das Tunneln durch