

# Strategien zur Verbesserung der Stabilität von Zinkzinnoxid Dünnschichttransistoren an Atmosphäre

Vom Fachbereich Elektrotechnik, Informationstechnik und  
Medientechnik der Bergischen Universität Wuppertal

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Ingenieurwissenschaften  
vorgelegt

von

Morteza Fakhri  
aus Bonn

Tag der mündlichen Prüfung: 30. Mai 2014

Referent: Prof. Dr. rer. nat. Thomas Riedl

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Ullrich Pfeiffer

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20140708-105339-4

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20140708-105339-4>]

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Forschungstätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Elektronische Bauelemente der Bergischen Universität Wuppertal.

Sehr herzlich bedanke ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. rer. nat. Thomas Riedl, der es mir ermöglicht hat diese Arbeit zu verfassen und durch viele wertvolle Anregungen und Diskussionen zu deren Erfolg beigetragen hat.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. Ullrich Pfeiffer danke ich für das Interesse an meiner Arbeit und der Übernahme des Korreferats.

Meinen Kollegen des Lehrstuhls für Elektronische Bauelemente Andreas Behrendt, Andreas Polywka, Andre Rämpke, Sara Trost und Kirill Zilberberg möchte ich mich für die fruchtbaren Diskussionen und das harmonische Miteinander bedanken. Einen herzlichen Dank möchte ich an Herrn Karsten Brennecke richten, der mich beim Aufbau der nötigen Anlagen im Labor unterstützt hat. Frau Kordulla Kraus danke ich liebevoll für die Unterstützung bei administrativen Angelegenheiten und dem Korrekturlesen dieser Arbeit.

Darüber hinaus bedanke ich mich bei den Studenten, welche mich durch ihre Tätigkeit im Rahmen ihrer Abschlussarbeiten unterstützt haben.

Ein besonderer Dank gilt meinem Bruder Amir, meinen Eltern Soheila und Mahmoud und meiner Lebensgefährtin Katharina, die immer ein offenes Ohr für meine Probleme hatten und mir während dieser Zeit den nötigen Rückhalt gegeben haben.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Liste der Abkürzungen, Konstanten und Symbole</b>	<b>IX</b>
<b>1. Einleitung und Motivation</b>	<b>1</b>
<b>2. Grundlagen des Metalloxid-Dünnschichttransistors (TFT)</b>	<b>5</b>
2.1. Einführung in transparente Metalloxid-Halbleiter . . . . .	5
2.1.1. Elektronische Struktur . . . . .	5
2.1.2. Grundlagen des Ladungstransport . . . . .	8
2.1.3. Überblick der gebräuchlichen Metalloxid-Materialsysteme . . .	9
2.2. Funktionsweise des Metalloxid-TFTs . . . . .	11
<b>3. Technologie, Charakterisierung und Optimierung von Metalloxid-TFTs</b>	<b>15</b>
3.1. Einführung in die Abscheideverfahren . . . . .	15
3.1.1. Prinzip der Kathodenzerstäubung (Sputtern) . . . . .	15
3.1.2. Das Verfahren der Atomlagenabscheidung (ALD) . . . . .	18
3.2. Typische Herstellungsprozedur der verwendeten Zinkzinnoxid-TFTs .	19
3.3. Charakterisierung der ZTO-TFTs . . . . .	23
3.3.1. Bestimmung der charakteristischen Parameter und der Stabilität	23
3.3.2. Messaufbau zu Untersuchungen unter kontrollierter Gasatmo- sphäre . . . . .	25
3.3.3. Verfahren zur Bestimmung weiterer Eigenschaften . . . . .	26
3.4. Optimierung der prozessabhängigen TFT Parameter . . . . .	27
3.4.1. Einfluss der Ausheiz-Parameter . . . . .	28
3.4.2. Alternative Ausheizverfahren mittels Mikrowellen . . . . .	32
3.4.3. Einfluss wichtiger Abscheideparameter des Sputterprozesses .	34

<b>4. Wechselwirkung von ZTO-TFTs mit der Luftatmosphäre</b>	<b>39</b>
4.1. Einführung in die Wechselwirkungsmechanismen von Gasen mit Metalloxid-Oberflächen . . . . .	40
4.2. Besondere Rolle des Sauerstoffs für ZTO-TFTs . . . . .	42
4.3. Einfluss von Wasser auf die charakteristischen TFT Parameter . . . . .	52
4.3.1. Wasser als Hauptursache der Hysterese in ZTO-TFTs . . . . .	52
4.3.2. Koadsorption von Wasser und Sauerstoff . . . . .	60
4.3.3. Einfluss der Umgebungstemperatur auf die Wasseradsorption . . . . .	61
4.4. Rolle der ZTO-Kanaldicke . . . . .	62
4.5. Einfluss der Luftatmosphäre auf die Stabilität . . . . .	65
4.6. Umweltbedingte Langzeitdynamik der TFT Parameter . . . . .	70
4.6.1. Dynamik der charakteristischen TFT Parameter . . . . .	70
4.6.2. Langzeitabhängigkeit der elektrischen Stabilität . . . . .	75
<b>5. Strategien zur Reduzierung der umweltbedingten Instabilität von ZTO-TFTs</b>	<b>77</b>
5.1. Alternative Abscheidung des Zinkzinnoxids bei erhöhter Temperatur . . . . .	78
5.1.1. Gegenüberstellung mit dem konventionellen Ausheiz-Prozess . . . . .	78
5.1.2. Untersuchung zur umweltbedingten Sensitivität und Stabilität . . . . .	82
5.2. Verkapselungen für ZTO-TFTs mit ozonbasierter ALD . . . . .	84
5.2.1. Problematik konventioneller Verkapselungstechnologien . . . . .	85
5.2.2. Gegenüberstellung konventioneller und ozonbasierter ALD . . . . .	87
5.2.3. Permeationscharakteristika ozonbasierter ALD Verkapselungsschichten . . . . .	96
5.3. Top-Gate ZTO-TFTs auf Basis ozonbasierter ALD . . . . .	99
5.3.1. Technologische Herausforderungen und Vorstellung der Top-Gate-Dielektrika . . . . .	101
5.3.2. Untersuchungen zur reduzierten umweltbedingten Instabilität . . . . .	108
5.3.3. Diskussion zur elektrischen Stabilitätsverbesserung . . . . .	113
<b>6. Zusammenfassung</b>	<b>117</b>
<b>A. Anhang</b>	<b>121</b>
A.1. Prozesstechnische Herausforderungen von ZTO-TFTs . . . . .	121
A.1.1. Vergleich DC-Sputtern vs. RF-Sputtern . . . . .	121

A.1.2. Gegenüberstellung verschiedener Sputter-Targets . . . . .	124
A.1.3. Analyse der Prozessgüte und -stabilität verschiedener Anlagenkonzepte . . . . .	125
A.2. Exkurs: Interaktion von ZTO-TFTs mit dem Luftschadstoff Kohlenmonoxid . . . . .	132
A.2.1. Projektstudie zur Realisierung von Kohlenmonoxid-Sensoren .	133
A.2.2. Untersuchung der Detektionsempfindlichkeit . . . . .	136
A.2.3. Optimierungsansätze zur Verbesserung der Sensitivität . . . .	140
A.2.4. Diskussion über die Problematik der Selektivität . . . . .	142



# Liste der Abkürzungen, Konstanten und Symbole

## Abkürzungen

ALD	Atomic Layer Deposition
ATO	Aluminiumoxid/Titanoxid
CVD	Chemical Vapor Deposition
DMA	Dimethylamin
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
IGZO	Indiumgalliumzinkoxid
ITO	Indiumzinnoxid
HEMT	High-Electron-Mobility Transistor
MOS	Metall-Oxide-Semiconductor
OTR	Sauerstoffdurchlässigkeit
PECVD	Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition
PEN	Polyethylenaphthalat
PET	Polyethylenterephthalat
PLD	Pulsed Laser Deposition
PI	Polyimid
PVD	Physical Vapor Deposition
TDMA-Zr	Tetrakis(dimethylamido)zirconium
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TMA	Trimethylaluminium
TPD	Temperatur-programmierte Desorption
TFT	Dünnschichttransistor
WVTR	Wasserdampfdurchlässigkeit
ZTO	Zinkzinnoxid

### Konstanten

$\epsilon_0$	elektrische Feldkonstante
$e$	Elementarladung
$h$	Plancksche Wirkungsquantum
$\hbar$	reduzierte Plancksche Wirkungsquantum
$k_B$	Boltzmann-Konstante
$m_e$	Masse des Elektrons
$R_{gas}$	universelle Gaskonstante

### Symbole

$\alpha$	Absorptionskoeffizient
$\beta$	Beschleunigungsfaktor
$\Delta U_{th}$	Verschiebung der Schwellspannung
$\epsilon_r$	relative Permittivität
$\kappa$	Dämpfungskonstante
$\nu$	Frequenz
$\Phi$	elektrisches Potential
$\rho$	elektrische Ladungsdichte
$\sigma_n$	Einfangquerschnitt
$\sigma$	elektrische Leitfähigkeit
$\tau_{int}$	Zeitkonstante der Fallenzustände an einer Grenzfläche
$\tau_{stoss}$	Stoßzeit
$\tau_t$	Zeitkonstante für Fallenzustände mit einer Tunnelbarriere
$\tau$	Zeitkonstante
$\theta$	Oberflächenbelegung
$a$	Gitterkonstante
$C'$	Flächenkapazität
$d_{an}$	Dicke der Anreicherungsschicht
$d$	Kanaldicke
$E$	elektrisches Feld
$I_{DS}$	Drain-Source-Strom

---

$J$	Stromdichte
$k_a$	Adsorptionskonstante
$k_d$	Desorptionskonstante
$k$	Kreiswellenzahl
$L_D$	intrinsische Debye-Länge
$l$	Kanallänge
$m_{arr}$	Steigung eines Arrheniusgraphen
$m_{eff}$	effektive Masse des Elektrons
$m$	Steigung einer Regressionsgerade
$N_{tr}$	Dichte der Fallenzustände
$n_{tr}$	Dichte gefüllter Fallenzustände
$n_{ZTO}$	Ladungsträgerdichte in Zinkzinnoxid
$N_A$	Dichte der Akzeptorzustände
$N_D$	Dichte der Donorzustände
$n_{O_2}$	Dichte des adsorbierten Sauerstoffs
$N_C$	effektive Zustandsdichte des Leitungsbandes
$n_i$	intrinsische Ladungsträgerdichte
$n_S$	Elektronendichte an einer Grenzfläche
$n_t$	Gesamtdichte eingefangener Ladungen
$N_V$	effektive Zustandsdichte des Valenzbandes
$N$	absolute Dichte der Adsorptionsstellen
$n$	Elektronendichte
$p_{CO}$	Partialdruck von Kohlenmonoxid
$p_{H_2O}$	Partialdruck von Wasserdampf
$p_{O_2}$	Partialdruck von Sauerstoff
$p_p$	Löcherdichte
$p$	absoluter Druck
$Q$	elektrische Ladung
$S$	Subthreshold-Anstieg
$t_M$	Messdauer der Transferkennlinie
$T$	absolute Temperatur
$t$	Zeit
$U_{DS}$	Drain-Source-Spannung

$U_{GS}$	Gate-Source-Spannung
$U_{th}$	Schwellspannung
$U_h$	Hysteresespannung
$U$	elektrische Spannung
$v_{th}$	thermische Geschwindigkeit der freien Ladungsträger
$v_M$	Messgeschwindigkeit der Transferkennlinie
$V_S$	Adsorptionsstelle
$W_{akt}$	thermische Aktivierungsenergie
$W_{chem}$	Bindungsenergie der Chemisorption
$W_{des}$	Desorptionsenergie
$W_{phys}$	Bindungsenergie der Physisorption
$W_A$	Austrittsarbeit
$W_F$	Ferminiveau
$W_g$	Bandlücke
$W_i$	energetisches Niveau der Mitte der Bandlücke
$W_L$	Energie des Leitungsbandes
$W_S$	Oberflächenbandverbiegung
$W$	Energie
$w$	Kanalbreite
$\mu_{eff}$	effektive Ladungsträgerbeweglichkeit
$\mu_{sat}$	Sättigungsfeldeffektbeweglichkeit
$\mu$	Ladungsträgerbeweglichkeit

# 1. Einleitung und Motivation

Dünnschichttransistoren (engl. Thin Film Transistor, TFT) spielen in der heutigen Halbleiterelektronik insbesondere für die Anwendung in Bildschirmen eine große Rolle. Ihre Funktionsweise beruht auf MOS-Feldeffekttransistoren, die unter anderem zum Ansteuern von Bildschirmpixel verwendet werden. Die herkömmliche großflächige Dünnschichttechnologie basiert auf amorphem Silizium, da die Herstellung amorpher Dünnschichten eine niedrige Prozesskomplexität und somit Prozesskosten sicherstellt. Der wesentliche Nachteil des amorphen Siliziums ist allerdings die stark verringerte Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu < 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  im Vergleich zu kristallinem Silizium  $\mu > 1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Da die Ladungsträgerbeweglichkeit das Schaltverhalten des TFTs begrenzt, ist die Realisierung einer schnellen und kostengünstigen Dünnschichtelektronik auf Basis von a-Si deutlich eingeschränkt.

Alternativ zu a-Si findet die Materialklasse der transparenten amorphen Metalloxid-Halbleiter zunehmend in der letzten Dekade Einzug in die Dünnschichtelektronik. Die Besonderheit dieser Materialklasse liegt in der hohen Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu > 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , die trotz amorphem Zustands erreicht wird. Darüber hinaus ist die Herstellung von TFTs auf Basis von Metalloxid-Halbleitern kompatibel mit der Technologie des a-Si TFTs. Somit bedarf es keiner neuen Prozesstechnik, wodurch die Herstellung von Metalloxid-TFTs ebenfalls von einer kostengünstigen Prozessierung profitiert. Zusätzlich zu den genannten Aspekten bietet die hohe optische Transparenz der Metalloxide neuartige Anwendungsgebiete wie z. B. die Herstellung transparenter Bildschirme. Diese können die Wahrnehmung des Betrachters durch zusätzliche Informationen erweitern (engl. augmented reality). Des Weiteren ermöglichen Metalloxid-TFTs die Realisierung einer flexiblen und großflächigen Dünnschichtelektronik, was innovative Einsatzgebiete der Kommunikationselektronik ermöglicht.

Ein wesentlicher Forschungsaspekt der Metalloxid-Dünnschichttransistoren

ist ihre erhöhte Empfindlichkeit gegenüber Gasen aus der umgebenden Atmosphäre. Hauptsächlich führt die Adsorption von Sauerstoff und Wasser an der Oberfläche des Metalloxid-Halbleiters zu einer Verschiebung des TFT Arbeitspunktes. Für die alltägliche Anwendung der TFTs wird allerdings ein stabiles Langzeitverhalten gefordert. Besonders betroffen von dieser Problematik sind TFTs in der sogenannten Bottom-Gate Bauweise, da hierbei die Halbleiteroberfläche dem umgebenden Gas ausgesetzt ist.

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung von geeigneten Strategien zur Verbesserung der Stabilität von Zinkzinnoxid-Dünnschichttransistoren an Atmosphäre. Zunächst findet eine Einführung in die Grundlagen des Metalloxid-TFTs und seine Besonderheiten statt (Kapitel 2). Des Weiteren wird das Materialsystem Zinkzinnoxid (ZTO) vorgestellt, das im Vergleich zu anderen Metalloxiden wie z. B. Indiumgalliumzinkoxid (IGZO) eine höhere chemische Robustheit, niedrigere Lichtempfindlichkeit und Materialkosten besitzt. Anschließend erhält der Leser ein grundlegendes Verständnis für die technologischen Herstellungsverfahren der ZTO-TFTs. Hierbei wird ebenfalls auf die prozesstechnischen Herausforderungen sowie Optimierung der ZTO-TFTs eingegangen (Kapitel 3).

Die Untersuchung der Wechselwirkung von ZTO-TFTs mit der Luftatmosphäre ist ein wesentlicher Bestand dieser Arbeit, was in Kapitel 4 aufgezeigt und diskutiert wird. Hierzu werden zunächst die nötigen Grundlagen zu der Wechselwirkung von Gasen mit Metalloxiden vermittelt. Darauf basierend wird die besondere Rolle des Sauerstoffs bei der Interaktion mit ZTO-TFTs untersucht. Der Einfluss von Wasser hat hinsichtlich des Betriebs des TFTs in einer feuchten Luftatmosphäre eine große Bedeutung. Die Wechselwirkung des ZTO-TFTs mit der Luftatmosphäre führt nicht nur zu einer Beeinflussung der Stabilität des Bauelements, sondern auch zu einer Langzeitdynamik der elektrischen Charakteristika, die ebenfalls analysiert werden.

Als Strategie zur Verbesserung der Stabilität können generell zwei wesentliche Ansätze verfolgt werden: zum einem können die Prozessbedingungen zur Abscheidung des Halbleiters optimiert werden (z. B. Ausheiztemperatur) und zum anderem kann dieser durch eine Verkapselung vor der Atmosphäre geschützt werden. So wird in Kapitel 5 zunächst die alternative Abscheidung des ZTO Halbleiters bei erhöhter Temperatur vorgestellt. Im Vergleich zur konventionellen Abscheidung bei Raum-

---

temperatur mit anschließendem Ausheizen kann durch diesen Ansatz die Empfindlichkeit des Metalloxid-Halbleiters gegenüber der Adsorption von Gasen signifikant reduziert werden.

Eine weitere technologische Abhilfe ist die Verkapselung der Transistoren mit einer Barrierschicht, die die Diffusion der Gase zur Halbleiteroberfläche unterbindet, so dass die Adsorption von Sauerstoff und Wasser und die damit verbundene Instabilität des TFTs verhindert werden kann. Die Verkapselung des Transistors ist allerdings häufig mit einer Veränderung der Charakteristika verbunden. Im ungünstigsten Fall führt die Verkapselung zu einem dauerhaft leitenden und einem daher nicht mehr als Transistor funktionierenden Bauelement. Als bisherige Lösung wird die thermische Nachbehandlung genutzt, um die Ausgangscharakteristika wiederherzustellen. Nachteilig ist dabei der zusätzliche Prozessschritt. Alternativ zu der konventionellen Lösung wird in dieser Arbeit die ozonbasierte Atomlagenabscheidung (ALD) vorgestellt. Dieses Verkapselungsverfahren verhindert die Veränderung TFT Charakteristika und ermöglicht ZTO-TFTs mit einer hohen Langzeitstabilität an Luftatmosphäre.

Während die Verkapselung von TFTs in der Bottom-Gate Bauweise notwendig ist, kann durch die Nutzung der Top-Gate Bauweise auf eine zusätzliche Verkapselung verzichtet werden. So kann das Gatedielektrikum des Top-Gate TFTs gleichzeitig als Gasdiffusionsbarriere genutzt werden. Bisherige Verfahren zur Herstellung des Top-Gatedielektrikums führen jedoch zu einer Veränderung der elektrischen Eigenschaften des TFTs und im Extremfall zu der Beschädigung des Metalloxid-Halbleiters. Auch hier bietet das bereits vorgestellte Verfahren der ozonbasierten ALD eine erfolgversprechende Lösung, bei der die Charakteristika des ZTO-TFTs erhalten bleiben. Des Weiteren bieten diese Top-Gate ZTO-TFTs Vorteile hinsichtlich einer höheren Stabilität im Vergleich zu konventionellen Bottom-Gate TFTs. Diese werden anschließend diskutiert und erörtert.



## **2. Grundlagen des Metalloxid-Dünnschichttransistors (TFT)**

Transparente amorphe Metalloxid-Halbleiter stellen eine interessante Materialklasse dar, die eine hohe optische Transparenz mit einer hohen Ladungsträgerbeweglichkeit vereinbaren. Seit 2003 werden amorphe Metalloxid-Halbleiter zunehmend für die Realisierung von Dünnschichttransistoren eingesetzt [1]. In diesem Kapitel wird zunächst die elektronische Struktur dieser Materialien, insbesondere für das Materialsystem Zinkzinnoxid, vorgestellt und die Ursache für die hohe Ladungsträgerbeweglichkeit auch im amorphen Zustand diskutiert. Weiterhin werden die Mechanismen des Ladungstransports näher erläutert. Ein Überblick der gebräuchlichen Materialsysteme zeigt derzeitige Trends und zukünftige Entwicklungen der Metalloxid-Halbleiter auf. Schließlich werden die notwendigen Grundlagen bezüglich der Funktionsweise eines TFTs beschrieben, die für das weitere Verständnis der Arbeit notwendig sind.

### **2.1. Einführung in transparente Metalloxid-Halbleiter**

#### **2.1.1. Elektronische Struktur**

Binäre Metalloxid-Halbleiter bestehen aus der kovalenten Bindung eines Metalls mit Sauerstoff, die auch einen stark ionischen Charakter aufweisen. Häufig verwendete binäre Metalloxide sind  $\text{ZnO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  und  $\text{SnO}_2$ . Diese Metalloxid-Halbleiter kristallisieren bereits bei niedrigen Temperaturen.  $\text{ZnO}$  z. B. kristallisiert schon bei Raumtemperatur, in der Regel mit einer hexagonalen Wurzitstruktur [2]. Für die drei genannten Metalloxide können ähnliche elektrische Charakteristika festgestellt werden [2]. Für die binären Metalloxide ergibt sich das Valenzband aus den 2p-Orbitalen des Sauerstoffs und das Leitungsband aus den  $ns$  Orbitalen des Metalls,

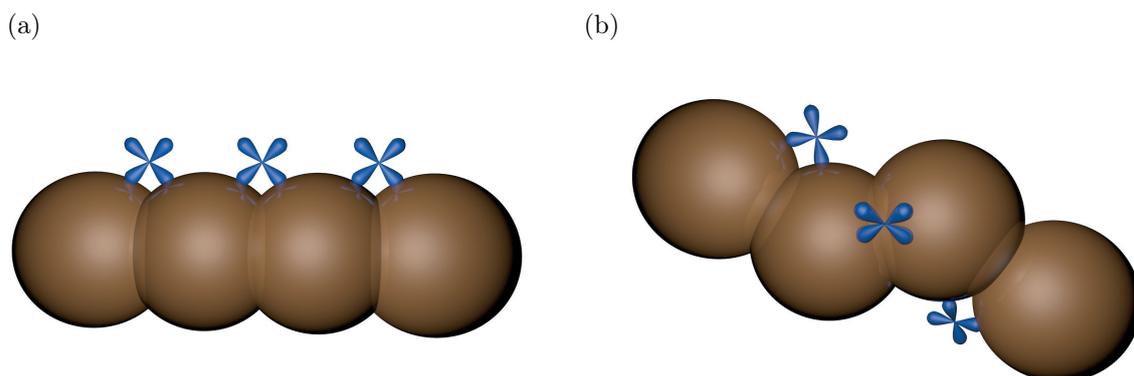


Abb. 2.1.: Schematische Darstellung der elektronisch relevanten Orbitale eines kristallinen (a) und amorphen (b) Metalloxids nach [5]. Das äußerste besetzte  $ns$ -Orbital ist braun dargestellt, während die  $2p$ -Orbitale des Sauerstoffs blau gekennzeichnet sind.

wobei  $n$  die Hauptquantenzahl des äußersten besetzten  $s$ -Orbitals des Metalls ist. Der Bandabstand ist in der Regel  $> 3,1$  eV (für  $\text{In}_2\text{O}_3$  allerdings  $2,6$  eV [3]), so dass eine Transparenz im sichtbaren Bereich gegeben ist. Die effektive Masse des Elektrons im kristallinen Metalloxid-Verbund beträgt typischerweise  $0,3 m_e$ , was eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit ermöglicht [2]. Die Ladungsträgerbeweglichkeit ergibt sich aus der effektiven Masse des Elektrons  $m_{eff}$ , der Elementarladung  $e$  und der mittleren Stoßzeit  $\tau_{stoss}$  zwischen zwei Stoßereignissen zu [4]:

$$\mu = \frac{e\tau_{stoss}}{m_{eff}} \quad (2.1)$$

Für kristallines  $\text{ZnO}$  z. B. beträgt  $\mu = 300 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [2].

Aus technologischer Sicht wird eine amorphe Struktur bevorzugt, da diese mit einer hohen Homogenität hergestellt werden kann. Im Gegensatz dazu besitzen polykristalline Metalloxide Korngrenzen, an denen Ladungsträger gestreut werden. Der amorphe Zustand der Metalloxid-Halbleiter besitzt einen wesentlichen Unterschied zum klassischem amorphen Halbleiter Silizium. Während der Überlapp der  $sp^3$ -Orbitale bei Silizium eine starke Abhängigkeit vom Bindungswinkel aufweist, ist auf Grund der räumlichen Ausdehnung und Symmetrie der  $ns$ -Orbitale bei Metalloxiden eine Beeinflussung durch den Bindungswinkel vernachlässigbar [5]. Abb. 2.1 zeigt die schematische Darstellung der Orbitale für ein kristallines und amor-

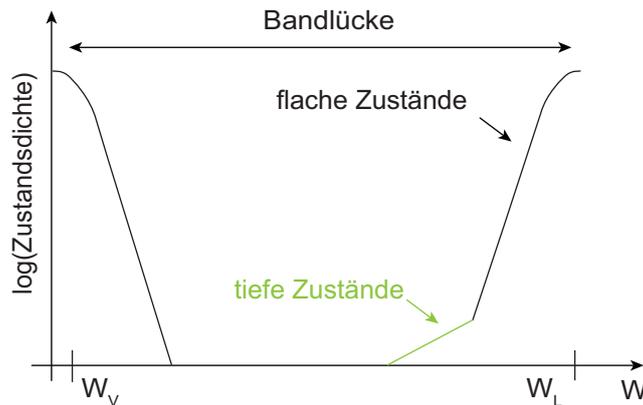


Abb. 2.2.: Schematische Darstellung der Zustandsdichte innerhalb der Bandlücke in einem Metalloxid-Halbleiter nach [6].

phes Metalloxid. Da die effektive Masse des Elektrons  $m_{eff}$  antiproportional zum Überlapp der benachbarten Orbitale ist, wird  $m_{eff}$  durch den amorphen Zustand nicht erhöht. Infolgedessen wird eine starke Beeinträchtigung der Ladungsträgerbeweglichkeit verhindert.

Für stochiometrisches ZnO ist das Fermi-niveau in der Mitte der Bandlücke, so dass auf Grund der großen Bandlücke keine freien Ladungsträger im Leitungsband vorhanden sind (ausführlicher in Kapitel 4.2). Während in kristallinen Metalloxid-Halbleitern die Bandlücke frei von Zuständen ist, entstehen in amorphen Metalloxid-Halbleitern bandkantennahe Zustände. Diese resultieren unter anderem aus der Variation der Bindungswinkel der Metalloxid-Atome. Eine schematische Darstellung der Zustandsdichte ist in Abb. 2.2 gegeben. Die Zustandsdichte der bandkantennahe Zustände wird typischerweise durch die Kombination exponentiell- und Gaußverteilter Akzeptorzustände beschrieben. Eine detaillierte mathematische Modellierung kann Ref. [7] entnommen werden. Neben der Variation der Bindungswinkel der Metalloxid-Atome werden bandkantennahe Zustände durch Fehlstellen und Zwischengitterstellen verursacht. Die bedeutendste Fehlstelle ist dabei die Sauerstofffehlstelle  $V_O$ , die die geringste Bildungsenergie besitzt (im Gegensatz zu der Bildung von Metallfehlstellen) [8]. Diese kann als Donor dienen, wenn sie energetisch flach ist (relativ zum Leitungsband), so dass eine Ionisierung bei Raumtemperatur erfolgen kann. Allerdings kann sie auch zu der Entstehung von energetisch tiefen Zuständen beitragen. Der resultierende elektronische Zustand ist dabei ab-

hängig vom räumlichen Abstand der Fehlstelle zu benachbarten Atomen. Für das Materialsystem Indiumgalliumzinkoxid (IGZO) z. B. entsteht bei kleinem Abstand ein Donorzustand und bei großem Abstand ein tiefer Zustand [8]. Interessanterweise entsteht auch bei überschüssigem schwach gebundenem Sauerstoff ein tiefer Zustand, dessen Natur allerdings nicht ausgiebig erforscht worden ist [9]. An dieser Stelle sei erwähnt, dass eine hohe Dichte an Sauerstofffehlstellen die Interaktion des Metalloxids mit der Luftatmosphäre verstärkt. Diese Problematik wird in Kapitel 4.2 näher erläutert und diskutiert. Neben einer Sauerstofffehlstelle ist auch ein Metallatom (z. B. Zn) auf einem Zwischengitterplatz  $Zn_i$  möglich, das ebenfalls zu einer n-Dotierung führt. Allerdings ist die Bildungsenergie von  $Zn_i$  hoch und daher ein signifikanter Beitrag zur n-Dotierung gering [2].

### 2.1.2. Grundlagen des Ladungstransport

In kristallinen Halbleitern findet der Ladungstransport ausschließlich über Zustände innerhalb des Leitungsbandes statt. Im Gegensatz dazu besitzen amorphe Metalloxid-Halbleiter bandkantennahe Störstellen, über die ebenfalls ein Ladungstransport stattfinden kann [10]. In Kapitel 2.1.1 ist bereits die Zustandsdichte in amorphen Metalloxid-Halbleitern beschrieben und diskutiert worden. Abb. 2.3 zeigt die relevante Zustandsdichte nahe des Leitungsbandes.

Befindet sich nun das Fermi-niveau unterhalb eines gewissen Schwellwertes  $W_{th}$  findet der Ladungstransport ausschließlich über Störstellen nahe des Leitungsbandes statt. Auf Grund der lokalen Variation von  $W(x, y)$  (siehe Abb. 2.3 (links)) durch den amorphen Zustand entsteht ein Perkolationspfad, entlang dem der Ladungstransport stattfindet. Man spricht hierbei von einem Ladungstransport durch Perkolationspfade [10]. Abb. 2.3 (links) zeigt zusätzlich beispielhaft den Querschnitt  $W(x, y_1)$ . Während der Ladungstransport in  $x$ -Richtung durch das Vorhandensein von Potentialbarrieren nicht möglich ist, kann in  $y$ -Richtung ein Perkolationspfad entstehen. Allerdings ist die Ladungsträgerbeweglichkeit auf Grund endlich vorhandener Perkolationspfade durch die Potentiallandschaft eingeschränkt.

Wird nun das Fermi-niveau angehoben so dass  $W_F > W_{th}$  befindet es sich innerhalb des Leitungsbandes und man spricht von einer Entartung. Somit findet der Ladungstransport im Wesentlichen über Zustände des Leitungsbandes statt.

Das vorgestellte Modell des Ladungstransports für amorphe Metalloxid-

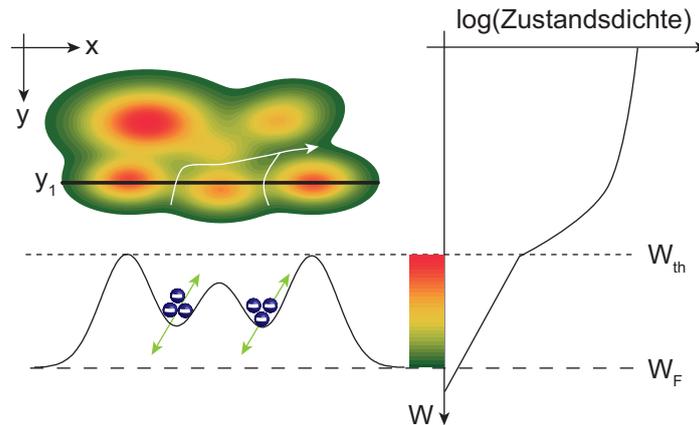


Abb. 2.3.: Links ist die Potentiallandschaft der Leitungsbandkante nahe des Leitungsbands  $W(x, y)$  dargestellt sowie beispielhaft der Querschnitt  $W(x, y_1)$ . Rechts ist die Zustandsdichte in Abhängigkeit der Energie  $W$  dargestellt. Bei  $W_F < W_{th}$  findet der Ladungstransport entlang von Perkolationspfaden statt (gekennzeichnet durch Pfeile). Schematische Darstellung basiert auf Ref. [10].

Halbleiter wurde von *Nomura et al.* bereits demonstriert [10]. Im Allgemeinen ist die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  in einem Material, in dem der Ladungstransport durch Perkolationspfade stattfindet, proportional zu  $e^{T^{-\frac{1}{4}}}$  [11]. *Nomura et al.* konnten diese Proportionalität für das Metalloxid IGZO demonstrieren und somit das beschriebene Modell des Ladungstransports bestätigen [10].

### 2.1.3. Überblick der gebräuchlichen Metalloxid-Materialsysteme

Für die Herstellung von Metalloxid-Dünnschichttransistoren wird typischerweise eine Komposition der binären Metalloxide ZnO, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> genutzt. Da binäre Metalloxide zu einer Kristallisation neigen, entstehen dadurch Korngrenzen, die die Ladungsträgerbeweglichkeit stark beeinflussen [2]. Ein vielversprechender Ansatz ist dabei die Herstellung von Kompositionen aus den binären Metalloxiden, da hierdurch eine Kristallisation verhindert wird. Allerdings ist hierbei zu beachten, dass die Kristallisation stets ab einer gewissen Temperatur einsetzt. Im Fall der Komposition ZnO/SnO<sub>2</sub> kann eine Kristallisation bis 400 °C vermieden werden, was im Rahmen der typischen Prozesstemperatur von Metalloxiden ist. Abb. 2.4 zeigt eine typische Pyramide, die die möglichen Kompositionen demonstriert. Die häufigste verwendete Komposition besteht aus Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und ZnO. Der

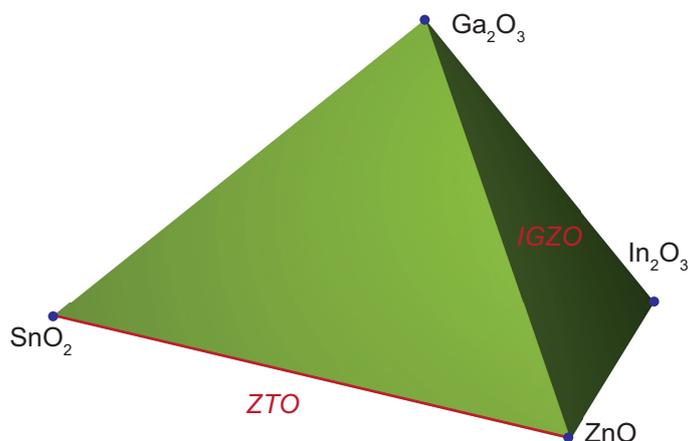


Abb. 2.4.: Übersicht der möglichen Metalloxid-Materialsysteme durch Kombination der binären Metalloxid-Halbleiter ZnO, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Als Beispiel einer Komposition sind die Systeme Zinkzinnoxid (ZTO) und Indiumgalliumzinkoxid (IGZO) eingetragen.

Vorteil dieses Systems liegt in der Verwendung von Gallium, da Aufgrund der hohen Bindungsenergie von Gallium mit Sauerstoff einer Reduzierung des Metalloxids entgegengewirkt wird [5]. Infolgedessen wird die Dichte der Sauerstofffehlstellen verringert. Ein wesentlicher Nachteil des IGZO Materialsystems ist jedoch die erhöhte Lichtempfindlichkeit auf Grund der vergleichsweise kleinen Bandlücke des In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von 2,6 eV [3]. Darüber hinaus ist der Rohstoff Indium in sehr geringen Mengen von 0,061 ppm in der oberen Hälfte der Erdkruste (die ersten 20 km) vorhanden [12]. Das Vorkommen von Silber ist mit 0,055 ppm mit dem von Indium vergleichbar, was auch zu einer ähnlichen Preisentwicklung führt. Laut einer Studie im Auftrag des Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie wird der weltweite Bedarf an Indium im Jahr 2030 auf 355 – 1.600 t ansteigen, wobei die Autoren den höheren Bedarf als wahrscheinlicher sehen [13]. Die weltweite Produktion betrug im Jahr 2006 jedoch nur 580 t. Dieses Szenario verdeutlicht die dramatische Preisentwicklung von Indium, die zukünftig zu erwarten ist. Der wesentliche Bedarf an Indium entsteht dabei durch die Bildschirmtechnologie, da das leitfähige Material Indiumzinnoxid als transparentes Elektrodenmaterial eingesetzt wird. Das Verwenden des indiumhaltigen Materialsystems IGZO für Metalloxid-TFTs ist somit nicht zukunftsorientiert.

Eine Alternative zu IGZO bietet das Materialsystem Zinkzinnoxid (ZTO), das auf den günstigen Materialien Zink und Zinn basiert. Darüber hinaus erhöht

der Anteil Zinn die chemische Robustheit des Materialsystems, wodurch die technologische Handhabung hinsichtlich des Ätzens weiterer Strukturen auf dem ZTO vereinfacht wird. *Minami* et al. konnten zeigen, dass selbst die Lagerung von ZTO in einer 36 % HCl Lösung nach 48 h zu keiner Änderung des elektrischen Widerstands führte [14]. Die prozesstechnischen Herausforderungen, die sich bei der Verwendung des Materialsystems ZTO für TFTs ergeben, werden in Anhang A.1 diskutiert.

### 2.2. Funktionsweise des Metalloxid-TFTs

Das Konzept des Dünnschichttransistors (TFT) wurde bereits im Jahr 1928 von *Lilienfeld* entwickelt [15]. Knapp 30 Jahre später gelang es *Weimer*, den ersten TFT auf Basis von Cadmiumsulfid herzustellen [16]. Der Dünnschichttransistor besteht aus einer MOS-Kapazität, wobei das Metall als Gate-Kontakt bezeichnet wird. Der Halbleiterkanal wird über die Source- und Drain-Elektrode kontaktiert. In Abhängigkeit der Anordnung der jeweiligen Schichten ergeben sich vier verschiedene Bauweisen. Abb. 2.5 zeigt die möglichen Bauweisen eines TFTs. Bei unten liegendem Gate-Kontakt auf dem Substrat spricht man von einem Bottom-Gate TFT. Ferner unterscheidet man zwischen angrenzendem Source/Drain-Kontakt am Dielektrikum (koplanar) und der Separierung der S/D-Elektroden vom Dielektrikum durch den Halbleiter (staggered). Die staggered Bottom-Gate Bauweise ist die am häufigsten verwendete Bauweise, da für die Erforschung des Metalloxid-

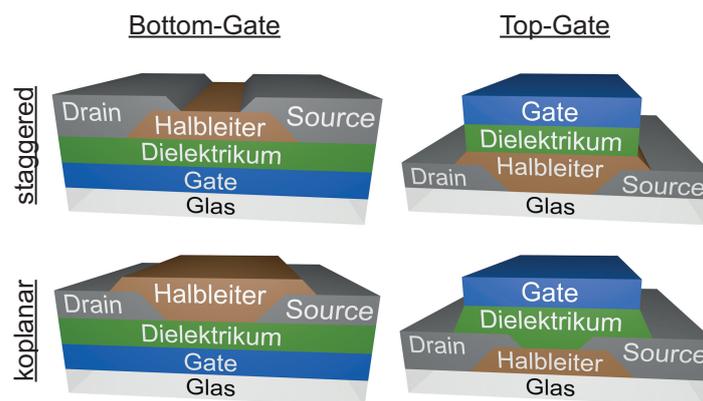


Abb. 2.5.: Übersicht der verschiedenen Bauweisen eines Dünnschichttransistors.

Halbleiters auf vorgefertigte Substrate mit einem bereits vorhandenen Gate und Dielektrikum zurückgegriffen werden kann. Des Weiteren sind bei dieser Bauweise die Herstellungstemperaturen für das Gate und Dielektrikum unabhängig von den Anforderungen an die Abscheidung des Halbleiters. Nachteilig wirkt sich allerdings die mögliche Beschädigung des Dielektrikums durch das nachträgliche Abscheiden des Metalloxid-Halbleiters aus. Bei der Top-Gate Bauweise spielt die Abscheidung des Dielektrikums eine entscheidende Rolle, da durch diese die Art der Grenzflächenbildung bestimmt wird. Eine detaillierte Diskussion hinsichtlich der Vor- und Nachteile von Bottom-Gate und Top-Gate TFTs findet in Kapitel 5.3 statt.

Der Dünnschichttransistor ist ein unipolares Bauelement, das durch eine angelegte Spannung an einem Gate-Kontakt  $U_{GS}$  die Leitfähigkeit des Halbleiterkanals moduliert. Somit kann der Stromfluss  $I_{DS}$  von der Drain-Elektrode zur Source-Elektrode gesteuert werden. Im Gegensatz zum MOS-FET wird der TFT in Anreicherung betrieben, so dass für die quantitative Analyse der Strom-Spannungskennlinien der Ladungstransport durch Löcher nicht beachtet werden muss. Ferner wird zwischen selbstleitenden (engl. auch *depletion-mode*) und selbstsperrenden (engl. auch *accumulation-mode*) TFTs unterschieden. Zur Bestimmung des Zusammenhangs zwischen  $I_{DS}$  und  $U_{GS}$  wird die Kanalapproximation nach Ref. [17] angewandt. Bei einer Kanallänge  $l$  viel größer als Kanaldicke  $d$  ( $l \gg d$ ) kann in erster Näherung für das  $\vec{E}$ -Feld lediglich die x-Komponente betrachtet werden ( $\vec{E} = E_x \vec{e}_x$ ) (siehe Abb. 2.6). Zusätzlich wird vorausgesetzt, dass ohmsche Kontakte vorliegen, so dass die Ladungsträgerinjektion keine Einschränkung darstellt. Die Stromdichte  $J$  durch Drift ergibt sich mit der Elementarladung  $e$ , der Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$  und der ortsabhängigen Ladungsträgerdichte  $n(x, y, z)$ :

$$J = -e\mu n(x, y, z) \frac{dU}{dx} \quad (2.2)$$

Integriert man nun  $J$  über die Querschnittsfläche des Kanals (Kanalbreite  $w$  und Dicke der Anreicherungsschicht  $d_{an}$ ), ergibt sich:

$$I_{DS} = - \int_0^w dy \int_0^{d_{an}} J dz = -w\mu_{eff} \frac{dU}{dx} Q(x) \quad (2.3)$$

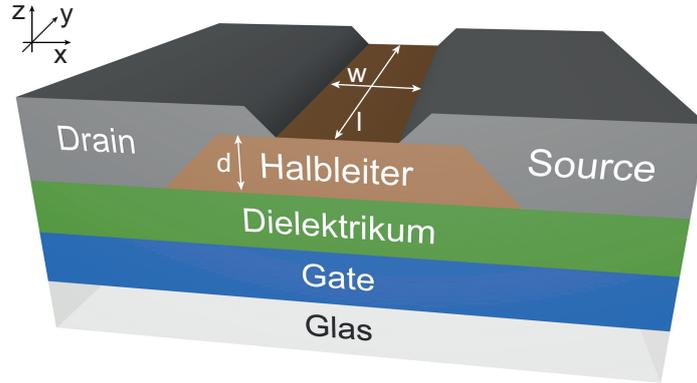


Abb. 2.6.: Schematische Darstellung eines staggered Bottom-Gate TFTs mit Angabe der relevanten Geometrien zur Bestimmung des Strom-Spannung-Zusammenhangs anhand der Kanalapproximation.

Hierbei wurde eine konstante effektive Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu_{eff}$  über den gesamten Kanal angenommen. Der Effektivwert ergibt sich aus den möglichen lokalen Variationen von  $\mu$  durch Streueffekte.  $Q(x)$  beschreibt die Ladung in Abhängigkeit des Ortes entlang des Kanals. Nun kann Gleichung (2.3) umgestellt, die Ortsabhängigkeit von  $Q(x)$  durch die Potentialabhängigkeit  $Q(U)$  substituiert und auf beiden Seite der Integraloperator angewandt werden:

$$\int_0^l I_{DS} dx = -w\mu_{eff} \int_0^{U_{DS}} Q(U) dU \quad (2.4)$$

Man erhält somit für den Strom  $I_{DS}$ :

$$I_{DS} = -\frac{w}{l}\mu_{eff} \int_0^{U_{DS}} Q(U) dU \quad (2.5)$$

Unter Berücksichtigung der angereicherten Ladung der MOS-Kapazität und der Schwellspannung  $U_{th}$ , ab der ein signifikanter Stromfluss  $I_{DS}$  entsteht (zu beachten ist dabei, dass für den TFT im Gegensatz zum MOS-FET keine eindeutige

## 2. Grundlagen des Metalloxid-Dünnschichttransistors (TFT)

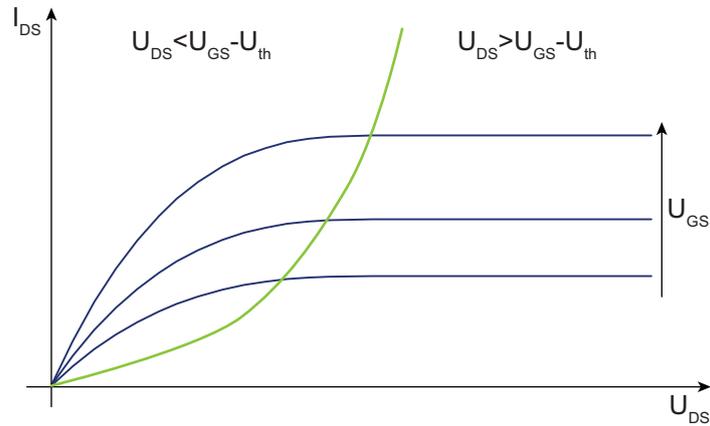


Abb. 2.7.: Typische Ausgangskennlinie eines TFTs bei unterschiedlichen Betriebspunkten.

Definition für  $U_{th}$  vorhanden ist), ergibt sich für  $Q(U)$ :

$$Q(U) = -C'(U_{GS} - U_{th} - U(x)) \quad (2.6)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (2.6) in (2.5) und Auflösen des Integrals erhält man somit:

$$I_{DS} = C' \frac{w}{l} \mu_{eff} \left( (U_{GS} - U_{th}) U_{DS} - \frac{U_{DS}^2}{2} \right) \quad (2.7)$$

Diese Gleichung ist für den Bereich unterhalb der Kanalabschnürung gültig  $U_{DS} < U_{GS} - U_{th}$ . Abb. 2.7 zeigt den typischen Verlauf von  $I_{DS}$  in Abhängigkeit von  $U_{DS}$ . Oberhalb der Kanalabschnürung ( $U_{DS} > U_{GS} - U_{th}$ , siehe auch Abb. 2.7) ist der Strom  $I_{DS}$  unabhängig von der Spannung  $U_{DS}$  und man erhält:

$$I_{DS} = C' \frac{1}{2} \frac{w}{l} \mu_{eff} (U_{GS} - U_{th})^2 \quad (2.8)$$

### **3. Technologie, Charakterisierung und Optimierung von Metalloxid-TFTs**

Die Technologie der Metalloxid-TFTs hat sich seit der Einführung des ersten transparenten TFTs auf Basis von Metalloxiden im Jahr 2003 im Wesentlichen auf die physikalische Gasphasenabscheidung (PVD) fokussiert. Hauptsächlich wird das Verfahren der Kathodenzerstäubung, das unter der englischen Bezeichnung Sputtern bekannt ist, verwendet [18–21]. Seit 2010 kann allerdings eine erhöhte Aktivität bezüglich der nasschemischen Prozessierung registriert werden [22–28]. Als Vorteil dieses Verfahrens wird die Wirtschaftlichkeit genannt, da für die Herstellung von Metalloxiden mittels Druckverfahren geringere Prozesskosten zu erwarten sind. Bei dem derzeitigen Stand der Technik bietet das Sputterverfahren jedoch eine über mehrere zeitlichen Dekaden optimierte Technologie, die bereits heute für die kostengünstige und industrielle Beschichtung genutzt wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Sputterverfahren genutzt, um ZTO-TFTs herzustellen. Das Prinzip der Kathodenzerstäubung wird in Kapitel 3.1.1 erläutert. Für die Realisierung von Verkapselungen und Dielektrika für ZTO-TFTs wurde das Verfahren der Atomlagenabscheidung (ALD) genutzt, das in Kapitel 3.1.2 beschrieben wird. Eine Übersicht der Herstellungsprozedur kann Kapitel 3.2 entnommen werden. Schließlich werden die Charakterisierungsverfahren der ZTO-TFTs, die im Rahmen dieser Arbeit genutzt wurden, in Kapitel 3.3 erklärt.

#### **3.1. Einführung in die Abscheideverfahren**

##### **3.1.1. Prinzip der Kathodenzerstäubung (Sputtern)**

Die Kathodenzerstäubung oder auch Sputtern (aus dem Englischen) ist ein PVD-Verfahren, bei dem eine Dünnschicht durch das Zerstäuben des gewünschten

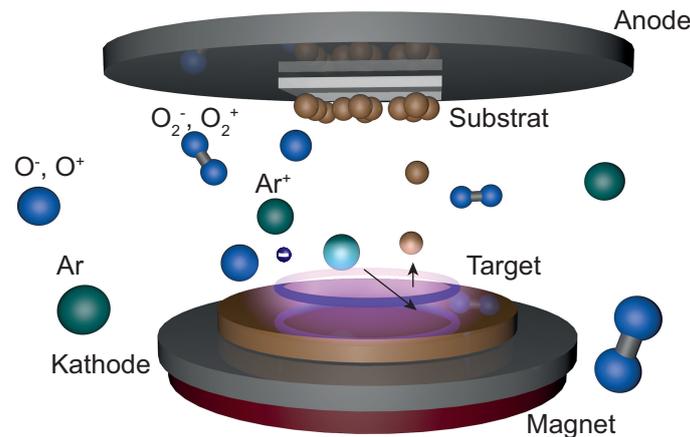


Abb. 3.1.: Schematische Darstellung des Sputterverfahrens. Das Prozessgas besteht aus Argon und Sauerstoff. Während Argon positiv ionisiert wird, kann für Sauerstoff sowohl eine positive als auch negative Ionisierung beobachtet werden. Durch die zusätzliche Anordnung von Magneten unterhalb der Kathode wird die Sputterausbeute erhöht.

Materials abgeschieden wird. Sputtern wird bereits seit vielen Jahren für die industrielle Abscheidung funktioneller Schichten genutzt. Prominente Anwendungen sind unter anderem das Beschichten von Glas zur Verminderung der Reflexion oder als Wärmeschutz. In der Elektronik werden mittels Sputtern Leiterbahnen und Kontakte hergestellt. Wesentliche Vorteile des Sputterverfahrens sind die Möglichkeit der großflächigen Abscheidung, eine hohe Kontrolle der Schichteigenschaften sowie die Möglichkeit, eine Vielzahl unterschiedlicher Materialsysteme damit abscheiden zu können [29]. Für die Abscheidung von Metalloxid-Halbleitern (z. B. Zinkzinnoxid) ist die Kathodenzerstäubung derzeit das meist genutzte Verfahren [30].

Das Prinzip des Sputtern ist schematisch in Abb. 3.1 dargestellt. Für das Sputtern wird typischerweise eine Niederdruck-Atmosphäre von  $10^{-3} - 10^{-1}$  mbar benötigt, wobei die Atmosphäre hauptsächlich aus dem gewünschten Sputtergas (z. B. Argon) besteht. Durch das Anlegen einer Hochspannung (Gleichspannung oder Wechselspannung) an die Elektroden werden in der Atmosphäre vorhandene Elektronen beschleunigt und führen zu einer Ionisierung der Argonatome. Das Teilchengemisch aus neutralen und ionisierten Teilchen sowie freien Elektronen bezeichnet man als Plasma. Zwecks der Erhöhung des Ionisierungsgrades werden Permanentmagnete unterhalb der Kathode angebracht. Die freien Elektronen im Plasma werden durch das magnetische Feld auf Zykloidenbahnen bewegt, wodurch die Anzahl der

Stoßprozesse mit Argonatomen steigt [31]. Diese Sputteranordnung wird Magnetron-Sputtern genannt.

Das Anlegen der Hochspannung führt zusätzlich zu einer Beschleunigung der positiven Argonionen zur Kathode. Bei einer Einfallenergie größer als die Bindungsenergie der Targetatome kann ein Targetatom nach einer Stoßkaskade herausgeschlagen werden [31]. Die typischen Einfallenergien betragen einige 100 eV. Die herausgeschlagenen Targetpartikel können bei einem Auftreffen auf dem Substrat kondensieren. Bleibt das Partikel an der Substratoberfläche haften, kommt es zunehmend zu einer Keimbildung die weiter zu Inseln wachsen kann. Das anhaltende Inselwachstum führt schließlich zur Bildung einer geschlossenen Schicht. Bei der Nutzung von Mehrkomponenten-Targets kann es durch unterschiedliche Sputterraten der einzelnen Komponenten zu einer ungewollten Dynamik der abgeschiedenen Materialkomposition kommen [31]. Daher ist das Separieren der Komponenten in Einzeltargets eine mögliche Abhilfe. Darüber hinaus bieten Einzeltargets eine höhere Reinheit als gesinterte Mehrkomponenten-Targets.

Das Sputtern von Metalloxid-Halbleitern ist hinsichtlich des flüchtigen Sauerstoffs problematisch. Einerseits führt das Herausschlagen des Sauerstoffs aus der Targetoberfläche durch hochenergetische Teilchen zu einer chemischen Reduzierung des Targets. Infolgedessen dominiert der Metallanteil in der abgeschiedenen Schicht. Andererseits kommt es zu einer Desorption von schwach gebundenem Sauerstoff in der bereits abgeschiedenen Schicht. Um einem Sauerstoffdefizit sowohl in der abgeschiedenen Schicht als auch im Target entgegenzuwirken, wird Sauerstoff zusätzlich dem Sputtergas beigemischt. Der ionisierte Sauerstoff (positiv und negativ) kann sowohl Richtung Substrat beschleunigt werden als auch auf das Target und diesen oxidieren [31].

Während das DC-Sputtern (Anlegen einer Gleichspannung an die Elektroden) metallischer Targets auf Grund ihrer hohen elektrischen Leitfähigkeit unproblematisch ist, ist es für isolierende Targets nicht geeignet. Metalloxid-Targets haben zwar einen niedrigen Widerstand von einigen 100  $\Omega$ , allerdings kann es durch die stetige Adsorption von Sauerstoff aus der Sputteratmosphäre zur Bildung einer elektrisch isolierenden Schicht an der Targetoberfläche kommen. Folglich wird die Targetoberfläche durch den Einfall der positiven Argonionen aufgeladen. Die Stabilität des Plasmas wird dadurch beeinträchtigt und das Schichtwachstum unterbro-

chen. Alternativ kann eine Wechselfeldspannung (RF-Sputtern genannt) an die Kathode angelegt werden. Typischerweise wird die Industriestandardfrequenz von 13,56 MHz genutzt. Durch das Wechselfeld kommt es zur Anreicherung von Elektronen an der Targetoberfläche, da diese auf Grund ihrer geringeren Masse dem Hochfrequenzfeld folgen können. Im Gegensatz dazu ist der Strom der auftreffenden positiven Argonionen geringer, da diese eine höhere Masse als die Elektronen besitzen. Infolgedessen entsteht ein negatives elektrisches Potential an der Targetoberfläche und die positiven Ionen können auf das Target beschleunigt werden [32].

Hinsichtlich der Komplexität des Sputterprozesses ist eine nähere Untersuchung und Optimierung der Sputterparameter notwendig, um die optimalen Prozessparameter für das spezifische Materialsystem ZTO zu identifizieren. Diese bestimmen maßgeblich die elektrischen Charakteristika des ZTO-TFTs. Die Optimierung der prozessabhängigen TFT Parameter ist Gegenstand des Kapitels 3.4.

#### **3.1.2. Das Verfahren der Atomlagenabscheidung (ALD)**

Die Atomlagenabscheidung oder auch im Englischen Atomic Layer Deposition (ALD) genannt gehört zu den Verfahren der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD), das auf das zyklische Pulsen der Präkursoren zur Abscheidung einer Dünnschicht basiert. Die Präkursoren können dabei lediglich monolagenweise mit der Oberfläche reagieren, weshalb der ALD-Prozess auch als selbstlimitierend bezeichnet wird. In den letzten Jahren findet zunehmend die Verwendung der ALD für die Abscheidung von Dielektrika statt [33]. Nicht nur auf Grund ihrer hervorragenden dielektrischen Eigenschaften, sondern auch wegen der niedrigen Gasdurchlässigkeit sind mittels ALD hergestellte Schichten für die Dünnschichtelektronik und Dünnschichtverkapselung interessant.

Das Prinzip der ALD ist nachfolgend anhand der konventionellen ALD-Abscheidung von Aluminiumoxid erläutert [33]. Für eine detaillierte Beschreibung sei auf Ref. [33] verwiesen. Für das Abscheiden von Aluminiumoxid wird Trimethylaluminium (TMA) als Präkursor und Wasser als Oxidant gewählt. Abb. 3.2 zeigt den schematischen Ablauf des ALD-Prozesses von Aluminiumoxid. Als Trägergas für die Präkursoren wird in der Regel Stickstoff genutzt. Im ersten Schritt wird TMA gepulst, das mit OH-Gruppen der Oberfläche reagiert und Methan freisetzt. Für Metalloxide beträgt die Dichte vorhandener OH-Gruppen typischerweise

### 3.2. Typische Herstellungsprozedur der verwendeten Zinkzinnoxid-TFTs

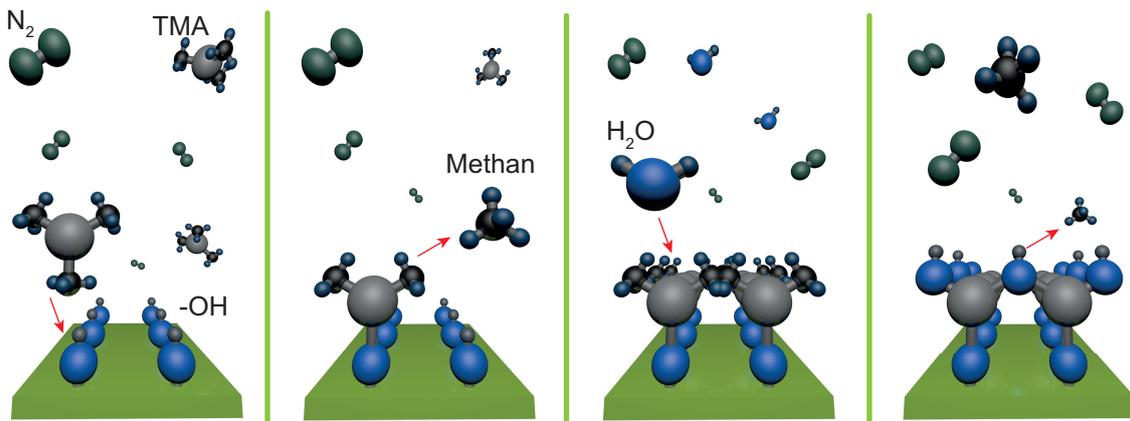


Abb. 3.2.: Schematischer Ablauf des ALD-Prozesses von Aluminiumoxid. Der zeitliche Prozessablauf ist dabei von links nach rechts orientiert.

etwa  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$  [34]. Die verbleibenden Methylgruppen des TMA werden im zweiten Schritt durch eine Reaktion mit Wasser abgespalten, wobei erneut Methan freigesetzt wird. Die neu entstandenen OH-Gruppen dienen als Reaktionspartner im zweiten Zyklus. Zwischen jedem Zyklus wird eine Spülzeit eingehalten, um den jeweiligen Präkursor weitgehend aus der Reaktorkammer zu entfernen. Die zyklische Wiederholung der Exposition mit TMA und Wasser führt somit zu einem monolagenweisen Wachstum des Aluminiumoxids.

### 3.2. Typische Herstellungsprozedur der verwendeten Zinkzinnoxid-TFTs

Für die Herstellung von Bottom-Gate ZTO-TFTs wird ein vorgefertigtes Glassubstrat der Firma *Planar Systems*, das mit einer 200 nm dicken Indiumzinnoxid-Schicht (ITO) als Gateelektrode und 220 nm dicken Nanolaminat aus abwechselnden Schichten aus Aluminiumoxid und Titanoxid (ATO) als Dielektrikum beschichtet worden ist, genutzt. Die Flächenkapazität  $C'$  beträgt  $60 \text{ nF/cm}^2$ . Die Herstellungsschritte sind in Abb. 3.3 zusammengefasst. Die Ultraschall-Reinigung der Substrate erfolgt 10 min in Aceton und anschließend weitere 10 min in Isopropanol. Mithilfe einer Schattenmaske wird dann eine dünne ZTO-Schicht (typischerweise 30 nm)

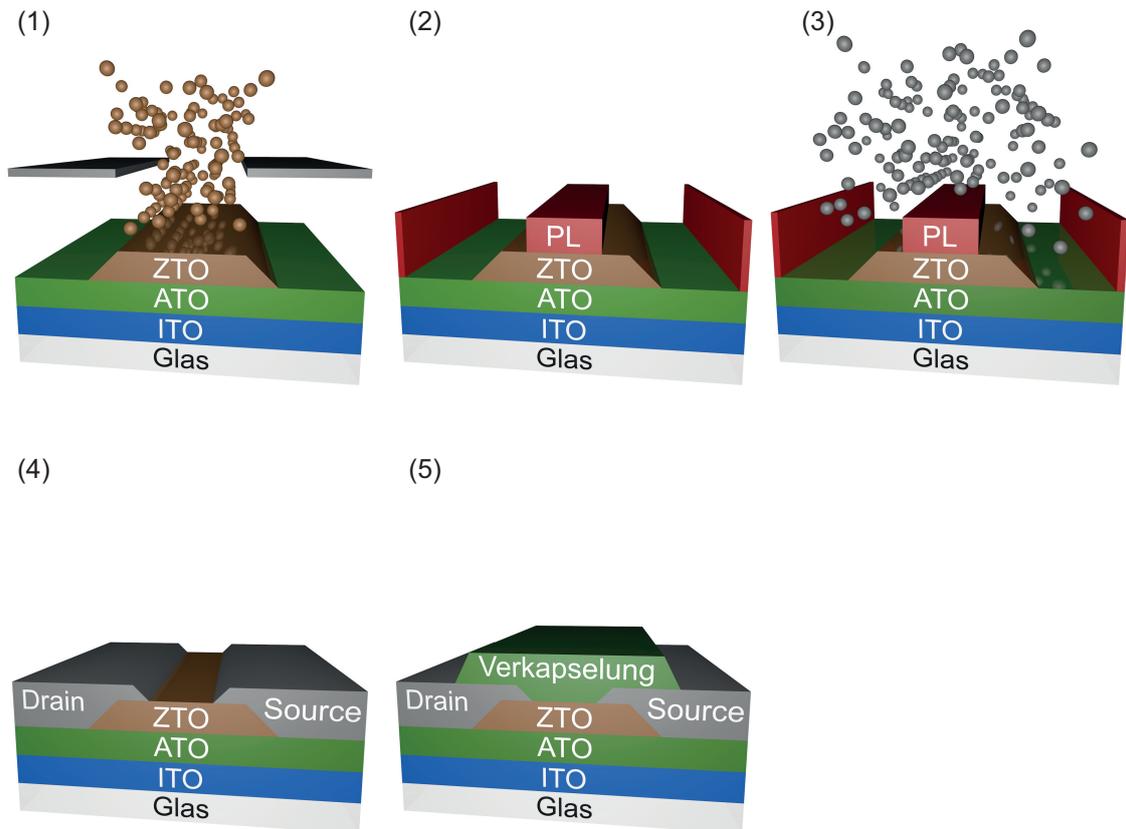


Abb. 3.3.: Herstellungsschritte eines Bottom-Gate ZTO-TFTs mit anschließender Verkapselung.

mittels Sputtern abgeschieden (Schritt 1). Im nächsten Schritt wird Fotolack mittels Fotolithographie für die Source- und Drain-Elektrode strukturiert (Schritt 2). Für die Elektroden wurde wahlweise ITO oder Tantal großflächig gesputtert (Schritt 3). Anschließend wird durch einen lift-off Prozess überschüssiger Fotolack entfernt, so dass die endgültige Struktur der Elektroden erhalten wird (Schritt 4). Da sowohl die ZTO als auch ITO Schicht ein nachträgliches Ausheizen benötigen, findet für diese TFTs ein gemeinsamer Ausheizprozess nach der Herstellung der Elektrode statt (nach Schritt 4). Dahingegen muss der Ausheizprozess für TFTs mit einer Tantal S/D-Elektrode unmittelbar nach der Abscheidung des ZTO-Kanals (nach Schritt 1) stattfinden, da Tantal bei der gewählten Ausheiztemperatur von 400 °C oxidiert. Das Ausheizen findet an Luft für 20 min statt. Die Schichtdicke der Elektroden beträgt 100 nm. Einige TFTs in dieser Arbeit wurden zusätzlich mittels ALD verkapselt

### 3.2. Typische Herstellungsprozedur der verwendeten Zinkzinnoxid-TFTs

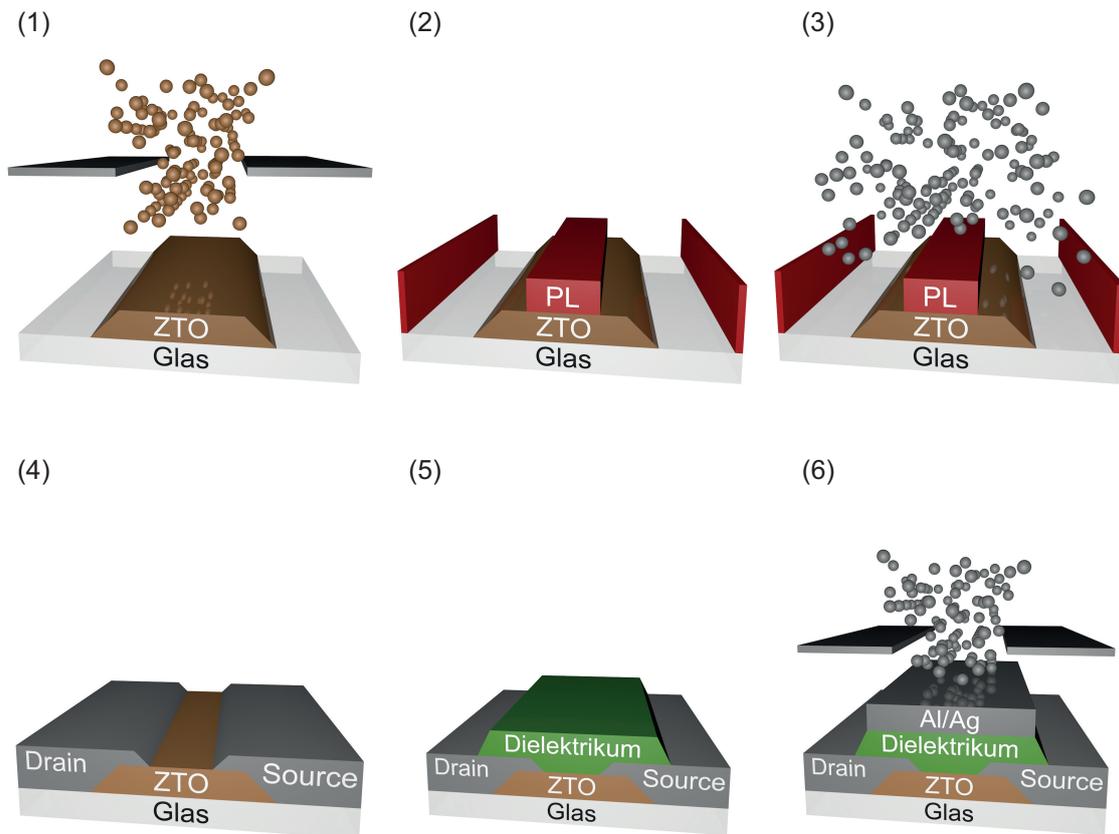


Abb. 3.4.: Herstellungsschritte eines Top-Gate ZTO-TFTs.

(Schritt 5). Hierfür wurde in der Regel eine 100 nm dünne  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht gewählt. Eine detaillierte Angabe der relevanten Prozessparameter ist am Ende von Kapitel 3.2 aufgelistet.

Die Herstellung von Top-Gate ZTO-TFTs erfolgt nach Abb. 3.4. Die Reinigung des Glassubstrats erfolgt analog zu der Herstellung eines Bottom-Gate TFTs. Anschließend wird der ZTO-Kanal mit Hilfe einer Schattenmaske gesputtert (Schritt 1). Der Fotolack wird mittels Fotolithographie strukturiert (Schritt 2) und großflächig Tantal für die Source und Drain Elektroden gesputtert (Schritt 3). Die Schichtdicke der Elektroden beträgt 100 nm. Nach erfolgtem lift-off (Schritt 4) wird das Dielektrikum mittels ALD aufgebracht (Schritt 5). Hierfür wurde  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder ein Nanolaminat aus  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  mit einer Schichtdicke von 100 nm bzw. 200 nm gewählt. Die Strukturierung des Dielektrikums wird anhand einer Maskierung mittels Kle-

Tab. 3.1.: Übersicht der wichtigsten Sputterparameter zur Herstellung des ZTO-Halbleiters. Der Sauerstoffanteil bezieht sich jeweils auf den Sauerstoffpartialdruck in der Sputteratmosphäre.

Anlage	Sputterverfahren	Target	Plasmaleistung/W	Anteil O <sub>2</sub>
Einzelanlage	DC	1	15	0 %
Einzelanlage	RF	1	30	3 %
Einzelanlage	RF	2	50	3 %
Einzelanlage	RF	3	30	0 %
Clusteranlage	RF	4	200	50 %

bestreifen vorgenommen. Schließlich wird für das Gate 90 nm Silber mit Hilfe einer Schattenmaske thermisch aufgedampft, dabei wird eine 10 nm dünne Aluminium-Schicht als Haftvermittler eingesetzt (Schritt 6).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden unterschiedliche Targets und Sputterkonzepte für das Abscheiden des ZTO-Halbleiters genutzt. Für jede Prozessbedingung wurden die optimalen Prozessparameter identifiziert. Die Optimierung wird anhand einer hohen Sättigungsfeldeffektbeweglichkeit, einer Schwellspannung nahe 0 V, einem niedrigen Subthreshold-Anstieg und niedrigen Hysterese durchgeführt. Tab. 3.1 gibt eine Übersicht der wichtigsten Sputterparameter wieder.

Für die ALD-Abscheidung des Top-Gate-Dielektrikums und Verkapselung der Bottom-Gate TFTs wurde die TFS-200 der Firma *Beneq* genutzt. Zur Herstellung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird eine Pulsdauer von 150 ms für den Präkursor Trimethylaluminium gewählt. Für die Herstellung von TiO<sub>2</sub> wird 250 ms für den Präkursor Titanisopropoxid verwendet. Die Abscheidung von ZrO<sub>2</sub> erfolgt durch eine Pulsdauer von 750 ms für den Präkursor Tetrakis(dimethylamido)zirconium. Für die Abscheidung sämtlicher Dielektrika wird eine Pulsdauer von 150 ms für den Oxidant Wasser gewählt (300 ms für Ozon als Oxidant). Die Spülzeit zwischen den Pulsen beträgt 5 s.

### 3.3. Charakterisierung der ZTO-TFTs

#### 3.3.1. Bestimmung der charakteristischen Parameter und der Stabilität

Die bedeutendsten charakteristischen TFT Parameter sind die Sättigungsfeldeffektbeweglichkeit  $\mu_{sat}$ , die Schwellspannung  $U_{th}$ , der Subthreshold-Anstieg  $S$  und die Hysteresespannung  $U_h$ . Die Bestimmung dieser Parameter kann anhand der Transferkennlinie des TFTs durchgeführt werden. Hierbei wird der Ausgangsstrom  $I_{DS}$  in Abhängigkeit der Eingangsspannung  $U_{GS}$  mittels einer kombinierten Spannungsquelle/Amperemeter Keithley 236 gemessen. Für viele Anwendungen wird der TFT im Stromquellenbetrieb genutzt. Im Sättigungsbereich ist  $I_{DS}$  unabhängig von der Ausgangsspannung  $U_{DS}$ . Abb. 3.5 zeigt die typische Transferkennlinie und Ausgangskennlinie eines Bottom-Gate ZTO-TFTs. Es sei darauf hingewiesen, dass der gemessene Aus-Strom des TFTs lediglich durch das Rauschen des Messsystems bedingt ist. Der tatsächliche Aus-Strom kann daher nicht ermittelt werden. Die charakteristischen TFT Parameter können anhand der Quadratwurzel der Gleichung (2.8) für den Ausgangsstrom  $I_{DS}$  im Sättigungsbereich extrahiert werden:

$$\sqrt{I_{DS}} = \sqrt{\frac{1}{2}\mu_{sat}C'\frac{w}{l}} \cdot (U_{GS} - U_{th}) \quad (3.1)$$

Dabei ist  $C'$  die Flächenkapazität des Dielektrikums und  $\frac{w}{l}$  das Verhältnis der Kanalbreite zu Kanallänge. Anhand Formel (3.1) kann festgestellt werden, dass die

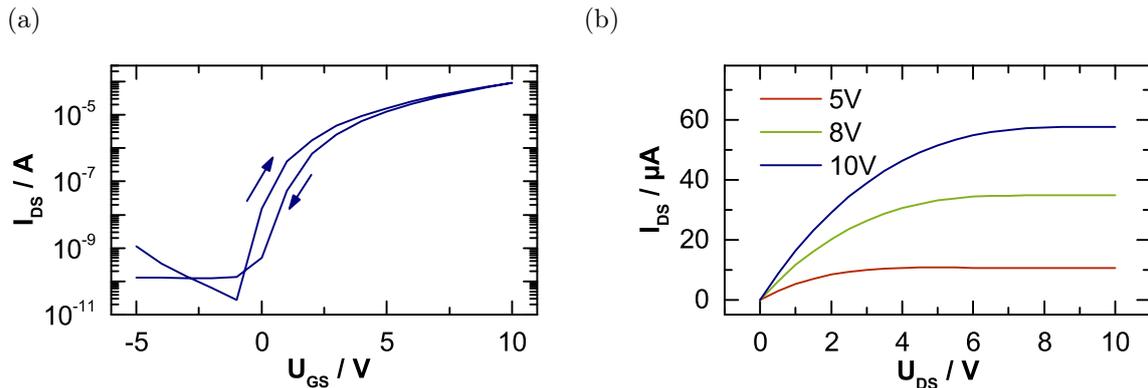


Abb. 3.5.: Logarithmische Darstellung der Transferkennlinie eines ZTO-TFTs mit  $U_{DS} = 10$  V (a) und Ausgangskennlinie für variierende  $U_{GS} = 5..10$  V (b).

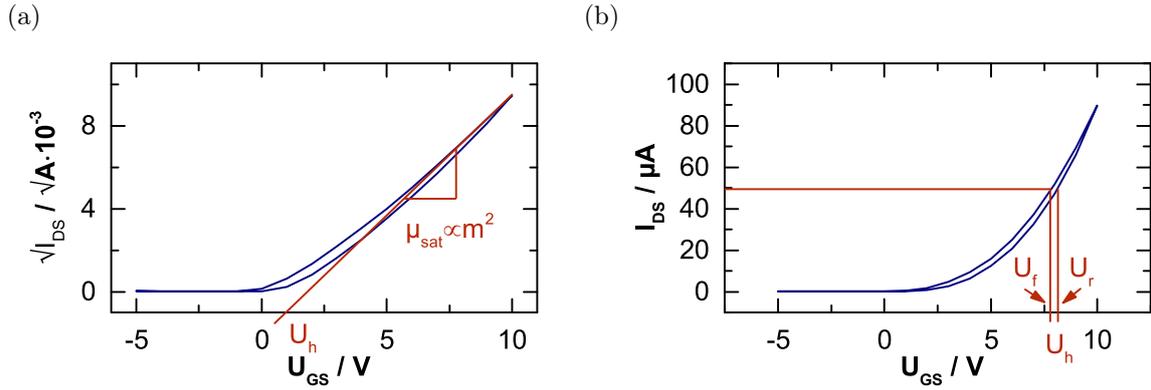


Abb. 3.6.: Quadratwurzel der Transferkennlinie eines ZTO-TFTs zur Ermittlung der Sättigungsfeldeffektbeweglichkeit  $\mu_{sat}$  und Schwellspannung  $U_{th}$  (a) und lineare Darstellung der Transferkennlinie zur Bestimmung der Hysteresespannung  $U_h$  (b).

Linearität der Quadratwurzel Darstellung  $\sqrt{I_{DS}}$  über  $U_{GS}$  genutzt werden kann, um anhand der Steigung  $m$  dieser Geraden  $\mu_{sat}$  zu bestimmen:

$$\mu_{sat} = \frac{2m^2}{C'w/l} \quad (3.2)$$

Die Quadratwurzel von  $I_{DS}$  über  $U_{GS}$  ist in Abb. 3.6 (a) dargestellt. Für den hier dargestellten TFT beträgt  $\mu_{sat} = 8,3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Die Schwellspannung wird anhand des  $U_{GS}$ -Achsenabschnitts zu  $U_{th} = 1,5 \text{ V}$  bestimmt. Für die Ermittlung des Subthreshold-Anstiegs  $S = 0,4 \text{ V/dec}$  wird die minimale inverse Steigung anhand der logarithmischen Darstellung betrachtet [35]:

$$S = \left. \frac{\partial U_{GS}}{\partial \log I_{DS}} \right|_{min} \quad (3.3)$$

Der TFT Parameter Hysteresespannung  $U_h = 0,3 \text{ V}$  wird anhand der Differenz der Spannung  $U_f$  und  $U_r$  bei konstantem Strom  $I_{DS}$  ermittelt (siehe Abb. 3.6 (b)). In dieser Arbeit wurde  $I_{DS} = I_{DS,max}/2$  gewählt, wobei  $I_{DS,max}$  dem Strom bei einer maximalen Gatespannung von  $U_{GS} = 10 \text{ V}$  entspricht:

$$U_h = (U_r - U_f)|_{I_{DS}=const.} \quad (3.4)$$

### 3.3. Charakterisierung der ZTO-TFTs

Die Untersuchung der Stabilität von ZTO-TFTs ist ein wesentlicher Aspekt dieser Arbeit. Im Allgemeinen wird anhand der Lagerbeständigkeit und Bias-Stress Stabilität unterschieden. Bei der Lagerbeständigkeit wird das Langzeitverhalten der charakteristischen TFT Parameter bestimmt. Typischerweise kann die Alterung an Luftatmosphäre thermisch beschleunigt werden, so dass sich ein Untersuchungszeitraum von einigen Tagen ergibt. Während dieser Zeit wird der TFT im Dunkeln gelagert und vermessen, um einen möglichen Einfluss von Licht zu vermeiden.

Die Untersuchung der Bias-Stress Stabilität erfolgt ebenfalls im Dunkeln. Hierfür wird der TFT für eine bestimmte Dauer (in der Regel 1 – 20 h) im Arbeitspunkt mit  $U_{GS,bias} = 10\text{ V}$  bzw.  $U_{GS,bias} = -10\text{ V}$  und  $U_{DS,bias} = 10\text{ V}$  betrieben. Die Änderung der charakteristischen TFT Parameter, insbesondere die Schwellspannung, während des Bias-Stresses wird aufgezeichnet und für die Stabilitätsanalyse herangezogen.

#### 3.3.2. Messaufbau zu Untersuchungen unter kontrollierter Gasatmosphäre

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Wechselwirkungen von ZTO-TFTs mit der Luftatmosphäre (Sauerstoff, Wasser und Kohlenmonoxid) untersucht. Hierfür wurden die TFTs in einer kontrollierten Gasatmosphäre charakterisiert. Zusätzlich wurde die Temperatur des TFTs anhand eines Peltierelements bzw. Heizelements in einem Bereich von  $-20 - 280\text{ °C}$  eingestellt. Der Messaufbau ist in Abb. 3.7 dargestellt. Der Basisdruck in der Messkammer beträgt  $10^{-6}\text{ mbar}$ . Mit Hilfe eines

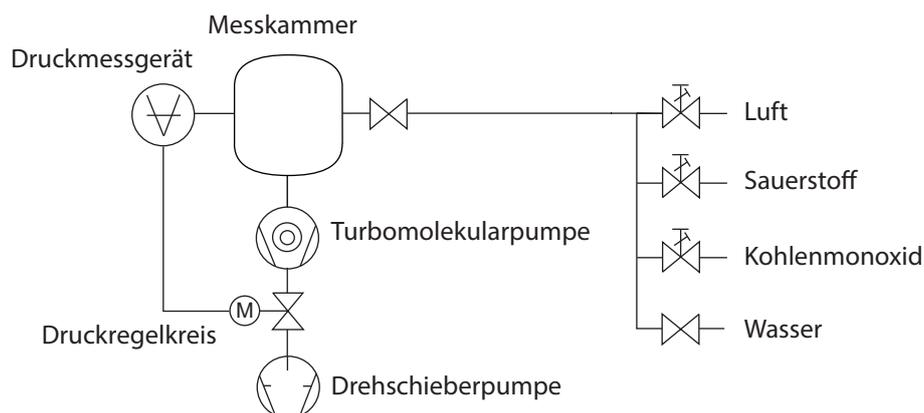


Abb. 3.7.: Messaufbau für die Untersuchung von ZTO-TFTs in einer kontrollierten Gasatmosphäre.

Mass Flow Controller MKS 647B der Firma *MKS Instruments* wird ein konstanter Fluss des gewünschten Gases eingestellt. Für Untersuchungen in einer Wasserdampf-Atmosphäre wird entsprechend dem Dampfdruck von Wasser bei Raumtemperatur Wasserdampf in die Messkammer eingeleitet. Der resultierende Druck in der Messkammer wird mittels eines Regelkreises konfiguriert. Hierzu wird ein motorgesteuertes Ventil an der Drehschieberpumpe genutzt. Somit wird ein konstanter Druck des zu untersuchenden Gases in der Messkammer gewährleistet.

#### **3.3.3. Verfahren zur Bestimmung weiterer Eigenschaften**

Für die Bestimmung der geometrischen Eigenschaften des ZTO-Kanals wird das Profilometer *Dektak 150* der Firma *Veeco* genutzt. Bei diesem mechanischen Messverfahren wird eine Tastspitze über der Probenoberfläche geführt und die Auslenkung des Tastkopfes zur Auswertung der Schichtdicke genutzt [36]. Die Analyse der Kanalkomposition wird mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) durchgeführt. Die Wechselwirkung eines Elektronenstrahls mit der Probe führt zu der Erzeugung von charakteristischen Röntgenstrahlen. Diese werden energiedispersiv analysiert und anhand dessen die Häufigkeit der vorkommenden chemischen Elemente in der Probe ermittelt [37]. Die EDX-Analysen werden mit dem Elektronenmikroskop XL30S der Firma *Philips* und dem EDX-Analysesystem DX-4 der Firma *EDAX* durchgeführt. Die Austrittsarbeit des ZTO-Kanals wird anhand der Kelvin Probe Methode bestimmt [38]. Hierzu wird das Kelvin Probe Instrument KP6550 der Firma *McAllister* genutzt.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Verkapselung von TFTs als Strategie vorgestellt, um die Wechselwirkung des TFTs mit der Atmosphäre zu vermeiden. Daher ist die Ermittlung der Permeationsraten von Gasdiffusionsbarrieren von wichtiger Bedeutung. Ein typisches Messverfahren zur Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit (WVTR) und Sauerstoffdurchlässigkeit (OTR) einer Schicht ist der elektrische Ca-Test (Kapitel 3.3.3) [39]. Hierbei wird eine Ca-Brücke mit der zu untersuchenden Gasdiffusionsbarriere beschichtet. Durch die Diffusion von Wasserdampf und Sauerstoff wird die Ca-Brücke oxidiert. Infolgedessen verringert sich die elektrische Leitfähigkeit der Ca-Brücke. Abb. 3.8 (a) zeigt den Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  während der Lagerung in einem Klimaschrank bei 70 °C und 20 % rF. Abb. 3.8 (b) stellt das für dieses Experiment genutzte Probenlayout dar. Anhand

### 3.4. Optimierung der prozessabhängigen TFT Parameter

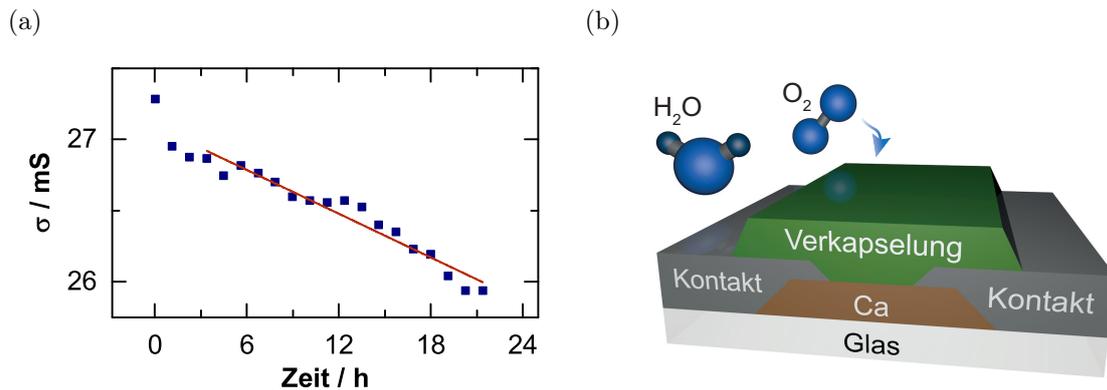


Abb. 3.8.: Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit einer mit 90 nm dicken  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht verkapselten Kalziumbrücke im Klimaschrank bei 70 °C und 20 % rF (a). Die lineare Regression dient zur Ermittlung der Permeabilitätseigenschaften. Aufbau der Probe für den elektrischen Ca-Test zur Bestimmung der Degradation des Kalziums durch  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  (b).

der Steigung von  $\sigma(t)$  kann die WVTR und OTR der Gasdiffusionsbarriere bestimmt werden. Für eine ausführliche Beschreibung sei auf die Arbeit von *Paetzold et al.* verwiesen [39].

### 3.4. Optimierung der prozessabhängigen TFT Parameter

Bei der Abscheidung des Metalloxid-Halbleiters haben die Prozessparameter einen bedeutenden Einfluss auf die Qualität der resultierenden Schicht. Einer der wichtigsten Parameter bezieht sich auf den Ausheizprozess. Metalloxid-Halbleiter werden typischerweise bei Raumtemperatur abgeschieden. Dabei weist die abgeschiedene Schicht Störstellen auf, die die TFT Parameter beeinträchtigen. Daher müssen Metalloxid-Halbleiter ausgeheizt werden, um vorhandene Störstellen auszuheilen. Darüber hinaus kann die Qualität des Metalloxid-Halbleiters anhand der Abscheidparameter des Sputterprozesses beeinflusst werden. Hierdurch können die Eigenschaften der Schicht wie z. B. die Morphologie und Störstellendichte verändert werden. Die Optimierung der prozessabhängigen TFT Parameter ist Gegenstand der Untersuchungen dieses Kapitels.

Ein elementarer Schritt bei der Herstellung von Metalloxid-TFTs ist der Sputterprozess. Insbesondere das Sputtern von ZTO-TFTs ist mit einer prozesstech-

nischen Herausforderung verbunden. Das Abscheiden von ZTO aus einem gesinterten Target bestehend aus Zinkoxid und Zinnoxid führt zu einer Langzeitänderung der Kanalkomposition, da die beiden Materialien unterschiedliche Sputterraten aufweisen. Daher ist neben der Optimierung der prozessabhängigen Parameter auch eine Untersuchung des ZTO Sputterprozesses notwendig. Eine Diskussion der verschiedenen Sputterkonzepte, der Einflüsse des Sputtertargets sowie der Prozessgüte und -stabilität ist im Anhang A.1 aufgeführt.

### 3.4.1. Einfluss der Ausheiz-Parameter

Für eine Untersuchung der Ausheiz-Parameter und deren Auswirkung auf die elektrischen Charakteristika der ZTO-TFTs wurde nachfolgend der Einfluss der Ausheiz-Atmosphäre untersucht. Abb. 3.9 zeigt die Transferkennlinie eines TFTs für unterschiedliche Ausheiz-Atmosphären. Ein unbehandelter TFT weist keinen Feldeffekt auf, so dass der Kanalleitwert nicht moduliert wird und kein Anstieg des Stromflusses  $I_{DS}$  beobachtet werden kann. Zudem weisen unbehandelte ZTO-Schichten eine hohe Dichte an Defektstellen nahe der Bandkante auf (siehe Kapitel 5.1). Diese hohe Defektdichte führt zu einer drastischen Einschränkung des Ladungstransports (siehe auch Kapitel 2.1). Infolgedessen ist die Ladungsträgerbeweglichkeit stark reduziert und es kann kein Stromfluss beobachtet werden. Dahingegen führt das Ausheizen an Luft zu einer typischen Transferkennlinie eines n-Kanal TFTs. Das

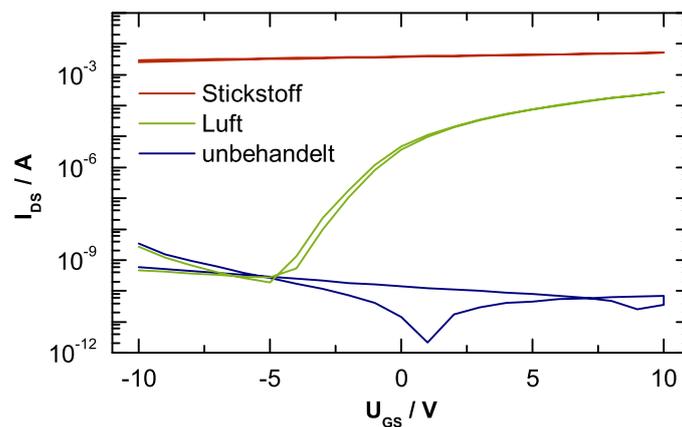


Abb. 3.9.: Einfluss des Ausheizprozesses und der Ausheiz-Atmosphäre auf die Transferkennlinie eines ZTO-TFTs. Die Ausheizdauer und -temperatur beträgt 20 min und 400 °C.

### 3.4. Optimierung der prozessabhängigen TFT Parameter

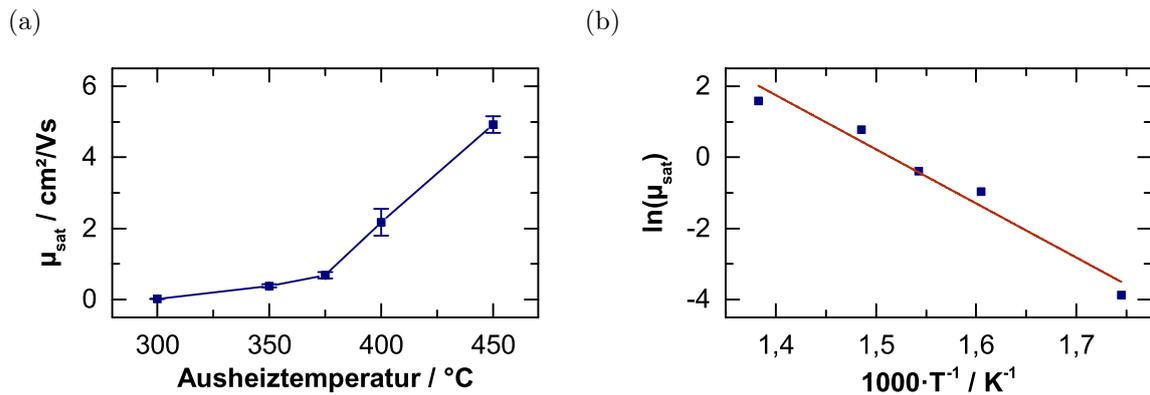


Abb. 3.10.: Einfluss der Ausheiztemperatur auf die Sättigungsfeldeffektbeweglichkeit  $\mu_{sat}$  bei einer Ausheizdauer von 20 min (a). Die Steigung des Arrheniusgraphen  $m_{arr}$  dient zur Ermittlung der thermischen Aktivierungsenergie des ZTO-Ausheizprozesses (b).

Ausheizen in einer Stickstoff-Atmosphäre erzeugt einen dauerhaft leitfähigen Kanal, unabhängig von der angelegten Gate-Spannung  $U_{GS}$ . Das Ausheizen an Luft reduziert bekanntlich die Dichte der Störstellen des ZTO-Halbleiters. Das Vorhandensein einer oxidierenden Atmosphäre (hier Luft) ermöglicht dabei das Ausheilen von Sauerstofffehlstellen in der ZTO-Schicht. Dieser Effekt konnte bereits für IGZO-TFTs festgestellt werden [40]. Fehlt der Sauerstoff in der Ausheiz-Atmosphäre (hier in der Stickstoff-Atmosphäre), kommt es zu einer Desorption von Sauerstoff aus der ZTO-Schicht. Dies erhöht die Dichte der Sauerstofffehlstellen, was zu einer Erhöhung der Ladungsträgerdichte führt [41, 42]. Bei einer starken Erhöhung der Ladungsträgerdichte kann keine Verarmung des Halbleiters durch die hier angelegte Gate-Spannung erreicht werden. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu anderen Berichten zu IGZO-TFTs hinsichtlich des Ausheizens in Stickstoff [43, 44]. Diese können trotz des fehlenden Sauerstoffs in der Ausheiz-Atmosphäre eine Verbesserung der TFT Charakteristika beobachten.

Für eine nähere Untersuchung des Ausheilmechanismus ist die Ausheiztemperatur variiert worden. Abb. 3.10 (a) zeigt die Sättigungsfeldeffektbeweglichkeit  $\mu_{sat}$  in Abhängigkeit von der Ausheiztemperatur. Die Erhöhung von  $\mu_{sat}$  mit steigender Temperatur kann eindeutig festgestellt werden. Offensichtlich wird das Ausheilen von Sauerstofffehlstellen thermisch aktiviert, was durch die Bestimmung des Arrheniusgraphen bestätigt wird. Abb. 3.10 (b) zeigt den ermittelten Arrheniusgraph. Die Linearität in dieser Darstellung bestätigt, dass die Erhöhung von  $\mu_{sat}$  thermisch

aktiviert ist. Die Aktivierungsenergie kann anhand der Steigung des Arrheniusgraphen  $m_{arr}$  und der universellen Gaskonstante  $R_{gas}$  nach Formel (3.5) bestimmt werden [45]:

$$W_{akt} = -m_{arr}R_{gas} \quad (3.5)$$

Für die Aktivierungsenergie erhält man somit  $W_{akt} = 1,3 \text{ eV}$ . Da der Ausheilmechanismus stark mit der Adsorption von Sauerstoff verbunden ist, erfolgt im Folgenden eine Betrachtung der Adsorption von Sauerstoff an der ZTO-Oberfläche. Für eine detaillierte Untersuchung der Wechselwirkung von Sauerstoff mit dem ZTO-Halbleiter sei auf Kapitel 4.2 verwiesen.

Die Adsorption von Sauerstoff an der ZTO-Oberfläche wird thermisch aktiviert. Für eine molekulare Adsorption von Sauerstoff  $\text{O}_2^-$  wird eine Aktivierungsenergie von  $W_{akt} = 0,32 \text{ eV}$  benötigt (siehe Kapitel 4.2). Dieser kann an der ZTO-Oberfläche dissoziieren und über eine weitere Aktivierung als atomar adsorbierter Sauerstoff  $\text{O}^-$  an den Halbleiter gebunden sein. Findet die Adsorption an einer Sauerstofffehlstelle statt, kann der atomare Sauerstoff eine kovalente Bindung mit dem benachbarten Metallion eingehen [46]. Während für das Ausheilen von Sauerstofffehlstellen an der Oberfläche des Metalloxids eine geringe Aktivierungsenergie benötigt wird (für  $\text{ZnO} \approx 0,1 \text{ eV}$ ), muss für Sauerstofffehlstellen im Volumen im Fall von  $\text{ZnO}$  eine Aktivierung von ca.  $1,5 \text{ eV}$  stattfinden, was wahrscheinlich durch die Diffusion von Sauerstoff in das Volumen des Halbleiters limitiert ist [47]. Diese Aktivierungsenergie ist in guter Übereinstimmung mit dem hier bestimmten Wert für  $W_{akt}$ . Zusätzlich zu der thermisch aktivierten Oxidation wird auch die Diffusion von Störstellen innerhalb des ZTOs thermisch aktiviert. Es ist auch daher vorstellbar, dass die Diffusion von Zwischengitter-Sauerstoff zur Rekombination mit einer Sauerstofffehlstelle zu einer Verbesserung der Charakteristika führt. Die Aktivierungsenergie für diesen Vorgang beträgt für  $\text{ZnO}$   $1,5 \text{ eV}$  und kann somit durch die genutzte Ausheiztemperatur aktiviert werden [48].

Eine alternative bzw. zusätzliche Erklärung des Ausheizmechanismus wurde von *Nomura et al.* aufgestellt [40]. Hierbei wurde der IGZO-TFT in einer feuchten Sauerstoff-Atmosphäre (mit einem Sauerstoff-Wasser-Verhältnis von ca. 50 %) ausgeheizt. Die verbesserten TFT Charakteristika wurden auf die stärkere Oxidation des Halbleiters durch Wasser zurückgeführt. Ein entsprechendes Ausheizen der in

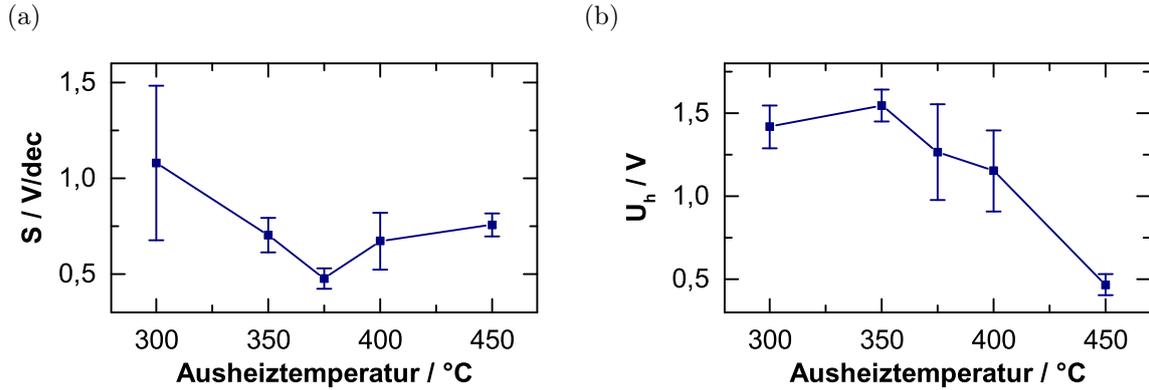


Abb. 3.11.: Einfluss der Ausheiztemperatur auf den Subthreshold-Anstieg  $S$  (a) und Hysteresespannung  $U_h$  (b).

dieser Arbeit genutzten ZTO-TFTs in einer Luftatmosphäre mit hoher Feuchtigkeit zeigte jedoch, dass die erhöhte Wassermenge in der Luft zu einer drastischen Verschlechterung der TFT Parameter führte ( $\mu_{sat} < 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ). Offensichtlich unterschieden sich in diesem Punkt das Materialsystem IGZO und ZTO.

Zusätzlich zu der Änderung der Beweglichkeit in Abhängigkeit der Ausheiztemperatur ist in Abb. 3.11 der Subthreshold-Anstieg  $S$  und die Hysteresespannung  $U_h$  bezüglich der Ausheiztemperatur untersucht worden. Sowohl der Subthreshold-Anstieg als auch die Hysteresespannung werden mit zunehmender Ausheiztemperatur verringert. Da eine Sauerstofffehlstelle zu einer Erhöhung des Subthreshold-Anstiegs führen kann [6], steht diese Beobachtung im Einklang mit der bereits beschriebenen Erklärung hinsichtlich der Verbesserung von  $\mu_{sat}$ . Auch die reduzierte Hysteresespannung ist auf eine geringere Anzahl an Störstellen nahe des Leitungsbandes zurückzuführen. Da die Adsorption von Wasser die Hauptursache für das Entstehen der Hysteresespannung ist (siehe Kapitel 4.3), kann zusätzlich davon ausgegangen werden, dass eine niedrigere Anzahl an Wasseradsorbaten vorhanden sind.

Im Nachfolgenden findet eine zeitlich aufgelöste Betrachtung des Ausheilmechanismus statt. Abb. 3.12 zeigt die Abhängigkeit der TFT Parameter  $\mu_{sat}$ ,  $U_{th}$ ,  $S$  und  $U_h$  von der Ausheizdauer. Für alle TFT Parameter kann eine Sättigung nach 10 min festgestellt werden. Ergänzende Untersuchungen für verschiedene Kanaldicken von 10 – 100 nm zeigen, dass unabhängig von der Kanaldicke das zeitliche Verhalten identisch ist und eine Sättigung nach 10 min eintritt. Somit kann festgehalten werden, dass Sauerstoff bereits innerhalb der ersten Minute des Ausheizens

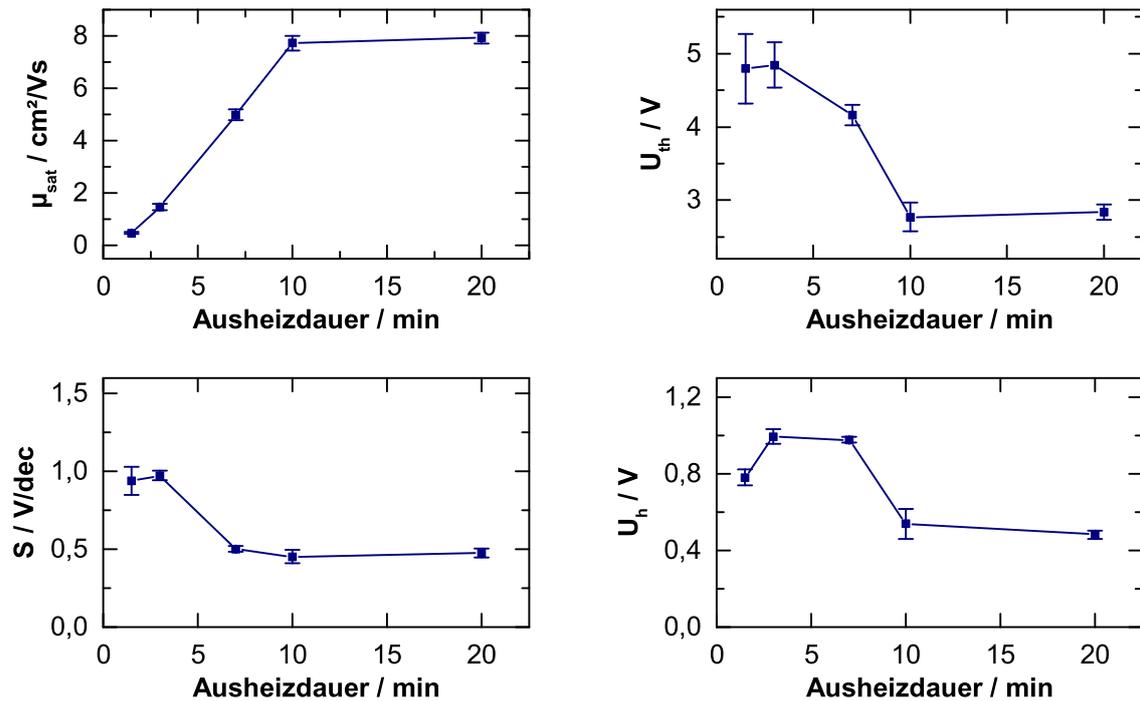


Abb. 3.12.: Abhängigkeit der charakteristischen TFT Parameter  $\mu_{\text{sat}}$ ,  $U_{\text{th}}$ ,  $S$  und  $U_h$  von der Ausheizdauer. Die Ausheiztemperatur beträgt 400 °C

das gesamte Volumen des ZTO durchdringt und Sauerstofffehlstellen im Volumen ausheilt.

### 3.4.2. Alternative Ausheizverfahren mittels Mikrowellen

Das konventionelle Ausheizen des ZTO-TFTs wird mittels eines Heizofens durchgeführt, in dem das Substrat abgelegt wird. Hierbei ist die benötigte Ausheizdauer zusätzlich zum Oxidationsprozess des ZTOs von der thermischen Kopplung des Substrats mit dem Ofen und der Wärmeleitung des Substrats verbunden. Die Wärmeleitung mittels Konvektion durch die umgebende Luft kann dabei vernachlässigt werden, da die Wärmeleitung über das Substrat dominierend ist [49]. Im Fall einer In-Line Anlage dominiert allerdings der Wärmetransport mittels Konvektion, wodurch eine längere Ausheizdauer benötigt wird. Um diese Einschränkung zu umgehen, ist ein direktes Ausheizen des Metalloxids gefordert. *Potzger* et al. konnten bereits das Ausheizen von ZnO-Schichten mittels Xenonlampen innerhalb weniger Millisekunden demonstrieren [50]. Die Anwendung dieses Verfahrens auf den

### 3.4. Optimierung der prozessabhängigen TFT Parameter

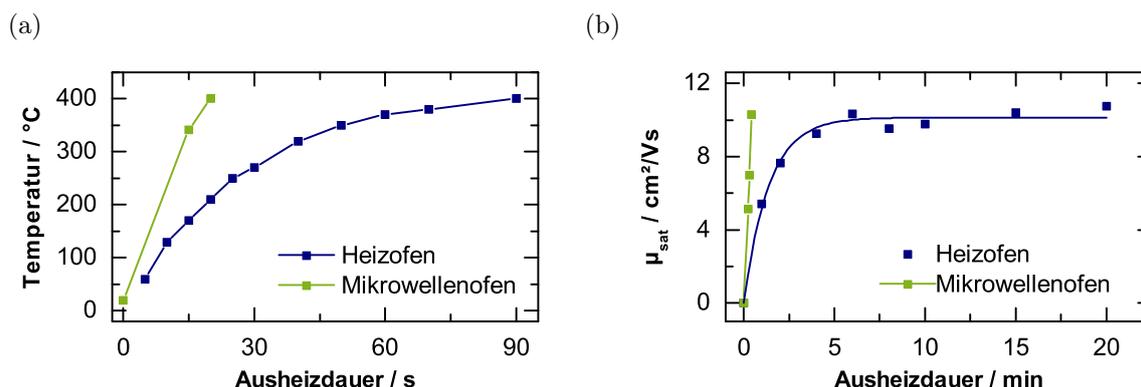


Abb. 3.13.: Vergleich der Temperaturentwicklung des TFTs im Heizofen und Mikrowellenofen (a). Änderung der Sättigungsfeldeffektbeweglichkeit  $\mu_{sat}$  in Abhängigkeit der Ausheizdauer für konventionelles Ausheizen im Heizofen und Mikrowellenofen (b).

Metalloxid-TFT ist jedoch problematisch, da die TFT Charakteristika durch photogenerierte Ladungsträger stark beeinträchtigt werden. Im Gegensatz dazu kann die Photogeneration von Ladungsträgern durch das Ausheizen mittels Mikrowellen vermieden und gleichzeitig eine kurze Ausheizdauer erreicht werden.

Die Absorption von Mikrowellen mit einer Frequenz von 2,45 GHz in ITO konnte bereits genutzt werden, um organische Solarzellen thermisch zu behandeln [51,52]. Das Heizen der gewünschten Schicht geschieht durch ohmsche Verluste, da die freien Ladungsträger innerhalb des elektrischen Feldes beschleunigt werden, das durch die Mikrowelle induziert wird [53]. Dabei ist die absorbierte Leistung abhängig vom Flächenwiderstand der Dünnschicht [52]. In Hinblick auf den hohen Flächenwiderstand von ZTO führt die Bestrahlung einer 30 nm dünnen ZTO-Schicht zu keiner signifikanten Erhöhung der Temperatur. Allerdings kann eine Absorption der Mikrowelle durch die hoch leitfähige ITO-Gateelektrode und ITO-Source/Drainelektrode stattfinden. Die erzeugte Wärme in der Elektrode kann anschließend zu der ZTO-Schicht transportiert werden. Dadurch kann die Ausheiztemperatur von 400 °C innerhalb von 25 s erreicht werden.

Die Temperaturentwicklung des TFTs in einem konventionellen Heizofen und Mikrowellenofen ist in Abb. 3.13 (a) dargestellt. Die Dynamik der Temperaturentwicklung im Fall des Mikrowellenofens ist lediglich durch den Prozess der Mikrowellenabsorption und des Wärmetransports zum ZTO-Halbleiter limitiert. Das effiziente Heizen mittels der Mikrowelle kann nun für ein schnelles Ausheizen des ZTO-TFTs

genutzt werden. Abb. 3.13 (b) demonstriert die Änderung der Sättigungsfeldeffektbeweglichkeit  $\mu_{sat}$  in Abhängigkeit der Ausheizdauer. Als Vergleich ist der zeitliche Verlauf von  $\mu_{sat}$  für das konventionelle Heizen dargestellt. Der zeitliche Vorteil des Mikrowellenheizens ist eindeutig erkennbar. Während mittels Mikrowellen bereits nach 25 s  $\mu_{sat} = 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  beträgt, wird dieser Wert im Heizofen nach ca. 4 min erreicht. Zusätzlich zum zeitlichen Vorteil kann durch die Mikrowelle das starke Aufheizen des Substrats vermieden werden. Bedingt durch den trägen Wärmetransport von der geheizten Elektrode ins Substrat kann somit auch ein wärmeempfindliches Substrat wie z. B. Polyethylenterephthalat (PET) oder Polyethylenaphthalat (PEN) genutzt werden.

Zusammengefasst kann festgestellt werden, dass die thermische Behandlung von Metalloxid-TFTs mittels Mikrowellen einen wesentlichen zeitlichen Vorteil aufweist. So können für industrielle In-Line Anlagen die Prozesszeit verkürzt und die Prozesskosten reduziert werden. Problematisch stellt sich allerdings in diesen Experimenten die Homogenität des Mikrowellenheizens dar. Da die Einkopplung der Mikrowelle selektiv durch die Elektroden erfolgt, kommt es zu einer ungleichmäßigen Verteilung der Wärme auf dem Substrat. Infolgedessen kann es lokal zu einer überhöhten Temperatur  $> 500 \text{ }^\circ\text{C}$  kommen, was zu einer Zerstörung des Dielektrikums führt. Die Ausbeute funktionsfähiger TFTs nach der Behandlung mittels Mikrowellen liegt bei diesen Experimenten bei 40 %. Durch eine weitere Optimierung der Geometrie des Mikrowellenofens muss daher eine homogene Absorption innerhalb des Substrats erreicht werden.

#### **3.4.3. Einfluss wichtiger Abscheideparameter des Sputterprozesses**

Der wichtigste Parameter des Sputterprozesses ist der Sauerstoffpartialdruck in der Sputteratmosphäre. Dieser kontrolliert die Dichte der Sauerstofffehlstellen in der resultierenden ZTO-Schicht. In Kapitel 3.4.1 konnte gezeigt werden, dass das Ausheilen von Sauerstofffehlstellen ein bedeutender Prozess ist, der die TFT Parameter verbessert. Im Nachfolgenden soll nun untersucht werden, inwiefern die Zugabe von Sauerstoff in die Sputteratmosphäre die TFT Charakteristika beeinflusst. Hierzu wird zunächst die Sputterrate in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks ermittelt, um eine konstante Kanaldicke zu gewährleisten. Abb. 3.14 (a) zeigt die Schichtdicke in Abhängigkeit der Sputterzeit für einen Sauerstoffpartialdruck von

### 3.4. Optimierung der prozessabhängigen TFT Parameter

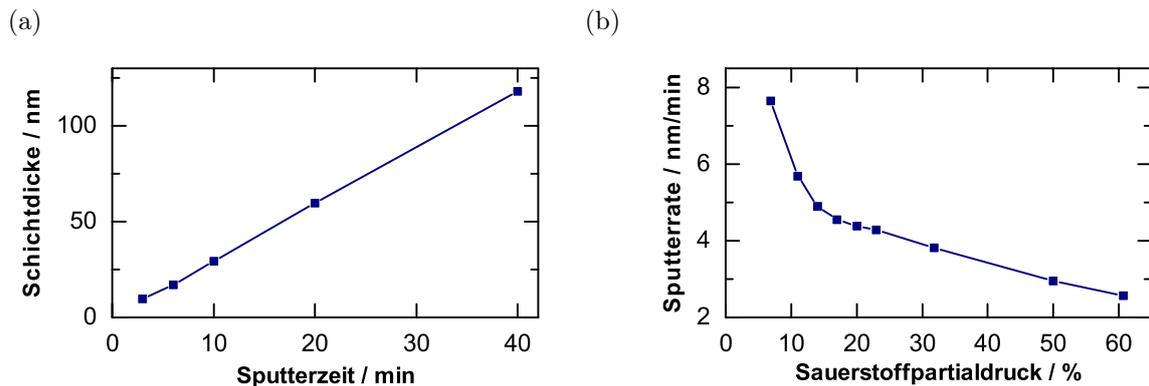


Abb. 3.14.: Abhängigkeit der ZTO-Schichtdicke von der Sputterzeit (a). Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks in der Sputteratmosphäre auf die Depositionsrate (b).

$p_{O_2} = 50\%$ . Ergänzend dazu ist die Depositionsrate für einen variierenden Sauerstoffpartialdruck in Abb. 3.14 (b) aufgetragen. Erwartungsgemäß steigt die Schichtdicke linear mit der Sputterzeit an [29]. Für die Depositionsrate in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck kann eine Abnahme festgestellt werden. Einerseits werden freie Elektronen durch Sauerstoffmoleküle aus der Sputteratmosphäre eingefangen und führen zu einer Reduzierung des Ionisierungsgrades. Andererseits findet ein Ladungstransfer vom ionisierten Argonatom zum Sauerstoff statt, so dass die Anzahl ionisierter Argonatome sinkt [31]. Beide Prozesse führen zu einer verringerten Sputterrate. Zusätzlich führt ein Abtrag der wachsenden Schicht durch negativ geladenen Sauerstoff zu einer geringeren Schichtdicke [54].

Nachdem die Sputterrate für verschiedene Sauerstoffpartialdrücke bekannt ist, kann der Einfluss auf die TFT Parameter bei gleichbleibender Kanaldicke von ca. 30 nm untersucht werden. Hierzu wurde der Sauerstoffpartialdruck von 10 – 55 % variiert. Es sei erwähnt, dass gesputterte ZTO-Schichten ohne Zugabe von Sauerstoff in die Sputteratmosphäre stark leitend sind und daher nachfolgend nicht betrachtet werden. Abb. 3.15 zeigt die Schwellspannung  $U_{th}$  des ZTO-TFTs in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks. Die Reihenfolge der Prozesse ist mit einem Pfeil markiert. Die Parameter  $\mu_{sat}$ ,  $S$  und  $U_h$  zeigen keine signifikante Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck in der Sputteratmosphäre. Ein TFT, der mit  $p_{O_2} = 10\%$  hergestellt wurde, zeigt eine Schwellspannung von  $U_{th} = -4,5\text{ V}$ , im Gegensatz dazu erhöht sich die Schwellspannung auf  $U_{th} = -0,1\text{ V}$  bei einem Sauerstoffpartialdruck von 55 %. Eine anschließende Reduzierung von  $p_{O_2}$  führt jedoch nicht zu einer Reduzierung der

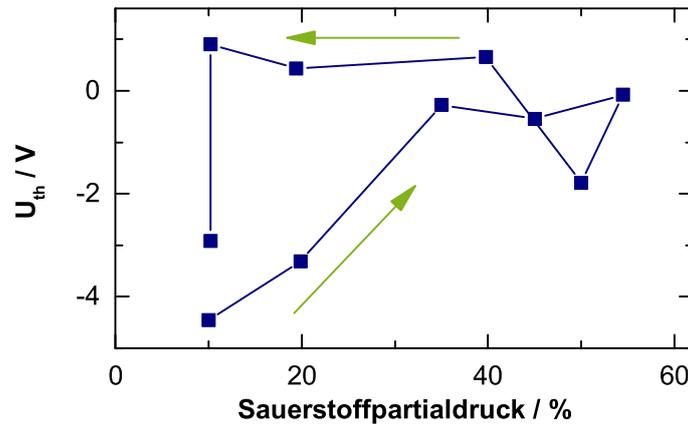


Abb. 3.15.: Hystereseverhalten des reaktiven Sputterns bezogen auf die resultierende TFT Schwellspannung  $U_{th}$ . Der Sauerstoffpartialdruck in der Sputteratmosphäre dient als repräsentativer Parameter des reaktiven Sputterns. Die Pfeile deuten die Reihenfolge der Prozesse an.

Schwellspannung. Im Allgemeinen wird durch die Zugabe einer geeigneten Menge an Sauerstoff in die Sputteratmosphäre dem Entstehen von Sauerstofffehlstellen in der ZTO-Schicht vorgebeugt. Daraus resultierend kommt es zu einer verringerten Dichte an Ladungsträgern, wodurch die Schwellspannung größer wird [55]. Gleichzeitig erhöht sich jedoch auch der Sauerstoffanteil des ZTO-Targets, da der Sauerstoff in der Sputteratmosphäre auch in das Target eingebaut wird. Infolgedessen wird die Targetoberfläche sauerstoffreich und eine anschließende Verringerung von  $p_{O_2}$  führt nicht zu der erwarteten Reduzierung von  $U_{th}$ . Das ZTO-Target besitzt somit ein Hystereseverhalten hinsichtlich der resultierenden Schwellspannung des ZTO-TFTs. Die dauerhafte Nutzung eines geringen  $p_{O_2} = 10\%$  führt jedoch zu einer stetigen Abnahme des Sauerstoffanteils im Target, so dass die Schwellspannung mit zunehmender Anzahl von Prozessen bei  $p_{O_2} = 10\%$  stark abnimmt.

Eine qualitative Untersuchung des Einflusses des Sauerstoffpartialdrucks auf die Störstellendichte des ZTO-Halbleiters kann anhand eines Absorptionsspektrums durchgeführt werden. Abb. 3.16 (a) zeigt das Spektrum des Absorptionskoeffizienten, das anhand einer 150 nm dicken ZTO-Schicht mit  $p_{O_2} = 7\%$  und  $p_{O_2} = 50\%$  ermittelt worden ist.

Erwartungsgemäß ist die Absorption innerhalb des sichtbaren Bereichs gleich 0. Ab einer Photonenenergie  $> 3\text{ eV}$  kommt es dahingegen zu einem Anstieg des Ab-

### 3.4. Optimierung der prozessabhängigen TFT Parameter

---

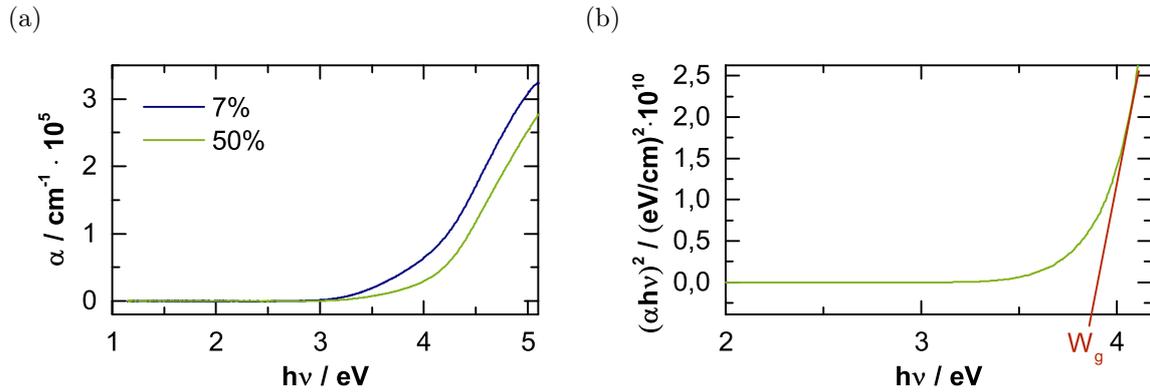


Abb. 3.16.: Absorptionskoeffizient  $\alpha$  einer ZTO-Schicht mit unterschiedlich hergestelltem Sauerstoffpartialdruck in der Sputteratmosphäre (a). Tauc-Plot zur Bestimmung der Bandlücke für eine ZTO-Schicht mit  $p_{O_2} = 50\%$  (b).

sorptionskoeffizienten. Die Bandlücke des ZTO-Halbleiters beträgt 3,8 eV, die anhand eines Tauc Plots bestimmt werden kann [6] (siehe Abb. 3.16 (b)). Hinsichtlich des unterschiedlichen Absorptionskoeffizienten kann in der Nähe der Bandkanten eine starke Abhängigkeit vom gewähltem Sauerstoffpartialdruck festgestellt werden. Die geringere Absorption der ZTO-Schicht, die mit  $p_{O_2} = 50\%$  hergestellt worden ist, zeigt, dass die Störstellendichte nahe der Bandkanten abhängig vom Sauerstoffpartialdruck in der Sputteratmosphäre ist.



## 4. Wechselwirkung von ZTO-TFTs mit der Luftatmosphäre

Metalloxid-TFTs weisen im Allgemeinen eine starke Sensitivität gegenüber Gasen aus der Atmosphäre auf. So konnten *Kang et al.* zeigen, dass die Adsorption von Sauerstoff zu einer starken Veränderung der TFT Charakteristika, insbesondere der Schwellspannung, führt [19]. Während der Einfluss von Sauerstoff für TFTs auf Basis des meistverwendeten Metalloxid-Halbleiters IGZO bereits vielfach untersucht worden ist [19, 56–60], wurde die Rolle des Sauerstoffs für gesputterte ZTO-TFTs bisher nicht ausreichend ergründet. Ferner ist der Einfluss von Wasser auf die Charakteristika des ZTO-TFTs bislang nicht erforscht worden. Untersuchungen an IGZO-TFTs zeigen, dass auch Wasser die TFT Charakteristika beeinflusst [61, 62]. Des Weiteren konnte für IGZO-TFTs gezeigt werden, dass durch die Anwesenheit von Sauerstoff und Wasser in der Atmosphäre die Gate-Bias Stabilität beeinträchtigt wird [63–65].

In diesem Kapitel wird zunächst die besondere Rolle des Sauerstoffs für ZTO-TFTs eingehend analysiert (Kapitel 4.2). Hierzu wird die Natur des adsorbierten Sauerstoffs näher studiert. Dabei soll die Bestimmung des Bänderverlaufs des ZTO-TFTs in Anwesenheit von Sauerstoff den Einfluss auf die TFT Charakteristika verdeutlichen. Anschließend wird die Wirkung von Wasser auf die TFT Charakteristika, insbesondere auf die Schwellspannung und Hysterese, aufgezeigt und diskutiert (Kapitel 4.3). Da das elektrische Feld eines Adsorbats eine gewisse Eindringtiefe besitzt, spielt vor allem die Kanaldicke eine wichtige Rolle, was in Kapitel 4.4 geklärt wird. Der Einfluss der Atmosphäre auf die Gate-Bias Stabilität des ZTO-TFTs wird in Kapitel 4.5 betrachtet. Darüber hinaus liegt ein besonderer Fokus auf der Langzeitdynamik der TFT Parameter. Die Charakteristika des ZTO-TFTs sind einer langfristigen Änderung unterworfen, was bisher nicht erforscht worden ist. Kapitel 4.6 gibt Antworten auf die Fragen, inwiefern die TFT Parameter sich ändern und welche Ursache hinter dieser Dynamik zu finden ist. Die angesprochene Sen-

sitivität des Kanals eines Metalloxid-TFTs gegenüber Gasen kann zudem genutzt werden, um besonders empfindliche Sensoren z.B. für den Luftschadstoff Kohlenmonoxid zu realisieren. Eine Projektstudie zu der Demonstration des ZTO-TFTs als Kohlenmonoxid-Sensor ist im Anhang A.2 aufgeführt.

### 4.1. Einführung in die Wechselwirkungsmechanismen von Gasen mit Metalloxid-Oberflächen

Die Wechselwirkung eines Gases mit einer Metalloxid-Oberfläche besteht zunächst aus der Annäherung eines Gasmoleküls an die Oberfläche. Das sich annähernde Gasmolekül wird als Adsorptiv bezeichnet und die Oberfläche als Adsorbent. Durch die Annäherung des Adsorptivs entsteht ein attraktives Potential, bedingt durch eine Van-der-Waals Wechselwirkung mit Oberflächenatomen. Bleibt das Adsorptiv an der Oberfläche haften und nimmt das attraktive Potential  $W_{phys}$  an, spricht man von einem physisorbierten Adsorbat. Die Adsorption stellt dabei eine exotherme Reaktion dar [66]. Der Haftkoeffizient steigt mit sinkender Temperatur, so dass bei ausreichend geringer Temperatur jegliche Spezies an der Oberfläche physisorbiert. Im Allgemeinen beschreibt der Haftkoeffizient das Verhältnis anhaftender Gasmolekülen zu der Anzahl der Gasmoleküle, die mit der Oberfläche kollidieren.

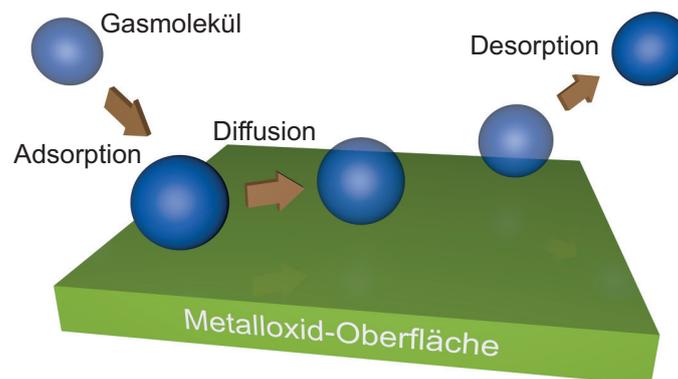


Abb. 4.1.: Übersicht der möglichen Prozesse bei der Wechselwirkung eines Gases mit der Oberfläche eines Metalloxids.

#### 4.1. Einführung in die Wechselwirkungsmechanismen von Gasen mit Metalloxid-Oberflächen

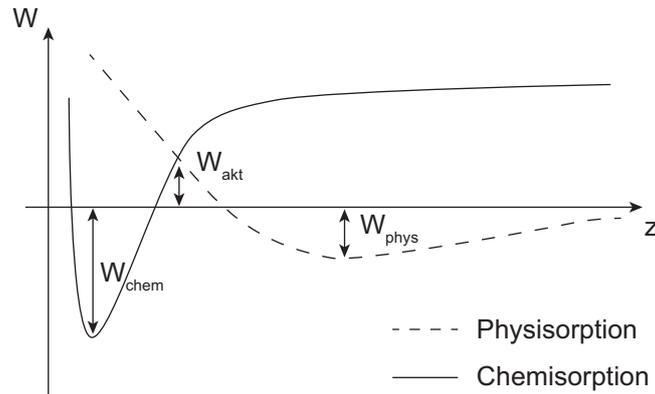


Abb. 4.2.: Schematische Darstellung der potentiellen Energie eines Adsorptiv während der Annäherung zur Oberfläche nach [45].

Der Haftkoeffizient sinkt mit steigender Belegung der Oberfläche  $\theta$  [67]. Somit verringert sich die Anzahl der neu adsorbierten Spezies je höher die Belegung der Oberfläche ist. Eine adsorbierte Spezies kann entlang der Oberfläche diffundieren. Ist die thermische Energie größer als die Energiebarriere zu benachbarten Adsorptionsstellen, spricht man von einem zweidimensionalen Gas, da eine freie Bewegung des Gases entlang der Oberfläche stattfinden kann [45]. Auf Grund der geringen Energie der Physisorption  $W_{phys} < 0,1 \text{ eV}$  kommt es bereits bei Raumtemperatur zu einer Desorption des Gases von der Oberfläche. Die Oberflächenbelegung des adsorbierten Gases im stationären Fall ergibt sich somit aus dem Gleichgewicht aus Adsorption und Desorption. Abb. 4.1 stellt die Wechselwirkungen eines Gases mit der Oberfläche des Metalloxids schematisch dar. Da die Bindungsenergie bei der Physisorption  $W_{phys}$  niedrig ist, bleiben die elektronischen Eigenschaften des Adsorbents erhalten.

Nach erfolgter Physisorption kann das Adsorbat in den Zustand der Chemisorption übergehen. Hierbei wird zwischen einer nicht-aktivierten und aktivierten Chemisorption unterschieden. Die Bindungsenergie eines chemisorbierten Adsorbats  $W_{chem}$  ist größer als  $W_{phys}$ . Auf Grund dieser stärkeren Bindungsenergie können die elektronischen Eigenschaften des Adsorbents durch das Adsorbat beeinflusst werden.

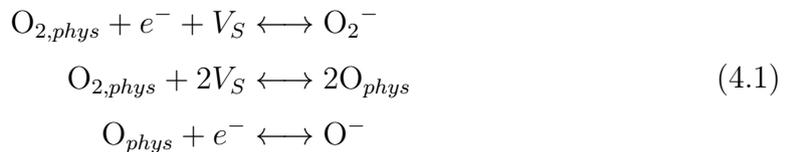
Das Potential des Adsorptivs während der Annäherung an die Oberfläche des Adsorbents wird nach Lennard-Jones beschrieben [66]. Abb. 4.2 illustriert die schematische Darstellung der potentiellen Energie des Adsorptivs in Abhängigkeit des Abstands  $z$  zum Adsorbent. Für die Chemisorption des Adsorptivs wird hierbei

eine Aktivierungsenergie  $W_{akt}$  benötigt. Für eine Desorption des chemisorbierten Adsorbats muss dahingegen die Energie  $W_{des} = W_{chem} + W_{akt}$  aufgebracht werden. Mit Hilfe dieser grundlegenden Betrachtung der Adsorption kann im Nachfolgenden die Adsorption von Sauerstoff an der ZTO-Oberfläche studiert werden.

## 4.2. Besondere Rolle des Sauerstoffs für ZTO-TFTs

Die Adsorption von Sauerstoff an der ZTO-Oberfläche spielt eine besondere Rolle, da dieser die elektrischen Eigenschaften der Schicht beeinflussen kann. Der Sauerstoff ist dabei entweder als physisorbierte Spezies oder als ionosorbierte Spezies vorzufinden. Während bei der Physisorption die Bindung des Sauerstoffs an die Oberfläche über Van-der-Waals Kräfte geschieht, kommt es bei der Ionosorption zu einem Ladungstransfer zwischen dem Sauerstoff und dem Metalloxid [46]. Für diesen Prozess ist eine freie Adsorptionsstelle  $V_S$  nötig. Es sei darauf hingewiesen, dass eine freie Adsorptionsstelle anhand seiner exakten Position, Bindungswinkel zum Adsorbat und energetischer Barriere zu benachbarten Adsorptionsstellen näher beschrieben wird [45]. Im Rahmen der grundlegenden Untersuchungen von Adsorbaten an ZTO-TFTs wird für eine erste Einschätzung jedoch auf eine Unterscheidung von Adsorptionsstellen verzichtet.

Im Allgemeinen wird zwischen atomar ( $O^-$ ) und molekular ( $O_2^-$ ) ionosorbiertem Sauerstoff unterschieden. Die atomare Form entsteht durch die Dissoziation des Sauerstoffmoleküls an der Metalloxid-Oberfläche. Hierfür muss die Dissoziationsenergie des Sauerstoffmoleküls von 5,2 eV überwunden werden [68], weshalb der atomar adsorbierte Sauerstoff eine höhere Aktivierungsenergie aufweist als der molekular adsorbierte Sauerstoff. Eine Übersicht der beschriebenen Reaktionen ist in Formel (4.1) dargestellt.



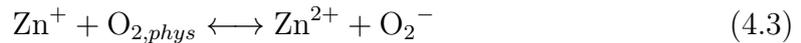
Es sei erwähnt, dass auch eine zweifache Ionisierung des Sauerstoffs möglich ist, was

allerdings erst bei hohen Temperaturen über 400 °C aktiviert wird [69]. Hinsichtlich des hier genutzten Temperaturbereichs  $< 400$  °C wird dieser nicht berücksichtigt.

Für die Dissoziation des Sauerstoffmoleküls an der Metalloxid-Oberfläche werden zwei benachbarte Adsorptionsstellen benötigt, so dass die Adsorptionsrate der atomaren Adsorption geringer ausfällt als die molekulare Adsorption. Darüber hinaus kann der atomar adsorbierte Sauerstoff eine kovalente Bindung mit einem Metallion eingehen, wenn es an eine Sauerstofffehlstelle  $V_O$  adsorbiert wird [46]. Für die Reaktion mit  $Zn^+$  wird der Prozess nach Formel (4.2) beschrieben.



Im Allgemeinen wird die Adsorption durch eine reduzierte Oberfläche eines Metalloxids begünstigt, da eine Sauerstofffehlstelle eine freie Adsorptionsstelle darstellt [46]. Für eine reduzierte ZnO-Oberfläche konnte z. B. festgestellt werden, dass ein Ladungstransfer vom Zn-Atom zum Sauerstoff-Atom stattfindet.



Im Nachfolgenden wird die Adsorption von Sauerstoff an der ZTO-Oberfläche anhand der Schwellspannung des ZTO-TFTs analysiert. Abb. 4.3 (a) zeigt den zeitlichen Verlauf der Schwellspannung  $U_{th}$  in einer reinen Sauerstoffatmosphäre bei Raumtemperatur. Hierbei wurde ein Sauerstoffpartialdruck ( $p_{O_2} = 210$  mbar) eingestellt, der dem an Luftatmosphäre entspricht, um eine Vergleichbarkeit mit einem Betrieb an Luft zu gewährleisten.

Durch die Exposition mit Sauerstoff kommt es zu einer positiven Verschiebung von  $U_{th}$ . Dahingegen bleiben die Sättigungsfeldeffektbeweglichkeit, Subthreshold-Anstieg und Hysteresespannung unverändert. Die zeitliche Erhöhung der Oberflächenbelegung mit adsorbiertem Sauerstoff ergibt sich aus der Differenz der Adsorptions- und Desorptionsrate [67]. Für eine qualitative Beschreibung des zeitlichen Verlaufs von  $U_{th}$  wird nachfolgend die Adsorptionskinetik diskutiert. Dabei wird für eine erste Einschätzung angenommen, dass der adsorbierte Sauerstoff eine einzige Monolage an der ZTO-Oberfläche bildet und keine gegenseitige Beeinflussung der adsorbierten Spezies stattfindet. Somit ergibt sich die Nettoänderungsrate der Ober-

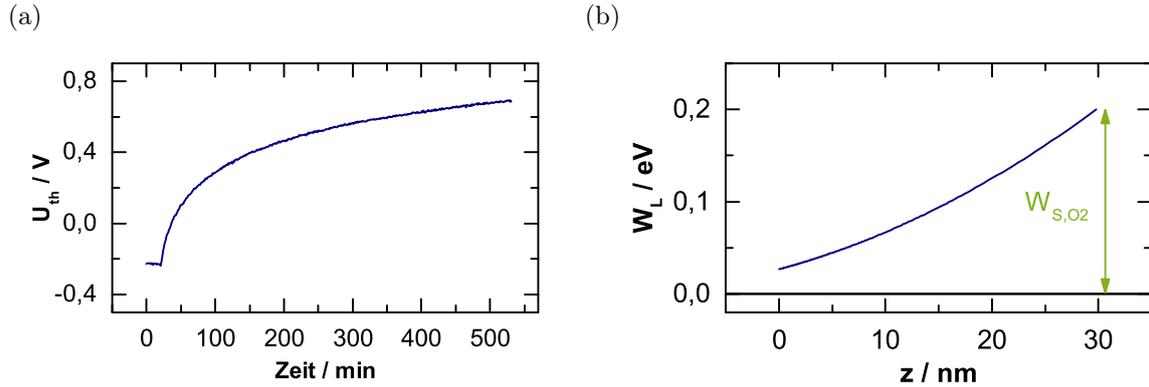


Abb. 4.3.: Änderung der Schwellspannung  $U_{th}$  in einer Sauerstoff-Atmosphäre ( $p_{O_2} = 210$  mbar) (a). Verlauf des Leitungsbandes  $W_L$  einer 30 nm dicken ZTO-Schicht mit adsorbiertem Sauerstoff an der Oberfläche ( $z = 30$  nm) mit  $W_{S,O_2} = 0,2$  eV (b).  $W_L = 0$  kennzeichnet den Flachbandfall.

flächenbelegung  $\theta$  nach Formel (4.4):

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a p_{O_2} N (1 - \theta) - k_d N \theta \quad (4.4)$$

Dabei sind  $k_a$  und  $k_d$  die Adsorptions- und Desorptionskonstanten,  $p_{O_2}$  der Sauerstoffpartialdruck und  $N$  die absolute Dichte der Adsorptionsstellen. Die absolute Dichte adsorbierter Sauerstoffmoleküle ist somit durch  $n_{O_2} = N\theta$  gegeben. Die Lösung der gewöhnlichen Differentialgleichung in Formel (4.4) zeigt, dass die Zunahme von  $\theta$  eine zeitlich exponentielle Abhängigkeit besitzt. Für die Ermittlung der resultierenden Verschiebung von  $U_{th}$  muss zusätzlich beachtet werden, dass neben dem zeitlichen Verlauf der Adsorption von Sauerstoff auch der zeitliche Verlauf des Einfangens von Ladungsträger durch eine mögliche Tunnelbarriere eine Rolle spielt. Somit ist der zeitliche Verlauf von  $U_{th}$  in Abb 4.3 (a) aus der Summe beider Prozesse gegeben und kann nicht durch eine einfache Exponentialfunktion modelliert werden.

Bei der Ionosorption von Sauerstoff an der ZTO-Oberfläche entsteht eine Raumladung, bedingt durch den Ladungstransfer vom Metalloxid zum Sauerstoff. Somit entsteht eine Verarmungszone an der Oberfläche. Die resultierende Bandverbiegung  $W_{O_2}(z)$  kann durch das Lösen der ein-dimensionalen Poisson-Gleichung bestimmt werden. Dabei wird davon ausgegangen, dass die eingefangene negative

Ladung im Sauerstoff  $\rho_{O_2}$  der Dichte des adsorbierten Sauerstoffs  $n_{O_2}$  entspricht. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist der Betrag der negativen Ladung in den Fallenzuständen des Sauerstoffs gleich der positiven Ladung im Halbleiter ( $-\rho_{O_2} = e \cdot n_{O_2} = \rho$ ). Wird eine homogene räumliche Verteilung der Ladung angenommen, ergibt sich für die Bandverbiegung  $W_{O_2}(z)$  durch den adsorbierten Sauerstoff [69]:

$$W_{O_2}(z) = \frac{(e \cdot n_{O_2})^2}{2 \cdot \epsilon_0 \epsilon_{ZTO}} (z - z_0)^2 \quad (4.5)$$

Dabei ist  $e$  die Elementarladung,  $\epsilon_{ZTO}$  die Permittivität des ZTO-Halbleiters und  $z_0$  die Weite der Raumladungszone. Diese ist abhängig von der Ladungsträgerdichte  $n_{ZTO}$  des ZTO-Halbleiters und der verursachten Bandverbiegung an der Oberfläche des ZTO-Halbleiters  $W_{S,O_2}$  (hier bei  $z = 30$  nm) [70]:

$$z_0 = \sqrt{\frac{2 \cdot \epsilon_0 \epsilon_{ZTO} W_{S,O_2}}{e^2 n_{ZTO}}} \quad (4.6)$$

Weiterhin ist das Oberflächenpotential  $W_{S,O_2}$  gegeben [70]:

$$W_{S,O_2} = \frac{(e \cdot n_{O_2})^2}{2 \cdot n_{ZTO} \cdot \epsilon_0 \epsilon_{ZTO}} \quad (4.7)$$

Die Dichte des adsorbierten Sauerstoffs  $n_{O_2}$  an der Oberfläche von Metalloxiden liegt typischerweise im Bereich von  $10^{11} - 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  und ist aus elektrostatischen Gründen hierauf begrenzt [71]. Geht man von einer mittleren Dichte  $n_{O_2} = 5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ , einer Ladungsträgerdichte  $n_{ZTO} = 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  und  $\epsilon_{ZTO} = 10$  [72] ergibt sich nach Formel 4.7 eine Bandverbiegung von  $W_{S,O_2} = 0,2 \text{ eV}$ . Die ortsabhängige Bandverbiegung  $W_{O_2}(z)$  kann nun anhand Formel (4.5) ermittelt werden. Abb. 4.3 (b) zeigt den resultierenden Bandverlauf des Leitungsbands  $W_L(z)$  eines ZTO-Halbleiters mit adsorbiertem Sauerstoff an der Oberfläche.

Es ist zu erwähnen, dass der durch Sauerstoff erzeugte Fallenzustand im Vergleich zu Wasser energetisch tiefer liegt [71]. Dadurch wird auch ersichtlich, warum die Hysterese von einer Sauerstoffadsorption nicht beeinträchtigt wird. Da die Hysterese durch das Einfangen und Freilassen von Ladungsträgern während der Aufnahme der Transferkennlinie verursacht wird, sind lediglich energetisch flache Fallenzustände an diesem Prozess beteiligt.

Für die Untersuchung des Einflusses des adsorbierten Sauerstoffs auf die elektrischen Eigenschaften des ZTO-TFTs ist nachfolgend der Bandverlauf innerhalb des ZTO-Halbleiters in Anreicherung bestimmt worden. Hierzu wurde zunächst die eindimensionale Poisson-Gleichung für einen durch den Feldeffekt angereicherten ZTO-Kanal bestimmt, ohne dabei den adsorbierten Sauerstoff zu berücksichtigen. Im nächsten Schritt wird die Lösung der Poisson-Gleichung für adsorbierten Sauerstoff ohne angelegter Gatespannung nach Formel (4.7) bestimmt. Der resultierende Bandverlauf ergibt sich durch die Superposition beider Lösungen.

Für die Herleitung des Bandverlaufs einer angereicherter MOS-Kapazität wird nach [4] vorgegangen. Zur Vereinfachung wird ein kristalliner Halbleiter angenommen, da beim Betrieb des amorphen Metalloxid-TFTs in starker Anreicherung der Beitrag von Defektstellen in der Bandlücke zu vernachlässigen ist. Die Ladungsträgerdichte  $\rho(z)$  in Abhängigkeit des Ortes  $z$  ergibt sich anhand der Löcherkonzentration  $p$ , Elektronenkonzentration  $n$ , Dichte der Donorzustände  $N_D$  und Dichte der Akzeptorzustände  $N_A$  durch:

$$\rho(z) = p_p(z) - n(z) + N_D - N_A \quad (4.8)$$

Im Halbleitervolumen ( $z \rightarrow \infty$ ) kann angenommen werden, dass  $\rho = 0$ . Somit ergibt sich für einen n-Halbleiter ( $N_A \approx 0$ ):

$$\begin{aligned} 0 &= p_{p,bulk} - n_{bulk} + N_D \\ N_D &= n_{bulk} - p_{p,bulk} \end{aligned} \quad (4.9)$$

Die Löcher- und Elektronenkonzentration sind zudem in Abhängigkeit des lokalen Verlaufs der Bandmitte  $W_i(z)$  und des Fermi-niveaus  $W_F$  mit  $q\phi(z) = W_F - W_i(z)$  gegeben durch:

$$\begin{aligned} p_p(z) &= \frac{n_i^2}{N_D} e^{\frac{-q\phi(z)}{k_B T}} \\ n(z) &= N_D e^{\frac{q\phi(z)}{k_B T}} \end{aligned} \quad (4.10)$$

Dabei ist  $n_i$  die intrinsische Ladungsträgerdichte,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante und  $T$  die absolute Temperatur. Die Lage des Fermi-niveaus in Bezug zur Bandmitte kann

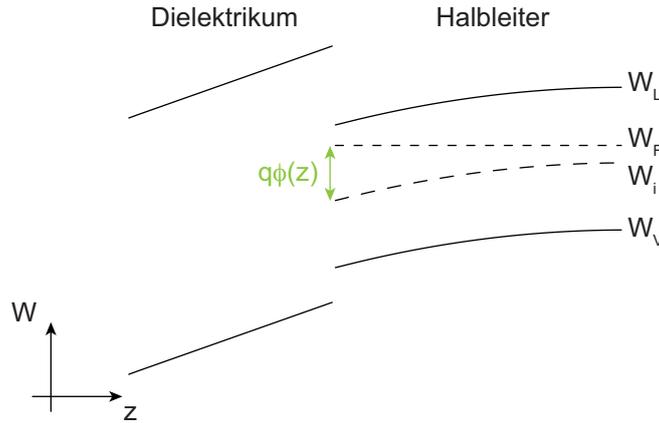


Abb. 4.4.: Kennzeichnung der wichtigsten Größen für die Berechnung des Bandverlaufes.

mit  $W_F = -k_B T \ln \left( \frac{N_D}{n_i} \right)$  ermittelt werden. Eine Darstellung der genutzten Größen ist in Abb. 4.4 illustriert.

Einsetzen von Gleichung (4.8), (4.9) und (4.10) in die Poisson-Gleichung ergibt:

$$\frac{d^2 \phi}{dz^2} = \frac{-q}{\epsilon_{HL} \epsilon_0} \left( \frac{n_i^2}{N_D} \left( e^{\frac{-q\phi}{k_B T}} - 1 \right) - N_D \left( e^{\frac{q\phi}{k_B T}} - 1 \right) \right) \quad (4.11)$$

Multipliziert man nun beide Seiten mit  $\frac{d\phi}{dz}$  und integriert von  $z = \infty$  bis zu einem beliebigen Ort  $z$  erhält man:

$$E^2 = \frac{2k_B T N_D}{\epsilon_{HL} \epsilon_0} \left( \frac{n_i^2}{N_D^2} \left( e^{\frac{-q\phi}{k_B T}} + \frac{q\phi}{k_B T} - 1 \right) - \left( e^{\frac{q\phi}{k_B T}} - \frac{q\phi}{k_B T} - 1 \right) \right) \quad (4.12)$$

Die Lösung für das elektrische Feld  $E$  kann sowohl ein negatives als auch positives Vorzeichen enthalten, was sich nach der Dotierung orientiert (negatives für n-Halbleiter):

$$E = -\sqrt{\frac{2k_B T N_D}{\epsilon_{HL} \epsilon_0}} \sqrt{\left( \frac{n_i^2}{N_D^2} \left( e^{\frac{-q\phi}{k_B T}} + \frac{q\phi}{k_B T} - 1 \right) - \left( e^{\frac{q\phi}{k_B T}} - \frac{q\phi}{k_B T} - 1 \right) \right)} \quad (4.13)$$

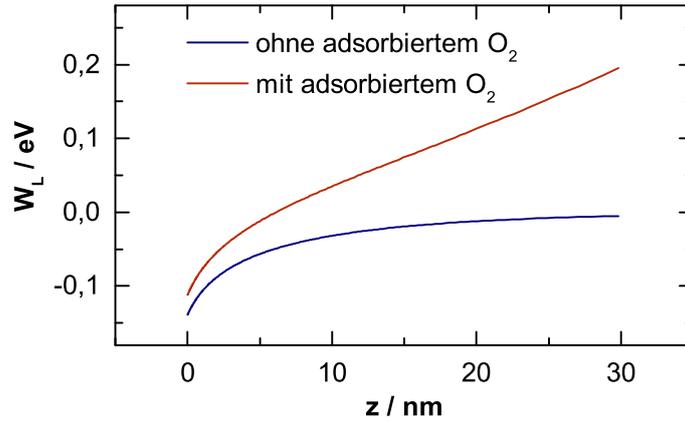


Abb. 4.5.: Verlauf des Leitungsbandes innerhalb des Halbleiters eines ZTO-TFTs im Arbeitspunkt bei angelegter Spannung  $U_{GS} = 10$  V ohne/mit adsorbiertem Sauerstoff an der Oberfläche ( $z = 30$  nm).  $W_L = 0$  kennzeichnet den Flachbandfall.

Einsetzen von  $E = \frac{d\phi}{dz}$ , Separation der Variablen und beidseitige Integration ergibt:

$$-\int_{\phi_S}^{\phi} \left( \frac{n_i^2}{N_D^2} \left( e^{\frac{-q\phi'}{k_B T}} + \frac{q\phi'}{k_B T} - 1 \right) - \left( e^{\frac{q\phi'}{k_B T}} - \frac{q\phi'}{k_B T} - 1 \right) \right)^{-\frac{1}{2}} d\phi' = -\sqrt{\frac{2k_B T N_D}{\epsilon_{HL} \epsilon_0}} z \quad (4.14)$$

Für eine bekannte Bandverbiegung an der Grenzfläche Halbleiter/Dielektrikum  $\phi_S = \phi(z = 0)$  kann die Gleichung (4.14) numerisch nach  $z$  aufgelöst werden.  $\phi_S$  kann durch das numerische Lösen der nachfolgenden Gleichung in Abhängigkeit von der angelegten Gatespannung  $U_G$  bestimmt werden:

$$U_G = \phi_S - \frac{\epsilon_{HL} d_{ox}}{\epsilon_{ox}} \sqrt{\frac{2k_B T N_D}{\epsilon_{HL} \epsilon_0}} \sqrt{\frac{n_i^2}{N_D^2} \left( e^{\frac{-q\phi_S}{k_B T}} + \frac{q\phi_S}{k_B T} - 1 \right) - \left( e^{\frac{q\phi_S}{k_B T}} - \frac{q\phi_S}{k_B T} - 1 \right)} \quad (4.15)$$

Dabei ist  $\epsilon_{ox}$  die relative Permittivität des Dielektrikums und  $d_{ox}$  die Dicke des Dielektrikums. Für eine detaillierte Herleitung sei auf [4] verwiesen.

Abb. 4.5 zeigt den Verlauf des Leitungsbandes vor und nach einer Sauerstoffadsorption bei Raumtemperatur. Für die Bestimmung des Bandverlaufes sind die Parameter in Tab. 4.1 herangezogen worden. Bei der Bestimmung von  $N_D$  wurde angenommen, dass  $n = N_D = \frac{\sigma}{\mu e}$ . Dabei wurde eine Ladungsträgerbeweglichkeit von  $\mu = 10$  cm<sup>2</sup>/Vs angenommen. Die Leitfähigkeit  $\sigma$  wurde anhand einer Widerstands-

messung bestimmt. Die intrinsische Ladungsträgerdichte  $n_i = \sqrt{N_C N_V} e^{-\frac{W_g}{2k_B T}}$  [74] des ZTO-Halbleiters wurde theoretisch ermittelt. Die effektiven Zustandsdichten des Valenzbandes  $N_V$  und des Leitungsbandes  $N_C$  wurden identisch zu  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  angenommen [75]. Für einen ZTO-TFT ohne Adsorbat ergibt sich die typische Bandverbiegung auf Grund des Feldeffekts. Dahingegen wird das Gate-induzierte Feld durch adsorbierten Sauerstoff abgeschirmt. Es entsteht eine Verarmungszone an der Oberfläche, wodurch der Arbeitspunkt des TFTs sich verschiebt.

Es ist zu erwähnen, dass die Adsorption von Sauerstoff bereits bei Raumtemperatur stattfindet. Diese Aussage hat allerdings keine allgemeine Gültigkeit für Metalloxide. Während Zinkoxid eine Adsorption von Sauerstoff bereits bei Raumtemperatur aufweist, muss die Adsorption für Zinnoxid thermisch aktiviert werden [46]. Folglich ist der Einfluss eines Sauerstoff-Adsorbats auf den ZTO-TFT auch abhängig von der Komposition ZnO:SnO<sub>2</sub> (in dieser Arbeit 1:1).

Die Aktivierungsenergie zur Desorption des Sauerstoffs an der ZTO-Oberfläche kann qualitativ mit Hilfe der Temperatur-programmierten Desorption (TPD) untersucht werden [45]. Hierzu wird der ZTO-TFT im Vakuum ( $p = 10^{-6} \text{ mbar}$ ) charakterisiert. Zunächst wird der TFT bei einer bestimmten Temperatur  $T_1$  geheizt und anschließend wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Dieser Vorgang wird anschließend mit einer höheren Temperatur  $T_2 > T_1$  wiederholt. Dabei kommt es zu einer thermisch induzierten Desorption von Sauerstoff, das anhand der Schwellspannung des TFTs quantifiziert wird. Abb. 4.6 zeigt den Verlauf der Schwellspannung  $U_{th}$  während der TPD-Messung. Die sekundäre Ordinate verdeutlicht den Verlauf der Temperatur. Die maximal genutzte Heiztemperatur beträgt 280 °C.

Während es bei der Heizphase zu einer starken negativen Verschiebung von  $U_{th}$  kommt, erhöht sich  $U_{th}$  während der Abkühlphase. Der erreichte Sättigungswert ist dabei geringer als der Anfangswert der Schwellspannung. Des Weiteren ist eine

Tab. 4.1.: Materialparameter des ZTO-Halbleiters und des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Dielektrikums zur Bestimmung des Bänderverlaufes. Bei fehlender Referenzangabe wurden die Werte messtechnisch ermittelt.

Material	$d/\text{nm}$	$\epsilon_r$	$n_D/\text{cm}^{-3}$	$n_i/\text{cm}^{-3}$
ZTO	30	10 [72]	$10^{17}$	$10^{-11}$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200	9 [73]		

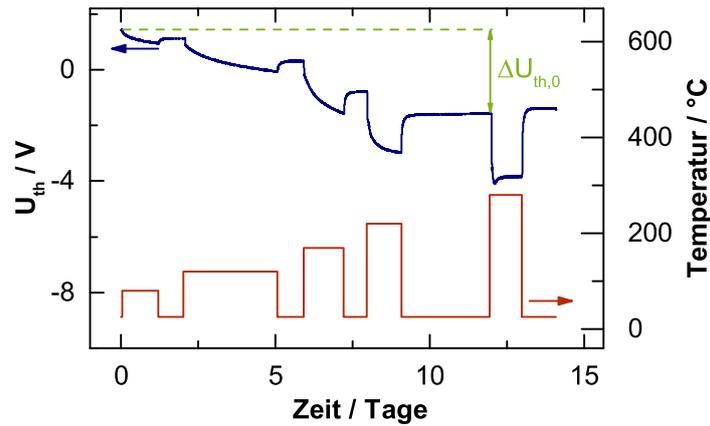


Abb. 4.6.: Verlauf der Schwellspannung  $U_{th}$  während der Lagerung im Vakuum ( $p = 10^{-6}$  mbar). Die sekundäre Ordinate stellt den Verlauf der Temperatur während der Lagerung dar. Änderung der Schwellspannung nach einer Heizphase gefolgt von der Abkühlung auf Raumtemperatur wird ermittelt und auf den Anfangswert  $U_{th}(t = 0)$  bezogen (gekennzeichnet durch  $\Delta U_{th,0}$ ).  $\Delta U_{th}$  gibt die Differenz der Schwellspannung zwischen zwei aufeinanderfolgende Heizphasen (gemessen nach Abkühlung auf Raumtemperatur) wieder.

stärkere Verschiebung von  $U_{th}$  mit steigender Heiztemperatur zu beobachten. Das Heizen des TFTs im Vakuum führt zu einem zu der Desorption von Sauerstoff und zum anderen werden beladene Defektzustände unterhalb des Leitungsbands thermisch entvölkert und die Ladungsträgerdichte wird erhöht. Folglich sinkt die Schwellspannung. Das Abkühlen des TFTs auf Raumtemperatur führt zu einer Beladung der vorher entvölkerten Zustände. Somit sinkt die Ladungsträgerdichte und die resultierende Schwellspannung ist lediglich durch die Desorption von Sauerstoff beeinflusst.

Um die Desorption von Sauerstoff in Abhängigkeit der Heiztemperatur zu quantifizieren, wurde die Änderung der Schwellspannung  $\Delta U_{th,0}$  ermittelt. Dabei repräsentiert  $\Delta U_{th,0}$  die Änderung der Schwellspannung nach einer Heizphase im abgekühlten Zustand bezogen auf den Anfangswert der Schwellspannung  $U_{th}(t = 0)$  (siehe Abb. 4.6). Die extrahierten Werte für  $\Delta U_{th,0}$  in Abhängigkeit der Heiztemperatur sind in Abb. 4.7 (a) dargestellt. Erwartungsgemäß sinkt  $\Delta U_{th,0}$  mit zunehmender Temperatur auf Grund der thermisch aktivierten Desorption von Sauerstoff. Eine maximale Desorption kann bei 170 °C beobachtet werden, was als Desorptionstemperatur bezeichnet wird [46]. Bei dieser Temperatur ist die thermische Energie ausreichend, so dass jegliche Adsorbate von der Oberfläche desorbieren. Anschlie-

## 4.2. Besondere Rolle des Sauerstoffs für ZTO-TFTs

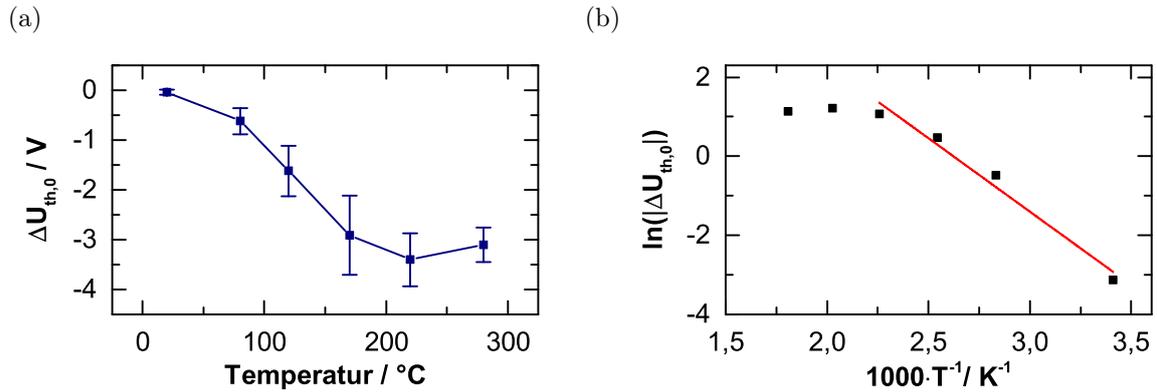


Abb. 4.7.: Änderung der Schwellspannung  $\Delta U_{th,0}$  (a) in Abhängigkeit der Temperatur während der Heizphase. Arrheniusgraph zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Desorption von Sauerstoff (b).

ßend kommt es zu einer Abnahme der detektierten Sauerstoffmenge, da die Oberflächenbelegung bereits stark reduziert ist. Mit Hilfe des Arrheniusgraphen (Abb. 4.7 (b)) kann nun die Aktivierungsenergie  $W_{des}$  für die Desorption von Sauerstoff bestimmt werden [45]. Hierbei beträgt  $W_{des} = 0,32$  eV. Für die Chemisorption von Sauerstoff an einer ZnO-Oberfläche konnte eine ähnliche Aktivierungsenergie bestimmt werden [47].

Der typische Verlauf eines Temperatur-programmierte Desorption-Spektrums (TPD) für Sauerstoff an einer ZnO-Oberfläche ist in Abb. 4.8 dargestellt. Es ist ersichtlich, dass es bereits bei niedrigen Temperaturen ( $T < 0^\circ\text{C}$ ) zu einer Desorption

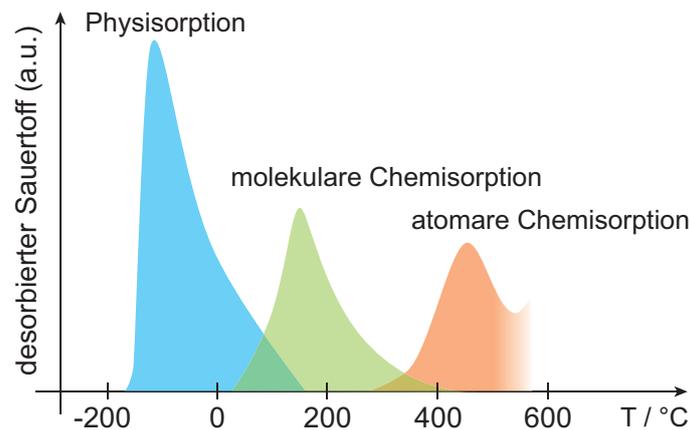


Abb. 4.8.: Typisches thermisches Desorptionsspektrum von Sauerstoff an ZnO nach [47].

des physisorbierten Sauerstoffs kommt, da hierfür ausschließlich eine schwache Van-der-Waals-Bindung vorliegt (siehe auch Kapitel 4.1). Bei Raumtemperatur setzt bereits die Desorption des molekular chemisorbierten Sauerstoffs ein und besitzt ein Maximum bei  $T = 180^\circ\text{C}$ . Die atomare Chemisorption kann im Wesentlichen für  $T > 400^\circ\text{C}$  beobachtet werden. Durch den Vergleich des TPD-Spektrums für ZnO mit den ermittelten Verschiebung von  $\Delta U_{th,0}$  (Abb. 4.7 (a)) für ZTO kann festgestellt werden, dass die bestimmte Aktivierungsenergie zur Desorption von Sauerstoff für die molekular chemisorbierte Spezies zutreffend ist. Interessanterweise gibt es hinsichtlich der Desorptionstemperatur ( $180^\circ\text{C}$ ) von Sauerstoff von der ZnO- bzw. ZTO-Oberfläche eine Übereinstimmung.

### 4.3. Einfluss von Wasser auf die charakteristischen TFT Parameter

#### 4.3.1. Wasser als Hauptursache der Hysterese in ZTO-TFTs

Im Allgemeinen kann bei der Messung der Transferkennlinie eines TFTs eine Abweichung zwischen der hinlaufenden (von niedrigem zum höherem  $U_{GS}$ ) und der rücklaufenden Messkurve entstehen. Diese Differenz ist durch die Verschiebung der Schwellspannung  $U_{th}$  bedingt, die durch den Bias-Stress während der Messungen hervorgerufen wird. Metalloxid-TFTs weisen in der Regel eine Empfindlichkeit gegen Bias-Stress auf, wobei das Einfangen von Ladungsträgern in Fallenzustände eine Verschiebung von  $U_{th}$  zu Folge hat [76, 77]. Wie bereits in Kapitel 3.3.1 beschrieben, wird daher die Hysteresespannung  $U_h$  zur Quantifizierung der Abweichung zwischen der hinlaufenden und rücklaufenden Messkurve herangezogen.

Zunächst wird der Einfluss der Messgeschwindigkeit auf die gemessene Hysteresespannung  $U_h$  untersucht. Hierbei liegt der Fokus der Untersuchung auf dem Einfluss der Atmosphäre auf  $U_h$ . Abb. 4.9 zeigt die Abhängigkeit der Hysteresespannung  $U_h$  von der Messgeschwindigkeit  $v_M$  in einer reinen Wasserdampf-Atmosphäre ( $p_{H_2O} = 22\text{ mbar}$ ) und im Vakuum ( $p = 10^{-7}\text{ mbar}$ ). Eine hohe Messgeschwindigkeit  $> 10\text{ V/s}$  verursacht einen vergleichsweise kurzen Bias Stress, was sich in einem kleinem Wert für  $U_h$  widerspiegelt. Dabei sind die ermittelten Wert für  $U_h$  in einer reinen Wasserdampf-Atmosphäre signifikant geringer als bei einer niedrige-

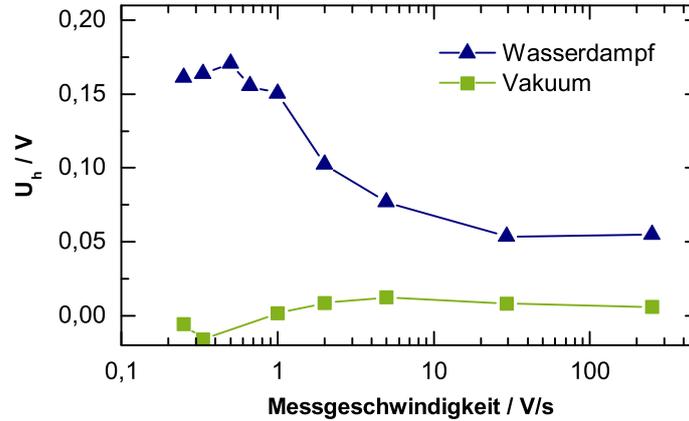


Abb. 4.9.: Einfluss der Messgeschwindigkeit auf die gemessene Hysteresespannung  $U_h$  im Vakuum und in Wasserdampf-Atmosphäre ( $p_{H_2O} = 22$  mbar).

ren Messgeschwindigkeit  $< 1$  V/s. Im Unterschied dazu ist die Hysteresespannung  $U_h \approx 0$  V im Vakuum nahezu unabhängig von der Messgeschwindigkeit. Folglich kann die Entstehung einer Hysterese in der Transferkennlinie auf die Beladung von Fallenzuständen bedingt durch Wassermoleküle zurückgeführt werden.

Für das Entstehen der Hysterese in der Transferkennlinie muss die Zeitkonstante des Beladens der wasserbedingten Fallenzustände geringer sein als die des Entladens. Dabei muss die Zeitkonstante des Entladens in der Größenordnung der Messdauer sein, so dass eine Hysterese messbar ist. Während energetisch flache Zustände nur für die Dauer einer Messung beladen sind und zu einer Erhöhung der Hysterese führen, entsteht durch die Beladung von energetisch tiefen Fallenzuständen eine Verschiebung der Schwellspannung über die Dauer der Messung hinaus. Die Zeitkonstante  $\tau_{int}$  für Fallenzustände direkt an der Grenzfläche ZTO/Wasser-Adsorbat kann anhand der nachfolgenden Formel beschrieben werden [75]:

$$\tau_{int} = \frac{1}{\sigma_n n v_{th}} \quad (4.16)$$

Dabei ist  $\sigma_n$  der Einfangquerschnitt,  $n$  die Dichte der freien Ladungsträger und  $v_{th}$  die thermische Geschwindigkeit der freien Ladungsträger. Für  $\tau_{int}$  kann ein typischer Wert von  $0,1 \mu\text{s}$  bei  $\sigma_n = 10^{-15} \text{ cm}^2$ ,  $v_{th} = 10^7 \text{ cm/s}$  und  $n = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  bestimmt werden [75]. Betrachtet man nun die Zeit  $t_M = \Delta U / v_M$  ( $\Delta U = U_{GS,max} - U_{GS,min}$  kennzeichnet den genutzten Spannungsbereich zur Bestimmung der Transferkennli-

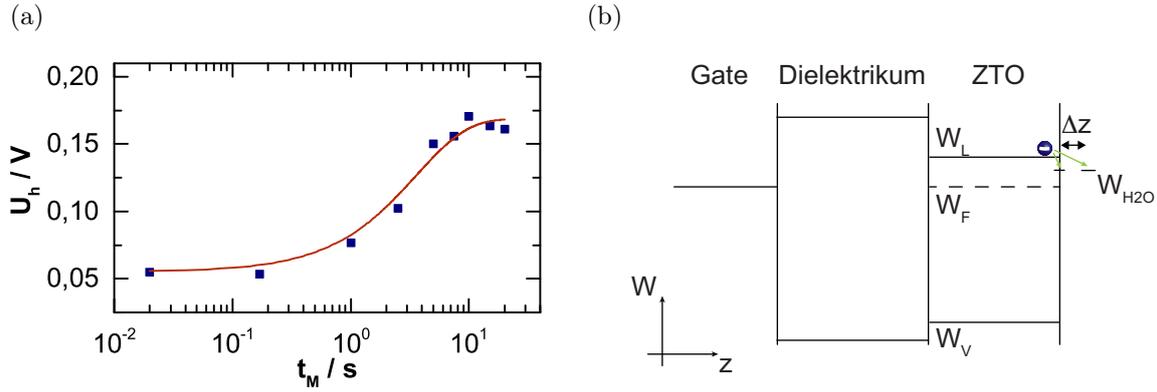


Abb. 4.10.: Einfluss der Messdauer der Transferkennlinie in Vorwärtsrichtung auf die Hysteresespannung  $U_h$  in einer Wasserdampf-Atmosphäre ( $p_{H_2O} = 22$  mbar) (a). Der exponentielle Fit modelliert das Tunneln von Elektronen aus dem Leitungsband des ZTOs in Fallenzustände des adsorbierten Wassers. Energiediagramm des ZTO-TFTs im Flachbandfall mit gekennzeichneten Fallenniveaus des adsorbierten Wassers (b).

nie), die benötigt wird, um die Transferkennlinie in Vorwärtsrichtung messen, wird ersichtlich, dass sogar bei einer hohen Messgeschwindigkeit von  $300$  V/s die Messdauer  $t_M = 20$  ms größer als die Zeitkonstante  $\tau_{int}$  ist. Infolgedessen wäre die gemessene Hysteresespannung  $U_h$  unabhängig von der Messdauer  $t_M$  der Transferkennlinie. Abb. 4.10 (a) zeigt allerdings, dass die Hysteresespannung  $U_h$  mit steigender Messdauer  $t_M$  zunimmt. Da für die Beladung von räumlich tieferen Fallenzustände eine Tunnelbarriere überwunden werden muss, erhöht sich die Zeitkonstante des Einfangs der Ladungsträger. Die Zeitkonstante  $\tau_t$  für das Beladen dieser Zustände ist durch Formel (4.17) gegeben [75]:

$$\tau_t = \frac{1}{\sigma_n n v_{th} e^{-\kappa \Delta z}} \quad (4.17)$$

Dabei ist  $\kappa$  die Dämpfungskonstante und  $\Delta z$  die Dicke der Tunnelbarriere. Des Weiteren ist  $\kappa$  von der energetischen Höhe der Tunnelbarriere abhängig. Abb. 4.10 (b) verdeutlicht die beiden beschriebenen Einfangprozesse in Fallenzustände des adsorbierten Wassers. Somit ergibt sich der zeitliche Verlauf der Gesamtdichte eingefangener Ladungsträger  $n_t$  aus der Dynamik des Beladens von Fallenzustände an der Grenzfläche sowie in räumlich tiefere Zustände (der jeweils exponentielle Zusam-

menhang ist nach [78] bestimmt worden).

$$n_t(t) = n_{int,0} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_{int}}}\right) + n_{t,0} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_t}}\right) \quad (4.18)$$

Dabei sind  $n_{int,0}$  und  $n_{t,0}$  jeweils die Gesamtdichte der Fallenzustände an der Grenzfläche sowie durch eine Tunnelbarriere separierte Fallenzustände. Da die Dichte der eingefangenen Ladung  $n_t$  mit der Hysteresespannung  $U_h$  korreliert, kann der in Abb. 4.10 (a) dargestellte Zusammenhang anhand Formel (4.18) modelliert werden. Hierbei wird von einer typischen Zeitkonstante  $\tau_{int} = 0,1 \mu\text{s}$  ausgegangen und somit die charakteristische Zeitkonstante des Einfangens von Ladungsträger mittels Tunneln zu  $\tau_t = 3,5 \text{ s}$  bestimmt.

In den nachfolgenden Experimenten wurde eine hohe Messgeschwindigkeit von  $250 \text{ V/s}$  gewählt, um nur energetisch flache Fallenzustände an der Grenzfläche ZTO/Wasseradsorbat während der Messung der Transferkennlinie anzusprechen. Zusätzlich kann dadurch eine Beladung von räumlich tiefen Fallenzustände (entspricht einer dickeren Tunnelbarriere) im Dielektrikum vermieden werden, die eine dauerhafte Verschiebung von  $U_{th}$  zur Folge hat. Somit erfolgt die Unterscheidung von energetisch flachen und tiefen Zuständen anhand deren Einfluss auf die Transferkennlinie, die innerhalb weniger Sekunden gemessen wird. Neben Wasserdampf bildet Sauerstoff einen wesentlichen Bestandteil der Luftatmosphäre. In Kapitel 4.2 wurde bereits der Einfluss von Sauerstoff auf die Schwellspannung  $U_{th}$  untersucht. Analog dazu wird der Einfluss auf die Hysteresespannung  $U_h$  überprüft. Tab. 4.2 zeigt zunächst die Änderung der Hysteresespannung  $\Delta U_h$  von einer Wasserdampf-Atmosphäre ( $p_{H_2O} = 22 \text{ mbar}$ ) nach Vakuum ( $p = 10^{-7} \text{ mbar}$ ). Anschließend wurden die TFTs in einer Sauerstoff-Atmosphäre ( $p_{O_2} = 210 \text{ mbar}$ ) charakterisiert. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Entstehung einer Hysteresespannung in ZTO-

Tab. 4.2.: Ermittelte Hysteresespannung  $\Delta U_h$  in Wasserdampf ( $p_{H_2O} = 22 \text{ mbar}$ ), Vakuum ( $p = 10^{-6} \text{ mbar}$ ) und Sauerstoff-Atmosphäre ( $p_{O_2} = 210 \text{ mbar}$ ).

von	nach	$\Delta U_h$ mV
Wasserdampf	Vakuum	-60
Vakuum	Sauerstoff	0
Vakuum	Wasserdampf	60

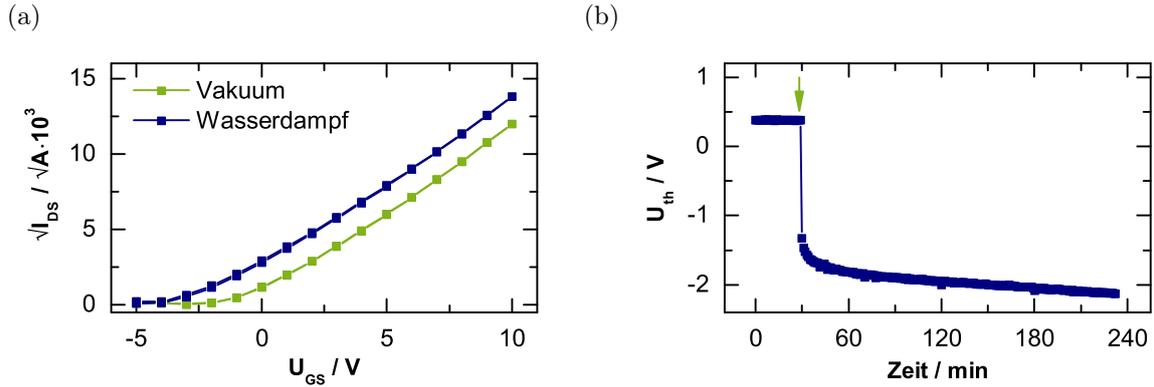


Abb. 4.11.: Quadratwurzel der Transferkennlinie eines ZTO-TFTs im Vakuum ( $p = 10^{-6}$  mbar) und nach einminütiger Wasserdampf-Exposition ( $p_{H_2O} = 22$  mbar) (a). Verlauf der Schwellspannung  $U_{th}$  bei Wasserdampf-Exposition (grüner Pfeil markiert den Expositions-Zeitpunkt) (b).

TFTs mit der Anwesenheit von Wasserdampf in der Atmosphäre verbunden ist. Obwohl adsorbierter Sauerstoff im Allgemeinen Fallenzustände für Elektronen erzeugt [79], zeigen diese Experimente, dass in reiner Sauerstoff-Atmosphäre keine Zunahme der Hysterese beobachtet werden kann. Die Sättigungsfeldeffektbeweglichkeit  $\mu_{sat}$  und Subthreshold-Anstieg  $S$  zeigen in allen Experimenten keine Veränderung ( $\mu_{sat} \approx 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $S \approx 0,6 \text{ V/dec}$ ). Weiterhin ist zu erwähnen, dass Untersuchungen von TFTs mit einem  $\text{SiO}_2$  Dielektrikum anstelle des hier verwendeten ATO gezeigt haben, dass  $U_h$  unabhängig von dem eingesetzten Dielektrikum ist. Im Gegensatz zu dieser Beobachtung wurde in früheren Arbeiten häufig das Dielektrikum als Ursache der Hysterese identifiziert [79–81].

Im folgenden Experiment wird die zeitaufgelöste Veränderung der TFT Parameter bei einer abrupten Änderung der Atmosphäre untersucht. Hierzu werden die TFTs zunächst in Vakuum ( $p = 10^{-7}$  mbar) gelagert und anschließend einer Wasserdampf-Atmosphäre von  $p_{H_2O} = 22$  mbar ausgesetzt. Die Quadratwurzel des Drainstroms unmittelbar vor der Wasserdampf-Exposition und eine Minute nach Exposition sind in Abb. 4.11 (a) dargestellt. Zusätzlich ist der zeitliche Verlauf der Schwellspannung  $U_{th}$  in Abb. 4.11 (b) abgebildet. Unmittelbar nach Expositionsbeginn findet eine negative Verschiebung von  $U_{th}$  statt. Ergänzend zu dieser kurzfristigen Verringerung ist eine langsame Abnahme von  $U_{th}$  mit einer Zeitkonstante mehrerer Stunden zu beobachten. Da Wassermoleküle ein Dipolmoment besitzen, kommt

es zu einer Polarisierung der ZTO-Oberfläche, was die Entstehung einer Anreicherungsschicht zur Folge hat [82]. Infolgedessen kommt es hierbei zu einer Abnahme der Schwellspannung  $U_{th}$  um etwa 2 V. Die langfristige Verringerung von  $U_{th}$  kann auf den anhaltenden Prozess der Adsorption von Wasser zurückgeführt werden, da möglicherweise nicht alle Adsorptionsplätze belegt sind. Angesichts der Tatsache, dass die Adsorptionsrate mit steigender Bedeckung der Oberfläche sinkt [67], kann auf einer Zeitskala von einigen Stunden nur noch eine geringfügige Änderung von  $U_{th}$  durch die Adsorption von Wasser beobachtet werden.

Es ist wichtig zu erwähnen, dass Studien zu der Wasseradsorption an konventionellen IGZO-TFTs die Reduzierung der Schwellspannung auf die Abgabe eines Elektrons von Wasser zum Metalloxid zurückführen [61, 62]. Für die Abgabe eines Elektrons wird eine Dissoziation des Wassers an der Metalloxid-Oberfläche vorausgesetzt [69]. Diese Reaktion ist jedoch abhängig vom verwendeten Metalloxid und dessen Stochiometrie. Für stochiometrisches  $\text{SnO}_2$  konnte bereits festgestellt werden, dass die Dissoziation von Wasser an der Oberfläche die stabilere Konfiguration im Gegensatz zu der molekularen Adsorption ist und bereits bei Raumtemperatur eintritt [83]. Die dissoziative Adsorption von Wasser an  $\text{SnO}_2$  kann zu einer Bandverbiegung bis zu -0,1 eV führen, so dass eine Anreicherungsschicht an der Oberfläche des Halbleiters entsteht [84]. Im Gegensatz dazu ist für eine reduzierte  $\text{SnO}_2$  Oberfläche die molekulare Adsorption von Wasser begünstigt, da das für die Dissoziation benötigte Sauerstoffatom aus der Metalloxid-Oberfläche fehlt [85]. Für ZnO konnte ebenfalls eine dissoziative Adsorption von Wasser bei Raumtemperatur festgestellt werden [86]. Eine reduzierte ZnO-Oberfläche verhindert gleichermaßen die Dissoziation von Wasser.

Gleichzeitig zur Aufnahme der Schwellspannung wurde auch die Hysteresespannung  $U_h$  aufgezeichnet. Abb. 4.12 zeigt den Verlauf von  $U_h$  während der Exposition mit Wasserdampf. Zum Zeitpunkt der Exposition kommt es zu einem abrupten Anstieg der Hysteresespannung. Offensichtlich führt die Adsorption von Wasser zur Entstehung von flachen Fallenzuständen. Frühere Arbeiten an z. B. organischen TFTs konnten bereits die Erzeugung von Fallenzuständen durch polarisierende Medien wie z. B. Wasser nachweisen [87, 88]. Daher führt die Messung der Transferkennlinie in Vorwärts-Richtung zu einer Beladung der Wasser-bedingten Fallenzustände. Es kommt zu einer Verarmung des Kanals und einer damit verknüpften Verschie-

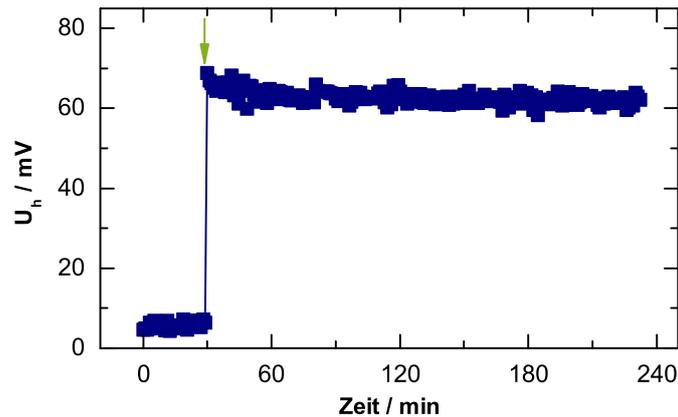


Abb. 4.12.: Verlauf der Hysteresespannung  $U_h$  bei Wasserdampf-Exposition mit  $p_{H_2O} = 22$  mbar. Der grüne Pfeil kennzeichnet den Beginn der Exposition.

bung der Transferkennlinie in Rückwärts-Richtung. Somit vergrößert sich die Hysteresespannung  $U_h$ . Es ist zu erwähnen, dass die Beobachtung einer Hysterese damit verknüpft ist, dass das Beladen der Zustände schneller stattfinden als die Entladung. Bemerkenswert ist zudem die kurze Zeitkonstante der Wasseradsorption unterhalb einer Minute (im Gegensatz dazu beträgt die Zeitkonstante für Sauerstoff mehrere Stunden, siehe 4.2), da die abrupte Erhöhung von  $U_h$  innerhalb des Messintervalls zweier Datenpunkte ( $\Delta t = 1$  min) stattfindet.

Im Anschluss zur Wasserdampf-Exposition wird die Änderung der Hysterese nach Evakuierung im Vakuum ( $p = 10^{-7}$  mbar) analysiert. Abb. 4.13 zeigt den zeitlichen Verlauf der Hysteresespannung  $U_h$  und Schwellspannung  $U_{th}$ . Interessanterweise verschwindet die Hysterese unmittelbar nach Evakuierung des Wasserdampfs. Diese Beobachtung zeigt, dass auch die Desorption von Wasser eine kurze Zeitkonstante besitzt. Ein vollständiger Rückgang von  $U_h$  wird allerdings erst nach einigen Stunden Lagerung im Vakuum erreicht, was mit einer Desorption der restlichen Wassermoleküle zusammenhängt. Zeitgleich steigt auch die Schwellspannung in Richtung des Ursprungswerts an. Entsprechend der Beobachtung bei der Änderung der Hysterese ist auch hierbei die Änderungsrate durch die Desorptionsrate des Wassers begrenzt.

Allerdings wird der Ursprungswert von  $U_{th}$  nicht erreicht. Eine Abweichung von ca.  $-0,2$  V zum Anfangswert vor der Wasserdampf-Exposition bleibt erhalten. Diese Abweichung kann durch die Desorption von bereits adsorbiertem Sauerstoff

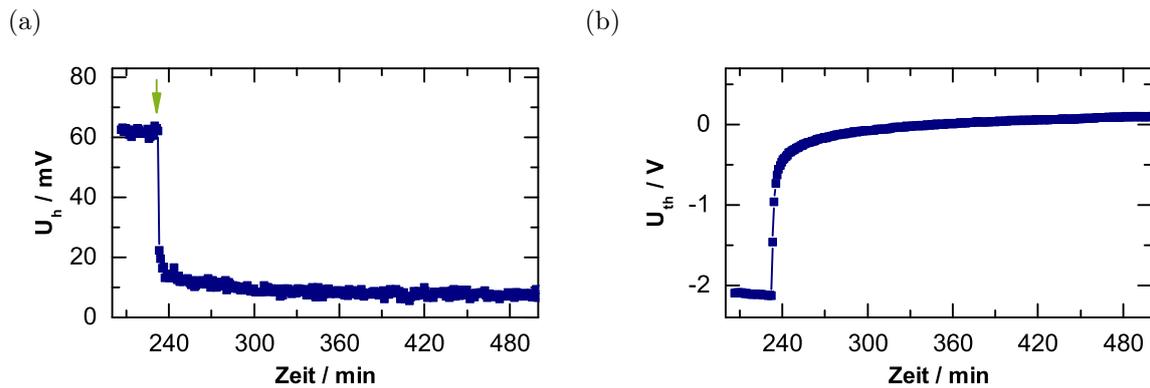


Abb. 4.13.: Verlauf der Hysteresespannung  $U_h$  (a) und Schwellspannung  $U_{th}$  (b) nach Evakuieren des Wasserdampfes. Der grüne Pfeil markiert den Zeitpunkt der Evakuierung.

während der Exposition mit Wasserdampf erklärt werden. Die Wasser-induzierte Desorption von Sauerstoff von der Oberfläche von Metalloxid-Halbleiter wurde bereits nachgewiesen [89]. Da Sauerstoff für die Erzeugung von Fallenzuständen und Einfangen von Ladungsträgern bekannt ist [19], führt die Desorption zu einer Erhöhung der Ladungsträgerdichte im Kanal. Damit verbunden sinkt die Schwellspannung  $U_{th}$ . Für eine weitergehende Analyse der Koadsorption von Wasser und Sauerstoff sei auf Kapitel 4.3.2 verwiesen.

Bei der Adsorption von Wasser und Entstehung der Hysterese spielt der Partialdruck eine wesentliche Rolle, da die Oberflächenbelegung mit zunehmendem Partialdruck steigt (siehe Formel (4.4)). Abb. 4.14 zeigt die Abhängigkeit der Hysteresespannung  $U_h$  und Änderung der Schwellspannung  $\Delta U_{th}$  vom gewählten Partialdruck des Wasserdampfes  $p_{H_2O}$ . Der ausgewählte Bereich entspricht einer relativen Luftfeuchtigkeit von 0 – 90 % bei 25 °C. Der Zusammenhang zwischen  $U_h$  und  $p_{H_2O}$  ist in dem untersuchten Bereich von 0 – 28 mbar linear. Folglich kann festgestellt werden, dass genügend freie Adsorptionsstellen an der Metalloxid-Oberfläche vorhanden sind, da keine Sättigung der Wasserbelegung eintritt. Die Dichte der Wasser-bedingten Fallenzustände ist mit der Wassermenge in der Atmosphäre assoziiert. Daher führt ein feuchteres Ambiente zur Erhöhung der Fallendichte und damit zu einer größeren Hysteresespannung. Im Gegensatz zu der der Hysterese zeigt  $\Delta U_{th}$  kein lineares Verhalten. Mit der Zunahme von  $p_{H_2O}$  sinkt die Änderung von  $\Delta U_{th}$ . Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass unterschiedliche Mechanismen der Wasseradsorption für die Beeinflussung von  $U_h$  und  $\Delta U_{th}$  verantwortlich

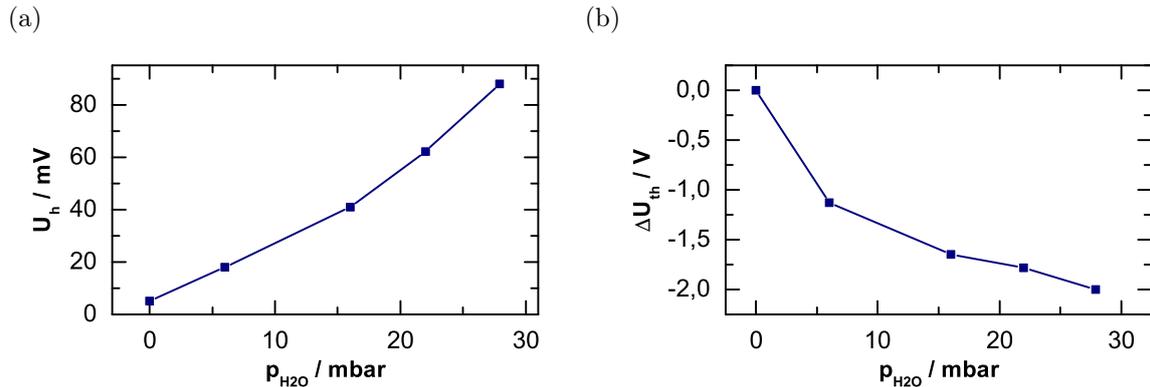


Abb. 4.14.: Einfluss des Wasserpartialdrucks  $p_{H_2O}$  auf die Hysteresespannung  $U_h$  (a) und Verschiebung der Schwellspannung  $\Delta U_{th}$  (b).

sind. Wie bereits beschrieben, führt die Dissoziation von Wasser zu einer Erhöhung der Ladungsträgerdichte im Metalloxid und somit zu einer Verringerung von  $\Delta U_{th}$ . Die Dissoziation kann allerdings nur für die erste Monolage adsorbierten Wassers erfolgen. Für die weiteren Lagen erfolgt eine molekulare Adsorption, was für eine ZnO-Oberfläche bereits bestätigt werden konnte [86]. Daher ist es denkbar, dass die Verringerung von  $\Delta U_{th}$  im Wesentlichen durch dissoziativ adsorbierten Wassers auf die Bedeckung einer Monolage begrenzt ist. Dahingegen kann  $U_h$  offensichtlich durch weitere Lagen molekular adsorbierten Wassers erhöht werden.

#### 4.3.2. Koadsorption von Wasser und Sauerstoff

Das Verhalten des ZTO-TFTs in einem Mischambiente von Wasserdampf und Sauerstoff ist in Hinblick auf den Betrieb an der Luftatmosphäre von besonderer Bedeutung. Abb. 4.15 zeigt den Verlauf der Hysteresespannung  $U_h$  und Schwellspannung  $U_{th}$  bei einer gleichzeitigen Exposition des TFTs mit Wasserdampf und Sauerstoff. Nach Einlass des Wasserdampfes ( $p_{H_2O} = 22$  mbar) in die Messkammer wird Sauerstoff mit einem Partialdruck von  $p_{O_2} = 210$  mbar hinzugefügt. Während  $U_h$  zunächst durch die Adsorption von Wasser an der ZTO-Oberfläche ansteigt, kommt es zu einer fortschreitenden Abnahme nach der Hinzugabe von Sauerstoff. Gleichzeitig ist eine Verringerung von  $U_{th}$  nach Einlass des Wasserdampfs gefolgt von einem Anstieg zu beobachten. Die Erhöhung von  $U_{th}$  korreliert dabei mit dem Einlass des Sauerstoffs. Dieses dynamische Verhalten des TFTs steht im Gegensatz zur statischen

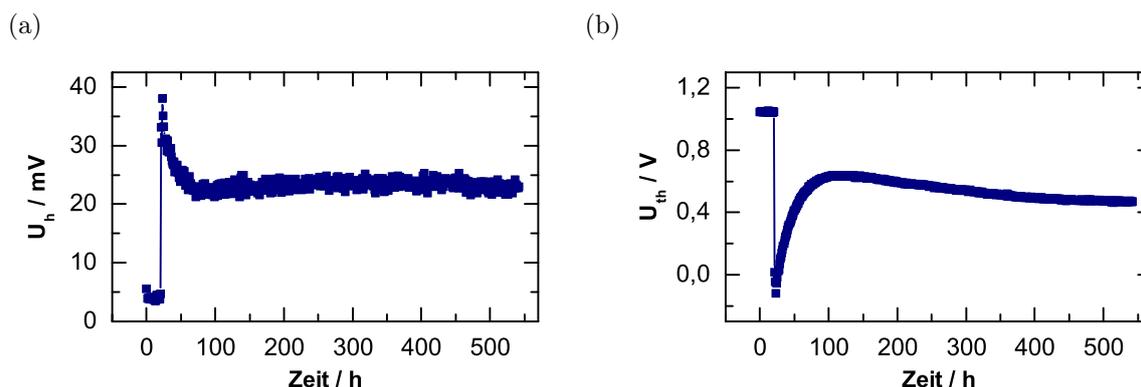


Abb. 4.15.: Verlauf der Hysteresespannung  $U_h$  (a) und Schwellspannung  $U_{th}$  (b) bei gleichzeitiger Exposition von Wasserdampf ( $p_{H_2O} = 22$  mbar) und Sauerstoff ( $p_{O_2} = 210$  mbar).

Rückmeldung bei einer reinen Wasserdampf-Exposition. Die Konkurrenzanzlagerung von  $O_2$  und  $H_2O$  an der Oberfläche des ZTO in einem Mischambiente von Sauerstoff und Wasser führt zu einem Einschwingvorgang bedingt durch die Adsorption und Desorption dieser beiden Gasspezies [89, 90]. Als Konsequenz ist die Hysterese  $U_h = 25$  mV geringer als in reiner Wasserdampf-Atmosphäre ( $U_h = 60$  mV). In der Änderung der Schwellspannung ist ein ähnlicher Effekt zu beobachten. Während  $\Delta U_{th} = -0,6$  V in dem Mischambiente ist, erhält man  $\Delta U_{th} = -1,7$  V für eine reine Wasserdampf-Atmosphäre.

### 4.3.3. Einfluss der Umgebungstemperatur auf die Wasseradsorption

Ein wichtiger Faktor bei der Adsorption von Wasser an der Oberfläche des ZTO-Halbleiters ist die Umgebungstemperatur. Der Einfluss der Temperatur auf die Hysteresespannung  $U_h$  und Schwellspannung  $U_{th}$  in einer Wasserdampf-Atmosphäre ( $p_{H_2O} = 5$  mbar) ist nachfolgend in Abb. 4.16 dargestellt. Die Hysteresespannung nimmt mit abnehmender Temperatur zu und stagniert bei  $U_h = 1$  V für  $T < -5$  °C. Interessanterweise besitzt der Verlauf von  $\Delta U_{th}$  in Abhängigkeit der Temperatur ein Minimum bei  $T = -5$  °C mit  $\Delta U_{th} = -5$  V. Die Steigung der Hysterese mit abnehmender Temperatur kann durch die erhöhte Oberflächenbelegung in Abhängigkeit der Temperatur erklärt werden [34]. Ab  $T = -5$  °C wird der Dampfdruck von Wasser  $p_{H_2O} = 5$  mbar an der Oberfläche des TFTs kleiner als die in der Atmosphäre vorhandene Wasserdampfmenge (5 mbar). Es kommt zu einem Phasenübergang des

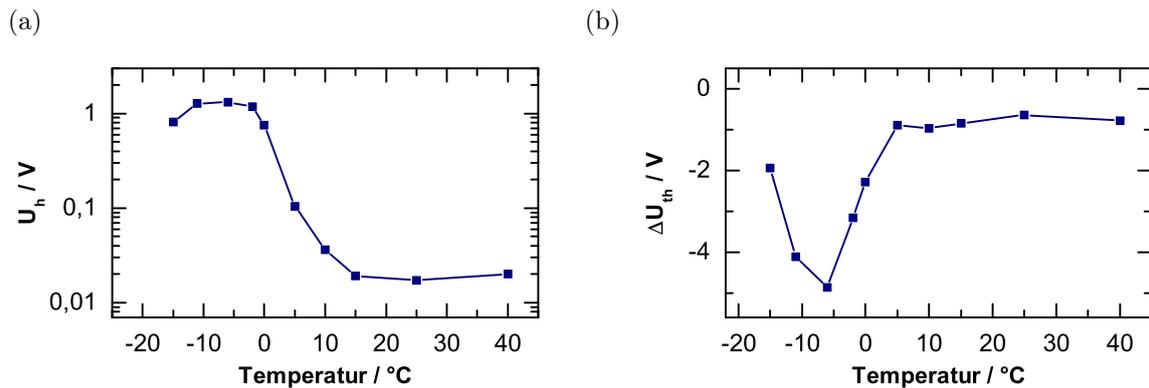


Abb. 4.16.: Einfluss der Temperatur auf die Hysteresespannung  $U_h$  (a) und Schwellspannungsänderung  $\Delta U_{th}$  (b) während einer Wasserdampf-Exposition ( $p_{H_2O} = 5$  mbar).

Wassers und es bildet sich Eis, das möglicherweise eine unterschiedliche Natur der induzierten Fallenzustände besitzt. Gleichzeitig steigt aber auch die Zeitkonstante des Einfangens und Befreiens der Ladungsträger [75], wodurch auch energetisch sehr flache Zustände nahe des Leitungsbandes einen Beitrag zur Hysterese leisten. Der Einfluss dieser Zustände ist bei höheren Temperaturen nicht bemerkbar, da die Beladung/Entladung bereits während der Messung der Transferkennlinie stattfindet.

Hinsichtlich der Extremstelle von  $\Delta U_{th}$  in Abhängigkeit der Temperatur kann von zwei zeitgleichen Prozessen ausgegangen werden, die einen gegensätzlichen Einfluss auf  $\Delta U_{th}$  ausüben. Zum einen kommt es mit zunehmender Bedeckung der Oberfläche mit Wasser zu einer Verringerung der Schwellspannung, da die Stärke des Dipolfelds der adsorbierten Wassermoleküle zunimmt. Allerdings erhöht sich auch die Zeitkonstante der Entladung von Fallenzuständen. Dadurch kommt es zu einer Erhöhung der Schwellspannung durch die eingefangenen Ladungsträger über die Dauer der Messung hinaus. Die Summe der beschriebenen Prozesse führt somit zu einer Temperaturabhängigkeit von  $\Delta U_{th}$  durch eine Wasseradsorption.

#### 4.4. Rolle der ZTO-Kanaldicke

Die Kanaldicke des ZTO-Halbleiters spielt hinsichtlich der TFT Parameter eine wichtige Rolle. Insbesondere werden die Eigenschaften des Metalloxids-TFTs durch individuelle Abscheidebedingungen beeinflusst. Die Kanaldicke verändert zum

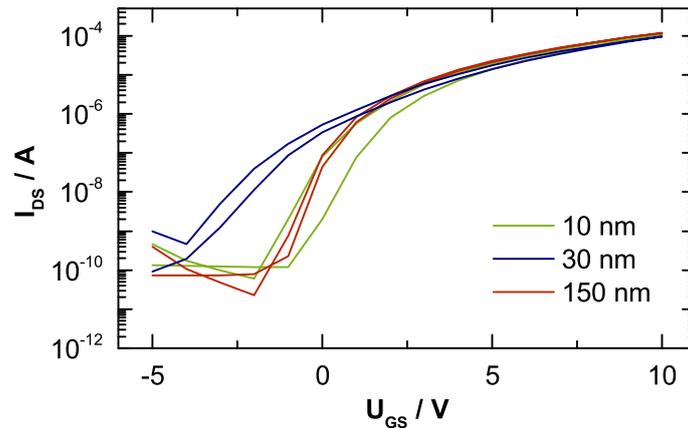


Abb. 4.17.: Transferkennlinie eines ZTO-TFTs in Abhängigkeit der Kanaldicke.

einem den Einfluss eines Adsorbats und zum anderem kann eine Variation der Abscheidezeit zwecks unterschiedlicher Kanaldicken eine Veränderung der Materialeigenschaften mit sich bringen. Beide genannten Faktoren sind von der jeweiligen Komposition des Kanals und dem Abscheideverfahren abhängig.

Abb. 4.17 zeigt die Transferkennlinie eines ZTO-TFTs für unterschiedliche Kanaldicken. Bei einem sehr dünnen Kanal (10 nm) zeigt die Transferkennlinie des TFTs eine größere Hysterese als bei dickeren Kanälen. Im Gegensatz dazu kann bei einem sehr dicken Kanal (150 nm) eine wesentliche Erhöhung des Subthreshold-Anstiegs festgestellt werden (auf 1,2 V/dec). Für eine genauere Analyse sind die TFT Parameter  $\mu_{sat}$ ,  $U_{th}$ ,  $S$  und  $U_h$  in Abb. 4.18 in Abhängigkeit der Kanaldicke aufgetragen. Sowohl bei der Sättigungsfeldeffektbeweglichkeit  $\mu_{sat}$  als auch der Schwellspannung  $U_{th}$  ist eine Abnahme mit zunehmender Schichtdicke zu beobachten. Dahingegen steigt der Subthreshold-Anstieg an. Die Hysterese dünner Schichten ist wie anhand 4.17 zu sehen ist maximal und hat ein Minimum bei einer Kanaldicke von 30 nm.

Die Erhöhung der Kanaldicke ist mit einer längeren Sputterzeit verbunden. Durch die verlängerte Sputterdauer nimmt die Beschädigung des ZTO-Kanals durch hochenergetische Partikel zu und folglich wächst die Anzahl der Störstellen ( $S$  steigt). Es konnte bereits gezeigt werden, dass die Energie der Sputterpartikel ausreichend ist, um während der Kanalabscheidung das ca. 200 nm dicke Dielektrikum zu durchdringen und einen Leckstrom durch das Dielektrikum zu verursachen. Daher

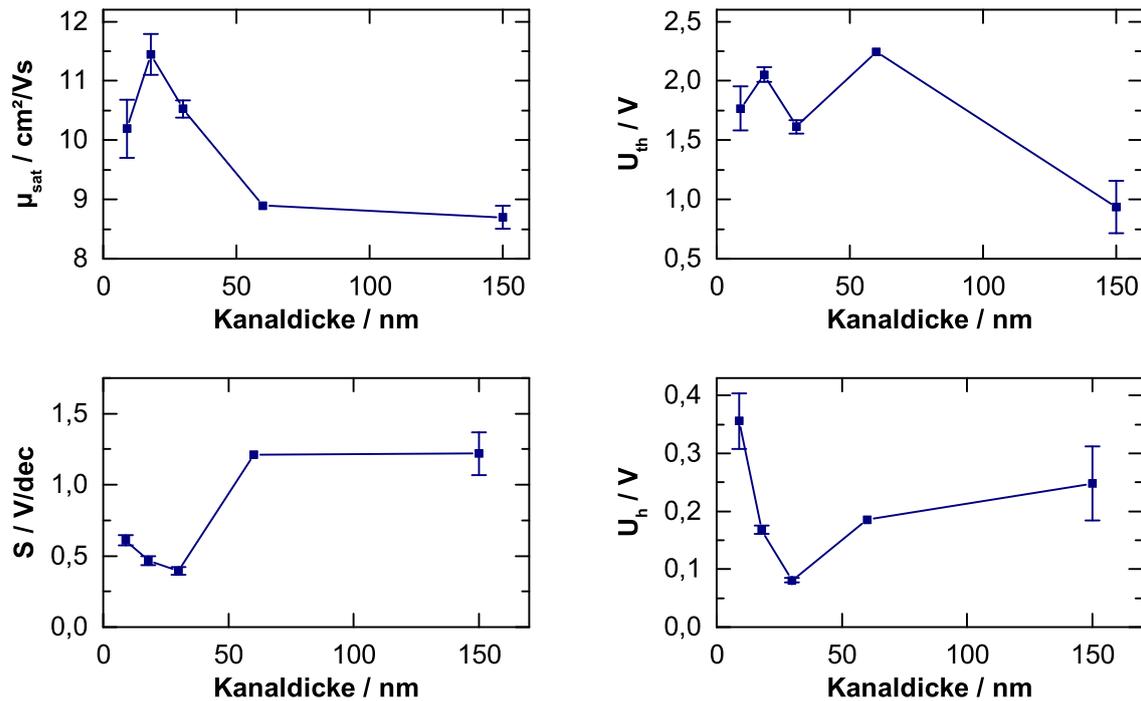


Abb. 4.18.: Einfluss der ZTO-Kanaldicke auf die TFT Parameter  $\mu_{\text{sat}}$ ,  $U_{\text{th}}$ ,  $S$  und  $U_h$ .

ist es auch eine Beschädigung des ZTO-Volumens naheliegend. Folglich sinkt  $\mu_{\text{sat}}$ , da die erzeugten Störstellen Streuzentren für die freien Ladungsträger darstellen.

Die Schwellspannung  $U_{\text{th}}$  und die Hysteresespannung  $U_h$  werden im Allgemeinen durch Sauerstoff und Wasser beeinflusst (siehe Kapitel 4.2 und 4.3). Mit zunehmender Kanaldicke nimmt der Einfluss eines Adsorbats auf die TFT Charakteristika ab, da die Bandverbiegung an der Oberfläche des ZTOs durch das Adsorbats den Ladungstransport an der Halbleiter-Dielektrikum-Grenzfläche geringer beeinflusst. Die typische Debyelänge für Zinnoxid ( $> 100 \text{ nm}$ ) ist in der Regel größer als die typische Kanaldicke von ZTO-TFTs ( $< 50 \text{ nm}$ ) [69]. Daher ist unterhalb dieser Kanaldicke kein Einfluss auf  $U_{\text{th}}$  festzustellen. ZTO-TFTs mit einer Kanaldicke von 150 nm zeigen lediglich eine geringere Reduzierung von  $U_{\text{th}}$ , bedingt durch das schwächere Feld des ionosorbierten Sauerstoffs. Interessanterweise zeigt die Hysteresespannung eine stärkere Abhängigkeit von der Kanaldicke. Offensichtlich ist die Eindringtiefe des E-Felds durch beladene Fallenzustände, die durch Wasser erzeugt werden, geringer als im Fall von Sauerstoff. Daher ist bei einem sehr dünnem Kanal (10 nm) eine wesentlich größere Hysterese ( $U_h = 0,35 \text{ V}$ ) zu beobachten als für einen

30 nm dicken Kanal ( $U_h = 0,08 \text{ V}$ ). Der Anstieg von  $U_h$  ab einer Kanaldicke von 30 nm kann durch die Erzeugung von flachen Fallenzuständen innerhalb des ZTO-Halbleiters durch den längeren Sputterprozess erklärt werden. Der damit korrelierte Anstieg des Subthreshold-Anstieg bestätigt diese Vermutung.

In Anbetracht der diskutierten Ergebnisse, ist die Wahl eines 30 nm dicken Kanals für den ZTO-TFT von Vorteil, da hierfür ein Optimum für die TFT Parameter zu finden ist.

#### 4.5. Einfluss der Luftatmosphäre auf die Stabilität

Die Bias-Stress Stabilität eines TFTs ist von besonderer Bedeutung, da hierdurch die Zuverlässigkeit des TFTs in der Anwendung beeinträchtigt wird. Das experimentelle Vorgehen zur Untersuchung der Bias-Stress Stabilität ist in Kapitel 3.3.1 beschrieben worden. Abb. 4.19 zeigt die Transferkennlinie eines TFTs vor dem Bias-Stress ( $U_{GS,bias} = 10 \text{ V}$ ) und 10 min danach an Luft. Wie zu erkennen ist, kommt es durch den Gate-Bias zu einer positiven Verschiebung der Kennlinie. Die Sättigungsfeldeffektbeweglichkeit und der Subthreshold-Anstieg bleiben konstant, während  $U_{th}$  um 3,4 V erhöht wird. Gleichzeitig kann eine Verringerung der Hysterese von 130 mV auf 100 mV beobachtet werden.

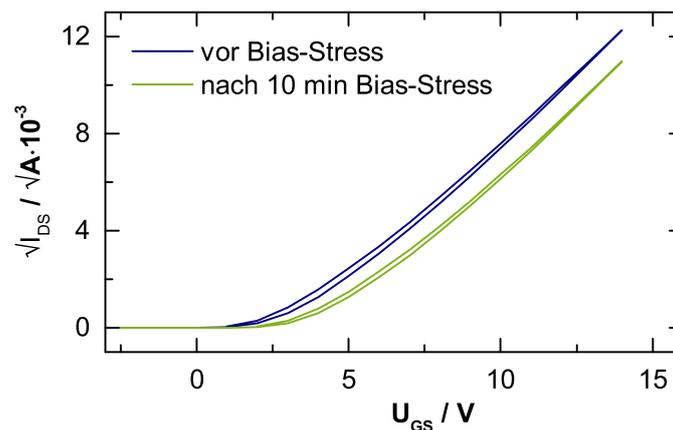


Abb. 4.19.: Transferkennlinie vor und nach 10 min positivem Bias-Stress mit  $U_{GS,bias} = 10 \text{ V}$  an Luft.

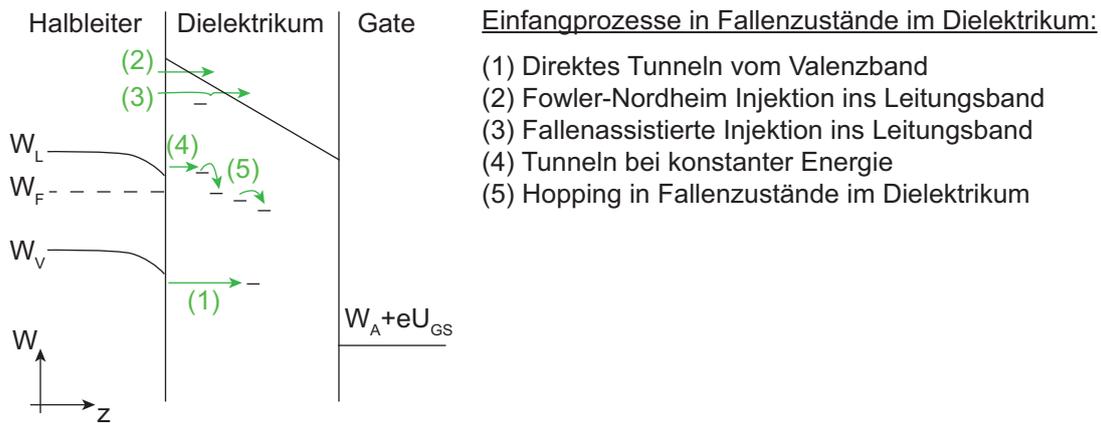


Abb. 4.20.: Schematische Darstellung der möglichen Einfangprozesse von Ladungsträgern in das Dielektrikum nach [99].

Die Verschiebung der Schwellspannung durch eine dauerhaft angelegte Gate-Spannung wurde bereits mehrfach für Dünnschichttransistoren auf Basis von Metalloxid-Halbleitern berichtet [64, 76, 91, 92]. Eine erste Analyse der Instabilität der Metalloxid-Halbleiter kann in Hinblick auf die bereits zahlreich vorhandenen Berichte zu konventionellen TFTs auf Basis amorphes Siliziums erörtert werden [93–99]. Maßgeblich für die Instabilität sind zum einem das Einfangen von Ladungsträgern in Fallenzuständen im Dielektrikum und an der Halbleiter-Dielektrikum-Grenzfläche. Zusätzlich können neue Defektzustände generiert werden, die zu einer Änderung von  $\mu_{sat}$  und  $S$  führen. Während für a-Si TFTs die Defektgeneration tatsächlich beobachtet werden kann, kann bei den hier untersuchten TFTs diese ausgeschlossen werden ( $\mu_{sat}$  und  $S$  sind konstant). Im Gegensatz dazu ist die Beladung von Fallenzuständen die dominierende Ursache der Verschiebung von  $U_{th}$ . Abb. 4.20 illustriert die verschiedenen Einfangprozesse, die zum Beladen der Fallenzustände führen. Für eine niedrige Feldstärke und Temperatur ist hauptsächlich von einem Tunneln der Ladungsträger vom Leitungsband ins Dielektrikum auszugehen. Die Kinetik des Ladungstransfers an der Halbleiter-Dielektrikum-Grenzfläche wird nach *Koelmans et al.* beschrieben (Formel (4.19)) [100].

$$\frac{dn_{tr}}{dt} = \sigma_n v_{th} (n_S (N_{tr} - n_{tr}) - n_1 n_{tr}) \quad (4.19)$$

Dabei ist  $n_{tr}$  die Dichte der gefüllten Fallenzustände im Dielektrikum,  $\sigma_n$  der Wir-

#### 4.5. Einfluss der Luftatmosphäre auf die Stabilität

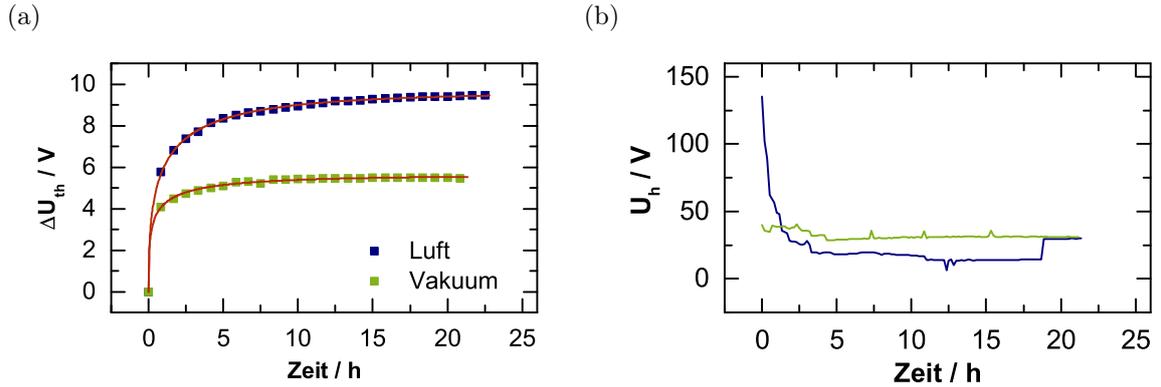


Abb. 4.21.: Verschiebung der Schwellspannung  $\Delta U_{th}$  (a) und Hysteresespannung  $U_h$  (b) während positivem Bias-Stress mit  $U_{GS,bias} = 10$  V in Luft und Vakuum ( $p = 10^{-4}$  mbar). Der Verlauf von  $\Delta U_{th}$  ist anhand der gestreckt exponentiellen Funktion modelliert worden (roter Graph).

kungsquerschnitt des Einfangprozesses,  $v_{th}$  die thermische Geschwindigkeit von Elektronen,  $n_S$  die Elektronendichte an der Grenzfläche Halbleiter/Dielektrikum,  $N_{tr}$  die Dichte der Fallenzustände im Dielektrikum und  $n_1$  die Ladungsträgerverteilung gemäß der Boltzmann-Statistik.

Die Lösung dieser Differentialgleichung zeigt, dass die zeitliche Abhängigkeit der transferierten Ladung ins Dielektrikum logarithmisch ist [100]. Abb. 4.21 (a) zeigt den zeitlichen Verlauf der Schwellspannungsänderung  $\Delta U_{th}$  der hier untersuchten ZTO-TFTs. Offensichtlich kann hierbei keine logarithmische Abhängigkeit von  $\Delta U_{th}$  von der Zeit festgestellt werden. Das vorgestellte Modell für die Beladung der Fallenzustände muss somit erweitert werden. Hierzu muss das Hopping der eingefangenen Ladungsträger in örtlich tiefere Zustände im Dielektrikum berücksichtigt werden. Typischerweise wird dieser Effekt mithilfe einer gestreckten Exponentialfunktion modelliert (Formel (4.20)). Allerdings sei darauf hingewiesen, dass dieser Ansatz lediglich eine empirische Betrachtung ist. Dennoch ist dieses Modell in der Literatur allgemein anerkannt [64, 92, 93, 101].

$$\Delta U_{th}(t) = \Delta U_{th,\infty} \left( 1 - e^{(-\frac{t}{\tau})^\beta} \right) \quad (4.20)$$

Dabei ist  $\Delta U_{th,\infty}$  die Schwellspannungsänderung für  $t \rightarrow \infty$ ,  $\tau = \tau_0 e^{\frac{W_\tau}{k_B T}}$  die Zeitkonstante des Einfangprozesses und  $\beta = \frac{W_{akt}}{W_\tau}$  der Streckungsfaktor. Die thermische

Aktivierungsenergie für den Einfangprozess ist durch  $W_{akt}$  bestimmt und die mittlere effektive Energiebarriere der Ladungsträger zum Erreichen des Fallenzustandes im Dielektrikum durch  $W_{\tau}$  [93]. Es sei darauf hingewiesen, dass für die Bestimmung der Aktivierungsenergie und der effektiven Energiebarriere des Einfangens von Ladungsträger in Zustände im Dielektrikum die Bestimmung von  $\beta$  bei verschiedenen Temperaturen notwendig ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurde auf die nähere Bestimmung von  $W_{akt}$  und  $W_{\tau}$  verzichtet. Die aus Abb. 4.21 extrahierten Stabilitätsparameter nach Formel (4.20) können der Tab. 4.3 entnommen werden. Mit Hilfe der ermittelten Stabilitätsparameter können nun nachfolgend qualitative Analysen hinsichtlich der Dichte und energetischen Lage der Fallenzustände durchgeführt werden.

Die Gate-Bias Stabilität des TFTs ist ebenso wie die TFT Parameter durch die Interaktion mit der Luftatmosphäre beeinträchtigt. Um den Einfluss von Adsorbaten auf die Stabilität zu untersuchen, wurde nachfolgend der TFT sowohl an Luft als auch im Vakuum ( $p = 10^{-4}$  mbar) während positivem Bias-Stress analysiert. Abb. 4.21 (a) zeigt zusätzlich zu  $\Delta U_{th}$  an Luft die Verschiebung der Schwellspannung während Gate-Bias Stresses im Vakuum. Ergänzend ist der Verlauf der Hysteresespannung in Abb. 4.21 (b) dargestellt. In Hinblick auf die Abhängigkeit der Stabilitätsparameter von der Atmosphäre (siehe Tab. 4.3) kann die Beeinträchtigung der Stabilität durch die Atmosphäre eindeutig bestätigt werden. Während an Luft ein  $\Delta U_{th,\infty} = 9,6$  V ermittelt wird, beträgt  $\Delta U_{th,\infty} = 5,6$  V im Vakuum. Dieser signifikante Unterschied resultiert aus den zusätzlichen Fallenzuständen durch adsorbierten Sauerstoff. Da die Adsorptionsrate von Sauerstoff durch die erhöhte Ladungsträgerdichte im Kanal erhöht wird [102], kommt es zu einer stetigen Zunahme der Flächendichte chemisorbierten Sauerstoffs. Folglich ist der zeitliche Verlauf von  $\Delta U_{th}$  an Luft sowohl durch den Einfangprozess von Ladungsträger in Fallenzu-

Tab. 4.3.: Übersicht der extrahierten Stabilitätsparameter aus der Bias-Stress Untersuchung von ZTO-TFTs an Luft und im Vakuum ( $p = 10^{-4}$  mbar).

Atmosphäre	$\Delta U_{th,\infty} / \text{V}$	$\tau / \text{min}$	$\beta$
Luft	9,6	65	0,45
Vakuum	5,6	26	0,36

stände als auch durch die Dynamik der Sauerstoffadsorption gegeben. Im Gegensatz dazu ist  $\Delta U_{th}$  im Vakuum lediglich durch den Einfangprozess in Fallenzustände im Dielektrikum limitiert. Daher ist die Zeitkonstante  $\tau = 65$  min der Schwellspannungsänderung an Luft größer als im Vakuum ( $\tau = 26$  min).

Interessanterweise zeigt auch die Änderung der Hysterese während des Gate-Bias Stresses eine Abhängigkeit von der Atmosphäre. Im Vakuum ist die Hysterese konstant bei  $U_h = 25$  mV. Dahingegen sinkt die Hysterese an Luft von anfänglich  $U_h = 130$  mV auf  $U_h = 25$  mV. Während im Vakuum die Adsorption von Wasser im Verlauf des Gate-Bias Stresses verhindert ist, kommt es an Luft scheinbar zu einer stetigen Desorption von Wasser. Nach 20 h Gate-Bias ist  $U_h$  an Luft gleich dem Wert im Vakuum. Folglich ist es zu einer vollständigen Desorption von Wasser bedingt durch den Gate-Bias Stress gekommen.

Es kann festgestellt werden, dass die Dynamik der Sauerstoff- und Wasser-Adsorption bzw. Desorption durch den Gate-Bias Stress beeinflusst ist. Formel (4.21) fasst die relevanten Prozesse zusammen:



Zusätzlich zu der Betrachtung des positiven Gate-Bias ist nachfolgend der Einfluss des negativen Gate-Bias auf die TFT Charakteristika untersucht worden. Abb. 4.22 zeigt den zeitlichen Verlauf der Schwellspannungsänderung  $\Delta U_{th}$  während negativem Bias-Stress an Luft und im Vakuum. An Luft beträgt  $\Delta U_{th} = -8,6$  V und im Vakuum  $\Delta U_{th} = -1,7$  V jeweils nach ca. 25 min Gate-Bias. Offensichtlich spielt auch beim negativen Gate-Bias die Atmosphäre eine bedeutende Rolle.

Analog zum positiven Gate-Bias kommt es auch hier zu einer Beeinflussung der Adsorption von Sauerstoff und Wasser. Da es zu einer starken negativen Verschiebung der Schwellspannung kommt, ist es naheliegend, dass diese durch eine vermehrte Adsorption von Wasser verursacht wird. Im Gegensatz dazu ist die Verringerung von  $\Delta U_{th}$  im Vakuum nur durch die Bias-Stress induzierte Desorption von Sauerstoff gegeben. Betrachtet man nun die Änderung der Hysterese durch den negativen Gate-Bias nach 25 min ( $\Delta U_h = 30$  mV) kann der ausgeprägte Einfluss von Wasser bestätigt werden. Im Vakuum ist die Hysterese zu Beginn und am Ende

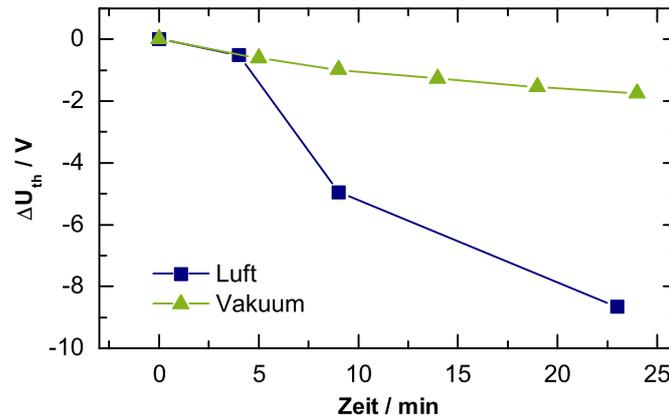


Abb. 4.22.: Verschiebung der Schwellspannung  $\Delta U_{th}$  bei negativem Bias-Stress mit  $U_{GS,bias} = -10\text{ V}$  in Luft und Vakuum ( $p = 10^{-4}\text{ mbar}$ ).

des Gate-Bias konstant und somit  $\Delta U_h = 0\text{ mV}$ . Formel (4.22) fasst die relevanten Adsorption- und Desorptionsprozesse während des negativen Gate-Bias zusammen.



## 4.6. Umweltbedingte Langzeitdynamik der TFT Parameter

### 4.6.1. Dynamik der charakteristischen TFT Parameter

Nachdem der Einfluss von Sauerstoff und Wasser auf die Charakteristika des ZTO-TFTs nachgewiesen worden ist (Kapitel 4.2 und 4.3), ist es naheliegend, dass der TFT einer langfristigen Dynamik hinsichtlich der Adsorption unterlegen ist. Abb. 4.23 zeigt das Histogramm der TFT Parameter  $\mu_{sat}$ ,  $U_{th}$ ,  $S$  und  $U_h$  am Tag der Herstellung sowie einen Tag danach. Der Median der Sättigungsfeldeffektbeweglichkeit  $\mu_{sat} = 14\text{ cm}^2/\text{Vs}$  bleibt konstant, dahingegen sinkt der Median für den Subthreshold-Anstieg  $S$  (von  $0,75\text{ V/dec}$  auf  $0,58\text{ V/dec}$ ) und der Hysteresespannung  $U_h$  (von  $0,52\text{ V}$  auf  $0,14\text{ V}$ ). Interessanterweise bleibt der Median der Schwellspannung  $U_{th}$  nahezu konstant. Für TFTs mit  $U_{th,Tag1} < 0\text{ V}$  am Tag der Herstellung steigt der Median von  $-0,7\text{ V}$  auf  $-0,3\text{ V}$ . Im Gegensatz dazu sinkt der Median für

#### 4.6. Umweltbedingte Langzeitdynamik der TFT Parameter

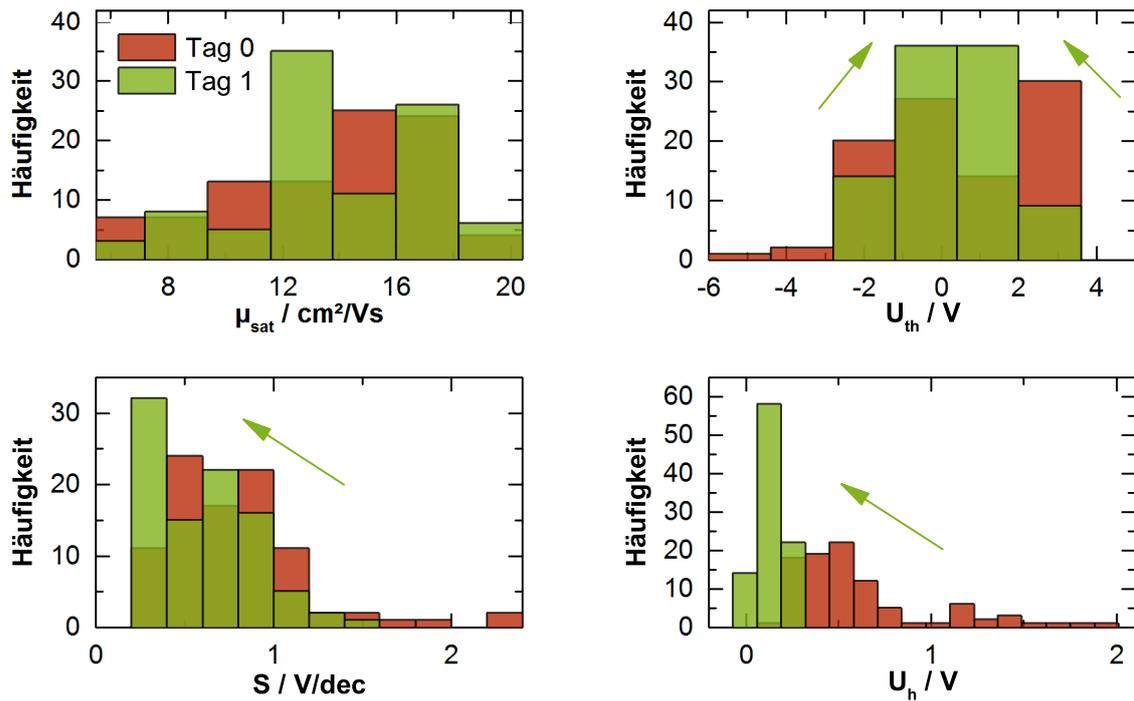


Abb. 4.23.: Histogramm der charakteristischen TFT Parameter  $\mu_{sat}$ ,  $U_{th}$ ,  $S$  und  $U_h$  am Tag der Herstellung und ein Tag danach. Die Pfeile deuten die Richtung der Änderung des Median an.

TFTs mit  $U_{th,Tag1} > 0 \text{ V}$  von 2,4 V auf 1,8 V. Infolgedessen bleibt der Median der Gesamtgruppe der TFTs konstant. Es sei darauf hingewiesen, dass trotz der Änderung, die gering ist, diese als signifikant angesehen werden muss, da durch die Analyse von ca. 90 TFTs der Fehler in der Bestimmung des Medians sehr niedrig ist.

Für eine Erklärung dieser Dynamik ist eine Betrachtung der elektronischen Zustände des Metalloxid-Halbleiters notwendig. Abb. 4.24 verdeutlicht die Zustandsdichte in Abhängigkeit der Energie. Des Weiteren sind drei Bereiche markiert, die für die Beeinträchtigung der TFT Parameter verantwortlich sind. In Hinblick auf den konstanten Wert von  $\mu_{sat}$  mit zunehmendem Alter nach der Herstellung kann geschlossen werden, dass die Zustände im Bereich I unverändert bleiben. Diese sind maßgeblich für eine Beeinflussung von  $\mu_{sat}$  zuständig [7]. Auch der Subthreshold-Anstieg weist eine langfristige Verringerung auf, weshalb die Dichte der Zustände im Bereich II ebenfalls reduziert werden. Die Zustände im Bereich III führen zu einer

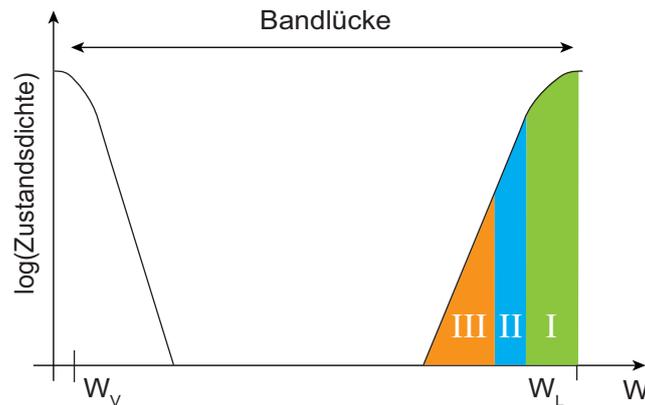


Abb. 4.24.: Schematische Darstellung der Zustandsdichte innerhalb der Bandlücke für einen Metalloxid-Halbleiter nach [6]. Die gekennzeichneten Bereiche I, II und III zeigen für einen typischen n-Kanal TFT die Zustände, die  $\mu_{sat}$ ,  $U_{th}$  und  $S$  beeinflussen.

Änderung der Schwellspannung [7], was mit der Reduzierung von  $U_{th}$  mit zunehmendem Alter nach der Herstellung stark verknüpft ist. Die Reduzierung der Hysterese kann dahingegen auf eine langfristige Desorption von Wasser zurückgeführt werden.

Offensichtlich führt die thermisch induzierte Adsorption des Sauerstoffs durch den Ausheizprozess am Tag 0 zu einem energetisch ungünstigen Zustand für das Metalloxid-System. Folglich kommt es zu einer energetischen Neuorientierung des adsorbierten Sauerstoffs. In Kapitel 4.2 konnte gezeigt werden, dass die molekulare Adsorption von Sauerstoff neue Zustände erzeugt, die als Fallen für Ladungsträger agieren. Allerdings kann der molekular adsorbierte Sauerstoff an der Metalloxid-Oberfläche dissoziieren. Der daraus resultierende atomare Sauerstoff kann infolgedessen langfristig eine kovalente Bindung an einer Sauerstofffehlstelle ( $Zn^+$  oder  $Sn^+$ ) eingehen (siehe Kapitel 4.2). Dadurch werden die Sauerstofffehlstellen reduziert und die damit verbundenen Zustände in den Bereichen I bis III verringert (Abb. 4.24). Dieser Prozess hat eine geringe Wahrscheinlichkeit, weshalb auch eine geringfügige Änderung der TFT Charakteristika zu beobachten ist.

Es ist ersichtlich, dass dieser Vorgang keiner zusätzlichen Zufuhr von Sauerstoff bedarf. In einem ergänzenden Experiment wurden ZTO-TFTs nach ihrer Herstellung im Vakuum gelagert. Diese TFTs zeigten ein identisches Verhalten wie Referenztransistoren an Luft. In Folge der Sättigung der Sauerstofffehlstellen wird die Anzahl der möglichen Adsorptionsstellen reduziert. Die Oberfläche des ZTO

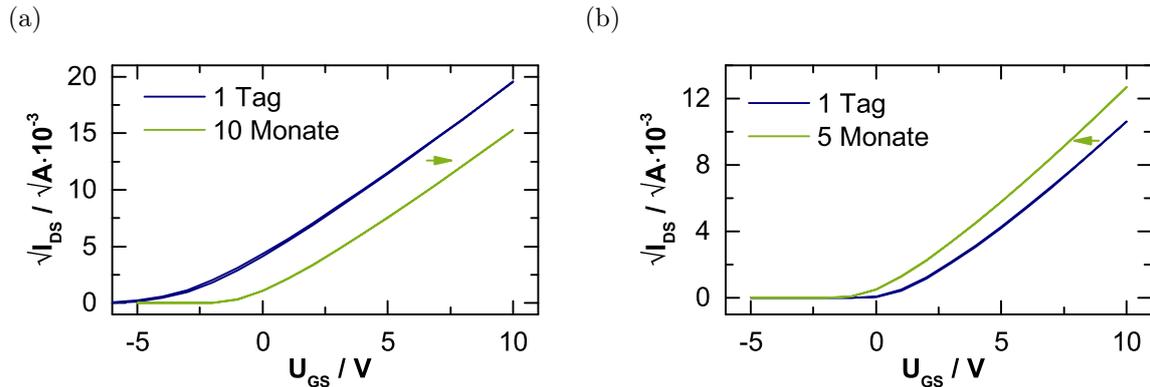


Abb. 4.25.: Langzeitverhalten der Transferkennlinie eines ZTO-TFTs mit  $U_{th,Tag1} < 0$  V (a) und  $U_{th,Tag1} > 0$  V (b).

wird reaktionsträger gegenüber Gasen aus der Atmosphäre. Als Konsequenz wird eine Readsorption von Wasser verhindert und die Hysterese ist dadurch dauerhaft reduziert.

Aus der Gruppe der untersuchten TFTs mit  $U_{th,Tag1} < 0$  V bzw.  $U_{th,Tag1} > 0$  V am Tag der Herstellung ist nachfolgend das Langzeitverhalten der Transferkennlinie eines repräsentativen TFTs dargestellt (4.25). Die Unterteilung der TFTs in diese zwei Gruppen demonstriert, dass für ZTO-TFTs mit einer hohen Dichte an Sauerstofffehlstellen ( $U_{th,Tag1} < 0$  V) die Anzahl des molekular adsorbierten Sauerstoffes steigt, was zu einer Erhöhung von  $U_{th}$  führt. Im Gegensatz dazu führt die Reduzierung der Anzahl an molekular adsorbiertem Sauerstoff bei TFTs mit einer geringeren Dichte an Sauerstofffehlstellen ( $U_{th,Tag1} > 0$  V) zu einer Verringerung von  $U_{th}$ . Interessanterweise verringert sich der Subthreshold-Anstieg für TFTs mit  $U_{th,Tag1} < 0$  V von 0,8 V/dec auf 0,5 V/dec. Dahingegen bleibt er für TFTs mit  $U_{th,Tag1} > 0$  V konstant bei 0,5 V/dec. Dies bestätigt erneut, dass Sauerstofffehlstellen (deren Dichte für TFTs mit  $U_{th,Tag1} < 0$  V größer ist als für TFTs mit  $U_{th,Tag1} > 0$  V) den Subthreshold-Anstieg stark beeinträchtigen.

Dieser Mechanismus der Selbstheilung kann durch die Analyse der Austrittsarbeit von ZTO-Schichten bestätigt werden. Hierzu wurden unterschiedliche Schichten mit variierendem Sauerstoffanteil in der Sputteratmosphäre hergestellt, um gezielt die Sauerstofffehlstellen zu variieren. Abb. 4.26 zeigt den zeitlichen Verlauf der Austrittsarbeit  $W_A$ . Es kann festgestellt werden, dass unabhängig vom anfänglichen Zustand die Austrittsarbeit für alle Schichten konvergiert ( $W_A = 4,4$  eV).

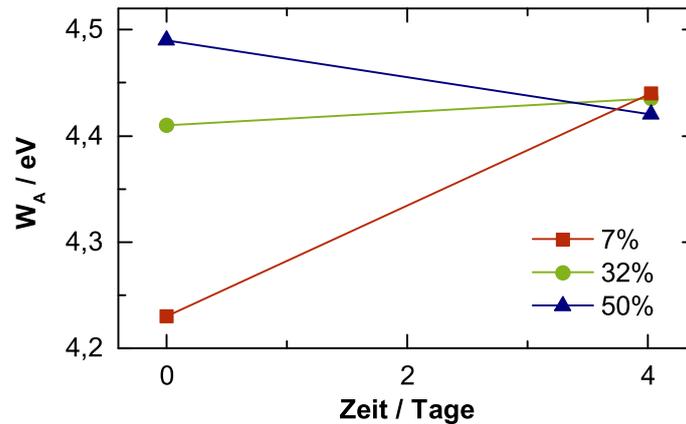


Abb. 4.26.: Zeitlicher Verlauf der Austrittsarbeit  $W_A$  des ZTO-Halbleiter nach der Herstellung in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks in der Sputteratmosphäre.

Die langfristige Neuorientierung des adsorbierten Sauerstoffs kann durch eine TPD-Analyse von jungen TFTs (3 Wochen) und älteren TFTs (10 Monate) bestätigt werden. Abb. 4.27 zeigt die Verschiebung der Schwellspannung  $\Delta U_{th,0}$  nach thermisch induzierter Desorption von Sauerstoff.

Bestimmt man nun die Aktivierungsenergie  $W_{akt}$  für die Desorption von Sauerstoff, wird ersichtlich, dass unabhängig vom TFT Alter  $W_{akt} = 0,3 \text{ V}$  beträgt (siehe auch Kapitel 4.2). Somit besitzt der molekular adsorbierte Sauerstoff bei bei-

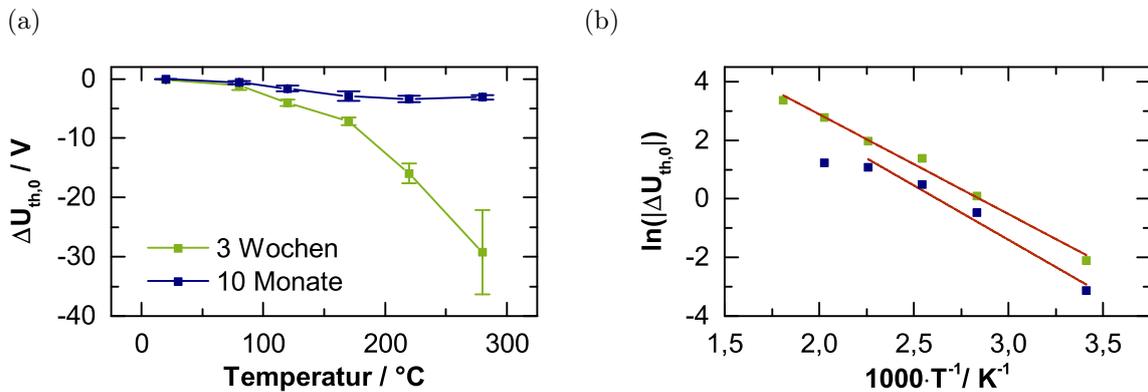


Abb. 4.27.: Einfluss des TFT Alters auf die thermisch induzierte Desorption von Sauerstoff bei der Lagerung im Vakuum. Als Indikator dient die Änderung der Schwellspannung  $\Delta U_{th,0}$  nach Ausheizen der Probe bei erhöhter Temperatur im Vakuum bezogen auf den Anfangswert  $U_{th}(t = 0)$  (a). Der entsprechende Arrheniusgraph dient zur Bestimmung der thermischen Aktivierungsenergie der Sauerstoffdesorption (b).

den TFTs die gleiche Bindungsenergie. Der wesentliche Unterschied liegt jedoch in der Menge an adsorbierten Sauerstoff. Bei einem 10 Monate altem TFT beträgt  $\Delta U_{th,0} = -3,1 \text{ V}$  nach thermisch induzierter Desorption bei  $280^\circ\text{C}$ . Der 3 Wochen alte TFT zeigt jedoch eine sehr starke Verschiebung von  $\Delta U_{th,0} = -29,2 \text{ V}$ . Die Verschiebung der Schwellspannung korreliert in beiden Fällen mit der Menge an desorbierten Sauerstoff.

#### 4.6.2. Langzeitabhängigkeit der elektrischen Stabilität

In diesem Kapitel soll untersucht werden, ob über der langfristigen Änderung der TFT Parameter hinaus, auch die Gate-Bias Stabilität einer Dynamik unterworfen ist. Abb. 4.28 zeigt die Verschiebung der Schwellspannung  $\Delta U_{th}$  eines TFTs während positivem Bias-Stress in Abhängigkeit des TFT Alters. Bei einem 3 Wochen alten TFT kann eine Verschiebung von  $\Delta U_{th} = 1,0 \text{ V}$  nach 20 min Bias-Stress beobachtet werden. Demgegenüber beträgt  $\Delta U_{th} = 0,3 \text{ V}$  für den selben TFT mit einem Alter von 14 Wochen. Für die weitere Diskussion sind die Stabilitätsparameter in Tab. 4.4 extrahiert worden. Interessanterweise ist  $\Delta U_{th,\infty} = 3 \text{ V}$  unabhängig vom TFT Alter. Somit bleibt die Dichte der relevanten Fallenzustände konstant. Allerdings ist die Zeitkonstante  $\tau = 5 \text{ min}$  für einen 3 Wochen alten TFT signifikant kleiner als für einen 14 Wochen alten TFT ( $\tau = 270 \text{ min}$ ). Da von einer gleich bleibenden Dichte an Fallenzuständen an der Halbleiter-Dielektrikum-Grenzfläche auszugehen

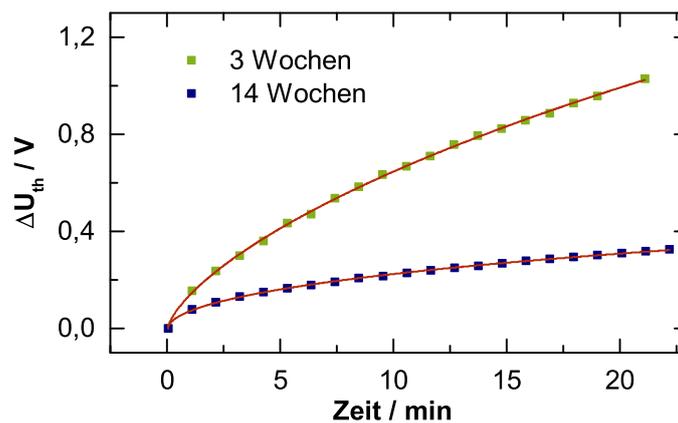


Abb. 4.28.: Einfluss des TFT Alters auf die Verschiebung der Schwellspannung  $\Delta U_{th}$  während positivem Bias-Stress mit  $U_{GS,bias} = 10 \text{ V}$ .

Tab. 4.4.: Extrahierten Stabilitätsparameter aus der Bias-Stress Untersuchung von ZTO-TFTs in Abhängigkeit des TFT Alters.

TFT Alter	$\Delta U_{th,\infty} / \text{V}$	$\tau / \text{min}$	$\beta$
3 Wochen	3	5	0,7
14 Wochen	3	270	0,5

ist, kann die Adsorption von Sauerstoff als dominierende Ursache identifiziert werden. In Kapitel 4.6.1 konnte bereits gezeigt werden, dass die Oberfläche des ZTOs langfristig gegenüber Adsorbaten reaktionsträger wird. Durch die reduzierte Adsorptionsrate kommt es zu einer deutlichen Erhöhung der Zeitkonstante der Schwellspannungsänderung beim positivem Gate-Bias. Zusätzlich zu der unterschiedlichen Zeitkonstante zeigt auch der ermittelte Beschleunigungsfaktor  $\beta$  eine Abhängigkeit vom TFT Alter. Diese Beobachtung deutet auf eine erhöhte Energiebarriere für das Einfangen der Ladungsträger in Fallenzustände hin (siehe Kapitel 4.5). Die Dichte an adsorbiertem Sauerstoff ist für einen 3 Wochen alten TFT zu Beginn des Bias-Stress höher. Infolgedessen müssen die Ladungsträger eine höhere Barriere überwinden, bevor sie in Fallenzustände des adsorbierten Sauerstoffs eingefangen werden. Für eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurden daher die Bias-Stress Untersuchungen in dieser Arbeit für TFTs mit identischem Alter durchgeführt.

## 5. Strategien zur Reduzierung der umweltbedingten Instabilität von ZTO-TFTs

Dünnschichttransistoren auf Basis von Metalloxid-Halbleiter zeigen bekanntlich eine erhöhte Sensitivität gegenüber Gasen aus der Atmosphäre. Im besonderen Maße spielt dabei die Wechselwirkung mit Sauerstoff und Wasser eine wichtige Rolle. Nachdem eine detaillierte Untersuchung dieser Wechselwirkungen in Kapitel 4 durchgeführt worden ist, werden nachfolgend verschiedene Strategien zur Verbesserung der Stabilität an Atmosphäre vorgestellt. Generell können zwei wesentliche Ansätze verfolgt werden: zum einem können die Prozessbedingungen zur Abscheidung des Halbleiters optimiert werden (z. B. Ausheiztemperatur [103]) und zum anderem kann dieser durch eine Verkapselung vor der Atmosphäre geschützt werden [62, 62, 104, 105].

Eine relevante Fragestellung in Bezug auf die Prozessbedingungen ist der Einfluss der Abscheidetemperatur des Metalloxids. Hinsichtlich der möglichen technologischen Vorteile ist es verwunderlich, dass hierzu keine Untersuchungen bekannt sind. In Kapitel 5.1 wird die alternative Abscheidung des Metalloxid-Halbleiters bei erhöhter Temperatur und die damit verknüpfte Verbesserung der Stabilität demonstriert. In Kapitel 5.2 wird zunächst die Problematik der konventionellen Verkapselungstechnologien vorgestellt und anschließend die Verkapselung von Metalloxid-TFTs mit ozonbasierter ALD demonstriert. Abschließend werden Top-Gate TFTs auf Basis der ozonbasierten ALD demonstriert (Kapitel 5.3). Diese bieten Vorteile hinsichtlich einer höheren Stabilität im Vergleich zu konventionellen Bottom-Gate TFTs.

## 5.1. Alternative Abscheidung des Zinkzinnoxids bei erhöhter Temperatur

Metalloxid-TFTs müssen typischerweise nach der Abscheidung des Metalloxids (hier Zinkzinnoxid) bei Raumtemperatur einer thermischen Nachbehandlung unterzogen werden. Das Ausheizen führt zu einer Verbesserung der TFT Charakteristika und zum anderen wird die Stabilität des TFTs hinsichtlich Bias-Stress verbessert [18, 91, 106]. Eine detaillierte Analyse des Ausheiz-Prozesses ist in Kapitel 3.4.1 erörtert worden. In diesem Kapitel wird nun alternativ die Abscheidung bei erhöhter Temperatur (nachfolgend als in-situ Heizung bezeichnet) vorgestellt. Im Idealfall wäre dadurch ein nachträgliches Ausheizen des Halbleiters nicht mehr notwendig. Weiterhin werden die daraus resultierenden Vorteile hinsichtlich der umweltbedingten Instabilität diskutiert und anhand der verbesserten Bias-Stress Stabilität erörtert.

### 5.1.1. Gegenüberstellung mit dem konventionellen Ausheiz-Prozess

Die Abscheidung des ZTO-Kanals bei Raumtemperatur führt in der Regel zu Sauerstofffehlstellen, die durch nachträgliches Ausheizen an Luftatmosphäre geheilt werden [107]. Abb. 5.1 (a) zeigt die Transferkennlinie eines ZTO-TFTs vor und nach dem Ausheizen bei 400 °C an Luft. Erwartungsgemäß sind die TFT Parameter

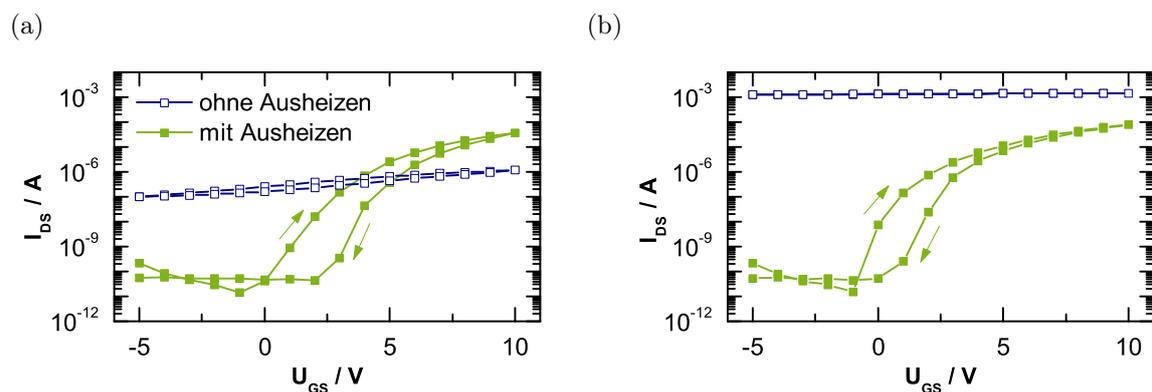


Abb. 5.1.: Einfluss des Ausheiz-Prozesses auf die Transferkennlinie eines ZTO-TFTs. Die Abscheidung des ZTO-Kanals erfolgt bei Raumtemperatur (a) und bei 400 °C (b) in einer reinen Ar-Sputteratmosphäre ( $p_{O_2} = 0\%$ ).

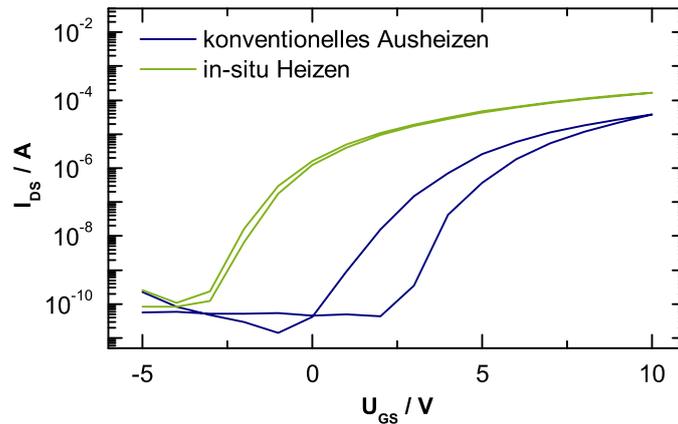


Abb. 5.2.: Vergleich der Transferkennlinien eines TFTs mit konventionellem Ausheizprozess und einem mit in-situ Heizung (400 °C und  $p_{O_2} = 50\%$ ).

wie z. B. die Sättigungsfeldeffektbeweglichkeit ( $\mu_{sat} = 0,02 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) und die Schwellspannung ( $U_{th} = -8,8 \text{ V}$ ) nicht-ausgeheizter TFTs mangelhaft. Alternativ zu diesem konventionellen Verfahren wurde der ZTO-Halbleiter bei 400 °C abgeschieden. Abb. 5.1 (b) zeigt die Transferkennlinie dieses TFTs. Durch die Abscheidung des ZTOs bei erhöhter Temperatur in einer reinen Ar-Atmosphäre kommt es zu einer hohen Dichte an Sauerstofffehlstellen und daraus resultierend einem leitfähigen Kanal, der nicht verarmt werden kann. Ein ähnlicher Effekt konnte auch beim Ausheizen des Metalloxid-Halbleiters in einer sauerstoffarmen Atmosphäre (z. B. Vakuum) beobachtet werden [44]. Folglich ist wie im Fall der Abscheidung bei Raumtemperatur ein nachträgliches Ausheizen an Luft nötig, um eine typische Transfercharakteristik zu erhalten. Die Abscheidung bei erhöhter Temperatur ohne zusätzliche Anpassung der Abscheideparameter weist daher keinen Vorteil gegenüber dem konventionellen Verfahren auf. Dem Entstehen von Sauerstofffehlstellen kann allerdings durch die Hinzugabe von Sauerstoff in die Sputteratmosphäre vorgebeugt werden.

Abb. 5.2 verdeutlicht den Einfluss des reaktiven Sputterns ( $p_{O_2} = 50\%$  in der Sputteratmosphäre) auf einen bei 400 °C abgeschiedenen ZTO-Kanal. Diese TFTs weisen bereits ohne einen zusätzlichen Ausheiz-Prozess sehr gute Charakteristika mit  $\mu_{sat} = 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $U_{th} = 1 \text{ V}$ , und  $U_h = 0,2 \text{ V}$  auf. Im Vergleich dazu zeigen konventionell ausgeheizte TFTs eine niedrigere Sättigungsfeldeffektbeweglichkeit ( $\mu_{sat} = 5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ), höhere Schwellspannung ( $U_{th} = 3 \text{ V}$ ) und größere Hysteresespan-

## 5. Strategien zur Reduzierung der umweltbedingten Instabilität von ZTO-TFTs

Tab. 5.1.: Vergleich der charakteristischen TFT Parameter  $\mu_{sat}$ ,  $U_{th}$ ,  $S$  und  $U_h$  der untersuchten TFTs.

	$\mu_{sat}/\text{cm}^2/\text{Vs}$	$U_{th}/\text{V}$	$S/\text{V}/\text{dec}$	$U_h/\text{V}$
konventionelles Ausheizen (bei 400 °C)	5	3	0,7	0,55
in-situ Heizen (bei 400 °C und $p_{O_2} = 50\%$ )	8	1	0,5	0,20

nung ( $U_h = 0,6\text{ V}$ ). Tab. 5.1 zeigt eine Übersicht der TFT Parameter mit konventionell ausgeheizten sowie mit in-situ geheizten ZTO-Kanälen. Im Fall der bei Raumtemperatur abgeschiedenen Schichten führt jedoch die Hinzugabe von Sauerstoff in die Sputter-Atmosphäre zu stark degradierten TFT Parameter ( $\mu_{sat} = 0,02\text{ cm}^2/\text{Vs}$  und  $U_{th} = 7\text{ V}$ ). Ein nachträgliches Ausheizen verbesserte die Parameter nicht, so dass diese Bauelemente nachfolgend nicht mehr betrachtet werden. Die stark positive Schwellspannung deutet darauf hin, dass der ZTO-Halbleiter stark oxidiert ist und eine geringe Dichte an Sauerstofffehlstellen aufweist (entspricht einer geringeren Dotierung). Infolgedessen ist die angelegte Gatespannung (hier maximal 15 V) nicht ausreichend, um genügend Ladungsträger im Kanal anzureichen, so dass der Ladungstransport durch das Einfangen von Ladungsträger in bandkantennahen Fallenzustände limitiert ist (niedriges  $\mu_{sat}$ ).

Für die Untersuchung der prinzipiellen Unterschiede konventionell ausgeheizter und in-situ geheizter ZTO-Kanäle wird zunächst die Morphologie dieser Schichten verglichen. Abb. 5.3 zeigt Querschnittsbilder, die mittels eines Transmissionselektronenmikroskops (TEM) aufgenommen wurden. Die Fourier-Analyse dieser Aufnahmen bestätigt, dass beide Schichten keine kristalline Phase besitzen. Der ZTO-Halbleiter ist somit amorph, unabhängig von den hier gewählten Prozessbedingungen. Interessanterweise besitzt die in-situ geheizte Schicht eine geringere Schichtdicke (10 nm) als die bei Raumtemperatur (20 nm) hergestellte Schicht, trotz konstant gehaltener Sputterzeiten. Erkenntlicherweise ist der Haftkoeffizient gesputterter Partikel an der Substratoberfläche bei 400 °C geringer als bei Raumtemperatur. Somit ist die Sputterrate geringer und es resultiert eine geringere Schichtdicke. Zusätzlich führt die reaktive Sputteratmosphäre zum reaktiven Ionenätzen der aufwachsenden Schicht durch negativ geladenen Sauerstoff. Abb. 5.3 (b) verdeutlicht zudem, dass eine raue Grenzfläche zwischen Halbleiter-Dielektrikum (hier

## 5.1. Alternative Abscheidung des Zinkzinnoxids bei erhöhter Temperatur

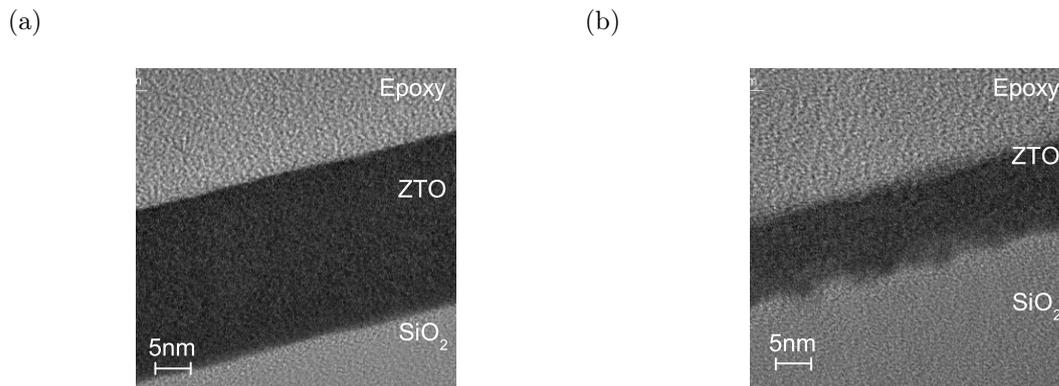


Abb. 5.3.: TEM Aufnahmen der konventionell ausgeheizten (a) und in-situ geheizter (b) ZTO-Schicht.

ZTO-SiO<sub>2</sub>) entsteht. In Vergleichsexperimenten konnte durch alleinige Variation der Schichtdicke des Kanals im Bereich von 10 – 40 nm kein signifikanter Einfluss auf die TFT Parameter beobachtet werden, so dass die geringere Schichtdicke für die Interpretation der Ergebnisse vernachlässigbar ist.

Zusätzlich zu der morphologischen Untersuchung ist eine optische Analyse der Schicht notwendig. Ein geeignetes Verfahren ist die spektrale Bestimmung des Absorptionskoeffizienten. Hierdurch kann die Dichte der bandkantennahen Defektstellen qualitativ bestimmt werden. Abb. 5.4 zeigt den spektralen Verlauf des Absorptionskoeffizienten einer 500 nm dicken ZTO-Schicht. Offensichtlich führt die

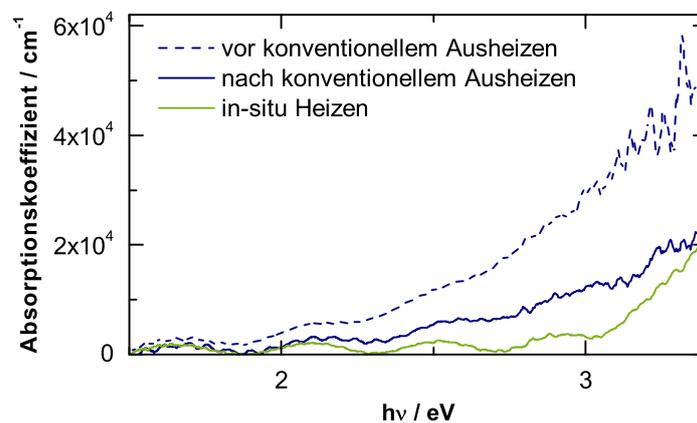


Abb. 5.4.: Vergleich der Absorptionsspektren konventionell ausgeheizter bzw. in-situ geheizter ZTO-Schichten.

Abscheidung bei Raumtemperatur zu einer hohen Dichte an bandkantennahen Defektstellen, da in diesem Bereich ( $h\nu > W_g = 2,8 \text{ eV}$ ) der Absorptionskoeffizient stark zunimmt. Allerdings kommt es durch das nachträgliche Ausheizen dieser Schichten zu einer Reduzierung der Dichte dieser Defektstellen. Im Gegensatz dazu kann die Entstehung bandkantennaher Defektstellen durch eine Abscheidung des ZTO-Halbleiters bei  $400^\circ\text{C}$  vermieden werden. *Kamiya et al.* konnten bereits demonstrieren, dass die Reduzierung bandkantennaher Defektstellen eine bedeutende Voraussetzung für die Herstellung leistungsstarker TFTs ist [108]. Diese Strategie kann durch das hier vorgestellte Verfahren anhand der höheren Werte für  $\mu_{sat}$  und  $U_{th} < 1 \text{ V}$  bestätigt werden.

### 5.1.2. Untersuchung zur umweltbedingten Sensitivität und Stabilität

Um den Einfluss von Adsorbaten aus der Luftatmosphäre zu untersuchen, wurden die TFTs in Luft und Vakuum ( $p = 10^{-7} \text{ mbar}$ ) charakterisiert. Abb. 5.5 (a) zeigt die Transferkennlinie der untersuchten TFTs in Luft und anschließender 8-tägiger Lagerung im Vakuum. Im Fall der konventionell ausgeheizten TFTs kommt es durch die Desorption von Wasser zu einer signifikanten Reduzierung der Hysteresis. Diese Beobachtung deutet auf den Zusammenhang zwischen einer hohen Dichte an bandkantennahen Zustände und einer erhöhten Dichte an Adsorptionsstellen, was gleichzeitig einer höheren Dichte an Adsorbaten entspricht. Diese Zustände entstehen durch Sauerstofffehlstellen [109] und begünstigen die Adsorption von Gasen aus

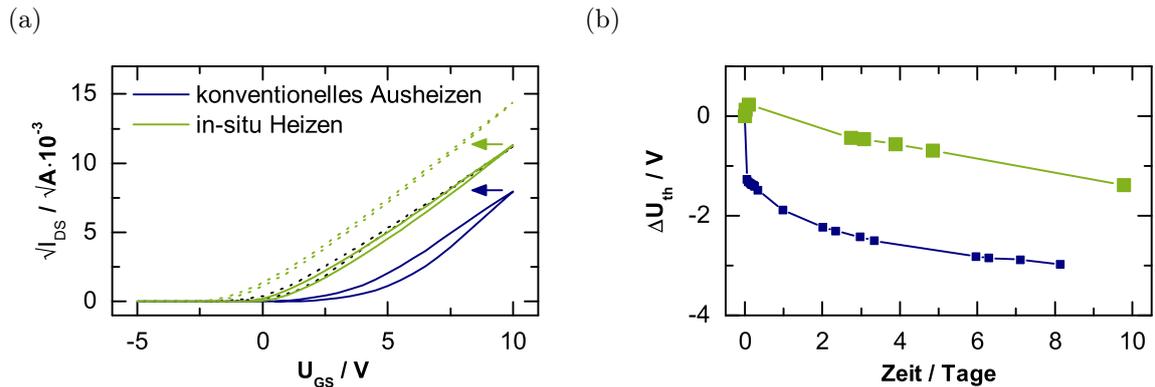


Abb. 5.5.: Transferkennlinie der untersuchten TFTs in Luft (durchgezogen) und Lagerung im Vakuum ( $p = 10^{-7} \text{ mbar}$ ) nach 8 Tagen (gestrichelt) (a). Verschiebung der Schwellspannung  $\Delta U_{th}$  während der Lagerung im Vakuum (b).

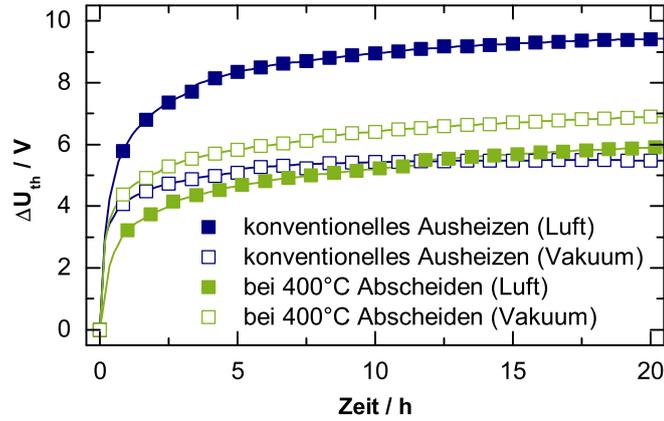


Abb. 5.6.: Verschiebung der Schwellspannung  $\Delta U_{th}$  konventionell ausgeheizter bzw. in-situ geheizter TFTs während positivem Bias-Stress ( $U_{GS,bias} = 10\text{ V}$ ) in Luft und Vakuum ( $p = 10^{-4}\text{ mbar}$ ).

der Luftatmosphäre. Die kurze Zeitkonstante des Einfangens von Ladungsträgern der bandkantennahen Zustände bestätigt Wasser als Hauptursache der Hysterese. Abb. 5.5 (b) zeigt den Verlauf der Schwellspannungsänderung  $\Delta U_{th}$  während der Lagerung im Vakuum. Die Evakuierung der Messkammer findet zum Zeitpunkt  $t = 0$  statt. Auch hier ist im Fall der konventionell ausgeheizten TFTs der starke Einfluss von Adsorbaten deutlich zu erkennen. Während nach 3 Tagen diese TFTs ein  $\Delta U_{th} = -2,4\text{ V}$  aufweisen, beträgt  $\Delta U_{th} = -0,5\text{ V}$  bei TFTs mit einem bei  $400\text{ °C}$  abgeschiedenen Kanal. Interessanterweise ist der Effekt energetisch flacher Zustände ebenso im zeitlichen Verlauf von  $\Delta U_{th}$  zu erkennen. Die Schwellspannung der konventionell ausgeheizten TFTs reduziert sich bereits bei  $t = 1\text{ h}$  um  $\Delta U_{th} = -1,3\text{ V}$ . Eine ergänzende Untersuchung dieser Schicht mittels Kelvin Probe ergibt eine Abnahme der Austrittsarbeit von  $W_A = 4,7\text{ eV}$  auf  $W_A = 4,3\text{ eV}$ , ermittelt jeweils für Luft und Vakuum. Im Gegensatz dazu bleibt  $W_A = 4,4\text{ eV} = const.$  bei  $400\text{ °C}$  abgeschiedenen ZTO-Schichten. Dieses Ergebnis hat in Hinblick auf Anwendungsfälle, in denen die Verkapselung des Gesamtsystems notwendig ist (z. B. OLED-Bildschirme), eine besondere Bedeutung [110].

Die Bias-Stress Stabilität der TFTs ist, wie bereits in Kapitel 4.5 beschrieben, durch Adsorbate aus der Luftatmosphäre stark beeinträchtigt. Eine Gegenüberstellung der Bias-Stress Stabilität der untersuchten TFTs kann der Abb. 5.6 entnommen werden. Diese zeigt die Verschiebung der Schwellspannung  $\Delta U_{th}$  während positivem

Bias-Stress mit  $U_{GS,bias} = 10\text{ V}$  in Luft und Vakuum. Nahezu alle zeitlichen Verläufe von  $\Delta U_{th}$  zeigen eine Sättigung nach  $t = 20\text{ h}$ . Konventionell ausgeheizte TFTs haben eine wesentlich höhere Verschiebung der Schwellspannung im Vergleich zu TFTs mit in-situ Heizung. Auch diese nachteilige Eigenschaft ist auf eine deutlich höhere Anzahl an adsorbiertem Sauerstoff auf der ZTO-Oberfläche zurückzuführen. Dieser erzeugt Fallenzustände für Elektronen, die im eingefangenen Zustand den Kanal verarmen und somit eine positive Verschiebung von  $U_{th}$  verursachen [92]. In Abwesenheit von Sauerstoff während der Untersuchung im Vakuum zeigen beide TFT-Typen eine vergleichbare Änderung von  $U_{th}$ . Diese Verschiebung wird durch das Einfangen von Elektronen in Fallenzustände an der Halbleiter-Dielektrikum-Grenzfläche verursacht.

Zusammengefasst kann festgestellt werden, dass die alternative Abscheidung des ZTO-Kanals bei erhöhter Temperatur ( $400\text{ °C}$ ) eine Verbesserung der TFT Parameter zu Folge hat. Im Vergleich dazu zeigen konventionell ausgeheizte ZTO-TFTs deutlich schlechtere Charakteristika (niedrigeres  $\mu_{sat}$ , höheres  $U_{th}$  und  $U_h$ ). Die reduzierte Dichte an bandkantennahen Defektstellen führt darüberhinaus zu einer geringeren Sensitivität gegenüber Adsorbaten, was sich in einer niedrigeren Schwellspannung und Hysteresespannung widerspiegelt. Schließlich wurde die verbesserte Stabilität hinsichtlich der Atmosphäre anhand des verbesserten Bias-Stress Verhaltens bestätigt. Während die konventionell ausgeheizten TFTs nach  $t = 20\text{ h}$  eine Verschiebung der Schwellspannung von etwa  $\Delta U_{th} = 9\text{ V}$  aufweisen, beträgt  $\Delta U_{th} = 6\text{ V}$  für die in-situ geheizten TFTs.

### 5.2. Verkapselungen für ZTO-TFTs mit ozonbasierter ALD

Die umweltbedingte Instabilität von Metalloxid-TFTs kann auch durch eine Verkapselung des TFTs reduziert. Typischerweise werden Verfahren wie z. B. CVD und Sputtern, genutzt um Gasdiffusionsbarrieren für Metalloxid-TFTs herzustellen [20, 77, 111]. Die Problematik dieser Verkapselungstechnologien wird nachfolgend in Kapitel 5.2.1 erörtert. Das Verfahren der ALD ermöglicht im Gegensatz zu den bereits genannten Technologien Gasbarrieren mit den niedrigsten Permeationsraten für Wasser und Sauerstoff [112]. Allerdings führt die Verkapselung von TFTs mittels

konventioneller ALD zu einer Degradation der TFT Charakteristika, was durch eine nachträgliche Behandlung wieder rückgängig werden muss [104]. Die Erörterung dieser Problematik und die Vorstellung einer geeigneten Lösung sind wesentliche Bestandteile des Kapitels 5.2.2.

### 5.2.1. Problematik konventioneller Verkapselungstechnologien

Die Verkapselung von Metalloxid-TFTs wurde bereits 2005 von *Hong et al.* demonstriert [113]. Dabei wurde  $\text{SiO}_2$  mittels Sputtern auf dem Metalloxid-Halbleiter abgeschieden. Allerdings beobachteten die Autoren eine starke Degradation der TFT Parameter, insbesondere die negative Verschiebung der Schwellspannung, nach der Verkapselung. Bereits in diesem ersten Bericht wurde als Ursache das Entfernen von adsorbiertem Sauerstoff vermutet. Bekanntlich stellt Sauerstoff einen Fallenzustand für Elektronen dar. Somit führt die Desorption von Sauerstoff zu einer Erhöhung der Ladungsträgerdichte und Reduzierung von  $U_{th}$  [19]. Die Desorption des Sauerstoffs kann auf das mechanische Entfernen mittels hochenergetischer Sputterpartikel zurückgeführt werden [111]. Infolgedessen muss der verkapselte TFT nachträglich in einer oxidierenden Atmosphäre (z. B. Luft) ausgeheizt werden.

Neben dem Sputtern wurde in häufigerem Maße das Verfahren der Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) als Verkapselungstechnologie genutzt. *Jeong et al.* [62] nutzten PECVD, um eine  $\text{SiO}_2$ -Verkapselung abzuscheiden. Jedoch wurde auch hier eine Degradation der TFT Parameter durch die Verkapselung beobachtet. Bei der Abscheidung von  $\text{SiO}_2$  mittels PECVD wird  $\text{SiH}_4$  als Prozessgas genutzt. Dabei entsteht Wasserstoff als Abprodukt und führt zu einer Dotierung des Metalloxid-Halbleiters während des Verkapselungsprozesses. Zum Wiederherstellen der TFT Charakteristika muss somit auch bei der Verkapselung mittels PECVD ein nachträgliches Ausheizen durchgeführt werden. Alternativ kann auch eine Pufferschicht auf dem Metalloxid-Halbleiter aufgebracht werden, die den Halbleiter vor der Beschädigung durch den Verkapselungsprozess schützt [114].

Neben den konventionellen Verfahren (Sputtern und PECVD) konnten auch Verkapselungen mittels Spin-Coating eines organischen Materials realisiert werden [104, 115, 116]. *Cho et al.* demonstrierten eine Verkapselung auf Basis von Polyimid (PI), die die TFT Parameter nicht beeinflusst und kein nachträgliches Ausheizen benötigt [115]. Der Vorteil dieses Verfahrens ist zudem, dass kein kostenintensiver

Vakuumprozess für die Abscheidung der Verkapselung notwendig ist.

Ein wesentlicher Nachteil, zusätzlich zu der nötigen Nachbehandlung, der genannten Verkapselungstechnologien ist die hohe Gasdurchlässigkeit der resultierenden Schicht. Hinsichtlich einer langfristigen Stabilität des TFTs gegenüber Umwelteinflüssen, insbesondere der Adsorption von Sauerstoff und Wasser, muss eine niedrige Gaspermeationsrate gewährleistet sein. Gesputterte Dielektrika neigen bekanntlich zu einer Kristallisierung, was die Bildung von Korngrenzen zur Folge hat [21]. Damit verbunden wird die Gasdurchlässigkeit der Schicht erhöht und ein Einfluss der Atmosphäre auf den TFT begünstigt. PECVD-Schichten weisen sogar eine höhere Defektdichte auf als gesputterte Schichten, was sich negativ auf die Gaspermeation auswirkt [117]. Schließlich ist die Gasdurchlässigkeit organischer Dielektrika am höchsten, wodurch sie eindeutig ungeeignet für eine effiziente Verkapselung sind [118].

Eine vielversprechende Alternative bezüglich sehr niedriger Gaspermeationsraten bietet das Verfahren der (ALD). Die hervorragende Gasbarriere-Eigenschaft mittels ALD hergestellter Schichten konnte bereits in vorangehenden Arbeiten demonstriert werden [112, 119]. *Cho* et al. haben die Realisierung von ALD-Verkapselungen für Metalloxid-TFT demonstriert [104]. Allerdings wird auch bei dieser Methode ein nachträgliches Ausheizen benötigt, da die TFT Charakteristika durch die Verkapselung verändert werden.

Ein Auszug der bekannten Verkapselungstechnologien und -materialien für gesputterte Metalloxid-TFTs ist in Tab. 5.2 dargestellt.

## 5.2. Verkapselungen für ZTO-TFTs mit ozonbasierter ALD

Tab. 5.2.: Übersicht der Verkapselungstechnologien und -materialien für gesputterte Metalloxid-TFTs.

Jahr	Technologie	Material	Nachbehandlung	Referenz
2005	Sputtern	SiO <sub>2</sub>	Ausheizen	[113]
2008	PECVD	SiO <sub>2</sub>	Ausheizen	[62]
2008	PECVD	SiO <sub>2</sub>	Ausheizen	[120]
2008	PECVD	SiO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O-Plasma	[20]
2008	Spin-Coating	PI		[115]
2009	ALD	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ausheizen	[104]
2009	Spin-Coating	PVP	Ausheizen	[104]
2009	Spin-Coating	PMMA		[116]
2009	Sputtern	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ausheizen	[92]
2009	PECVD	SiN <sub>x</sub>	Pufferschicht	[114]
2010	Sputtern	SiO <sub>2</sub>	Ausheizen	[111]
2010	PECVD	SiO <sub>2</sub>	Ausheizen	[121]
2010	PECVD	SiO <sub>2</sub>	Ausheizen	[122]
2011	Spin-Coating	Paraffin-Wax		[123]
2011	PECVD	SiN	Ausheizen	[124]
2011	PECVD	SiO <sub>2</sub> /SiN <sub>x</sub>	Ausheizen	[125]
2012	Spin-Coating	CYTOP	Ausheizen	[126]
2012	Sputtern	SiO <sub>x</sub>	Ausheizen	[127]
2012	Sputtern	ZTSO	Ausheizen	[105]

### 5.2.2. Gegenüberstellung konventioneller und ozonbasierter ALD

Die typische Transferkennlinie eines ZTO-TFTs vor und nach einer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verkapselung mittels konventioneller ALD basierend auf TMA und Wasser als Reaktanden ist in Abb. 5.7 dargestellt. Die Schwellspannung  $U_{th}$  der TFTs wird durch die Verkapselung stark reduziert (von ca. 3 V auf  $-23$  V). Der TFT wird dadurch praktisch unbrauchbar. Die Sättigungsfeldeffektbeweglichkeit bleibt dahingegen konstant bei  $\mu_{sat} = 7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Die Reduzierung von  $U_{th}$  durch eine ähnliche ALD-Verkapselung wurde bereits in vorherigen Berichten auf die Entfernung von Sauerstoff aus dem Metalloxid-Halbleiter zurückgeführt [110]. TMA und andere metallorganische ALD Präkursoren sind dafür bekannt, starke Lewis-Säuren zu sein. Das Sauerstoffmolekül ist allerdings auch eine Lewis-Säure und reagiert bekanntlich als neutrale Spezies nicht mit TMA [128]. Im Gegensatz dazu ist geladener Sau-

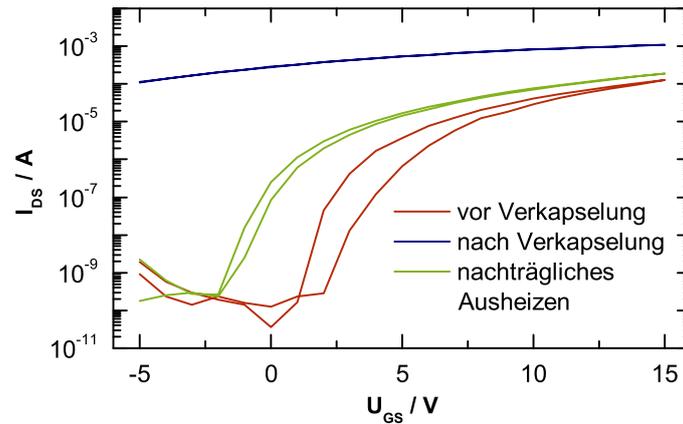


Abb. 5.7.: Transferkennlinien  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verkapselter TFTs mittels konventioneller ALD basierend auf TMA/Wasser bei  $80^\circ\text{C}$ .

erstoff eine deutlich schwächere Lewis-Säure und wurde sogar als Lewis-Base klassifiziert [129, 130]. Somit wird eine chemische Reaktion zwischen der Lewis-Säure TMA und dem negativ geladenem Sauerstoff möglich. Eine detaillierte Analyse der Reaktion zwischen einem Lewis-Säure-Base Paar kann den Referenzen [129, 130] entnommen werden. Es ist bekannt, dass adsorbierter Sauerstoff an der Oberfläche des Metalloxid-Kanals eine negative Oberflächenladung erzeugt und durch Einfangen von Elektronen eine Verarmungszone schafft [79]. Die Freilassung der Elektronen nach Entfernen der Sauerstoff-bedingten Fallenzustände führt zu einer Erhöhung der Ladungsträgerdichte und somit zu einer niedrigeren Schwellspannung [110, 111]. Dieser Effekt wurde auch grundsätzlich für TFTs mit anderen Metalloxid-Halbleitern wie z. B. IGZO beobachtet [104]. Daher ist in der Regel ein nachträglicher Prozessschritt wie z. B. das Ausheizen der verkapselten TFTs in einer oxidierenden Atmosphäre notwendig. Hierbei wird der adsorbierte Sauerstoff am Kanal wiederhergestellt und damit verbunden die freie Ladungsträgerdichte reduziert. Folglich können die ursprünglichen TFT Charakteristika erhalten werden. Als Beispiel hierzu ist die Transferkennlinie eines verkapselten TFTs nach dem Ausheizen bei  $200^\circ\text{C}$  für 10 min an Luft dargestellt (Abb. 5.7). Der ursprüngliche Wert der Schwellspannung ( $U_{th} = 3,1\text{ V}$ ) vor der Verkapselung konnte hierdurch nahezu vollständig wiederhergestellt werden.

Offensichtlich führt das Ausheizen an Luft zu einer Re-Adsorption von Sauer-

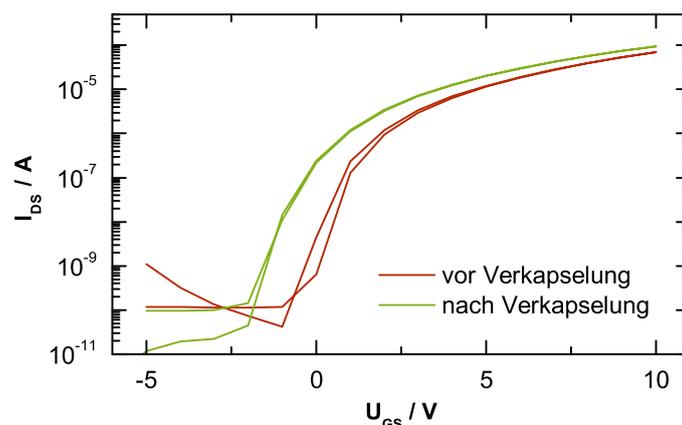


Abb. 5.8.: Transferkennlinie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verkapselter TFTs mittels ozonbasierter ALD (TMA/Ozon) bei  $80^\circ\text{C}$ .

stoff. Dieser Vorgang wird durch die thermisch aktivierte Erhöhung der Gaspermeabilität der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verkapselung bei erhöhter Temperatur ermöglicht [112]. Bemerkenswerterweise ist die Hysterese nach der Verkapselung deutlich geringer. Dieser Effekt kann auf die Desorption von Wasser während des Verkapselungs-Prozesses im Vakuum zurückgeführt werden. Der Einfluss von Wasser auf die Hysteresespannung wurde bereits in Kapitel 4.3.1 erläutert. Interessanterweise findet eine Re-Adsorption von Wasser, im Gegensatz zu Sauerstoff, durch das nachträgliche Ausheizen an Luft nicht statt. Offensichtlich sind für Sauerstoff Adsorptionsstellen frei, die für Wasser nicht zugänglich sind.

Hinsichtlich der Anwendung ist die Vermeidung zusätzlicher energie- und zeitaufwendiger Prozessschritte gewünscht und gefordert. Daher wird nachfolgend die Verkapselung von Metalloxid-TFTs basierend auf Ozon anstelle von Wasser als Oxidant für die ALD eingeführt. Wie gezeigt werden kann, wird durch diese Verkapselungsmethode eine nachträgliche Behandlung überflüssig. Im Allgemeinen sind ALD Prozesse basierend auf Ozon etabliert und das Reaktionsschema von TMA und  $\text{O}_3$  bereits erforscht [131]. Allerdings wurden bisher keine ALD Barrierschichten basierend auf Ozon für die Verkapselung von Metalloxid-TFTs verwendet. Abb. 5.8 zeigt die Transferkennlinie eines ZTO-TFTs vor und nach der Verkapselung mittels TMA/ $\text{O}_3$ . Im Gegensatz zu der Verkapselung basierend auf Wasser kommt es lediglich zu einer geringfügigen Reduzierung der Schwellspannung (von  $2,7\text{V}$  auf

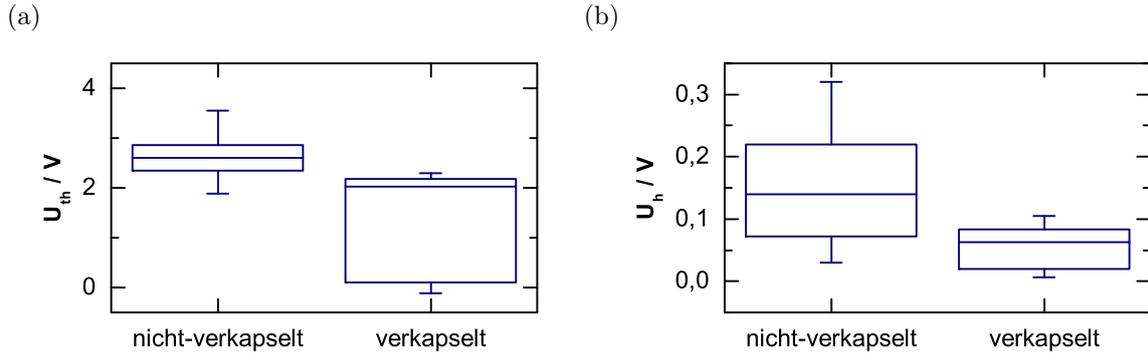


Abb. 5.9.: Boxplot der Schwellspannung  $U_{th}$  (a) und Hysteresespannung  $U_h$  (b) nicht-verkapselter und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -verkapselter TFTs. Stichprobenanzahl nicht-verkapselter TFTs: 33; verkapselter: 9.

1,3 V). Offensichtlich wird während eines TMA/ $\text{O}_3$  Prozesses Sauerstoff für die Re-Oxidation des Halbleiter zur Verfügung zu stellen. Infolgedessen kann der Wert der Schwellspannung erhalten werden. Es ist zu erwähnen, dass die Sättigungsfeldefektbeweglichkeit  $\mu_{sat} = 8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  nach der Verkapselung unverändert bleibt. Dahingegen ist die bei unverkapselten TFTs auftretende Hysterese in der Transfercharakteristik durch die Verkapselung nahezu vollständig eliminiert worden.

Die statistische Signifikanz dieser Ergebnisse kann der Übersicht in Abb. 5.9 entnommen werden. Hierbei ist der Boxplot der Schwellspannung  $U_{th}$  und Hysteresespannung  $U_h$  nicht-verkapselter und verkapselter TFTs aufgetragen. Es kann anhand des Median für  $U_{th}$  und  $U_h$  eindeutig bestätigt werden, dass die ozonbasierte Verkapselung die Schwellspannung nahezu unverändert lässt und die Hysterese fast vollständig eliminiert. Um den Einfluss von Ozon während der ALD-Verkapselung auf den TFT zu analysieren, wurde eine in-situ Charakterisierung durchgeführt. Hierzu wurde die Schwellspannung des TFTs während der Verkapselung in einem ALD-Reaktor aufgezeichnet. Es ist im Voraus zu erwähnen, dass die Behandlung eines nicht-verkapselten TFTs mit Ozon keine Veränderung der TFT Parameter verursacht. Abb. 5.10 (a) zeigt den Verlauf der Schwellspannung  $U_{th}$  bei einer einmaligen, wie bei einer ALD Prozess üblichen gepulsten, TMA Exposition ( $t_{Puls} = 200 \text{ ms}$ ). Wie erwartet wird  $U_{th}$  nach der Exposition mit bereits einem einzelnen TMA-Puls stark reduziert. Allerdings wird die Schwellspannung nach Einlass von Ozon in den ALD-Reaktor vollständig wiederhergestellt. Die Zeitkonstante  $\tau$  dieses Prozesses

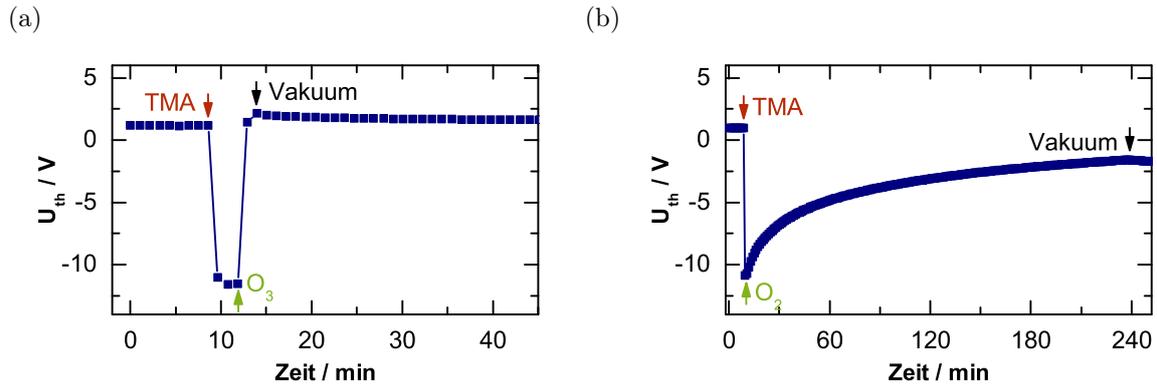


Abb. 5.10.: Einfluss einer TMA-Exposition ( $t_{Puls} = 200$  ms) auf die Schwellspannung  $U_{th}$  und anschließender  $O_3$ -Exposition ( $t_{O_3} = 200$  ms) (a) bzw.  $O_2$ -Exposition (b).

ist kleiner als die zeitliche Auflösung  $\Delta t$  dieses Experiments ( $\tau \ll \Delta t = 1$  min). Offensichtlich führt Ozon zu einer schnellen Adsorption von Sauerstoff an der Halbleiteroberfläche. Als Konsequenz erhöht sich  $U_{th}$  in Richtung des ursprünglichen Werts. Auffallenderweise kann eine derart schnelle Re-Adsorption von Sauerstoff nicht durch eine  $O_2$ -Exposition erreicht werden. Abb. 5.10 (b) zeigt den zeitlichen Verlauf von  $U_{th}$  während einer  $O_2$ -Exposition ( $p_{O_2} = 2$  mbar). Die Adsorption von Sauerstoff weist eine Zeitkonstante von  $\tau = 1,7$  h auf, die mehrere Größenordnungen größer als die bei einer  $O_3$ -Exposition ist ( $\tau \ll 1$  min). Die unterschiedlichen Zeitkonstanten der Adsorption können durch die höhere Elektronenaffinität des Ozons im Vergleich zu  $O_2$  erklärt werden [132]. Während die Bildungsenthalpie von  $O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$   $-0,44$  eV beträgt, ist sie für die Reaktion von Ozon mit einem Elektron mit  $-1,96$  eV signifikant höher und somit wahrscheinlicher. Dies führt zu einem effizienteren Einfangen von Ladungsträgern aus dem Halbleiter-Kanal.

Ein wichtiger Parameter bei der ALD-Verkapselung von TFTs ist die Abscheidetemperatur, da sie sowohl die physikalische Dichte der ALD-Schicht als auch die Anzahl der Defekte in der Schicht beeinflusst [133]. Abb. 5.11 verdeutlicht die Transferkennlinie eines ZTO-TFTs, der bei einer hohen Temperatur von  $200^\circ\text{C}$  mit einer  $100$  nm dicken  $Al_2O_3$ -Schicht verkapselt worden ist. Wie allerdings zu sehen ist, kommt es bei dieser hohen Temperatur zu einem stark leitfähigen Kanal, der keinen typischen Feldeffekt mehr aufweist. Im Vergleich dazu ist bei der Abscheidung bei  $80^\circ\text{C}$  eine typische Transferkennlinie erkennbar. Die hohe Leitfähigkeit der bei  $200^\circ\text{C}$  verkapselten TFTs ist durch das dauerhafte Entfernen von Sauerstoff aus dem

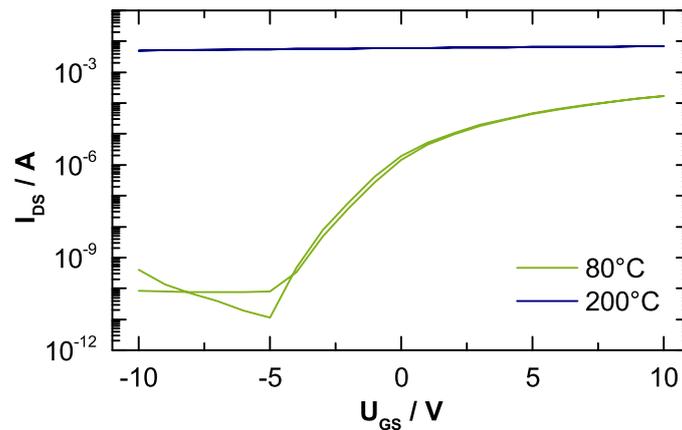


Abb. 5.11.: Einfluss der ALD-Abscheidetemperatur auf die Transferkennlinie eines  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -verkapselten TFTs mittels TMA/Ozon.

Metalloxid-Halbleiter zu erklären. In Kapitel 4.2 wurde bereits gezeigt, dass ab einer Temperatur von  $170^\circ\text{C}$  die stärkste Desorption des physisorbierten Sauerstoffs zu beobachten ist. Die Exposition mit Ozon während des Verkapselungsprozesses zeigt keine Re-Adsorption des Sauerstoffs. Bekanntlich steigt die Zerfallsrate des Ozons in Abhängigkeit der Temperatur an. Somit ist die Effizienz der Oxidation mittels Ozon bei hoher Temperatur niedriger. Die Verkapselung der TFTs bei einer hohen Temperatur ist somit zu Gunsten einer dichteren und defektärmeren Barrierschicht nicht möglich.

Nachfolgend sollen nun die in-situ Diffusionsprozesse während der Verkapselung mit Ozon studiert und mit dem konventionellen ALD-Prozess basierend auf Wasser verglichen werden. Zunächst findet eine Abschätzung der Schichtdicke einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Barrierschicht statt, die hinreichend ist, um die Diffusion des Präkursors eine Diffusion des Präkursors TMA zur Kanaloberfläche des TFTs verhindert. Hierzu wird eine Doppelschichtanordnung, die schematisch in Abb. 5.12 dargestellt ist, untersucht. Die insgesamt 50 nm dicke  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht besteht aus einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Lage, die mittels TMA/ $\text{O}_3$  hergestellt worden ist (Schichtdicke  $d_{\text{O}_3}$ ). Darauffolgend ist eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht mit TMA/ $\text{H}_2\text{O}$  abschieden worden (Schichtdicke  $d_{\text{H}_2\text{O}}$ ). Abb. 5.12 zeigt zudem die Änderung der Schwellspannung  $\Delta U_{th}$  durch die Verkapselung in Abhängigkeit der Schichtdicke  $d_{\text{O}_3}$ . Wie bereits vorher beschrieben, führt die alleinige Verkapselung mittels TMA/ $\text{H}_2\text{O}$  ( $d_{\text{O}_3} = 0$  nm) zu einer starken negativen Verschie-

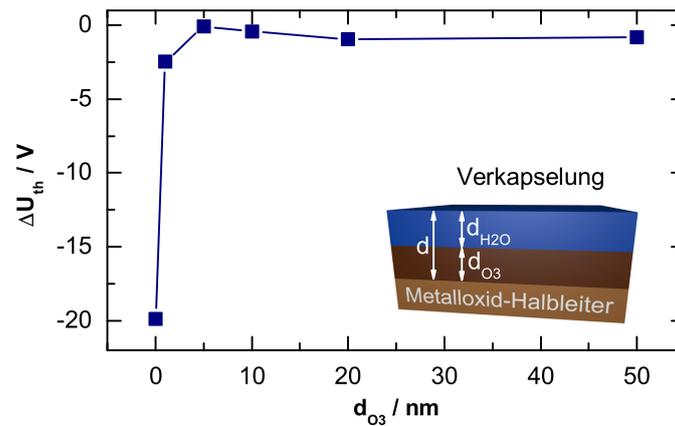


Abb. 5.12.: Verschiebung der Schwellspannung  $\Delta U_{th}$  bei Verkapselung mit einer Doppelschicht. Die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht mit der Dicke  $d_{O_3}$  bzw.  $d_{\text{H}_2\text{O}}$  wurde mit TMA/Ozon bzw. TMA/Wasser hergestellt. Die Gesamtschichtdicke beträgt  $d = d_{O_3} + d_{\text{H}_2\text{O}} = 50 \text{ nm}$ .

bung der Schwellspannung um etwa 20 V. Im Gegensatz dazu ermöglicht der Einsatz einer lediglich 1 nm dicken  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht basierend auf TMA/ $\text{O}_3$  bereits eine deutlich geringere Verschiebung  $\Delta U_{th} = -2,5 \text{ V}$ . Eine weitere Erhöhung der Dicke der Zwischenschicht  $d_{O_3}$  führt zu keiner weiteren signifikanten Reduzierung des Betrages von  $\Delta U_{th}$ . Somit ist eine 1 nm dünne  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht, die mittels TMA/ $\text{O}_3$  hergestellt wurde, in der Lage, den TFT-Kanal vor dem negativen Einfluss eines Präkursors in einem nachfolgenden ALD Prozess zu schützen. Dieses Ergebnis ist hinsichtlich eines ALD Prozesses, in dem Ozon als Oxidant nicht verwendet werden kann, von wichtiger Bedeutung. Darüberhinaus bestätigt dieses Ergebnis, dass die starke Verschiebung von  $U_{th}$ , die durch die konventionelle Verkapselung mittels TMA/ $\text{H}_2\text{O}$  verursacht wird, bereits während der ersten Nanometer der Abscheidung entsteht. Von großer Bedeutung ist auch die Tatsache, dass mögliche eingefangene Ladungen im Volumen der Verkapselungsschicht die Schwellspannung nicht beeinflussen. Dieser Effekt wurde in anderen Arbeiten für die Verschiebung der Schwellspannung verantwortlich gemacht [21]. Dies kann aus der Beobachtung geschlossen werden, dass bereits der Einsatz einer 1 nm dünnen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Barrierschicht mittels TMA/ $\text{O}_3$  zu einem niedrigen  $\Delta U_{th}$  führt, unabhängig von der Schichtdicke  $d_{\text{H}_2\text{O}}$ . Darüberhinaus ist  $\Delta U_{th}$  unabhängig von dem Abstand der Grenzfläche der Doppelschicht zum TFT-Kanal ( $d_{O_3} > 1 \text{ nm}$ ). Daher kann ein möglicher Einfluss eingefangener Ladungen an dieser Grenzfläche ausgeschlossen werden.

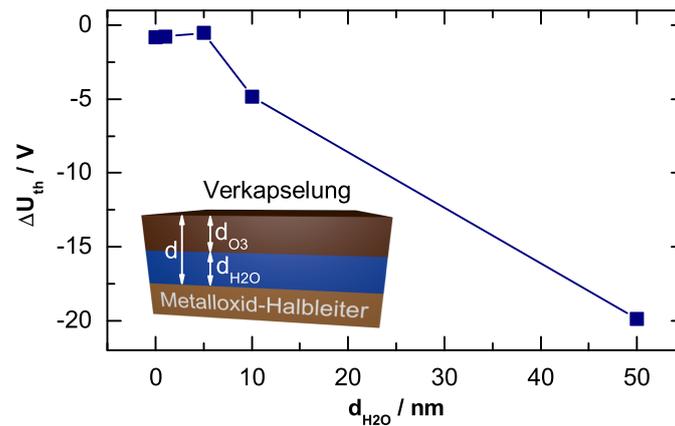


Abb. 5.13.: Verschiebung der Schwellspannung  $\Delta U_{th}$  bei Verkapselung mit einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Doppelschicht. Die  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Schicht mit der Dicke  $d_{H_2O}$  bzw.  $d_{O_3}$  wurde mit TMA/Wasser bzw. TMA/Ozon hergestellt. Die Gesamtschichtdicke beträgt  $d = d_{O_3} + d_{H_2O} = 50 \text{ nm}$ .

Analog zum oben beschriebenen Experiment ist nun nachfolgend die Schichtfolge des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  basierend auf TMA/ $\text{H}_2\text{O}$  und TMA/ $\text{O}_3$  getauscht worden (siehe Schichtschema in Abb. 5.13). Hierdurch kann untersucht werden, ob Ozon durch eine bereits vorhandene  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Schicht diffundieren kann. Abb. 5.13 zeigt die Änderung der Schwellspannung  $\Delta U_{th}$  in Abhängigkeit der Schichtdicke  $d_{H_2O}$ . Während  $\Delta U_{th}$  für  $d_{H_2O} < 5 \text{ nm}$  nahezu null ist, kann eine stetige Abnahme für  $d_{H_2O} > 5 \text{ nm}$  beobachtet werden. Wie bereits diskutiert, ist im Fall einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht, die nur mit TMA/ $\text{H}_2\text{O}$  hergestellt wurde, die Schwellspannung um  $\Delta U_{th} = -20 \text{ V}$  stark reduziert. Dieses Ergebnis zeigt, dass Ozon durch eine bereits vorhandene dünne  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht diffundieren kann. Der TFT-Kanal wird reoxidiert und somit die ursprüngliche Schwellspannung wiederhergestellt. Dieser Effekt nimmt jedoch mit steigender Schichtdicke  $d_{H_2O}$  ab, da die Diffusion von Ozon zur TFT-Oberfläche durch die existierende  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht verhindert wird. Somit wird die Behauptung, dass Ozon für die Wiederherstellung der TFT Charakteristika durch eine Re-Adsorption von Sauerstoff verantwortlich ist, bestätigt. Offensichtlich ist eine vergleichbare Reoxidation der Kanaloberfläche durch Wasser als Oxidant nicht möglich.

Die oben beschriebenen Ergebnisse haben eine allgemeine Gültigkeit in Hinblick auf die Verkapselung von Metalloxid-TFTs mittels ALD. Tab. 5.3 gibt eine Zusammenfassung der Schwellspannungsänderung  $\Delta U_{th}$  und Reduzierung der Hysterese  $\Delta U_h$  durch die Verkapselung mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$  wieder. Auch TFTs

## 5.2. Verkapselungen für ZTO-TFTs mit ozonbasierter ALD

Tab. 5.3.: Verschiebung der Schwellspannung  $\Delta U_{th}$  und Änderung der Hysteresespannung  $\Delta U_h$  (bezogen auf den Anfangswert  $U_{h,0}$ ) nach einer ALD Verkapselung basierend auf Wasser oder Ozon als Oxidant.  $U_h$  kann nur für ALD Dielektrika basierend auf Ozon als Oxidant angegeben werden, da nur diese eine charakteristische Transferkennlinie aufweisen.

Verkapselungsmaterial	Metalloxid-Halbleiter	$U_{th}/V$	$U_{th}/V$	$\Delta U_h/U_{h,0}/\%$
		Wasser	Ozon	Ozon
$Al_2O_3$	ZTO	-20,0	-1,4	-70
$TiO_2$	ZTO	-29,5	-1,8	-40
$ZrO_2$	ZTO	-9,0	-1,4	-100
$Al_2O_3$	IGZO	-1,1	0,1	-50

mit dem konventionellen Metalloxid-Halbleiter IGZO weisen eine Verschiebung der Schwellspannung durch die ALD-Verkapselung basierend auf Wasser als Oxidant auf. Hierbei ist jedoch eine geringere Verschiebung im Vergleich zu ZTO-TFTs zu beobachten. Diese kann möglicherweise auf die unterschiedlichen Herstellungsbedingungen der ZTO- und IGZO-Kanäle zurückgeführt werden. Die mittels Mittelfrequenz-Sputtern hergestellte IGZO-Schichten besitzen vermutlich eine geringere Dichte an negativ geladenem Sauerstoff als die RF gesputterten ZTO-Kanäle. Dennoch kann wie im Fall der ZTO-TFTs eine Verschiebung der Schwellspannung durch den Präkursor TMA vermieden werden, wenn Ozon anstelle von Wasser als Oxidant genutzt wird.

Um die Stabilität der ALD verkapselten TFTs basierend auf Ozon zu untersuchen, werden diese bei Raumtemperatur und Raumtemperatur im Dunkeln gelagert, um einen möglichen Einfluss von Licht zu vermeiden. Abb. 5.14 zeigt den zeitlichen Verlauf der Schwellspannung  $U_{th}$  und Hysteresespannung  $U_h$  für einen Zeitraum von 40 Tagen. Der erste Messpunkt repräsentiert die TFT Parameter vor der Verkapselung, während die nachfolgenden Datenpunkte für verkapselte TFTs ermittelt worden sind. Die herausragende Stabilität von  $U_{th}$  und die äußerst geringe Hysterese von 80 mV spiegelt die ausgezeichnete Gasbarriereeigenschaft der  $Al_2O_3$ -Verkapselung wieder, die mit TMA und Ozon hergestellt worden ist. Eine Permeation von Sauerstoff von Wasser aus der Luftatmosphäre wird somit erfolgreich verhindert.

Neben einer Langzeit-Stabilität der TFT Parameter ist auch eine hohe Bias-Stress Stabilität der TFTs gefordert. Eine eingehende Untersuchung der Bias-Stress

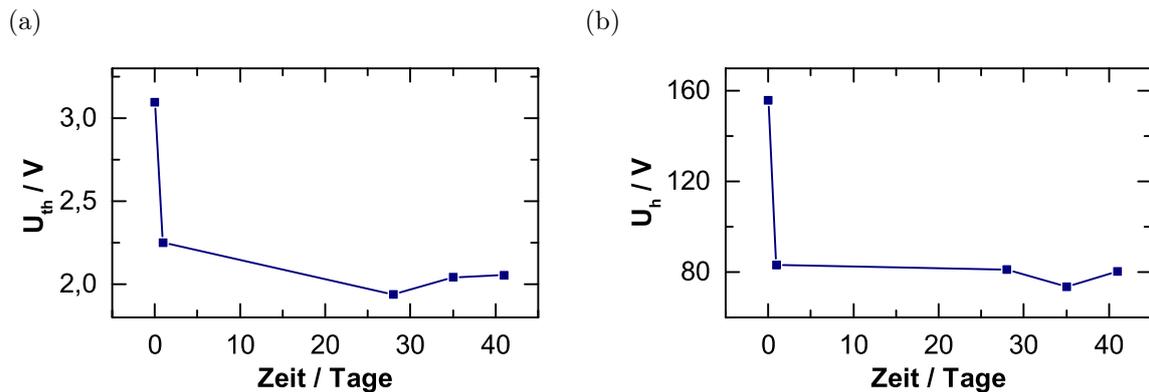


Abb. 5.14.: Langzeitverhalten der Schwellspannung  $U_{th}$  (a) und Hysteresespannung  $U_h$  (b)  $Al_2O_3$ -verkapselter TFTs. Der Messpunkt zum Zeitpunkt 0 repräsentiert die Werte vor der Verkapselung.

Stabilität der verkapselten Bottom-Gate TFTs findet in Kapitel 5.3.3 statt.

### 5.2.3. Permeationscharakteristika ozonbasierter ALD Verkapselungsschichten

Die Stabilität verkapselter TFTs an der Luftatmosphäre ist eng mit der Gasdurchlässigkeit der Dünnschichtverkapselung verbunden. Um die Adsorption von Sauerstoff und Wasser an der Oberfläche des Metalloxid-Halbleiters langfristig zu verhindern, muss erwartungsgemäß die Verkapselung eine niedrige Wasserdampfdurchlässigkeit (WVTR) und Sauerstoffdurchlässigkeit (OTR) aufweisen. Abb. 5.15 illustriert die möglichen Gaspermeationspfade durch einen Festkörper (hier funktionell als Gasdiffusionsbarriere). Der Permeationsvorgang wird durch die Adsorption des Gasmoleküls an der Oberfläche des Festkörpers eingeleitet. Bedingt durch den Konzentrationsunterschied des Gasmoleküls außerhalb und innerhalb des Festkörpers kommt es zu einer Diffusion [134]. Es wird davon ausgegangen, dass in einem perfektem kristallinen Festkörper auf Grund der extrem niedrigen Diffusionskonstante die Gaspermeation vernachlässigbar ist [134] (Abb. 5.15 (a)). Dahingegen führt eine Defektstelle im Kristallgitter zu einer drastischen Erhöhung der Diffusionskonstante (Abb. 5.15 (b)). Der Diffusionsquerschnitt wird darüberhinaus durch den Einbau von Partikeln (z. B. Staub) deutlich vergrößert (Abb. 5.15 (c)). Infolgedessen steigt die Gasdurchlässigkeit des Festkörper signifikant an.

Die Sauerstoff- und Wasserdampfdurchlässigkeit von  $Al_2O_3$ -Schichten mittels ALD auf Basis von Wasser sind bereits in vorangehenden Arbeiten bestimmt worden

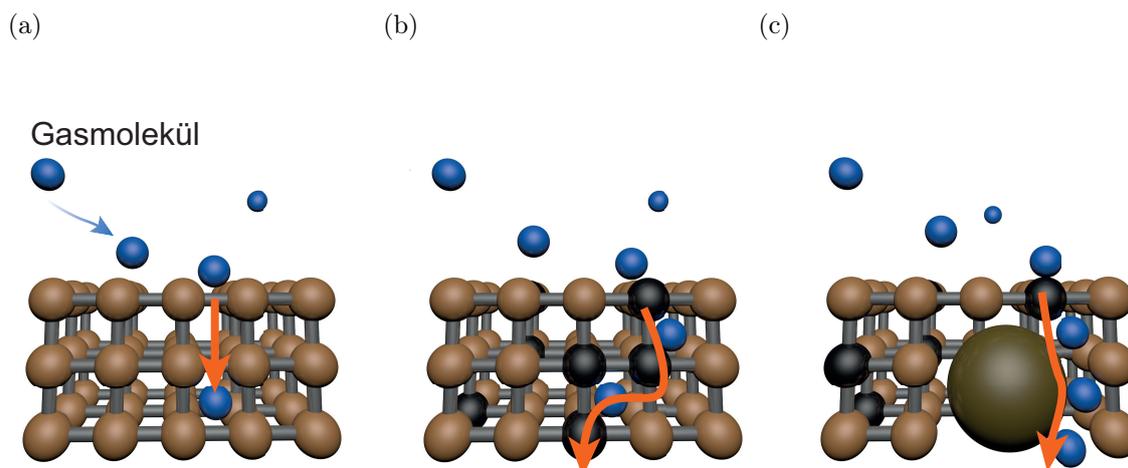


Abb. 5.15.: Schematische Darstellung der Gaspermeationspfade durch einen Festkörper. Bei einem perfektem kristallinen Festkörper beruht die Permeation auf der Festkörperdiffusion (a), dahingegen führt eine Defektstelle im Kristall (hier als schwarze Kugel gekennzeichnet) zu einem Diffusionspfad entlang des Defekts (b). Der Einbau von Partikeln und Staub erzeugt einen Makrodefekt (hier als große Kugel gekennzeichnet), der zu einer drastischen Steigerung des Diffusionsquerschnitts führt (c).

[112,119,135]. Nachfolgend soll nun die Gasdurchlässigkeit der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verkapselungen, die mit ozonbasierter ALD hergestellt worden sind, untersucht werden. Tab. 5.4 stellt die ermittelten Werte für WVTR und OTR einer 90 nm dicken  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht, die mittels TMA/Ozon hergestellt worden ist, dar. Im Vergleich dazu sind die entsprechenden Werte für Wasser als Oxidant angegeben. Offensichtlich spielt die Wahl des Oxidanten hinsichtlich einer niedrigen Gasdurchlässigkeit keine Rolle. Folglich ergibt sich aus der Notwendigkeit der Verwendung von Ozon im ALD Prozess keine Limitierung für die Verkapselungswirkung und die Stabilität der TFTs gegenüber Atmosphäreneinflüssen.

Die Gasdiffusionseigenschaft einer Barriere ist im Allgemeinen von der Schicht-

Tab. 5.4.: Vergleich der Wasserdampfdurchlässigkeit WVTR und Sauerstoffdurchlässigkeit OTR einer 90 nm dicken  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht hergestellt mit Wasser bzw. Ozon als Oxidant ermittelt für 70 °C und 20 % rF.

Oxidant	WVTR/g/(d · m <sup>2</sup> )	OTR/cm <sup>3</sup> /(d · m <sup>2</sup> )
Wasser	$3 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$
Ozon	$3 \cdot 10^{-5} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-2} \pm 0,5 \cdot 10^{-2}$

## 5. Strategien zur Reduzierung der umweltbedingten Instabilität von ZTO-TFTs

Tab. 5.5.: Wasserdampfdurchlässigkeit WVTR und Sauerstoffdurchlässigkeit OTR der  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Schicht hergestellt mittels TMA/Ozon bei  $80^\circ\text{C}$  in Abhängigkeit der Schichtdicke. Ergänzend ist die Abhängigkeit der Permeationsrate einer 90 nm dicken Schicht von der Abscheidetemperatur dargestellt. Der Fehler für OTR ist geringer als die signifikante Anzahl an Dezimalstellen.

Schichtdicke / nm	WVTR/g/(d · m <sup>2</sup> )	OTR/cm <sup>3</sup> /(d · m <sup>2</sup> )
90	$3 \cdot 10^{-5} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-2}$
180	$5 \cdot 10^{-6} \pm 1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Temperatur / °C		
80	$3 \cdot 10^{-5} \pm 1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-2}$
150	$3 \cdot 10^{-6} \pm 1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-3}$

dicke der Barriere abhängig [136]. Der Einfluss der Schichtdicke auf die WVTR und OTR einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht ist in Tab. 5.5 dargestellt. Hierbei wurde Ozon als Oxidant gewählt. Wie deutlich zu erkennen ist, sinkt WVTR um eine Größenordnung (von  $3 \cdot 10^{-5} \text{ g}/(\text{d} \cdot \text{m}^2)$  auf  $5 \cdot 10^{-6} \text{ g}/(\text{d} \cdot \text{m}^2)$ ) bei einer Verdoppelung der Schichtdicke von 90 nm auf 180 nm. Die OTR wird ebenfalls reduziert. Hier kann eine Verbesserung von  $10^{-2} \text{ cm}^3/(\text{d} \cdot \text{m}^2)$  auf etwa  $10^{-3} \text{ cm}^3/(\text{d} \cdot \text{m}^2)$  festgestellt werden. Die Verbesserung der Gasdurchlässigkeit kann durch die längeren Diffusionsspfade bedingt durch eine insgesamt dickere Schicht erklärt werden. Es ist zu erwähnen, dass die Schichtdicke beider  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten bereits oberhalb der sogenannten Schwellschichtdicke liegt. Ab dieser spezifischen Schichtdicke der Gasbarriere ist nur noch eine relativ geringfügige Reduzierung von WVTR und OTR ( $\text{WVTR} < 10^{-5} \text{ g}/(\text{d} \cdot \text{m}^2)$ ) zu erwarten [134, 137, 138]. Darüberhinaus ist die Verbesserung der Gasbarriere mit einer Erhöhung der Prozessdauer verbunden, was sich negativ auf die Wirtschaftlichkeit des Prozesses auswirkt.

Neben der Schichtdicke der Verkapselung wird die Gasdurchlässigkeit einer Dünnschicht-Gasbarriere auch durch die Prozesstemperatur beeinflusst. Eine Steigerung der Prozesstemperatur führt bekanntlich zu einer Erhöhung der physikalischen Dichte der ALD-Schicht und gleichzeitig zu einer Reduzierung der Defektdichte [133]. Tab. 5.5 zeigt zusätzlich die Abhängigkeit der WVTR und OTR einer 90 nm dicken  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht von der gewählten Prozesstemperatur. Erwartungsgemäß führt die Erhöhung der Temperatur von  $80^\circ\text{C}$  auf  $150^\circ\text{C}$  zu einer starken Reduzierung der Permeationsrate für Wasser und Sauerstoff. Sowohl die WVTR als auch OTR wer-

den um eine Größenordnung reduziert. Diese Verbesserung korreliert unmittelbar mit einer verringerten Anzahl an Defektstellen [134]. Bekanntlich stellen ungesättigte OH-Bindungen des Al-Atoms in der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht einen Defekt dar [136]. Durch eine Erhöhung der Abscheidetemperatur können diese Defekte reduziert werden und somit die WVTR und OTR verbessert werden. Für eine Abscheidung auf einem Glassubstrat ist die erhöhte Temperatur von  $150\text{ }^\circ\text{C}$  zwar akzeptabel, dennoch liegt der Trend in der Dünnschichtelektronik auf flexiblen Substraten basierend auf Polymeren [139]. Die typischerweise verwendeten Polymere PEN und PET besitzen eine niedrige Glasübergangstemperatur  $< 150\text{ }^\circ\text{C}$  [140] und sind somit nicht kompatibel mit einer hohen Abscheidetemperatur.

### **5.3. Top-Gate ZTO-TFTs auf Basis ozonbasierter ALD**

Metalloxid-TFTs werden typischerweise in der Bottom-Gate Bauweise hergestellt. Hierbei ist die Oberfläche des Metalloxid-Kanals der Umwelt ausgesetzt. Die Notwendigkeit, Bottom-Gate TFTs zu verkapseln, um die umweltbedingte Instabilität zu reduzieren, wurde bereits in Kapitel 5.2 erläutert und die ozonbasierte ALD als ein geeignetes Verfahren hierfür vorgestellt. Gleichwohl bedeutet der zusätzliche Schritt der Verkapselung sowohl eine Erhöhung des Energieverbrauchs als auch der Prozesskomplexität. Darüberhinaus ist ein großer Nachteil der Bottom-Gate Bauweise, dass die Halbleiter-Dielektrikum-Grenzfläche durch den Sputterprozess beschädigt werden kann. Die beim Sputterprozess entstehenden hochenergetischen Partikel führen zu einer Degradation der Grenzfläche während der Abscheidung des Metalloxid-Halbleiters [141]. Infolgedessen erhöht sich die Anzahl an Fallenzuständen an der Grenzfläche Halbleiter/Dielektrikum, die mit einer höheren Bias-Stress Instabilität verbunden ist. Daher bietet die Top-Gate Bauweise eine erfolgversprechende Alternative, die die Nachteile des Bottom-Gate TFTs überwinden kann. In geeigneter Weise kann das Top-Gatedielektrikum gleichzeitig als Gasdiffusionsbarriere eingesetzt werden. Frühere Arbeiten konnten bereits nachweisen, dass Metalloxid-TFTs in der Top-Gate Bauweise hergestellt werden können [142–144]. In zahlreichen Berichten wurde das Dielektrikum mittels Sputtern oder PECVD hergestellt. Wie oben bereits diskutiert, bringen diese Methoden Nachteile mit sich

hinsichtlich der Beschädigung des darunter liegenden Halbleiters durch den Sputterprozess. Ein weiterer Nachteil ist die Verschiebung der Bauelementcharakteristika durch das Dotieren mittels Wasserstoff, der ein typisches Abprodukt des PECVD Prozesses ist [20, 144]. Als Konsequenz wird der Einsatz einer zusätzlichen Pufferschicht oder eine weitere Nachbehandlung benötigt, um akzeptable TFT Charakteristika zu erhalten. Des Weiteren sind PECVD und gesputterte Schichten dafür bekannt, strukturelle Fehlstellen zu besitzen, die für eine Verschlechterung der Gasbarriere verantwortlich sind [145].

Alternativ kann die ALD herangezogen werden, um die oben beschriebenen Nachteile zu überwinden. Die Vorteile und Stärken dieses Verfahrens hinsichtlich sehr niedriger Permeationsraten für Wasser und Sauerstoff sind bereits in Kapitel 5.2.3 erörtert worden. In einigen Berichten wurden auch bereits Metalloxid-TFTs in der Top-Gate Bauweise basierend auf ALD-Dielektrika demonstriert. Diese wurden jedoch bei einer relativ hohen ALD-Abscheidetemperatur ( $> 150^\circ\text{C}$ ) hergestellt [146, 147]. Ferner kommt es durch die Interaktion der ALD Präkursoren mit dem Metalloxid-Halbleiter zu einer Verschiebung der Schwellspannung (siehe Kapitel 5.2.2). Wie im Verkapselungsprozess (Kapitel 5.2.2), ist bei der Verwendung von Wasser als Oxidant daher ein nachträgliches Ausheizen nötig, um die Bauelementcharakteristika wiederherzustellen.

In diesem Kapitel wird die einfache Herstellung von Top-Gate ZTO-TFTs mit einem Gatedielektrikum basierend auf der ALD bei niedrigen Temperaturen ( $80^\circ\text{C}$ ) vorgestellt. Die Top-Gate Bauweise ist mit technologischen Herausforderungen verbunden, die nachfolgend in Kapitel 5.3.1 erläutert werden. Für die Optimierung der Gasbarriereigenschaften des Gatedielektrikums wird zudem ein Nanolaminat bestehend aus abwechselnden  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZrO}_2$  Lagen eingeführt. Im Vergleich zu einem reinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Dielektrikum kann auf diese Weise sowohl die Gate-Kapazität als auch die Durchbruchfeldstärke erhöht werden. Eine Studie der Bauelement-Stabilität bei extremen Umweltbedingungen bestätigt die hervorragende Gasbarriere-Eigenschaft der verwendeten Dielektrika (Kapitel 5.3.2). Schließlich wird die Bias-Stress Stabilität der Top-Gate TFTs mit entsprechenden Bottom-Gate TFTs verglichen und erörtert (Kapitel 5.3.3).

### 5.3.1. Technologische Herausforderungen und Vorstellung der Top-Gate-Dielektrika

Eine typische Transferkennlinie eines Top-Gate TFT mit einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gatedielektrikum, das mittels ALD hergestellt worden ist, ist in Abb. 5.16 dargestellt. Die Abhängigkeit der TFT Charakteristika von der Wahl des Oxidanten (Wasser oder Ozon), wie im Fall der Verkapselung (Kapitel 5.2.2), ist deutlich erkennbar. Während die konventionelle ALD von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  basierend auf Wasser als Oxidant zu einem stark leitfähigen Kanal führt, kann durch den Einsatz von Ozon eine typische Transferkennlinie eines n-Kanal TFTs beobachtet werden. Die Sättigungsbeweglichkeit diese Top-Gate TFTs beträgt  $\mu_{sat} = 7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , die Schwellspannung  $U_{th} = -0,5 \text{ V}$  und der Subthreshold-Anstieg  $S = 0,8 \text{ V/dec}$ . Diese Beobachtung hinsichtlich der Rolle des Oxidanten steht im Einklang mit den Untersuchungen zu ALD-verkapselten Bottom-Gate TFTs in Kapitel 5.2 und sind dort bereits ausführlich diskutiert worden.

Hinsichtlich der technologischen Besonderheiten der Top-Gate TFTs ist zu erwähnen, dass die Oberfläche des Halbleiters, die anschließend Teil der Grenzfläche Halbleiter-Dielektrikum ist, einer höheren Anzahl an Prozessschritten ausgesetzt ist als bei entsprechenden Bottom-Gate TFTs. In der Bottom-Gate Bauweise ist diese Grenzfläche nach der Abscheidung des Halbleiters durch diesen vor allen nachgestellten Prozessen geschützt. Dahingegen kann der Metalloxid-Halbleiter in

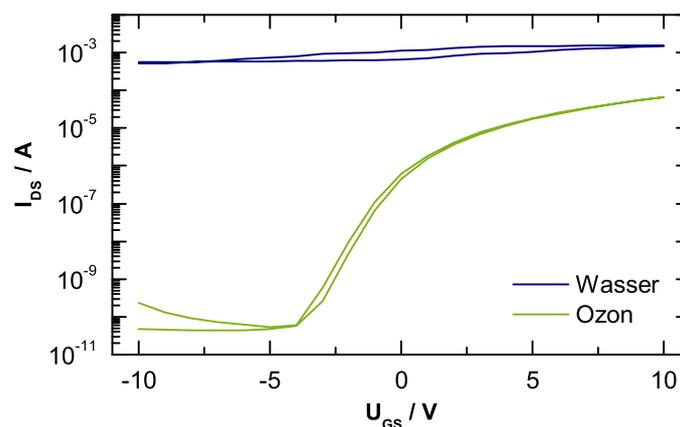


Abb. 5.16.: Einfluss des ALD Oxidanten auf die Transferkennlinie zur Abscheidung eines  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gatedielektrikums für Top-Gate ZTO-TFTs.

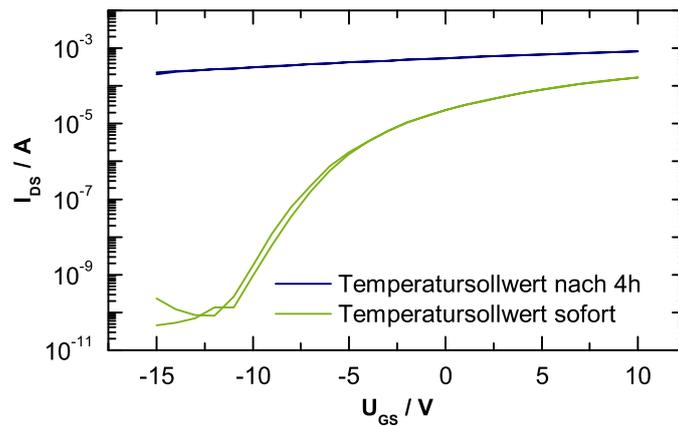


Abb. 5.17.: Transferkennlinien von Top-Gate TFTs in Abhängigkeit des Startzeitpunktes des Gatedielektrikum-Prozesses: Temperatursollwert des ALD-Reaktors wird erst nach 4h Verweildauer des Substrates im Reaktor ( $p = 1$  mbar) bzw. hat beim Substrateinbau bereits den Sollwert erreicht.

der hier gewählten koplanaren Top-Gate Bauweise durch die anschließende Strukturierung und Aufbringung der Source und Drain Kontakte beeinflusst werden. Infolgedessen kann die Dichte der Defektstellen an der Grenzfläche ansteigen und der Subthreshold-Anstieg des Top-Gate TFTs erhöht werden. Die Abscheidung des ALD-Dielektrikums auf das Metalloxid führt zwar zu keiner mechanischen Beschädigung der Grenzfläche, dennoch kann es zum Entfernen von Sauerstoff aus der Metalloxid-Schicht nahe der Grenzfläche kommen. Nachdem die Rolle des ALD-Präkursors auf diesen Vorgang bereits geklärt ist, wird nun der Einfluss der ALD-Prozessbedingungen betrachtet werden.

Die Desorption von Sauerstoff wird nicht nur durch die Wechselwirkung mit dem ALD-Präkursor verursacht, sondern auch durch die Lagerung der TFTs bei erhöhter Temperatur im ALD-Reaktor im Vakuum begünstigt. Da in der Regel die geforderten Sollwerte für die Prozessbedingungen wie z. B. die ALD-Reaktortemperatur erst nach Einbau der Substrate in den ALD-Reaktor erreicht werden, ist eine Untersuchung der damit verbundenen Lagerung im Vakuum notwendig. Abb. 5.17 zeigt die Transferkennlinie zweier Top-Gate ZTO-TFTs in Abhängigkeit des Startzeitpunktes der Abscheidung des Gatedielektrikums. Während der Temperatursollwert des ALD-Prozesses im Fall der ersten Experimentreihe bereits bei Einbau der Substrate erreicht ist, kommt es bei der zweiten Experimentreihe erst nach 4h zum Erreichen

des Sollwerts. Diese TFT-Kanäle sind stark leitfähig und können nicht verarmt werden. Offensichtlich führt die lange Lagerung im Vakuum bei erhöhter Temperatur, bis zum Erreichen des Temperatur-Sollwertes, zu der Desorption von Sauerstoff. Eine Reoxidation des Halbleiters durch Ozon ist offensichtlich nicht möglich. Eine denkbare Ursache ist, dass Sauerstoff aus dem Volumen des ZTO-Halbleiters desorbiert. Für das Metalloxid IGZO konnte eine Diffusionslänge von 5 nm für Sauerstoff bei 100 °C nach 1 h ermittelt werden [148]. In Hinblick auf die kurze Pulsdauer des Ozons im Bereich einiger 100 ms und der kurzen Spüldauer von 5 s ist es denkbar, dass Ozon nicht vollständig durch das Volumen des Halbleiters diffundieren kann. Folglich steigt die Ladungsträgerdichte im Kanal und damit verbunden sinkt die Schwellspannung  $U_{th}$  [19]. Dahingegen kann diese starke Verschiebung von  $U_{th}$  vermieden werden, wenn die geforderten Sollwerte für die Prozessbedingungen bereits bei Substrateinbau erreicht worden sind. Bei allen in dieser Arbeit untersuchten Top-Gate TFTs wurde diese Bedingung eingehalten, um eine niedrige Streuung der TFT Parameter zu gewährleisten.

Die Untersuchung der Prozessstabilität der Bottom-Gate ZTO-TFTs hat gezeigt, dass diese starken Schwankungen hinsichtlich der TFT Parameter unterworfen sind (Kapitel A.1). Für die Einordnung der Relevanz der Ergebnisse für Top-Gate TFTs ist daher eine Analyse der Prozessstabilität unverzichtbar. Analog zu der Prozessanalyse der Bottom-Gate TFTs ist in Abb. 5.18 die Entwicklung der Top-Gate TFT Parameter  $\mu_{sat}$ ,  $U_{th}$ ,  $S$  und  $U_h$  dargestellt. Die laufende Prozessnummer repräsentiert die wiederholte Herstellung von Top-Gate TFTs mit identischen Prozessparametern an unterschiedlichen Tagen. Zur Trendbestimmung ist der gleitende Mittelwert in rot dargestellt.

Der Verlauf der Sättigungsfeldeffektbeweglichkeit  $\mu_{sat}$  zeigt eine fortschreitende Verschlechterung. Diese fortlaufende Reduzierung von  $\mu_{sat}$  mit laufender Prozessnummer wurde auch zeitgleich für Bottom-Gate TFTs beobachtet (siehe Anhang A.1) und kann auch im Fall der Top-Gate TFTs auf eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung des ZTO-Targets zurückgeführt werden. Die Schwellspannung  $U_{th}$  und der Subthreshold-Anstieg  $S$  sind Prozessschwankungen unterworfen, während die Hysteresespannung  $U_h$  nahezu konstant ist. Diese Schwankungen können allerdings bei Bottom-Gate TFTs nicht beobachtet werden. Während die Abscheidung des Gatedielektrikums im Fall der Top-Gate TFTs ein Bestandteil des Herstellungs-

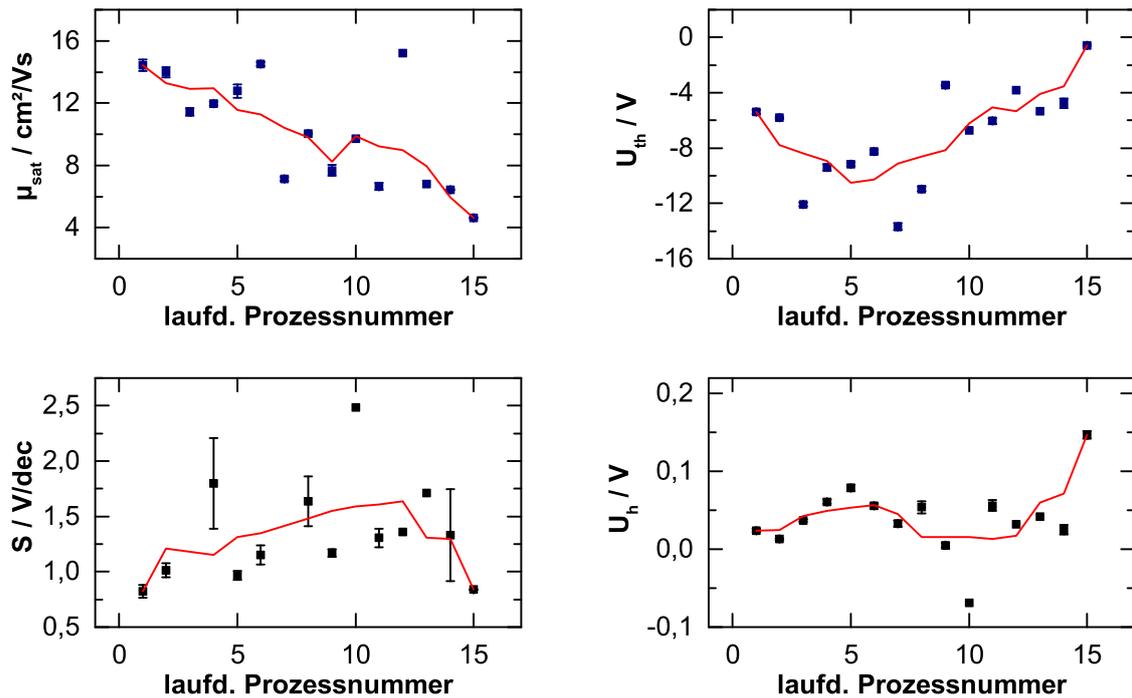


Abb. 5.18.: Entwicklung der charakteristischen TFT Parameter  $\mu_{sat}$ ,  $U_{th}$ ,  $S$  und  $U_h$  bei Top-Gate ZTO-TFTs mit laufender Prozessnummer. Der gleitende Mittelwert (rote Kurve) dient zur Trendbestimmung.

prozesses ist, wurde für Bottom-Gate TFTs auf vorgefertigte Substrate mit einem bereits vorhandenen Gatedielektrikum zurückgegriffen (siehe Kapitel 3.2). Daher ist es naheliegend, dass der Unterschied in der Prozessstabilität der Top-Gate TFTs mit der Abscheidung des Dielektrikums zusammenhängt.

Ein überaus wichtiges Qualitätskriterium des Gatedielektrikums ist die Pinhole Dichte. Diese wird größtenteils durch die Anwesenheit von Fremdpartikeln wie z. B. Staub auf dem Substrat beeinflusst. Ein geeignetes Verfahren zur Bestimmung von Pinholes ist die Lock-In Thermographie. Abb. 5.19 (a) zeigt die Lock-In Thermographie Aufnahme eines  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Top-Gatedielektrikums. Das Schema der hierfür verwendeten Probe ist in Abb. 5.19 (b) dargestellt. Das  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Dielektrikum wird auf einem Bottom-Kontakt abgeschieden und anschließend wird ein Top-Kontakt aufgebracht. Die elektrische Vorspannung erfolgt an den eingezeichneten Positionen. Die Thermographie Aufnahme zeigt die lokalen Kurzschlüsse, an denen es zu einer Temperaturerhöhung kommt. Da der Gesamtstrom durch die Messspitzen fließt,

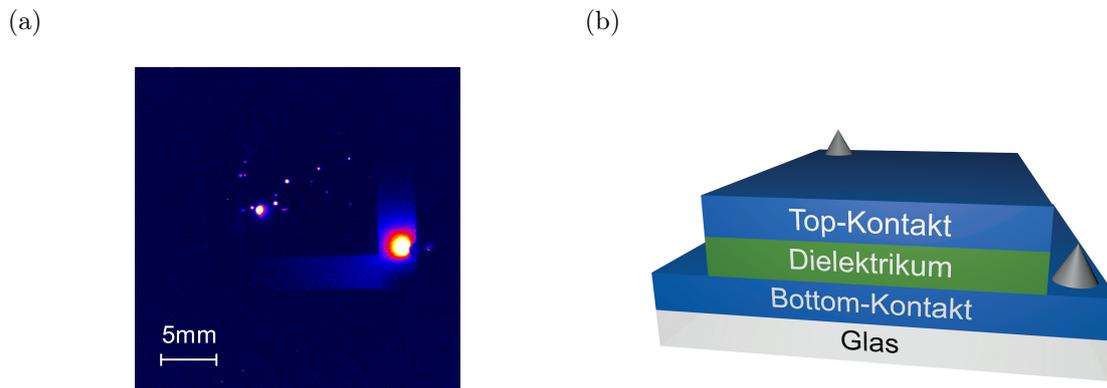


Abb. 5.19.: Lock-In Thermographie Aufnahme eines mittels ALD hergestellten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Dielektrikums (100 nm dick) (a). Schematischer Aufbau der Probe (b). Die Position der Messspitzen sind mit Halbkugeln gekennzeichnet.

kommt es an der Kontaktposition zu einer starken Erwärmung. In Abhängigkeit der Partikelgröße kann es zu Einschlüssen im Dielektrikum kommen, die bei einer nachfolgenden Abscheidung des Gate-Kontakts im Extremfall zu Kurzschlüssen führen (siehe Abb. 5.19 (a)). Die lokale Variation der Einschlussgröße kann aber auch zu einer Variation der Feldverteilung des Gate-induzierten E-Feldes führen und somit die Stärke des Feld-Effekt im Halbleiter variieren. Infolgedessen kommt es zu einer Schwankung der Schwellspannung. Des Weiteren stellt ein Fremdpartikel an der Grenzfläche Halbleiter-Dielektrikum eine Defektstelle dar, was den Subthreshold-Anstieg des TFTs beeinträchtigen kann.

Die Pinhole-Dichte wird unter anderem durch die Schichtdicke des ALD-Dielektrikums beeinflusst. Eine Erhöhung der Schichtdicke führt zu einem effizienteren Einpacken von Fremdpartikeln. Abb. 5.20 (a) zeigt die Ausbeute der Top-Gate TFTs für jeweils 100 nm und 200 nm dicke Gatedielektrika. Da Pinholes im Dielektrikum zu einem Kurzschluss des Gate-Kontakts mit der Source/Drain Elektrode führen, wird die TFT Ausbeute hierdurch reduziert. Dabei wird die TFT Ausbeute anhand des Verhältnisses funktionierender TFTs zu der Gesamtzahl an TFTs definiert. Ein funktionierender TFT, ist ein TFT mit einem Gateleckstrom kleiner als der Aus-Strom. Während TFTs mit einem 100 nm dicken Dielektrikum lediglich eine Ausbeute von 40 % aufweisen, führt die Verdoppelung der Schichtdicke zu einer signifikanten Erhöhung der Ausbeute auf knapp 65 %. Die verbesserte Ausbeute, die mit einer reduzierten Pinhole-Dichte einhergeht, kann durch eine effizientere Ver-

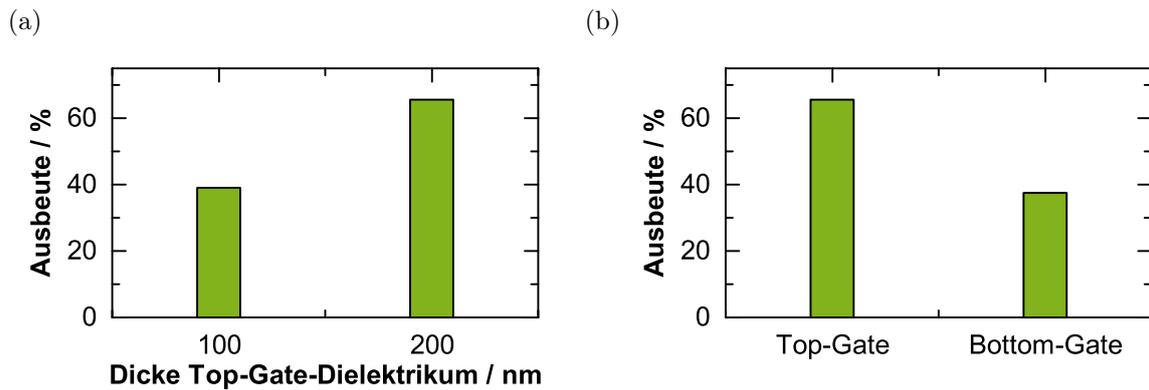


Abb. 5.20.: Einfluss der Schichtdicke des Top-Gatedielektrikums auf die TFT Ausbeute (a). Es wurden 410 Top-Gate TFTs mit 100 nm und 200 TFTs mit 200 nm dicken Dielektrika untersucht. Vergleich der Ausbeute von Top-Gate und Bottom-Gate (338 TFTs) TFTs mit 200 nm dicken Dielektrika (b).

kapselung vorhandener Pinholes erklärt werden. Stellt man nun die Ausbeute dieser Top-Gate TFTs den entsprechenden Bottom-Gate TFTs gegenüber, wird der Vorteil der Top-Gate Bauweise deutlich erkennbar (Abb. 5.20 (b)). Bei einer identischen Dicke des Gatedielektrikums von etwa 200 nm ist die Ausbeute der Top-Gate TFTs mit 65 % merkbar höher als die der Bottom-Gate TFTs (ca. 40 %). Die hochenergetische Abscheidung des Metalloxid-Halbleiters durch das Sputterverfahren führt zur mechanischen Zerstörung des Dielektrikums und einem Kurzschluss zwischen dem Gate-Kontakt und der Source/Drain Elektrode. Obwohl das Gatedielektrikum der Bottom-Gate TFTs bei deutlich höherer Temperatur ( $> 200^\circ\text{C}$ ) abgeschieden wurde (vorgefertigtes Substrat, siehe Kapitel 3.2), überwiegt die mechanische Beanspruchung durch den Sputterprozess der höheren Dichte der Schicht im Vergleich zu  $80^\circ\text{C}$  prozessierte Top-Gate-Dielektrika.

Ein statistischer Vergleich der TFT Parameter  $\mu_{sat}$ ,  $U_{th}$ ,  $S$  und  $U_h$  in Abhängigkeit der Bauweise kann den Boxplots in Abb. 5.21 entnommen werden. Eine allgemeine Beschreibung der Boxplot-Darstellung ist in Anhang A.1 aufgeführt. Wie erwartet, ist die Sättigungsfeldeffektbeweglichkeit  $\mu_{sat}$  unabhängig von der Bauweise. Dahingegen ist der Median der Schwellspannung  $U_{th}$  von Top-Gate TFTs mit ca. -5 V deutlich geringer als die der Bottom-Gate TFTs (ca. 1 V). Die Streuung von  $U_{th}$  ist bei TFTs in der Top-Gate Bauweise auch höher als bei der Bottom-Gate Bauweise. Diese Differenz kann mit der ALD des Gatedielektrikums auf dem Metalloxid-

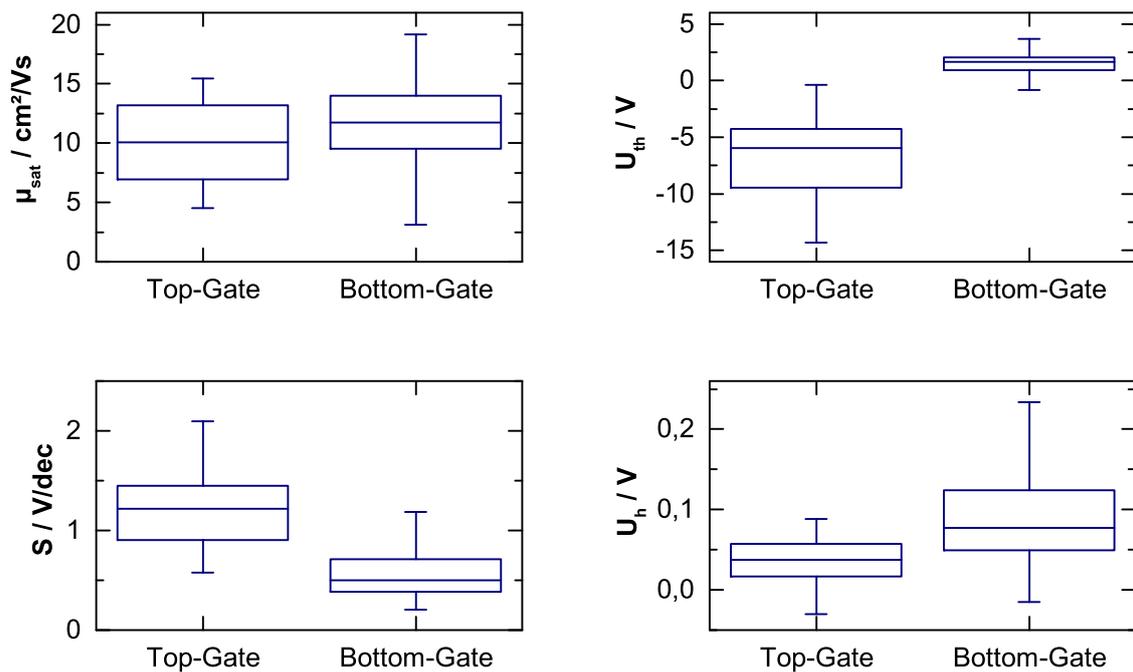


Abb. 5.21.: Boxplot der charakteristischen TFT Parameter  $\mu_{\text{sat}}$ ,  $U_{\text{th}}$ ,  $S$  und  $U_{\text{h}}$  für Top-Gate und nicht-verkapselte Bottom-Gate ZTO-TFTs. Stichprobenanzahl Top-Gate 77; Bottom-Gate: 338.

Halbleiter verbunden sein. In Kapitel 5.2.2 konnte auch für ALD-verkapselte Bottom-Gate TFTs eine ähnliche Verringerung von  $U_{\text{th}}$  und größere Streuung festgestellt werden. Der höhere Median-Wert des Subthreshold-Anstiegs  $S$  der Top-Gate TFTs kann auf den unkontrollierbaren Einbau von Partikeln an der Grenzfläche Halbleiter-Dielektrikum zurückgeführt werden. Zudem erhöhen sich die Dichte der Störstellen des Dielektrikums durch die niedrige Prozesstemperatur von  $80^\circ\text{C}$  des ALD-Dielektrikums. Dieser Effekt wurde auch zuvor bei der Analyse der Prozessstabilität beobachtet. Im Allgemeinen ist sowohl eine höhere Dichte an Störstellen an der Grenzfläche Dielektrikum/Halbleiter als auch im Halbleitervolumen mit einem höheren Subthreshold-Anstieg verknüpft [7]. Da der ZTO-Halbleiter für Bottom-Gate TFTs und Top-Gate TFTs mit identischen Prozessparametern hergestellt worden ist, kann davon ausgegangen werden, dass der höhere Wert für  $S$  der Top-Gate TFTs durch eine höhere Dichte an Störstellen an der Grenzfläche Halbleiter/Dielektrikum verursacht wird. Des Weiteren zeigt die niedrige Schwellspannung der Top-Gate

TFTs, dass die Dichte der Sauerstofffehlstellen in diesen Bauelementen höher ist als in entsprechende Bottom-Gate TFTs. Dies wiederum korreliert mit einer höheren Dichte an Störstellen, die zu einer Erhöhung von  $S$  führen [7]. Die Hysteresespannung  $U_h$  fällt allerdings im Fall der Top-Gate TFTs mit einem Median von ca. 0,05 V signifikant geringer aus als die entsprechenden Bottom-Gate TFTs (0,08 V). Diese Tatsache bestätigt die erfolgreiche Vermeidung von Adsorbaten (hier Wasser) in der Top-Gate Bauweise. Dahingegen ist die Metalloxid-Oberfläche des nicht-verkapselten Bottom-Gate TFTs den Umwelteinflüssen ausgesetzt, was sich in der höheren Hysterese widerspiegelt.

### 5.3.2. Untersuchungen zur reduzierten umweltbedingten Instabilität

In diesem Abschnitt soll nun der Einfluss der Umwelt auf die Stabilität der Top-Gate TFTs untersucht werden. Eine wichtige Rolle spielt hierbei die Gasbarriere-eigenschaft des genutzten Gatedielektrikum, die mit der Forderung einer niedrigen Permeationsrate für Wasser und Sauerstoff einhergeht. Reines  $\text{Al}_2\text{O}_3$  besitzt bei einer Schichtdicke von 180 nm eine sehr niedrige WVTR von  $5 \cdot 10^{-6} \text{ g}/(\text{d} \cdot \text{m}^2)$  und eine OTR von  $1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/(\text{d} \cdot \text{m}^2)$  (siehe Kapitel 5.2.3). Allerdings wurde bereits nachgewiesen, dass  $\text{Al}_2\text{O}_3$  langfristig korrodiert und damit verbunden die Schicht mit der Zeit eine zunehmende Permeationsrate für z.B. Wasserdampf aufweist [149]. Um dieses Problem zu lösen, wird ein Nanolaminat bestehend aus abwechselnden  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZrO}_2$  Schichten eingesetzt. Zudem ermöglicht die wechselnde Schichtfolge zweier Materialien eine Vermeidung von mikroskopischen Poren und der Bildung von Nanokristalliten, die mögliche Permeationspfade für Gase darstellen. Die hohe Stabilität und niedrigen Permeationsraten dieser Nanolaminare wurden bereits demonstriert [112].

Die Top-Gate ZTO-TFTs mit einem  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Dielektrikum werden nun nachfolgend im Vergleich zu TFTs mit reinem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Dielektrikum untersucht. Die Herstellung dieser Dielektrika erfolgt ausschließlich auf Basis von Ozon als Oxidant. Abb. 5.22 zeigt den zeitlichen Verlauf der Schwellspannungsänderung  $\Delta U_{th}$  dieser TFTs während der Lagerung bei  $50^\circ\text{C}$  an Luft. Während mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Gatedielektrikum ein  $\Delta U_{th} = -2,5 \text{ V}$  nach 15 h Lagerung beobachtet wird, ist  $\Delta U_{th} = -15 \text{ V}$  nach 15 h für Top-Gate TFTs mit einem Nanolaminat als Dielektrikum. Entgegen der Erwartung ist die umweltbedingte Instabilität der TFTs mit  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Dielektrikum

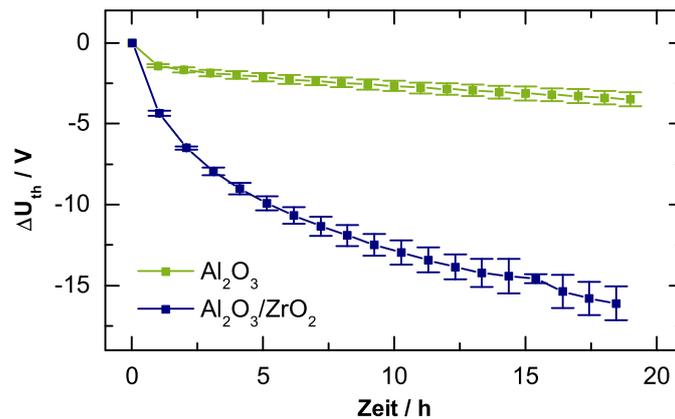


Abb. 5.22.: Verschiebung der Schwellspannung  $\Delta U_{th}$  bei Lagerung der Top-Gate ZTO-TFTs im Ofen bei 50 °C an Luft. Die angegebenen Gate-Dielektrika (200 nm) sind mit Ozon als Oxidant abgeschieden worden.

hinsichtlich  $\Delta U_{th}$  signifikant höher als mit reinem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Da bekanntlicherweise die Gaspermeationsbarriere im Nanolaminat-Dielektrikum sehr hoch ist [112], kann die Adsorption von Wasser nicht für diese starke negative Verschiebung von  $U_{th}$  verantwortlich sein. Es ist naheliegend, dass die ZrO<sub>2</sub>-Schicht des Nanolaminats nicht erwartungsgemäß aufwächst, da reines Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diese Instabilität nicht aufweist. Es ist ferner zu erwähnen, dass bisherige Berichte zu der ALD-Abscheidung von ZrO<sub>2</sub> stets auf Wasser als Oxidant basieren [112].

Um das ALD-abgeschiedene ZrO<sub>2</sub>-Dielektrikum näher zu untersuchen, wird ein Top-Gate TFT mit reinem ZrO<sub>2</sub> als Dielektrikum in Betracht gezogen. Abb. 5.23 (a) zeigt die Transferkennlinie dieses Top-Gate TFTs zu drei verschiedenen Zeitpunkten nach der Herstellung während der Lagerung an Luft. Die entsprechende Verschiebung der Schwellspannung  $\Delta U_{th}$  (bezogen auf  $U_{th}$ , 2 Tage nach der Herstellung) kann der Abb. 5.23 (b) entnommen werden. Zusätzlich zu der Aufbewahrung an Luft fand eine zeitgleiche Lagerung äquivalenter TFTs in einer Stickstoffatmosphäre bei Normaldruck statt. Der Verlauf von  $\Delta U_{th}$  für diese TFTs ist ebenfalls in Abb. 5.23 (b) eingetragen. Für die Messung wurden die TFTs allerdings an Luft gebracht. Zwei Tage nach der Herstellung ist noch die typische Transfercharakteristik eines n-Kanal TFTs zu beobachten. Dahingegen ist drei Tage nach der Herstellung die Schwellspannung drastisch um  $\Delta U_{th} = -12$  V gesunken. Merklich spielt die Adsorption von Wasser bei diesem Vorgang keine Rolle, da in der trockenen Stickstoff-Atmosphäre

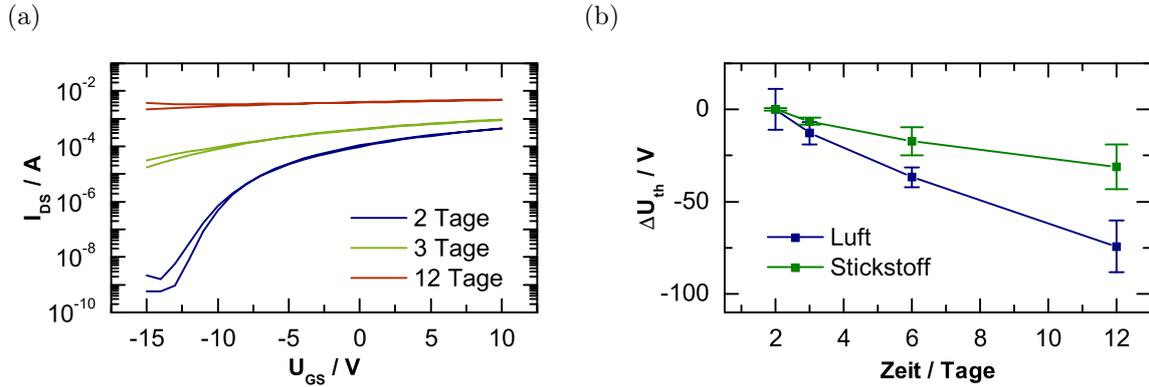


Abb. 5.23.: Änderung der Transferkennlinie eines Top-Gate TFTs mit  $ZrO_2$  Gatedielektrikum bei Lagerung an Raumluft und Dunkelheit (a). Zeitlicher Verlauf der Schwellspannungsänderung  $\Delta U_{th}$  des Top-Gate TFTs an Raumluft und Stickstoffatmosphäre bei Normaldruck (b).

eine ähnlich starke Reduzierung von  $U_{th}$  zu sehen ist. Für eine  $ZrO_2$ -Schicht hoher Reinheit muss der metallorganische  $ZrO_2$ -Präkursor TDMA-Zr vollständig mit dem Oxidanten reagieren. Da zu Ozon als Oxidant keine Berichte und Untersuchungen bekannt sind, ist eine unvollständige Reaktion von TDMA-Zr mit Ozon nicht ausgeschlossen. Dabei bleiben die Amin-Bindungen des Präkursors ungesättigt und können durch eine nachträgliche Reaktion mit Wassermolekülen aus der Luftatmosphäre Dimethylamin (DMA) bilden. DMA ist als eine Lewis-Säure bekannt und ist prinzipiell in der Lage, als Elektronendonator zu agieren [150]. Hierbei dient die Zinnoxid-Oberfläche als basischer Reaktionspartner [151]. Als Konsequenz der Adsorption von DMA an der ZTO-Oberfläche steigt die Dichte der freien Elektronen und folglich sinkt  $U_{th}$  des TFTs.

Die unvollständige Reaktion des Präkursors TDMA-Zr während der Abscheidung der  $ZrO_2$ -Schicht aus TDMA-Zr/Ozon kann anhand der Analyse der relativen Permittivität  $\epsilon_r$  des resultierenden Dielektrikums bestätigt werden. Tab. 5.6 gibt eine Übersicht der Werte für  $\epsilon_r$  der  $Al_2O_3$  und  $ZrO_2$  Schichten wieder. Diese wurden jeweils mit der ALD basierend auf Wasser und Ozon als Oxidant hergestellt. Die Referenzwerte für diese Dielektrika sind der Literatur entnommen worden [73]. Bemerkenswerterweise zeigt  $Al_2O_3$  ein  $\epsilon_r = 6 - 7$ , was dem Literaturwert sehr nahe kommt. Dabei spielt die Wahl des Oxidanten keine Rolle. Der geringfügige Unterschied lässt sich durch die niedrige ALD-Abscheidetemperatur von  $80^\circ C$  erklären,

### 5.3. Top-Gate ZTO-TFTs auf Basis ozonbasierter ALD

Tab. 5.6.: Übersicht der relativen Permittivität  $\epsilon_r$  der mittels ALD hergestellten Dielektrika in Abhängigkeit des verwendeten Oxidanten. Die Literaturwerte sind aus [73] entnommen.

Dielektrikum	relative Permittivität $\epsilon_r$		
	Wasser	Ozon	Literaturwert
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	6	9
ZrO <sub>2</sub>	22	10	25

die typischerweise zu einer geringeren Dichte der resultierenden Schicht führt [152]. Im Fall von ZrO<sub>2</sub> kann jedoch ein signifikanter Einfluss des Oxidanten auf  $\epsilon_r$  festgestellt werden. Während mit Wasser als Oxidant ein  $\epsilon_r = 22$  erreicht wird, führt der Einsatz von Ozon zu einem sehr niedrigen Wert von  $\epsilon_r = 10$ . Dieses Ergebnis deutet auf eine ZrO<sub>2</sub> Schicht mit einer geringeren Dichte und dem Vorhandensein von organischen Spezies, die durch eine unvollständige Reaktion des Metallorganik-Präkursors TDMA-Zr mit Ozon übrig bleiben.

In Anbetracht dieser Ergebnisse wurden Top-Gate TFTs mit einem Hybrid-Nanolaminat Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> hergestellt. Dabei wurde Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mittels TMA/Ozon und ZrO<sub>2</sub> mit TDMA-Zr/Wasser hergestellt. Da das Nanolaminat mit einer 10 nm dicken Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht beginnt, kann diese Schicht als Diffusionsbarriere für den nachfolgenden ZrO<sub>2</sub>-Prozess genutzt werden. Die bereits vorhandene Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht verhindert eine ungewünschte Reaktion des Präkursors TDMA-Zr mit dem ZTO-Halbleiter (siehe Kapitel 5.2.2). Tab. 5.7 gibt einer Übersicht über die TFT Parameter der Top-Gate TFTs  $\mu_{sat}$ ,  $U_{th}$ ,  $S$  und  $U_h$  mit einem reinen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- bzw. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>-Gatedielektrikum. Es kann festgestellt werden, dass im Rahmen des angegebenen Fehlers die TFT Parameter unabhängig von der Wahl des Dielektrikums sind.

Die verbesserte Stabilität der Top-Gate TFTs mit einem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> Dielektrikum kann nun durch eine Untersuchung bei etwas extremeren Umweltbedin-

Tab. 5.7.: Übersicht der charakteristischen TFT Parameter  $\mu_{sat}$ ,  $U_{th}$ ,  $S$  und  $U_h$  der Top-Gate TFTs in Abhängigkeit des verwendeten Gatedielektrikums.

Gatedielektrikum	$\mu_{sat}/\text{cm}^2/\text{Vs}$	$U_{th}/\text{V}$	$S/\text{V}/\text{dec}$	$U_h/\text{V}$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$10 \pm 3$	$-7 \pm 3$	$1,4 \pm 0,4$	$0,04 \pm 0,04$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>	$9 \pm 1$	$-5 \pm 1$	$1,0 \pm 0,1$	$-0,07 \pm 0,05$

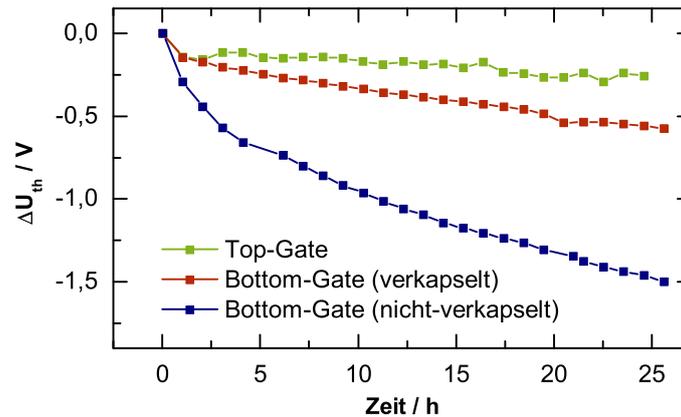


Abb. 5.24.: Schwellspannungsänderung  $\Delta U_{th}$  von Top-Gate und Bottom-Gate TFTs während der Lagerung im Ofen bei  $50^\circ\text{C}$  an Luft. Die Top-Gate TFTs besitzen als Gatedielektrikum ein  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Nanolaminat ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Ozon und  $\text{ZrO}_2$  mit Wasser als Oxidant). Die Bottom-Gate TFTs wurden mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verkapselt.

gung bestätigt werden. Abb. 5.24 zeigt den Verlauf der Schwellspannung  $\Delta U_{th}$  während der Lagerung im Ofen bei  $50^\circ\text{C}$  an Luft. Eine sehr niedrige Verschiebung von  $\Delta U_{th} = -0,2\text{V}$  nach 15 h Lagerung wird erreicht. Diese geringe Verschiebung von  $U_{th}$  kann thermisch generierten Ladungsträgern während der Lagerung bei erhöhter Temperatur zugeschrieben werden [153]. In einem ergänzenden Experiment wurden diese TFTs im Vakuum ( $p = 10^{-3}\text{mbar}$ ) bei  $50^\circ\text{C}$  gelagert, um eine Interaktion des TFTs mit der Umwelt zu vermeiden. Bei der Lagerung wird eine vergleichbare Verschiebung zu der in Luft von  $\Delta U_{th} = -0,14\text{V}$  nach 15 h erreicht. Somit kann bestätigt werden, dass thermisch induzierte Prozesse und nicht Gase der Atmosphäre für die Verschiebung der Schwellspannung während der Lagerung an Luft bei  $50^\circ\text{C}$  verantwortlich sind.

Um die herausragende Stabilität der Top-Gate TFTs zu demonstrieren, wurden diese vergleichbaren Bottom-Gate TFTs gegenübergestellt. Abb. 5.24 zeigt zusätzlich zu den Top-Gate TFTs den Verlauf von  $\Delta U_{th}$  nicht-verkapselter und verkapselter Bottom-Gate TFTs während der Lagerung bei  $50^\circ\text{C}$ . Wie erwartet kommt es bei nicht-verkapselten TFTs zu einer starken Verschiebung von  $\Delta U_{th} = -1,2\text{V}$  nach 15 h. Da die Oberfläche des Metalloxid-Halbleiters der Umwelt frei ausgesetzt ist, kommt es zu einer Adsorption von Wasser und damit verbunden einer Reduzierung von  $U_{th}$  (siehe Kapitel 5.3). Um die Interaktion mit der Umwelt zu ver-

meiden, wurde eine gängige 100 nm dicke  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verkapselung für den Bottom-Gate gewählt [104, 154, 155]. Abb. 5.24 verdeutlicht die verbesserte Stabilität hinsichtlich  $\Delta U_{th}$  dieser TFTs während der Lagerung bei 50 °C. Da die Adsorption von Wasser durch die Verkapselung beschränkt wird, kommt es zu einer geringeren Verschiebung von  $\Delta U_{th} = -0,4 \text{ V}$  nach 15 h. Dennoch ist diese Strategie zur Reduzierung der umweltbedingten Instabilität von Bottom-Gate TFTs mit einem zusätzlichen Prozessschritt verbunden, der die Prozesskomplexität erhöht. Dahingegen bieten die vorgestellten Top-Gate TFTs eine einfache Methode, umweltstabile Bauelemente herzustellen, da das Gatedielektrikum bereits als Gasdiffusionsbarriere dient.

#### 5.3.3. Diskussion zur elektrischen Stabilitätsverbesserung

Im Allgemeinen ist bekannt, dass die Bias-Stress Stabilität von Metalloxid-TFTs abhängig von der Dichte der vorhandenen Fallenzustände ist. Die Beladung dieser Zustände führt zu einer Verschiebung der TFT Charakteristika und erschwert den stabilen Betrieb (Kapitel 3.3.1). Abb. 5.25 demonstriert die wichtigsten Fallenzustände in Abhängigkeit der Bauweise des TFTs. Generell ist die Instabilität eines Bottom-Gate TFTs mit der Beladung von Fallenzustände an der Halbleiter-Dielektrikum-Grenzfläche sowie durch Zustände bedingt durch Adsorbate an der Halbleiteroberfläche verknüpft (Abb. 5.25 (a)). Die Zustände an der Grenzfläche werden typischerweise durch Sputterschäden während der Abscheidung des Metalloxids erzeugt. Obwohl die Adsorption von Gasen aus der Luftatmosphäre durch eine zusätzliche Verkapselung verhindert werden kann, bleiben die Fallenzustände an der Grenzfläche vorhanden (Abb. 5.25 (b)). Dahingegen bietet die Top-Gate Bauweise die Möglichkeit, sowohl Fallenzustände an der Grenzfläche zu vermeiden als auch die Adsorption von Gasen zu verhindern (Abb. 5.25 (c)).

Für die Untersuchung der elektrischen Stabilität wurden die Top-Gate TFTs einem positiven Bias-Stress mit  $U_{GS,bias} = 10 \text{ V}$  und  $U_{DS,bias} = 15 \text{ V}$  ausgesetzt. Der in diesem Arbeitspunkt erreichte Drainstrom beträgt  $I_{DS} = 170 \mu\text{A}$ . Dieser Stromfluss ist zwei Größenordnungen größer als der für den Betrieb einer typischen OLED in einem AMOLED-Bildschirm nötig ist [156]. Abb. 5.26 zeigt den Verlauf der Schwellspannungsänderung  $\Delta U_{th}$  während der positiven Vorspannung der Top-Gate und Bottom-Gate TFTs. Die Bias-Stress-bedingte Verschiebung von  $U_{th}$  wird im Allgemeinen durch eine gestreckte Exponentialfunktion mit dem Parameter  $\Delta U_{th,\infty}$

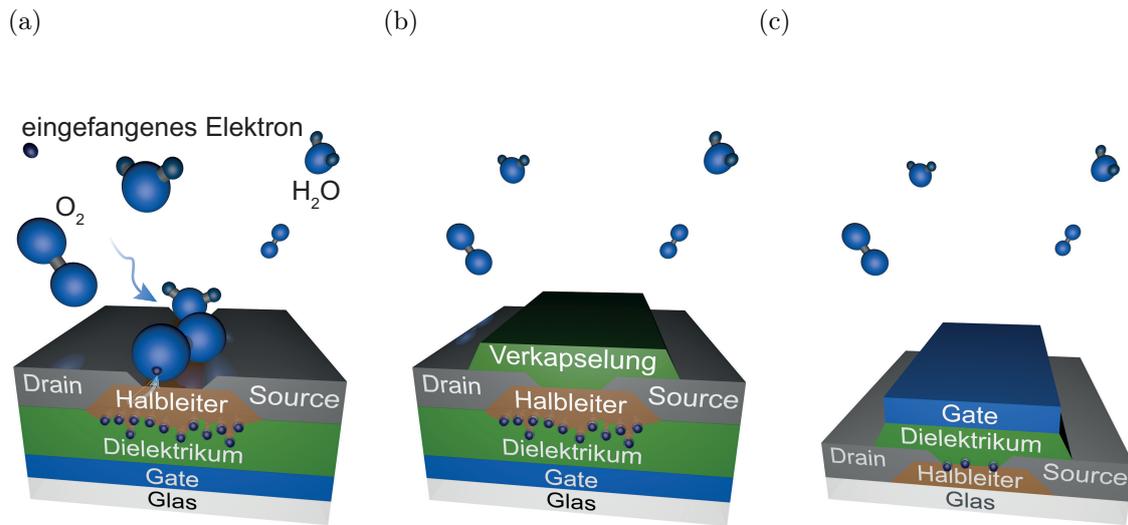


Abb. 5.25.: Schematische Darstellung des Einfangens von Elektronen in Zustände des Dielektrikums, Grenzfläche Dielektrikum/Halbleiter und in Adsorbate (z.B. Sauerstoff) an der Oberfläche des Halbleiters in einem nicht-verkapselten Bottom-Gate (a), verkapselten Bottom-Gate (b) und Top-Gate (c).

für  $t \rightarrow \infty$  modelliert (siehe Kapitel 3.3.1). Die entsprechenden Fitkurven sind rot dargestellt.

Für die Top-Gate TFTs wird ein Sättigungswert von  $\Delta U_{th,\infty} = 0,35 \text{ V}$  erreicht. Im Vergleich dazu ist die Verschiebung der verkapselten Bottom-Gate TFTs signifikant höher ( $\Delta U_{th,\infty} = 0,74 \text{ V}$ ). Die reduzierte Stabilität dieser Bauelemente ist auf eine erhöhte Dichte an Fallenzuständen an der Halbleiter-Dielektrikum-Grenzfläche zurückzuführen (Abb. 5.25 (b)). Allerdings führt die Verkapselung der Bottom-Gate TFTs zu einer Reduzierung der umweltbedingten Instabilität. Im Vergleich dazu weisen nicht-verkapselte TFTs durch die Adsorption von Sauerstoff eine deutlich höhere Verschiebung von  $\Delta U_{th,\infty} = 2,65 \text{ V}$  auf (Abb. 5.25 (a)). Auch für nicht-verkapselte TFTs kann unter Ausschluss der Luftatmosphäre im Vakuum ( $p = 10^{-3} \text{ mbar}$ ) eine höhere Stabilität mit  $\Delta U_{th,\infty} = 0,90 \text{ V}$  festgestellt werden. Diese verbliebene Verschiebung der Schwellspannung wird durch Fallenzustände an der Halbleiter-Dielektrikum-Grenzfläche hervorgerufen.

Die überragende Stabilität der Top-Gate TFTs resultiert zum einem aus der Vermeidung von Adsorbaten an der Oberfläche des Metalloxid-Halbleiters und zu anderem der Vermeidung von Fallenzuständen an der Halbleiter-Dielektrikum-

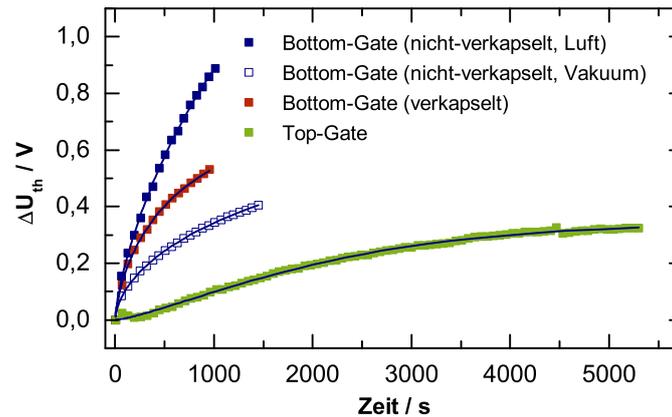


Abb. 5.26.: Verlauf der Schwellspannungsänderung  $\Delta U_{th}$  von Top-Gate und Bottom-Gate TFTs während positivem Bias-Stress ( $U_{GS,bias} = 10$  V).

Grenzfläche, die durch Sputterschäden in der Bottom-Gate Bauweise entstehen (Abb. 5.25 (c)). Der extrem niedrige Wert für  $\Delta U_{th,\infty}$  kann unmittelbar mit einer niedrigen Dichte an Fallenzustände korreliert werden [62]. Insbesondere zeigt die lange Zeitkonstante ( $\tau = 2300$  s) der Schwellspannungsänderung  $\Delta U_{th}$  während des positivem Bias-Stresses, dass das Einfangen von Ladungsträger mit örtlich tiefen Fallenzuständen im Dielektrikum verbunden ist. Im Vergleich dazu beträgt  $\tau = 700$  s für verkapselte Bottom-Gate TFTs. Diese kürzere Zeitkonstante deutet auf eine dünnere Tunnelbarriere für das Einfangen der Ladungsträger hin. Offensichtlich befindet sich eine hohe Dichte an Fallenzuständen in der Nähe der Grenzfläche Halbleiter/Dielektrikum. Diese korrelieren mit der Beschädigung des Dielektrikums durch Sputterpartikel an dieser Grenzfläche.

Nachfolgend soll nun die Stabilität der hier vorgestellten Top-Gate TFTs mit Berichten aus der Literatur verglichen werden. Tab. 5.8 gibt eine Übersicht verschiedener Top-Gate TFTs auf Basis von IGZO bzw. ZTO als Metalloxid-Halbleiter wieder. Für den Vergleich der Bias-Stress Belastung verschiedener TFTs mit unterschiedlichen Dielektrika wurde die durch den Gate-Bias Stress induzierte Ladung  $Q_{bias}$  im Halbleiter ermittelt. Diese berücksichtigt die Flächenkapazität des jeweiligen Dielektrikums. Die Verschiebung der Schwellspannung  $\Delta U_{th}$  der in dieser Arbeit vorgestellten Top-Gate TFTs ist vergleichbar mit TFTs anderer Arbeiten mit ähnlichem  $Q_{bias}$ . Betrachtet man jedoch die Abscheidetemperatur des Dielektrikums

## 5. Strategien zur Reduzierung der umweltbedingten Instabilität von ZTO-TFTs

---

Tab. 5.8.: Übersicht und Vergleich der Bias-Stress Stabilität verschiedener Top-Gate Metalloxid-TFTs.  $T_{Dielektrikum}$  kennzeichnet die Abscheidetemperatur des Dielektrikums und  $T_{Nachbehandlung}$  die Temperatur der thermischen Behandlung nach Abscheidung des Dielektrikums.  $Q_{bias} = (U_{GS,bias} - U_{th})C'$  kennzeichnet die durch den Gate-Bias induzierte Ladung.  $U_{GS,bias}$  und  $U_{th}$  sind den jeweiligen Referenzen entnommen.  $C'$  wurde anhand der Dicke des Dielektrikums und der entsprechenden Permittivität (entnommen aus [73]) bestimmt.  $\Delta U_{th}$  ist die Verschiebung der Schwellspannung nach einer Gate-Bias Dauer von  $t_{bias}$ .

Referenz	[157]	[147]	[158]	[146]	[159]	diese Arbeit
Halbleiter	IGZO	IGZO	IZO	IGZO	ZTO	ZTO
Dielektrikum	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HfO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HfO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub>
Technologie	ALD	ALD	Sputtern	ALD	ALD	ALD
$T_{Dielektrikum}/^{\circ}\text{C}$	150	n/a	-	150	150	80
$T_{Nachbehandlung}/^{\circ}\text{C}$	200	300	-	400	300	-
$Q_{bias}/\mu\text{C}/\text{cm}^2$	0,8	0,7	1,4	0,8	0,2	0,5
$\Delta U_{th}/\text{V}$	0,22	0,3	4,3	0,15	0,04	0,32
$t_{bias}/\text{s}$	$10^4$	$10^4$	$10^4$	$4 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^3$

$T_{Dielektrikum}$  fällt auf, dass für die Herstellung der stabilen Top-Gate TFTs in dieser Arbeit eine deutlich niedrigere Prozesstemperatur benötigt wird. Diese ist hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit des Herstellungsprozess überaus vorteilhaft. Darüber hinaus müssen die hier vorgestellten TFTs keiner thermischen Nachbehandlung unterzogen werden. Somit stellen Top-Gate TFTs auf Basis ozonbasierter ALD eine erfolgversprechende Strategie für die Realisierung stabiler TFTs, die gleichzeitig ein kostengünstiges Herstellungsverfahren aufweisen.

## 6. Zusammenfassung

Dünnschichttransistoren (engl. Thin Film Transistor, TFT) spielen in der heutigen Halbleiterelektronik insbesondere für die Anwendung als Pixeltreiber in Flachbildschirmen eine große Rolle. Während durch die herkömmliche Technologie auf Basis von Dünnschicht-Silizium die Schaltgeschwindigkeit limitiert (amorphes Silizium) oder die Produktionskosten hoch sind (polykristallines Silizium), bietet die Oxidelektronik den Einsatz neuartiger Materialien, die schnellere und stabilere, aber auch preiswertere Bauelemente ermöglichen. Allerdings besitzen Metalloxid-TFTs eine besondere Sensitivität gegenüber adsorbierten Spezies aus der Umgebung. Hauptsächlich führt die Adsorption von Sauerstoff und Wasser an der Oberfläche des Halbleiters zu einer Verschiebung der TFT-Parameter. Im Wesentlichen sind die Schwellspannung und Hysterese des TFTs davon betroffen, was die Stabilität des TFTs im jeweiligen Arbeitspunkt beeinträchtigt. Eine wichtige Anforderung an den TFT ist zudem die Stabilität des Arbeitspunktes, die durch den dauerhaften Betrieb des TFTs im Arbeitspunkt (Gate-Bias Stress) beeinträchtigt werden kann.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Hysterese in der Transfercharakteristika von Zinkzinnoxid-TFTs (ZTO-TFTs) durch die Beladung von Fallenzuständen während der Messung der Kennlinie entsteht. Es wurde demonstriert, dass die Hauptursache der Hysterese die Erzeugung von energetisch flachen Fallenzuständen durch adsorbiertes Wasser an der Oberfläche des ZTO-Halbleiters ist. Zeitaufgelöste Analysen bei variierender Atmosphäre haben demonstriert, dass die Hysterese unmittelbar durch die Adsorption und Desorption von Wasser entsteht bzw. verschwindet. Die relevante Dichte der energetisch flachen Fallenzustände wird zudem durch die Menge an Wasser in der Atmosphäre (Luftfeuchtigkeit) bestimmt.

Der Einfluss von Sauerstoff und Wasser macht sich auch in der Langzeitdynamik der TFT Charakteristika bemerkbar. Die Untersuchung des Langzeitverhaltens hat gezeigt, dass der Sauerstoff im ZTO-Halbleiter einer dynamischen Neuorientie-

nung (von molekular adsorbierten zum atomar adsorbierten Sauerstoff an einer Sauerstofffehlstelle) unterworfen ist. Bei stark sauerstoffdefizitären ZTO-TFTs (negative Schwellspannung) führt die langfristige Adsorption von Sauerstoff an einer Sauerstofffehlstelle zu einer Erhöhung der Schwellspannung. Im Gegensatz dazu führt die Desorption von überschüssigem schwach gebundenem Sauerstoff bei ZTO-TFTs mit positiver Schwellspannung zu einer Verringerung der Schwellspannung. Dieser Effekt ist auf eine Verringerung der energetisch tiefen Zustände in der Bandlücke des ZTO-TFTs zurückzuführen. Auch die Hysterese ist einer Langzeitdynamik unterworfen. Hier konnte festgestellt werden, dass die Hysterese langfristig abnimmt, da die Neuorientierung des Sauerstoffs mit der Verringerung von möglichen Absorptionsstellen für Wasser verbunden ist.

Als Strategie für die Verbesserung der Stabilität des ZTO-TFTs an Atmosphäre wurde zunächst die Abscheidung des ZTO-Halbleiters bei erhöhter Temperatur vorgestellt. Im Vergleich zu Referenz-TFTs mit einer Abscheidung des Kanals bei Raumtemperatur und anschließendem Ausheizen zeigen diese TFTs eine wesentlich höhere Stabilität beim Gate-Bias Stress. ZTO-Schichten, die bei erhöhter Temperatur abgeschieden worden sind, besitzen eine niedrigere Dichte an Defektstellen in der Nähe der Bandkanten. Die Reduzierung dieser Defektstellen resultiert zudem in einer niedrigeren Empfindlichkeit dieser ZTO-TFTs gegenüber der Adsorption von Gasen aus der Atmosphäre.

Neben der Optimierung der Prozessbedingungen ist die Verkapselung des ZTO-TFTs ein geeignete Strategie, um den Einfluss von Adsorbaten zu verhindern. Eine weitverbreitete Verkapselungstechnologie ist die Atomlagenabscheidung (ALD). Eine Verkapselung auf Basis der konventionellen ALD mit Wasser als Oxidant führt im Allgemeinen zu der Änderung der TFT Charakteristika, insbesondere zu einer starken Reduzierung der Schwellspannung. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass diese Verschiebung auf der Reaktion des ALD-Präkursors mit chemisorbiertem Sauerstoff an der ZTO-Oberfläche beruht. Als Konsequenz muss der verkapselte TFT in einer oxidierenden Atmosphäre thermisch nachbehandelt werden. Als Abhilfe wurde die Verkapselung mit Ozon anstelle von Wasser als Oxidant eingeführt. Mithilfe dieses Ansatzes kann die starke Verringerung der Schwellspannung verhindert und die Hysterese sogar eliminiert werden. Somit kann auf eine zeit- und energieintensive thermische Nachbehandlung verzichtet werden. Es ist wichtig zu er-

---

wähnen, dass das Konzept der ozonbasierten ALD auf die Abscheidung verschiedener Verkapselungsmaterialien (z. B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) und Metalloxid-Halbleitern (z. B. ZTO, Indiumgalliumzinkoxid (IGZO)) angewandt werden kann.

Schließlich wurden Top-Gate ZTO-TFTs vorgestellt. Diese weisen zwei wesentliche Vorteile gegenüber klassischer Bottom-Gate TFTs auf. Zum Einen kann das Gatedielektrikum gleichzeitig als Verkapselung dienen und zum Anderen kann die Beschädigung des Dielektrikums bei der Abscheidung des Metalloxid-Halbleiters durch hochenergetische Sputterpartikel vermieden werden. Für eine verbesserte Gasdiffusionsbarriere des Top-Gatedielektrikums wurde ein Nanolaminat aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZrO}_2$  vorgestellt. Diese Top-Gate TFTs weisen höchste Stabilität gegenüber der Umwelt auf. Die Beeinflussung der Schwellspannung dieser TFTs durch Gase aus der Atmosphäre kann sogar bei einer erhöhten Lagertemperatur vermieden werden. Der wichtigste Vorteil dieser Top-Gate TFTs ist die ausgezeichnete Stabilität gegenüber dem Gate-Bias Stress. Die Verschiebung der Schwellspannung ist mit 0,2 V nach einem Gate-Bias Stress von einer Stunde signifikant geringer als die der verkapselten Bottom-Gate TFTs (0,7 V). Die Instabilität der Bottom-Gate TFTs kann auf eine nicht vermeidbare Beschädigung der Grenzfläche Halbleiter/Dielektrikum durch den Sputterprozess des Kanals zurückgeführt werden. Hinsichtlich der nachträglichen Abscheidung des Dielektrikums auf den bereits vorhanden Kanal kann eine derartige Beschädigung bei Top-Gate TFTs vermieden werden.



## **A. Anhang**

### **A.1. Prozesstechnische Herausforderungen von ZTO-TFTs**

Die Untersuchungen der verschiedenen Konzepte des ZTO-Sputterns ist anhand der Gesamtmenge der Referenz-TFTs durchgeführt worden, die im Laufe dieser Arbeit entstanden sind. Ein Referenz-TFTs ist ein TFT, der bei konstanten Prozessbedingungen und in regelmäßigen zeitlichen Abständen zur Kontrolle und Qualitätssicherung des ZTO-Sputterprozesses hergestellt wurde. Die Datenauswertung erfolgt anhand eines Boxplots, der eine Übersicht der wichtigsten statistischen Parameter (Median, Konfidenzintervall und Ausreißer) ermöglicht [160]. Dadurch kann die Signifikanz von Prozesseinflüssen mit einer höheren Sicherheit geschätzt werden. Für die Analysen der zeitlichen Entwicklung von Sputterprozessen werden die Parameter der Referenz-TFTs über die laufende Prozessnummer aufgetragen, was der zeitlichen Reihenfolge der Herstellung entspricht. Der Einzelprozess besteht aus bis zu 40 Referenz-TFTs, die im selben Herstellungsprozess hergestellt worden sind. Der Mittelwert und die Standardabweichung des Einzelprozess wird zur Darstellung der Zeitreihe genutzt. Für die Bestimmung eines Trends wird auf die Methode des gleitenden Mittelwerts zurückgegriffen. Hierbei wird der Mittelwert mehrerer Einzelprozesse in einem bestimmten Zeitfenster ermittelt, um eine Glättung von kurzzeitigen Prozessschwankungen zu erreichen [160]. Die Größe des Zeitfensters bestimmt, auf welcher zeitlichen Skala die Glättung durchgeführt wird. In dieser Arbeit wurde ein Fenster von 5 Prozessen gewählt, um mittelfristige und langfristige Trends erfassen zu können.

#### **A.1.1. Vergleich DC-Sputtern vs. RF-Sputtern**

Die Abscheidung von Dünnschichten mittels Sputtern kann zum einem durch DC-Sputtern und zum anderem durch RF-Sputtern erfolgen (siehe Kapitel 3.1.1).

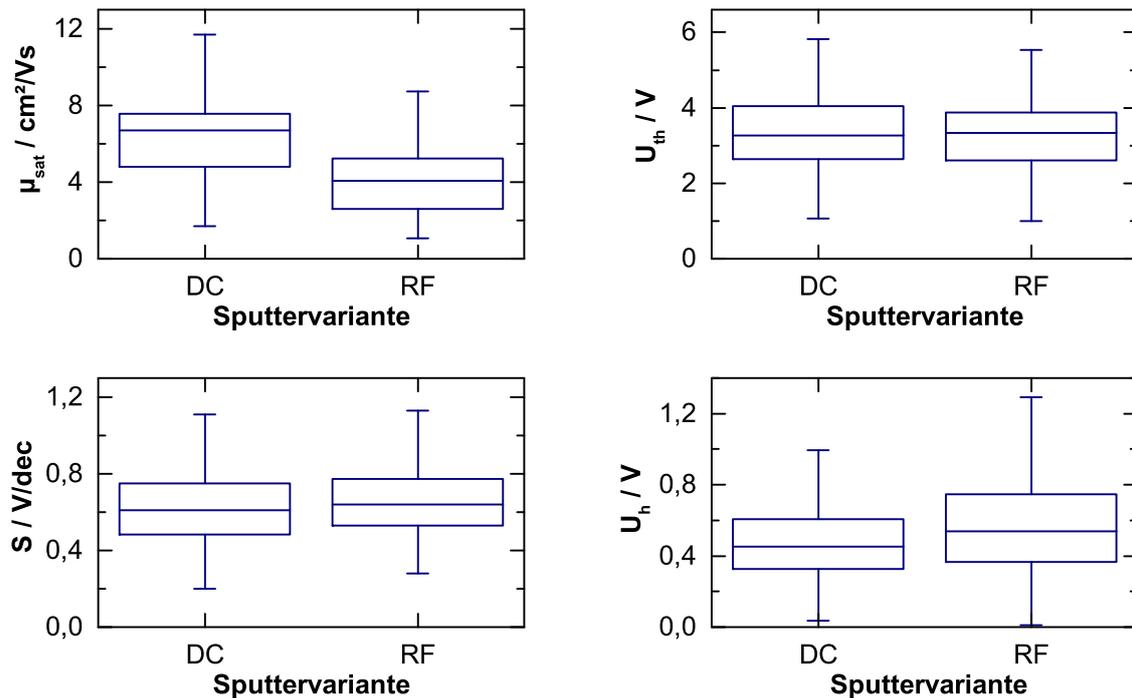


Abb. A.1.: Boxplot der charakteristischen TFT Parameter  $\mu_{sat}$ ,  $U_{th}$ ,  $S$  und  $U_h$  in Abhängigkeit der Sputtervariante. Stichprobenanzahl DC-Sputtern: 240; RF-Sputtern: 124.

Während für Metalle in der Regel DC-Sputtern genutzt wird, muss für elektrisch isolierende Targets das RF-Sputtern genutzt werden. Das ZTO-Target hat einen geringen elektrischen Widerstand  $< 100 \Omega$ , so dass beide Verfahren generell in Frage kommen. Nachfolgend ist in Abb. A.1 eine Gegenüberstellung der beiden Verfahren anhand der resultierenden TFT Parameter  $\mu_{sat}$ ,  $U_{th}$ ,  $S$  und  $U_h$  für TFTs mit identischen Prozessbedingungen in einem Boxplot dargestellt. Die Box stellt dabei den Bereich dar, in der die Hälfte der Daten liegen (auch Interquartilsabstand genannt). Die untere Kante kennzeichnet die Schwelle für die 25% kleinsten Daten und die obere Kanten für die kleinsten 75%. Der Strich innerhalb der Box steht für den Medianwert. Die Verlängerungen der Box wird als Antenne bezeichnet. Die Antennen zeigen den Bereich, in der 95% der Daten liegen. Es kann festgestellt werden, dass  $\mu_{sat}$  für DC-gesputterte ZTO-TFTs tendenziell höher ist als für RF-gesputterte ZTO-TFTs. Dahingegen ist für  $U_{th}$ ,  $S$  und  $U_h$  keine Abhängigkeit von der Sputtervariante zu beobachten. Insgesamt zeigt sich eine große Streuung der Daten anhand der Antennen des Boxplots. Für 50% der Daten (innerhalb der Box) kann nichtsdestotrotz

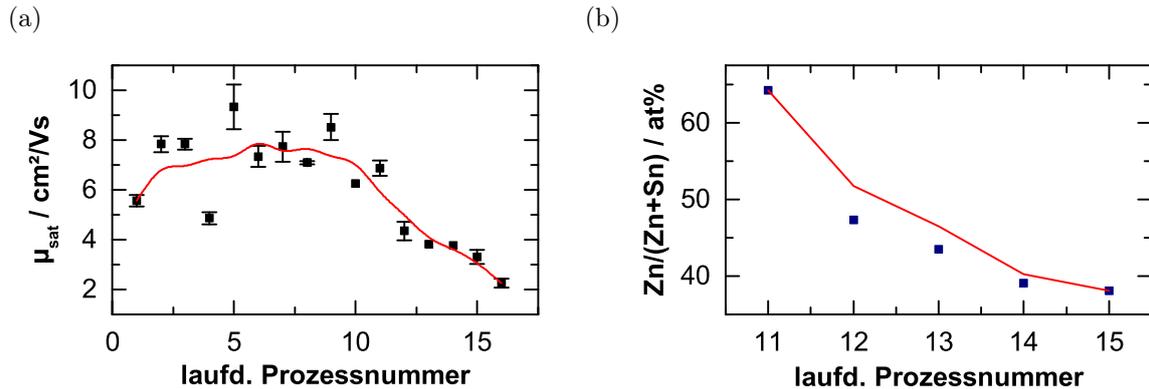


Abb. A.2.: Verringerung der Sättigungsfeldeffektbeweglichkeit  $\mu_{sat}$  (a) und des Zinkanteils der ZTO-Schicht (b) bei DC-gesputterte ZTO-Schichten. Zur Trendbestimmung ist der gleitende Mittelwert dargestellt (roter Graph).

von einer guten Homogenität ausgegangen werden. Für die industrielle Abscheidung von Metalloxid-TFTs wird das DC-Sputtern bevorzugt, da die Sputterrate hierbei höher ist und eine kürzere Prozesszeit erreicht werden kann [32]. Nachteilig wirkt sich beim DC-Sputtern die zunehmende Oxidation der ZTO-Targetoberfläche aus. Dadurch wird das Plasma zunehmend instabil und verhindert das zuverlässige Sputtern des ZTOs (siehe auch Kapitel 3.1.1). Zusammengefasst kann festgehalten werden, dass bezüglich der TFT Parameter keine Sputtervariante bevorzugt wird. Allerdings zeigt sich in der Praxis das RF-Sputtern als der zuverlässigere und stabilere Prozess und ist somit auch vorwiegend dem DC-Sputtern vorzuziehen.

Neben der Sputtervariante spielt die langfristige Degradation des Targets hinsichtlich der TFT Parameter eine wichtige Rolle. Abb. A.2 (a) zeigt den Verlauf der Sättigungsfeldeffektbeweglichkeit  $\mu_{sat}$  für DC gesputterte ZTO-TFTs. Dabei ist der erste Prozess mit einem ungenutzten ZTO-Target durchgeführt worden. Während der gleitende Mittelwert für die ersten 10 Prozesse nahezu konstant ist, kann eine stetige Abnahme für die Prozesse 10 - 15 beobachtet werden. Um eine mögliche Veränderung der Kanalkomposition zu untersuchen, wurde der Zinkanteil der ZTO-Schicht mit Hilfe des EDX Verfahrens ermittelt. Der Zinkanteil für die Prozesse 10 – 15 ist in A.2 (b) dargestellt. Es kann eine eindeutige Abnahme des Zinkanteils von anfänglich 65 % auf ca. 40 % festgestellt werden. Somit korreliert die Abnahme von  $\mu_{sat}$  mit einer gleichzeitigen Abnahme des Zinkanteils in der ZTO-Schicht. Für ZTO-TFTs, die mittels Pulsed Laser Deposition (PLD) abgeschieden worden sind,

wurde der Einfluss des Zinkanteils auf die Sättigungsfeldeffektbeweglichkeit bereits nachgewiesen [91]. Die Verdampfungswärme des Zinks ist mit 130 kJ/mol deutlich geringer als die des Zinns (300 kJ/mol) [161]. Die Sputterrate ist antiproportional zur Verdampfungswärme des Targetmaterials [162] und somit ist der abgeschiedene Zinkanteil anfänglich höher. Infolgedessen wird die Targetoberfläche zunehmend zinkarm und im wesentlichen wird vermehrt Zinn abgeschieden.

### A.1.2. Gegenüberstellung verschiedener Sputter-Targets

Die Qualität des ZTO-Targets hat einen wesentlichen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften der abgeschiedenen ZTO-Schicht. Neben der Reinheit des Targets spielt die Dichte eine große Rolle [163, 164]. In Hinblick auf eine stetig hohe Prozessstabilität ist die Unabhängigkeit der elektrischen Eigenschaften der ZTO-Dünnschicht vom Target gefordert. Für die Studie des Einflusses des Sputter-Targets wurden drei ZTO-Targets mit einer identischen Komposition von ZnO : SnO<sub>2</sub> (1:1) und Reinheit von 99,9 % analysiert. Der wesentliche Anteil unerwünschter Bestandteile ist durch Eisen, Antimon und Blei mit insgesamt 0,046 % gegeben. Zwei Targets wurden von einem identischen Hersteller bezogen (nachfolgend mit #1 und #2 bezeichnet), um eine mögliche Prozessvariation trotz konstanter Bezugsquelle des Targets zu identifizieren. Des Weiteren beträgt die Dichte für alle Targets ca. 7g/cm<sup>3</sup>.

Abb. A.3 zeigt den Boxplot der TFT Parameter  $\mu_{sat}$ ,  $U_{th}$ ,  $S$  und  $U_h$  für die drei verschiedenen Targets. Die Sättigungsfeldeffektbeweglichkeit der Targets #1 und #2 ist mit einem Median von 4 cm<sup>2</sup>/Vs geringer als für Target #3 (6 cm<sup>2</sup>/Vs). Der Median der Schwellspannung bewegt sich für alle Targets in einem Bereich von 2 – 3 V. Auffallend ist dabei die signifikant größere Streuung bei Target #3. Für den Subthreshold-Anstieg kann ein konstanter Median von 0,6 V/dec unabhängig vom Target festgestellt werden. Interessanterweise ist die Hysteresespannung der Targets #1 und #2 mit einem Median von ca. 0,6 V und 0,3 V wesentlich höher als für Target #3 (0,2 V). Eine mögliche Ursache der beobachteten Unterschiede ist die Stochiometrie des Targets, die an dieser Stelle jedoch nicht weiter untersucht wurde. Es soll lediglich darauf hingewiesen werden, dass eine Variation der elektrischen Charakteristika von ZTO-TFTs bei nominell gleichen Targets erfolgen kann.

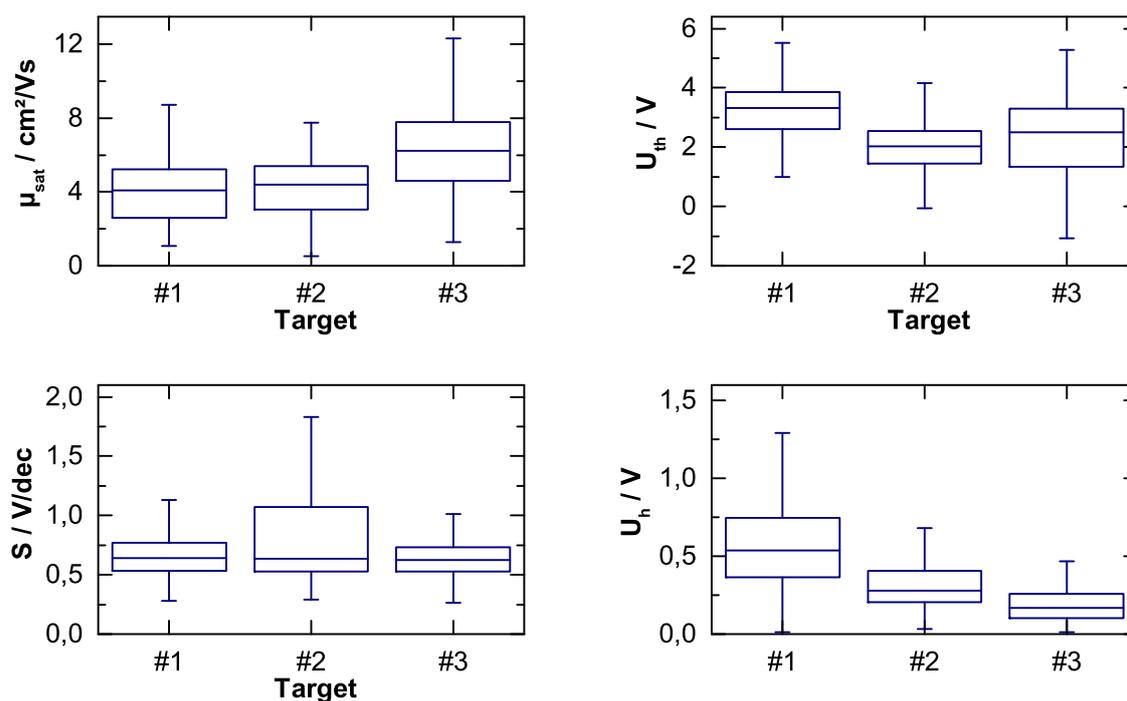


Abb. A.3.: Boxplot der charakteristischen TFT Parameter  $\mu_{sat}$ ,  $U_{th}$ ,  $S$  und  $U_h$  zum Vergleich verschiedener ZTO-Targets. Alle TFTs wurden mittels RF-Sputtern hergestellt. Stichprobenanzahl Target #1: 364, Target #2: 240, Target #3: 269.

### A.1.3. Analyse der Prozessgüte und -stabilität verschiedener Anlagenkonzepte

Für die zuverlässige Herstellung von ZTO-TFTs ist erkenntlicherweise eine hohe Prozessgüte und -stabilität gefordert. Eine hohe Prozessgüte ist durch eine hohe Ausbeute der TFTs (Verhältnis funktionsfähiger TFTs zu der Gesamtzahl), sehr gute elektrischen Eigenschaften (hohes  $\mu_{sat}$ ,  $U_{th}$  nahe 0 V, niedriges  $S$  und  $U_h$ ) des ZTO-TFTs sowie die Homogenität der TFT Parameter. Die Prozessstabilität wird durch die Reproduzierbarkeit der TFT Eigenschaften für unterschiedliche Prozesse mit identischen Prozessparametern bestimmt. Neben der Sputtervariante und der Targeteigenschaften (Anhang A.1.1 und A.1.2) spielt das Anlagenkonzept eine wichtige Rolle. Im Wesentlichen wird zwischen einer Einzelanlage und einer Clusteranlage unterschieden. Abb. A.4 zeigt die schematische Darstellung einer Einzel- und Clusteranlage. Das Konzept der Einzelanlage besteht aus dem Sputter in einer einzelnen Kammer, die gleichzeitig auch zum Einschleusen der Probe dient. Somit variiert die Atmosphäre zwischen Luft und Vakuum. Das Konzept der Clusteranlage

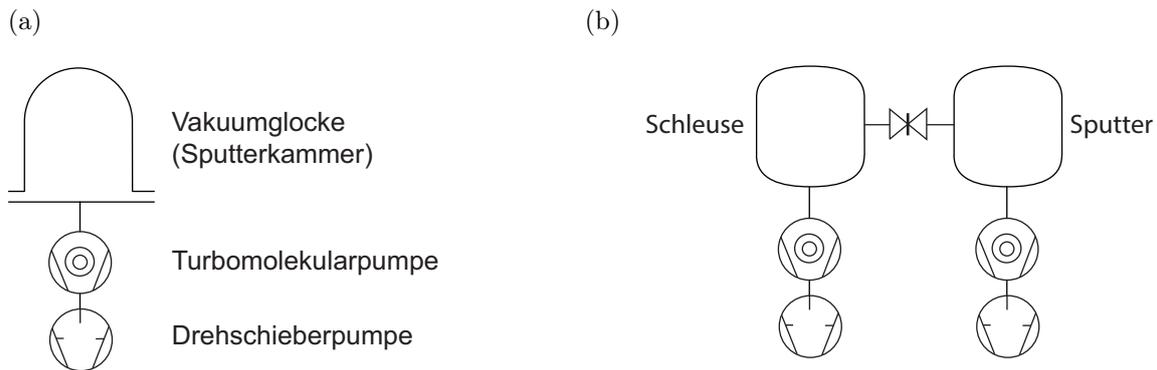


Abb. A.4.: Schematisch Darstellung einer Einzelanlage (a) und Clusteranlage (b).

ge besteht aus zwei Kammern. Eine Kammer wird für das Einschleusen der Probe genutzt und eine weitere für die eigentliche Schichtabscheidung. Dadurch herrscht in der Sputterkammer dauerhaft Vakuum. Abb. A.5 zeigt die Gegenüberstellung der TFT Parameter  $\mu_{sat}$ ,  $U_{th}$ ,  $S$  und  $U_h$  für eine Einzel- und Clusteranlage anhand des Boxplots. Für ZTO-TFTs aus der Einzelanlage beträgt der Median der Sättigungsfeldeffektbeweglichkeit  $\mu_{sat} = 6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und für TFTs aus der Clusteranlage ist  $\mu_{sat} = 12 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Der Median der Schwellspannung ist für eine Einzelanlage mit  $U_{th} = 2,5 \text{ V}$  geringfügig höher als für die Clusteranlage ( $U_{th} = 1,6 \text{ V}$ ). Der Median des Subthreshold-Anstiegs ist ebenfalls mit  $0,6 \text{ V}/\text{dec}$  höher als für die Clusteranlage ( $0,5 \text{ V}/\text{dec}$ ). Der Median der Hysteresespannung der ZTO-TFTs aus der Einzelanlage beträgt  $0,17 \text{ V}$  und ist somit doppelt so groß wie bei TFTs aus der Clusteranlage ( $U_{th} = 0,08 \text{ V}$ ).

Zusammengefasst kann festgestellt werden, dass ZTO-TFTs aus der Clusteranlage hinsichtlich der TFT Parameter qualitativ hochwertiger sind. Die dauerhafte Lagerung des ZTO-Targets im Vakuum in der Clusteranlage vermeidet die Anreicherung von Adsorbaten aus der Luftatmosphäre. Folglich werden die Eigenschaften des Targets hinsichtlich der Reinheit durch ein ständiges Wechseln der Atmosphäre, was bei der Einzelanlage der Fall ist, nicht beeinträchtigt.

Die langfristige Anlagerung von Adsorbaten am Target (bei der Nutzung einer Einzelanlage) und deren Einfluss auf die Charakteristika der mit diesem Target hergestellten TFTs kann anhand einer Auftragung der TFT Charakteristika über die laufende Prozessnummer herausgestellt werden. Abb. A.6 zeigt den Verlauf der TFT Parameter  $\mu_{sat}$ ,  $U_{th}$ ,  $S$  und  $U_h$  mit laufender Prozessnummer in einer Einzelanlage.

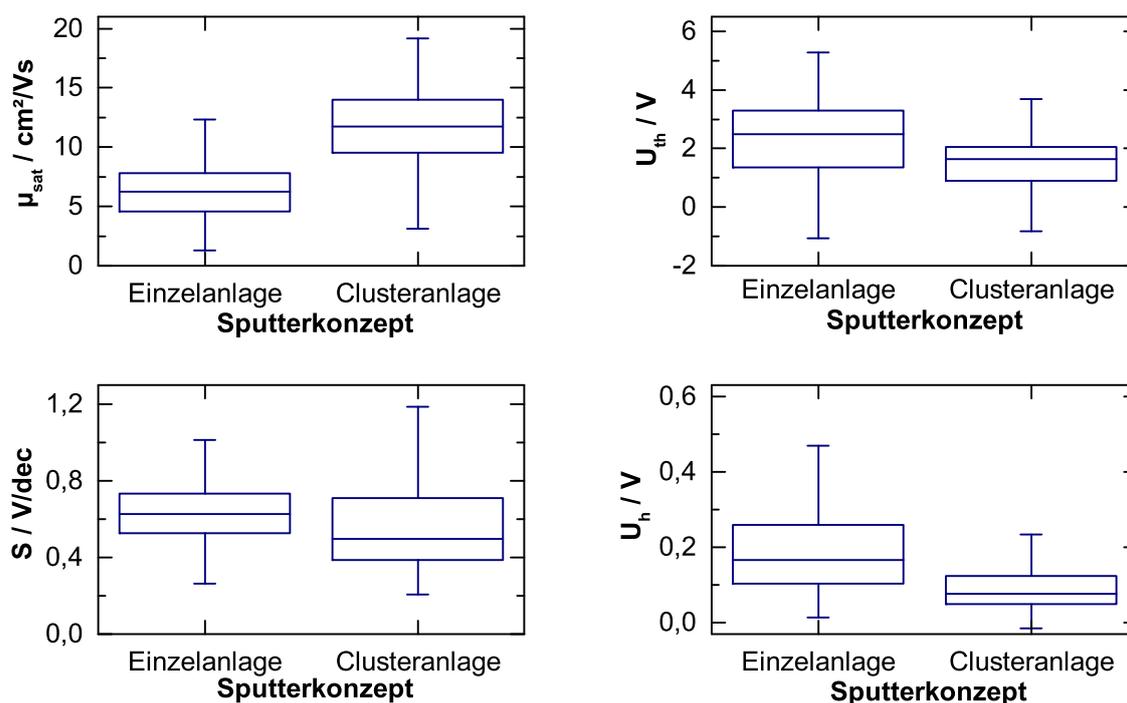


Abb. A.5.: Boxplot der charakteristischen TFT Parameter  $\mu_{sat}$ ,  $U_{th}$ ,  $S$  und  $U_h$  ermittelt für Einzel- und Clusteranlagen. Stichprobenanzahl Einzelanlage: 873; Clusteranlage: 338.

ge. Während für die Sättigungsfeldeffektbeweglichkeit  $\mu_{sat}$  ein tendenzieller Anstieg mit steigender Prozessnummer beobachtet werden kann, sind die Schwellenspannung  $U_{th}$  und der Subthreshold-Anstieg  $S$  konstant. Für die Hysteresespannung kann eine sofortige Abnahme nach bereits einem Prozess festgestellt werden. Die Anlagerung von Sauerstoff führt einerseits zu der Erhöhung des Sauerstoffanteils der Targetoberfläche und andererseits können Adsorbate wie z. B. Wasser die Eigenschaften des Targets verändern. Die langfristige Entwicklung von  $\mu_{sat}$  ist somit durch den dynamischen Prozess der Targetalterung an Luftatmosphäre beeinflusst. Betrachtet man nun die Prozesse 10 - 20, fällt auf, dass die Streuung von  $\mu_{sat}$  zunimmt. In dieser Phase musste das Target durch eine geeignete Vorbehandlung wiederholt gereinigt werden. Hierfür wurde über eine Zeit von ca. 100 min vor der eigentlichen Abscheidung des ZTO-Kanals gesputtert. Der starke Einfluss der Vorbehandlungsdauer kann anhand der extrahierten TFT Parameter in Tab. A.1 bestätigt werden. Es ist naheliegend, dass durch eine lange Vorbehandlung des Targets die Oberfläche von möglichen Adsorbaten befreit wird. Diese Strategie zur Verbesserung der TFT

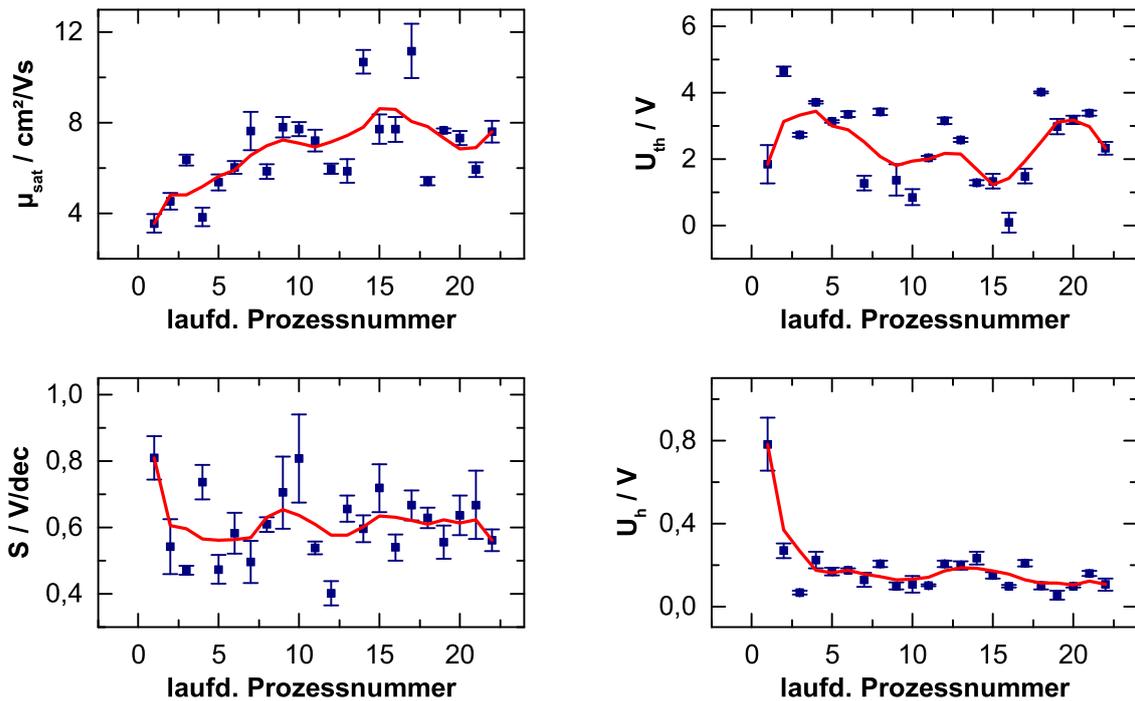


Abb. A.6.: Entwicklung der charakteristischen TFT Parameter  $\mu_{sat}$ ,  $U_{th}$ ,  $S$  und  $U_h$  bei einer Abscheidung des ZTO-Halbleiters in einer Einzelanlage. Die TFTs wurden mit Target #3 und RF-Sputtern hergestellt. Der gleitende Mittelwert (rote Kurve) dient zur Trendbestimmung.

Parameter kann jedoch auf Grund der hohen Prozesskomplexität nicht gezielt und kontrolliert angewandt werden.

Analog zu der Betrachtung der Entwicklung der TFT Parameter für die Einzelanlage ist in Abb. A.7 der Verlauf der TFT Parameter für ZTO-TFTs aus der Clusteranlage dargestellt. Interessanterweise kann hierbei eine langfristige Abnahme von  $\mu_{sat}$  und Zunahme von  $U_{th}$  festgestellt werden. Der Subthreshold-Anstieg und die Hysteresespannung sind nahezu konstant. Für  $U_h$  steigt die Streuung nach

Tab. A.1.: Einfluss der Vorbehandlungsdauer zur Targetreinigung auf die charakteristischen TFT Parameter  $\mu_{sat}$ ,  $U_{th}$ ,  $S$  und  $U_h$ .

Vorbehandlungsdauer/min	$\mu_{sat}/\text{cm}^2/\text{Vs}$	$U_{th}/\text{V}$	$S/\text{V}/\text{dec}$	$U_h/\text{V}$
10	5,5	3,5	0,6	0,18
100	8,1	1,2	0,7	0,08

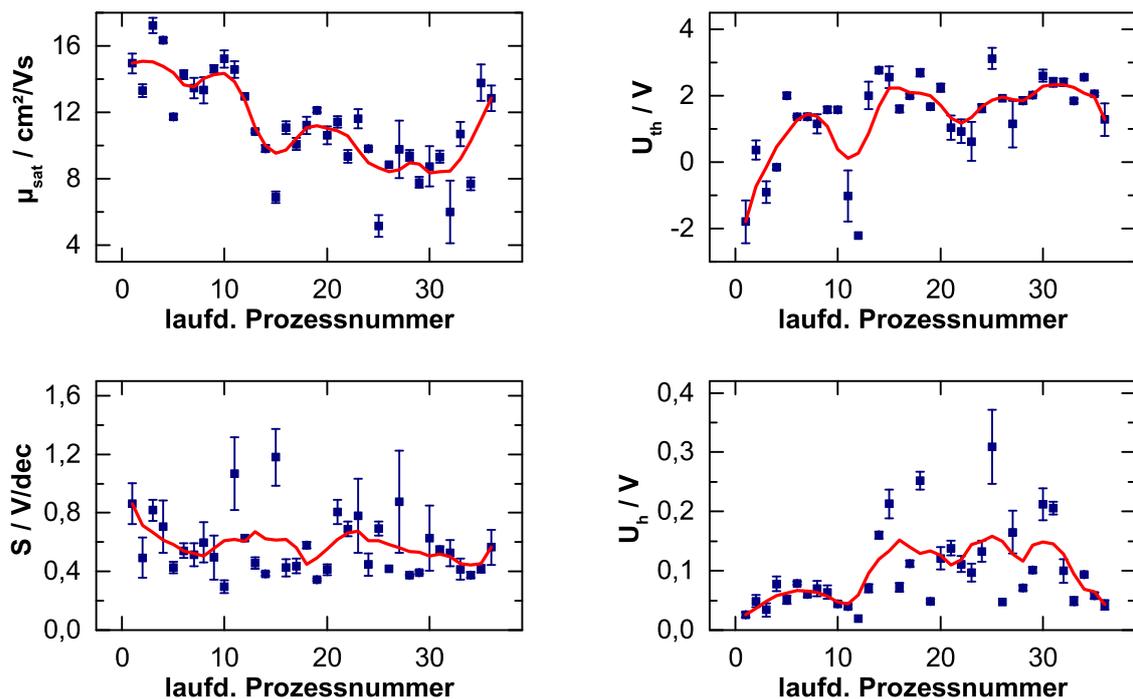
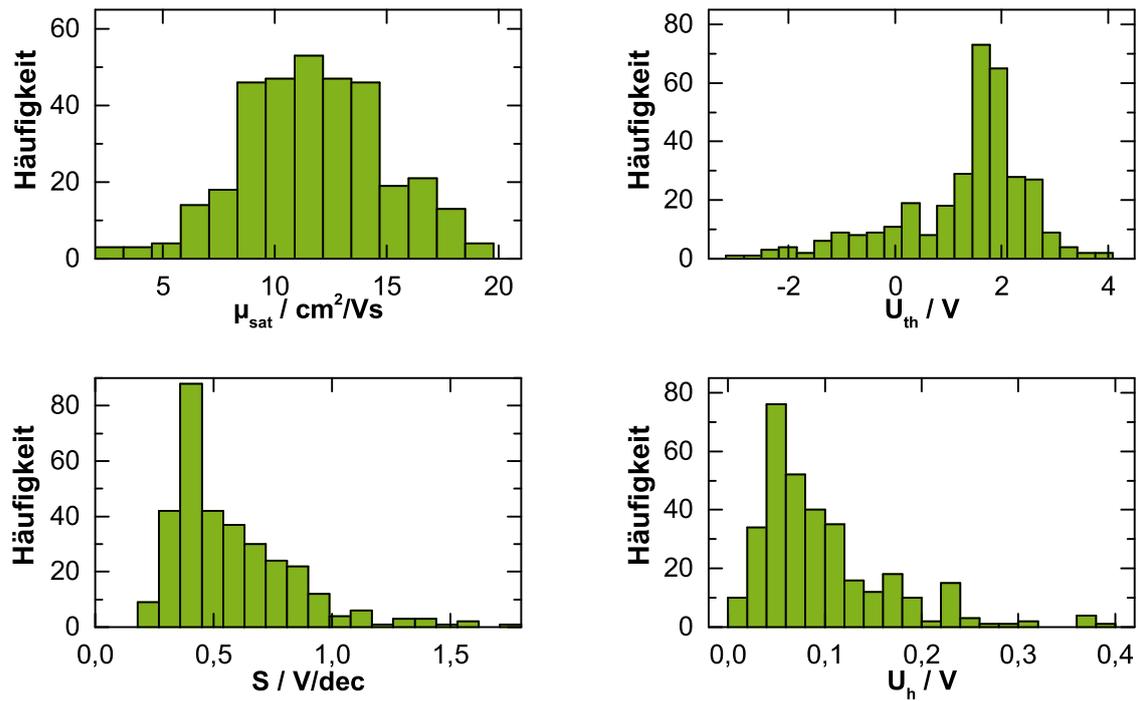


Abb. A.7.: Prozesstabilität der TFT Parameter  $\mu_{sat}$ ,  $U_{th}$ ,  $S$  und  $U_h$  bei einer Herstellung des ZTO-Halbleiters in einer Clusteranlage. Der gleitende Mittelwert (rote Kurve) dient zur Trendbestimmung.

10 Prozessen an. Diese Dynamik beeinflusst verständlicherweise  $\mu_{sat}$  und  $U_{th}$ . Die dargestellten Prozesse erstrecken sich über einen Zeitraum von einem Jahr und verdeutlichen die prozesstechnische Herausforderung der ZTO-TFTs. Durch die dauerhafte Lagerung des ZTO-Targets im Vakuum kommt es zu einem langfristigen Prozess der Desorption von Sauerstoff während der Prozesspause. Andererseits wird durch das reaktive Sputtern während eines Prozesses das Target erneut oxidiert. Anhand einer zweiwöchigen Prozesspause konnte festgestellt werden, dass die damit verbundene Desorption von Sauerstoff zu einem starken Sauerstoffdefizit der abgeschiedenen ZTO-Schicht führt. Infolgedessen ist die Schwellspannung des ZTO-TFTs stark negativ. Dieser Prozess muss daher durch eine regelmäßige Oxidation durch einen Sputterprozess ausgeglichen werden.

Neben der Prozesstabilität spielt die Prozesshomogenität eine wichtige Rolle. Für die Untersuchung der Prozesshomogenität ist das Histogramm der TFT Parameter in Abb. A.8 dargestellt. Hierfür wird die Gesamtdatenmenge in Klassen geglie-

Abb. A.8.: Histogramm der TFT Parameter  $\mu_{sat}$ ,  $U_{th}$ ,  $S$  und  $U_h$ .

dert und die Häufigkeit der Klassen als Ordinate aufgetragen [160]. Die Klassenbreite spielt dabei eine wichtige Rolle, da hierdurch die Genauigkeit der zugrunde liegende Verteilungsfunktion beeinflusst wird. Zur Bestimmung der geeigneten Klassenbreite wird die Regel nach *Freedman et al.* genutzt [165]. Für z. B. die Sättigungsfelddefektbeweglichkeit ergibt sich somit eine Klassenbreite von  $\Delta\mu_{sat} = \frac{2(Q_3 - Q_1)}{\sqrt{\sigma_{\mu_{sat}}}}$ . Dabei ist  $Q_3 - Q_1$  der Interquartilsabstand und  $\sigma_{\mu_{sat}}$  die Standardabweichung der Gesamtmenge von  $\mu_{sat}$ . Für  $\mu_{sat}$  kann eine Gaußverteilung festgestellt werden. Im Gegensatz dazu sind  $U_{th}$ ,  $S$  und  $U_h$  links- bzw. rechtsschief. Während für  $\mu_{sat}$  keine physikalische Begrenzung zu positiven bzw. negativen Werten vorhanden ist, ist der Wert für  $S$  auf 0 V/dec begrenzt. Die Hysterese ist gleichermaßen auf ein Minimum von 0 V beschränkt, da TFTs in dieser Arbeit eine positive Hysterese aufweisen. Für die Schwellspannung  $U_{th}$  kann ebenfalls eine Schiefe festgestellt werden. Die Herstellung eines sauerstoffdefizitären ZTO-TFTs ist somit wahrscheinlicher als eines sauerstoffreichen. Insgesamt ist die Homogenität der TF Parameter in einem akzeptablen Bereich, deren Streuung in der Praxis durch schaltungstechnische Maßnahmen entgegengewirkt werden kann.

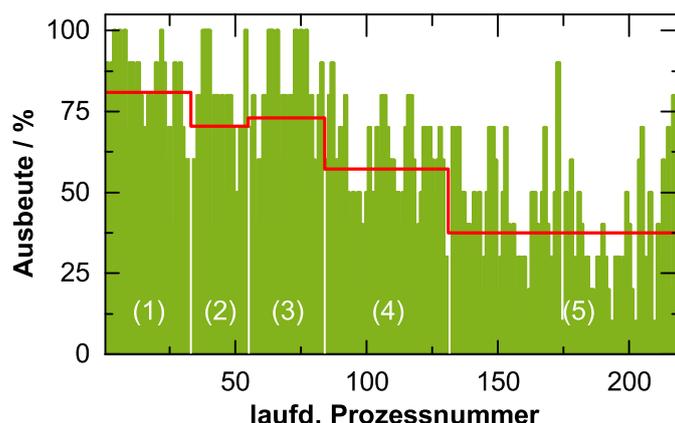


Abb. A.9.: Verlauf der TFT Ausbeute mit laufender Prozessnummer. Die Abschnitte (1) - (5) kennzeichnen unterschiedliche Prozessbedingungen. Der rote Graph repräsentiert den Mittelwert eines Abschnitts.

Die Ausbeute der TFTs beeinträchtigt die Prozessgüte und wird durch das Verhältnis funktionierender TFTs zu der Gesamtzahl an TFTs definiert. Dabei werden TFTs mit einem Leckstrom, der größer als der Aus-Strom des TFTs ist, als nicht-funktionierend klassifiziert. Abb. A.9 zeigt den Verlauf der Ausbeute für alle Referenz-TFTs, die in Anhang A.1 untersucht worden sind in Abhängigkeit der laufenden Prozessnummer. Es kann eine eindeutige Abnahme der Ausbeute von anfänglichen 80% auf ca. 40% festgestellt werden. Es ist zu berücksichtigen, dass der dargestellte Gesamtbereich TFTs beinhaltet, die mit unterschiedlichen Sputtervarianten, Sputtertargets und Anlagenkonzepten hergestellt worden sind. Diese wurden bereits im vorherigem Abschnitt vorgestellt. Für jede dieser Bedingungen wurde der individuelle optimale Arbeitspunkt gewählt. Dabei wurde auf eine Unterscheidung der Targets verzichtet, da ein Einfluss dieser auf die Ausbeute unwahrscheinlich ist. Somit ergeben sich 5 Abschnitte, die TFTs mit identischen Sputterbedingungen beinhalten. Die Zuordnung der Abschnitte zu den Herstellungsparametern ist in Tab. A.2 aufgelistet. Die Plasmaleistung ist hinsichtlich der Ausbeute ein Schlüsselparameter, da hierdurch die Energie der Sputterpartikel beeinflusst wird. Zur Herstellung der Bottom-Gate TFTs wird der ZTO-Halbleiter auf ein bereits vorhandenes Dielektrikum aufgebracht. Daher nimmt mit zunehmender Partikelenergie die Beschädigung des Dielektrikum durch auftreffende Partikel während der Abscheidung der ZTO-Dünnschicht zu. Für die Abschnitte 1 - 3 ist die Ausbeute nahezu

Tab. A.2.: Die wichtigsten TFT Herstellungsparameter bei Nutzung verschiedener ZTO-Targets. Die daraus resultierenden Prozessgruppen sind in Abschnitte 1 – 5 zusammengefasst. Der Ausheizzeitpunkt bezieht sich dabei auf das Ausheizen des ZTO-Halbleiters.

Abschnitt	Sputtervariante	Plasmaleistung/W	Ausheizzeitpunkt
1	DC	15	nach S/D-Elektrode
2	RF	30	nach S/D-Elektrode
3	RF	50	nach S/D-Elektrode
4	RF	30	vor S/D-Elektrode
5	RF	200	vor S/D-Elektrode

konstant, trotz unterschiedlich verwendeter Plasmaleistung. Offensichtlich wird die Ausbeute durch die variierende Plasmaleistung zwischen 15 – 50 W nicht beeinflusst. Dahingegen kommt es zwischen Abschnitt 3 und 4 zu einer drastischen Abnahme der Ausbeute von 73 % auf 57 %. Betrachtet man die Herstellungsparameter dieser beiden Abschnitte, kann festgestellt werden, dass der Ausheizzeitpunkt des ZTO-Halbleiters der einzige relevante Unterschied ist. Um dies zu überprüfen, wurden TFTs des 3. Abschnitts betrachtet, in der der Halbleiter ebenfalls vor der Prozessierung der S/D-Elektrode ausgeheizt wurde. Interessanterweise zeigen auch diese TFTs eine stark reduzierte Ausbeute. Eine mögliche Erklärung ist, dass durch das Vorhandensein einer zusätzlichen Schicht (die Elektrode) die thermisch induzierte Verspannung durch den Ausheizprozess innerhalb des ZTO-TFTs beeinflusst wird. Infolgedessen kann das Aufreißen des Dielektrikums durch die vorhandene Verspannung verhindert werden. Schließlich sinkt die Ausbeute von Abschnitt 4 auf 5 um 20 %. Dieser starke Rückgang kann durch die erhöhte Plasmaleistung von 30 W auf 200 W erklärt werden. Offensichtlich ist für diese hohe Plasmaleistung von 200 W eine Beschädigung des Dielektrikums nicht zu vermeiden.

## A.2. Exkurs: Interaktion von ZTO-TFTs mit dem Luftschadstoff Kohlenmonoxid

Die Empfindlichkeit von Metalloxiden gegenüber Adsorbaten aus der Atmosphäre wird in Sensorsystemen in der Sicherheitstechnik häufig ausgenutzt, um

für den Menschen gefährliche Gase zu detektieren. Der Luftschadstoff Kohlenmonoxid ist ein für den Menschen und die Umwelt sehr giftiges Gas, das farblos und geruchsneutral ist. Bereits geringste Mengen von größer als 1000 ppm führen zum Tod [166]. Daher ist die Detektion dieses Gases mit Hilfe eines geeigneten Sensors von besonderer Bedeutung. Die wichtigsten Anforderungen an solch einen Sensor ist eine hohe Sensitivität bei gleichzeitig niedrigen Herstellungskosten. Bisherige Kohlenmonoxid-Sensoren basieren auf resistiven Bauelementen mit einem Metalloxid als CO-adsorbierendes Material (z. B. Zinnoxid) [69,166,167]. Hierbei dient die Änderung des Widerstands als Indikator für die CO-Detektion. Diese Sensoren eignen sich für das Messen von geringsten CO-Mengen weit unterhalb der für Menschen kritischen Menge. Nachteilig ist allerdings aus ökonomischer Sicht die in der Regel hohe Betriebstemperatur weit oberhalb 200 °C (typischerweise 300 °C). Des Weiteren werden die typischen Metalloxide ZnO und SnO<sub>2</sub> für Gassensoren bei extrem hohen Temperaturen > 600 °C abgeschieden. Die hohe Betriebs- und Abscheidetemperatur erhöht jedoch gleichzeitig die Kosten. Aus ökonomischer Sicht ist daher die Detektion von CO bei bereits niedrigen Temperaturen < 200 °C wünschenswert.

Eine vielversprechende Alternative zu den resistiven Sensoren sind Metalloxid-TFTs. Im Gegensatz zu einigen CO-Sensoren auf Basis von AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> HEMTs [168,169] ist die Herstellung dieser TFTs mit einer niedrigen Prozesskomplexität verbunden. Darüberhinaus werden TFTs als aktive Bauelemente betrieben und können gezielt die Adsorption von Gasen durch Modulation der Ladungsträgerdichte im Kanal begünstigen. In diesem Abschnitt wird zunächst eine Projektstudie zur Realisierung von CO-Sensoren auf Basis von ZTO-TFTs vorgestellt (Anhang A.2.1). Anschließend wird die Detektionsempfindlichkeit der ZTO-TFTs untersucht (Anhang A.2.2) und Optimierungsansätze zur Verbesserung der Sensitivität diskutiert (Anhang A.2.3). Schließlich wird die Problematik der Selektivität bei diesen Bauelementen erörtert (Anhang A.2.4).

### **A.2.1. Projektstudie zur Realisierung von Kohlenmonoxid-Sensoren**

Für die Evaluierung des ZTO-TFTs als CO-Sensor wird dieser zunächst in einem kontrollierten CO-Ambiente analysiert. Hierzu wird der TFT im Vakuum unter Ausschluss von Sauerstoff und Wasser charakterisiert, um einen möglichen überlagerten Effekt auszuschließen. Eine Betriebstemperatur von 170 °C wurde zu-

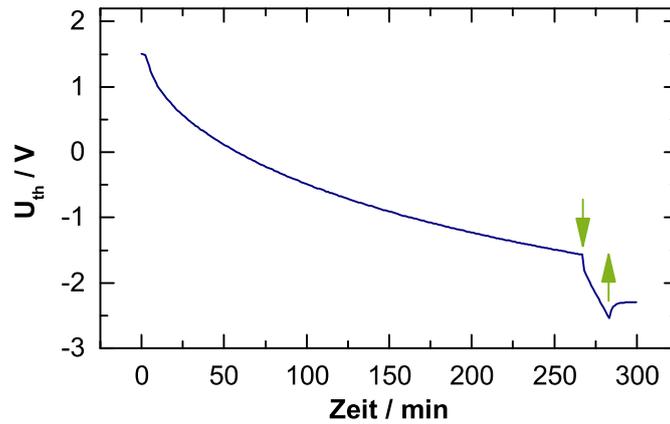
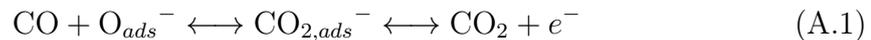


Abb. A.10.: Zeitlicher Verlauf der Schwellspannung  $U_{th}$  bei ca. 4-stündiger Lagerung im Vakuum (Einschwingzeit) ( $p = 10^{-4}$  mbar) bei  $170^\circ\text{C}$  und anschließender Kohlenmonoxid-Exposition ( $p_{CO} = 1$  mbar). Abwärts/aufwärts Pfeil kennzeichnet den Zeitpunkt der Kohlenmonoxid-Exposition/Evakuierung.

nächst gewählt, so dass die typische Betriebstemperatur  $> 200^\circ\text{C}$  konventioneller CO-Sensoren unterschritten ist. Abb. A.10 zeigt den zeitlichen Verlauf der Schwellspannung  $U_{th}$  während der Lagerung im Vakuum bei der Betriebstemperatur von  $170^\circ\text{C}$ . Anschließend wurde der TFT einer CO-Exposition ausgesetzt. Durch die anfängliche Lagerung im Vakuum bei  $170^\circ\text{C}$  kommt es zu einer thermisch induzierten Desorption von Sauerstoff, wodurch  $U_{th}$  reduziert wird (siehe Kapitel 4.2). Die zusätzliche Exposition mit Kohlenmonoxid führt zu einer stärkeren Reduzierung von  $U_{th}$ .

Die negative Verschiebung der Schwellspannung kann anhand zweier Modelle erklärt werden. Das erste Modell beschreibt die Reaktion des CO mit einem adsorbierten Sauerstoffatom. Hierbei entsteht  $\text{CO}_2^+$ , das nach der Desorption  $\text{CO}_2$  und einen freien Ladungsträger generiert (Formel (A.1)). Das zweite Modell geht von einer Reduzierung des Metalloxids durch CO aus, wobei CO direkt mit dem Metalloxid reagiert [69] (Formel (A.2)).



Es ist zu erwähnen, dass die Desorption des positiv geladenen  $\text{CO}_2^+$  eine thermische

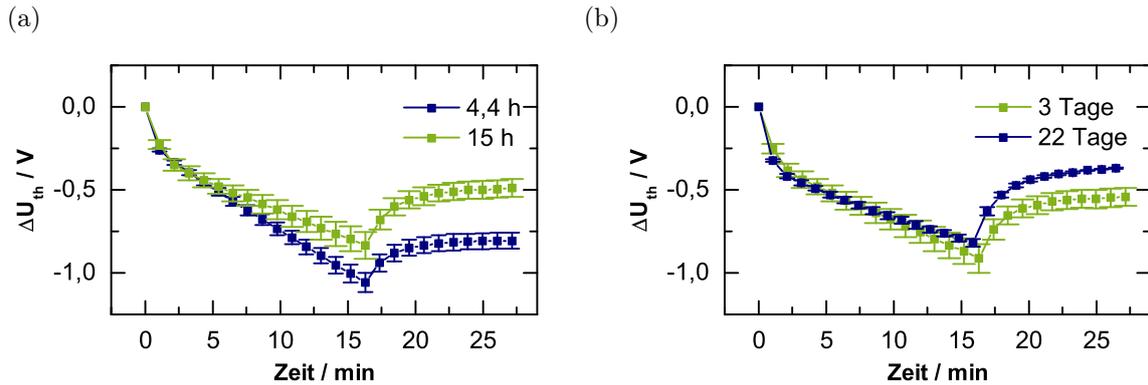


Abb. A.11.: Einfluss der Einschwingzeit im Vakuum vor CO-Exposition (bei einem TFT Alter von 3 Tagen) (a) und des TFT Alters (bei einer Einschwingzeit von 4,4 h) (b) auf die Verschiebung der Schwellspannung  $\Delta U_{th}$  bei einer CO-Exposition von  $p_{CO} = 1$  mbar bei  $170^\circ\text{C}$ .

Aktivierung benötigt. *Lenaerts et al.* konnten bereits nachweisen, dass die Bildung von  $\text{CO}_2$  erst ab einer Temperatur von  $200^\circ\text{C}$  beginnt [170]. Für die hier untersuchten TFTs bei  $170^\circ\text{C}$  ist daher vorwiegend von einer direkten Reaktion des CO mit dem Metalloxid auszugehen (Modell 2). Da jedoch die Schwellspannung nach der CO-Exposition reduziert ist (durch Desorption von Sauerstoff), kann davon ausgegangen werden, dass die Reaktion von CO mit adsorbiertem Sauerstoff bei der gewählten Betriebstemperatur von  $170^\circ\text{C}$  geringfügig einsetzt.

Ein wichtiger Parameter bei der Detektion des COs ist die Einschwingdauer des ZTO-TFTs im Vakuum bei erhöhter Temperatur (siehe A.10). Da in Abhängigkeit der Einschwingdauer die Anzahl an adsorbiertem Sauerstoff an der Oberfläche variiert, ist eine Untersuchung dieses Effekts auf die CO-Detektion erforderlich. Abb. A.11 (a) zeigt die Verschiebung der Schwellspannung  $\Delta U_{th}$  durch eine CO-Exposition und anschließender Evakuierung in Abhängigkeit der Einschwingdauer. Lediglich nach einer CO-Exposition von 15 min ist ein geringfügiger Unterschied von  $\Delta U_{th}$  in Abhängigkeit der Einschwingdauer zu beobachten. Für alle nachfolgenden Untersuchungen wurde  $\Delta U_{th}$  nach 2 min CO-Exposition ausgewertet. Daher ist der Einfluss der Einschwingdauer zu vernachlässigen. Die Desorptionsrate des Sauerstoffs vor der CO-Exposition (nach ca 4 h Lagerung im Vakuum) wirkt sich auf die Schwellspannung mit  $7\text{ mV}/\text{min}$  aus. In Hinblick auf die Verschiebung der Schwellspannung  $\Delta U_{th} = 320\text{ mV}$  nach 2 min kann somit ein überlagerter Effekt der

Sauerstoffdesorption vernachlässigt werden.

Ein weiterer Faktor bei der Untersuchung der CO-Detektion ist das TFT Alter. Eine langfristige Änderung der TFT Parameter in Abhängigkeit des Alters ist bereits in Kapitel 4.6 festgestellt worden. Abb. A.11 (b) zeigt den Verlauf von  $\Delta U_{th}$  bei einer CO-Exposition in Abhängigkeit des TFT Alters. In Bezug auf das identische Verhalten von  $\Delta U_{th}$  kann der Einfluss des TFT Alters infolgedessen ausgeschlossen werden.

### A.2.2. Untersuchung der Detektionsempfindlichkeit

Die Sensitivität bzw. die Detektionsempfindlichkeit eines CO-Sensors ist eine Kerneigenschaft des Sensors, die ihn für die Anwendung in der Sicherheitstechnik qualifiziert. Da bereits ab einer CO-Konzentration von 100 ppm leichte Kopfschmerzen innerhalb weniger Stunden beginnen [166], ist eine Detektion dieser Menge wünschenswert. Der hier genutzte Kohlenmonoxid-Druck in einer reinen CO-Atmosphäre kann in eine äquivalente Konzentration bei Atmosphärendruck an Luft übersetzt werden. Für ein Kohlenmonoxid-Druck von 1 mbar ergibt sich eine Konzentration von 1000 ppm. Abb. A.12 zeigt die Verschiebung der Schwellspannung nach 2-minütiger CO-Exposition in Abhängigkeit des Kohlenmonoxid-Drucks.

Wie erwartet sinkt das Sensorsignal  $\Delta U_{th}$  mit abnehmendem CO-Druck. Dennoch kann die kritische Konzentration von 100 ppm (entspricht hier einem CO-

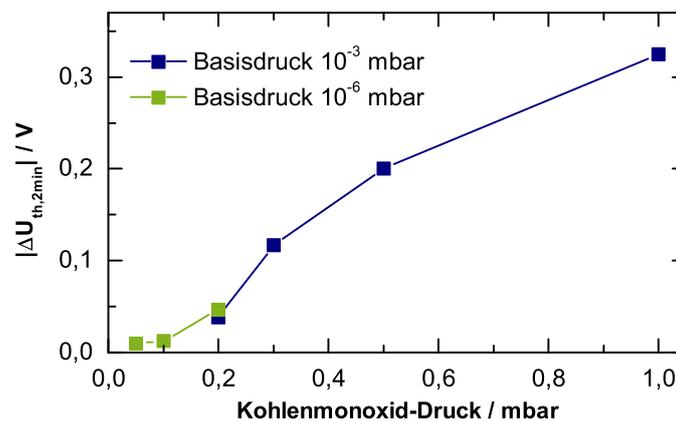


Abb. A.12.: Einfluss des Kohlenmonoxid-Drucks  $p_{CO}$  während der Exposition auf die Verschiebung der Schwellspannung  $\Delta U_{th}$  gemessen nach 2-minütiger Exposition bei 170 °C.

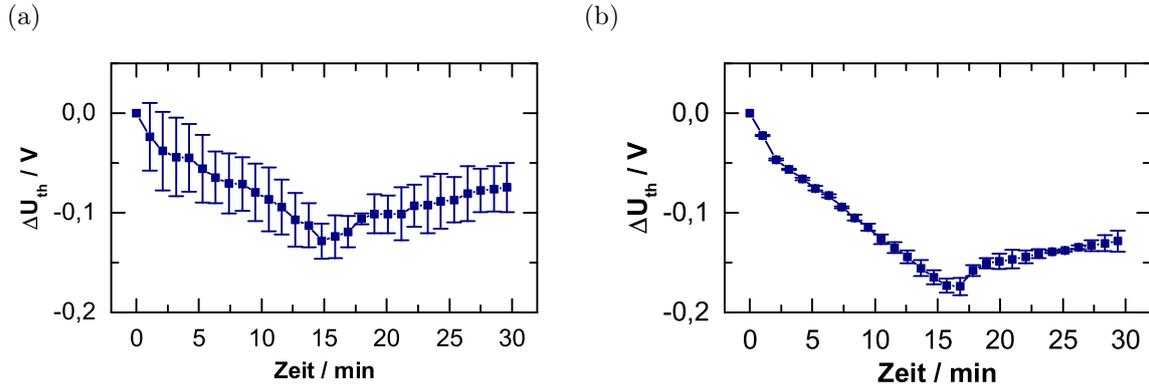


Abb. A.13.: Verschiebung der Schwellspannung  $\Delta U_{th}$  bei einer CO-Exposition von  $p_{CO} = 0.2$  mbar mit einem Basisdruck von  $10^{-3}$  mbar (a) und  $10^{-6}$  mbar (b) bei  $170^\circ\text{C}$ .

Druck von 0,1 mbar) anhand  $\Delta U_{th} = 13$  mV detektiert werden. Das Signal-Rausch-Verhältnis beträgt dabei  $13\text{ mV}/3\text{ mV} = 4,3$ . Für die Detektion kleinster Konzentrationen ist allerdings eine Reduzierung des Basisdrucks von  $10^{-3}$  mbar auf  $10^{-6}$  mbar in der Messkammer notwendig, um eine zusätzliche Interaktion des ZTO-TFTs mit Restgasen zu verhindern. Abb. A.13 verdeutlicht den Einfluss des Basisdrucks in der Messkammer auf den Verlauf von  $\Delta U_{th}$  während einer CO-Exposition. Bei einem hohem Basisdruck von  $10^{-3}$  mbar findet zusätzlich zu der Wechselwirkung des ZTO-TFTs mit Kohlenmonoxid auch eine Interaktion mit Restgasen wie z. B. Wasser und Sauerstoff statt. Infolgedessen ist der Verlauf von  $\Delta U_{th}$  von einer starken Schwankung überlagert (Abb. A.13 (a)). Im Gegensatz dazu ist  $\Delta U_{th}$  bei einem niedrigen Basisdruck ( $10^{-6}$  mbar) von einer Wechselwirkung mit Restgasen unbeeinflusst (Abb. A.13 (b)).

Bei der Bestimmung der Detektionsempfindlichkeit spielt die Detektionsgeschwindigkeit eine wichtige Rolle. Kommerzielle CO-Sensoren lösen bei einer CO-Konzentration von 100 ppm nach 10 - 40 min einen Alarm aus. Um die Detektionsgeschwindigkeit für den ZTO-TFT zu ermitteln, wurde das bisherige Messintervall von 1 min auf 10 s reduziert. Abb. A.14 zeigt den zeitlichen Verlauf der Schwellspannung während einer CO-Exposition innerhalb von 100 s. Nach einer Expositionsdauer von 10 s kann bereits eine Änderung von  $\Delta U_{th}$  festgestellt werden. Somit ist die Anforderung einer schnellen Detektion von CO mit Hilfe der hier untersuchten ZTO-TFTs erfüllt.

Schließlich spielt die Betriebstemperatur bei der Bestimmung der Detektions-

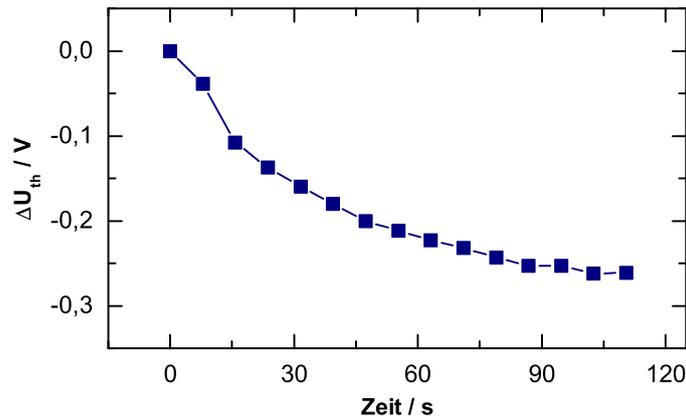


Abb. A.14.: Bestimmung der Schwellspannungsänderung  $\Delta U_{th}$  mit einem Messintervall von 10 s bei einer CO-Exposition von  $p_{CO} = 1$  mbar (bei 170 °C).

empfindlichkeit eine wichtige Rolle. In Abhängigkeit von der Temperatur wird die Dynamik der Gasadsorption an der Oberfläche des ZTO beeinflusst und thermisch aktiviert. Der Einfluss der Temperatur auf die CO-Detektion ist nachfolgend in Abb. A.15 dargestellt. In dem Temperaturbereich von 50 – 170 °C kann ein langsamer und stetiger Anstieg von  $\Delta U_{th,2min}$  beobachtet werden. Ab einer Betriebstemperatur von 200 °C kommt es zu einem starken Anstieg der Schwellspannungsänderung. Während im ersten Temperaturbereich die Verschiebung der Schwellspannung durch eine direkte Adsorption von CO an der ZTO-Oberfläche verursacht wird, gewinnt ab 200 °C

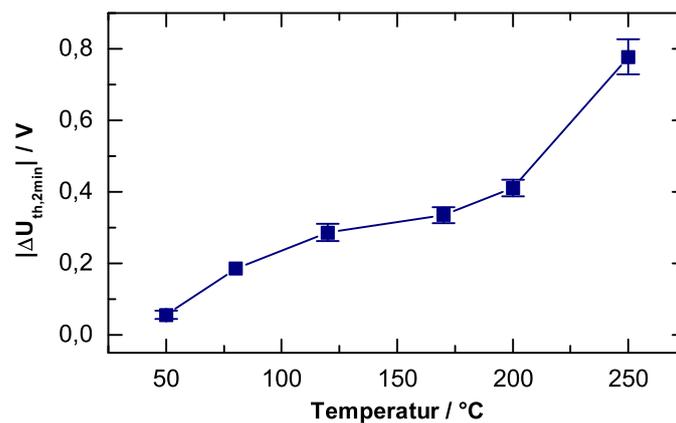


Abb. A.15.: Einfluss der Temperatur auf die Verschiebung der Schwellspannung  $\Delta U_{th,2min}$  gemessen nach einer 2-minütigen CO-Exposition von  $p_{CO} = 1$  mbar bei 170 °C.

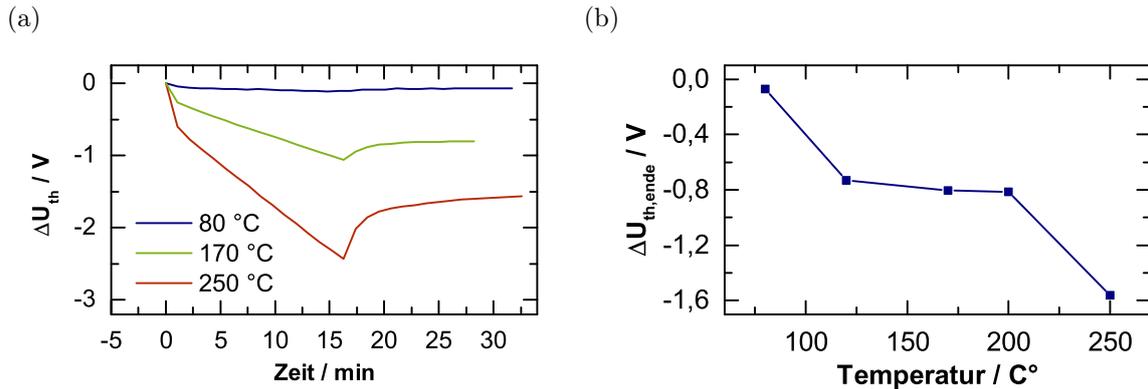


Abb. A.16.: Verlauf der Schwellspannungsänderung  $\Delta U_{th}$  bei einer CO-Exposition von  $p_{CO} = 1$  mbar und variierender Temperatur (a). Abweichung der Schwellspannung  $\Delta U_{th,ende}$  vor und nach CO-Exposition (b).

die Reaktion von CO mit bereits adsorbiertem Sauerstoff zu  $\text{CO}_2$  an Bedeutung (siehe Formel (A.1)). Für die Detektion von CO kann eine niedrige Betriebstemperatur von 80 °C gewählt werden. Das Signal-Rausch-Verhältnis beträgt hierbei 30 dB und ist für eine zuverlässige Detektion geeignet. Allerdings sei darauf hingewiesen, dass der hier detektierte CO-Druck von 1 mbar bereits nach wenigen Minuten zu Vergiftungserscheinungen führt [166].

Um den Beitrag der beiden möglichen Prozesse der CO-Adsorption (siehe Formel (A.1) und (A.2)) an der Kohlenmonoxid-Detektion näher zu untersuchen, wird nachfolgend die Abweichung der Schwellspannung vor und nach einer CO-Exposition betrachtet. Abb. A.16 (a) zeigt den zeitlichen Verlauf der Schwellspannungsänderung durch eine CO-Exposition für verschiedene Betriebstemperaturen. Ergänzend dazu ist die Abweichung der Schwellspannung vor und nach der CO-Exposition in Abb. A.16 (b) aufgetragen. Bei einer Temperatur von 80 °C ist die Änderung der Schwellspannung durch die CO-Exposition vollständig reversibel ( $\Delta U_{th,ende} = 0$  V). Dahingegen kann ab 120 °C eine dauerhafte Verringerung der Schwellspannung durch die CO-Exposition festgestellt werden ( $\Delta U_{th,ende} > 0$  V). Somit kann bestätigt werden, dass bei 80 °C ausschließlich eine direkte Adsorption von CO an einer freien Adsorptionsstelle stattfindet. Im Gegensatz dazu führt die Reaktion von CO mit bereits adsorbiertem Sauerstoff ab 120 °C zu einer dauerhaften Desorption von Sauerstoff. Infolgedessen ist die Schwellspannung dauerhaft reduziert. Bei einem Betrieb des Sensors an Luft wird durchaus eine Readsorption

von Sauerstoff ermöglicht. Eine Betrachtung dieses Szenarios findet in Anhang A.2.4 statt.

### A.2.3. Optimierungsansätze zur Verbesserung der Sensitivität

Eine Optimierung der Sensitivität kann in Anbetracht der allgemeinen Untersuchungen zum Einfluss von Adsorbaten in Kapitel 4.2 durchgeführt werden. Da der Einfluss des CO-Adsorbats abhängig von der Kanaldicke des ZTO-TFTs ist, kann die Kanaldicke als erster Ansatz für die Optimierung betrachtet werden. Abb. A.17 zeigt die Verschiebung der Schwellspannung  $\Delta U_{th,2min}$  in Abhängigkeit der Kanaldicke für unterschiedliche CO-Drücke. Mit abnehmender Kanaldicke bis ca. 20 nm ist eine Erhöhung von  $\Delta U_{th,2min}$  beobachtbar. Für TFTs mit einem 10 nm dicken Kanal reduziert sich jedoch die Schwellspannungsänderung durch CO. Der Anstieg von  $\Delta U_{th,2min}$  kann erwartungsgemäß durch den stärkeren Einfluss des Adsorbats auf den angereicherten Kanal erklärt werden.

In Anhang A.2.2 konnte demonstriert werden, dass bei der gewählten Betriebstemperatur von 170 °C die direkte Adsorption von CO an einer Adsorptionsstelle dominierend ist. Da bekanntlich eine Sauerstofffehlstelle eine Adsorptionsstelle für Gase darstellt (Kapitel 4.2), kann durch eine Erhöhung der Sauerstofffehlstellen die Adsorptionsrate des CO gesteigert werden. Dieser Optimierungsansatz kann

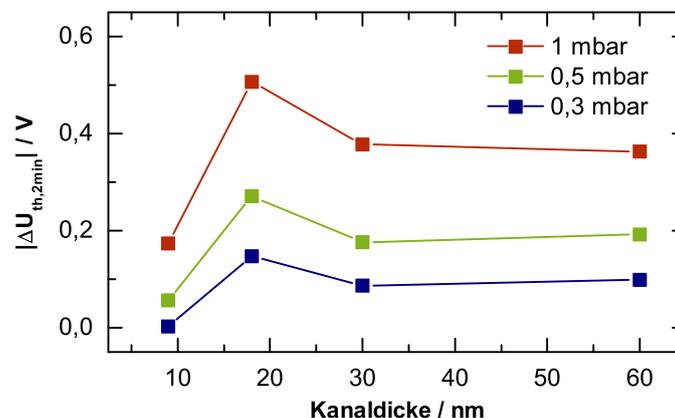


Abb. A.17.: Einfluss der ZTO-Kanaldicke auf die Verschiebung der Schwellspannung  $\Delta U_{th,2min}$  (gemessen nach 2 min) bei CO-Expositionen mit unterschiedlichen Partialdrücken  $p_{CO}$  bei 170 °C.

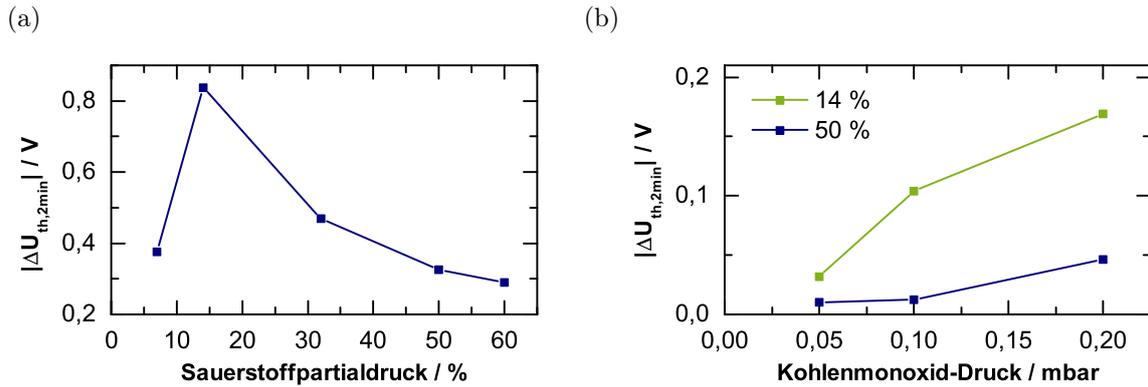


Abb. A.18.: Schwellspannungsänderung  $\Delta U_{th,2min}$  bei einer CO-Exposition von  $p_{CO} = 1$  mbar und  $170^\circ\text{C}$  in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks  $p_{O_2}$  bei der ZTO-Abscheidung (a). Vergleich der Schwellspannungs-Verschiebung  $\Delta U_{th,2min}$  bei CO-Exposition der TFTs mit optimiertem ( $p_{O_2} = 14\%$ ) und konventionell gewähltem ( $p_{O_2} = 50\%$ ) Sauerstoffpartialdruck in Abhängigkeit des Kohlenmonoxid-Druck.

durch die Variation des Sauerstoffpartialdrucks in der Sputteratmosphäre realisiert werden. Abb. A.18 (a) verdeutlicht den Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf die Verschiebung der Schwellspannung  $\Delta U_{th,2min}$  durch eine CO-Exposition. Mit abnehmendem Sauerstoffpartialdruck steigt  $\Delta U_{th,2min}$  an. Bei  $p_{O_2} = 8\%$  ist eine Abnahme von  $\Delta U_{th,2min}$  zu beobachten. Die erhöhte Sensitivität des ZTO-TFTs kann durch die erhöhte Dichte der Adsorptionsstellen bedingt durch eine höhere Dichte an Sauerstofffehlstellen erklärt werden. Bei stark sauerstoffdefizitären ZTO-TFTs spielt möglicherweise der Einfluss der dadurch erzeugten Störstellen eine dominierende Rolle, weshalb  $\Delta U_{th,2min}$  verringert wird.

Betrachtet man nun den optimierten ZTO-TFT mit  $p_{O_2} = 14\%$  für eine CO-Detektion bei niedrigem CO-Druck, kann der Erfolg dieser Optimierung bestätigt werden. Abb. A.18 (b) zeigt die Änderung der Schwellspannung  $\Delta U_{th,2min}$  in Abhängigkeit des Kohlenmonoxid-Drucks für den optimierten TFT im Vergleich zu den konventionell hergestellten TFTs. Bei einem CO-Druck von 0,1 mbar kann ein Unterschied von einer Größenordnung zwischen der Detektion von CO mittels optimiertem ( $\Delta U_{th,2min} = 0,1$  V) und herkömmlichem TFT ( $\Delta U_{th,2min} = 0,01$  V) festgestellt werden. Somit ist die Erhöhung der Sauerstofffehlstellen durch eine reduzierte Sauerstoffatmosphäre beim Abscheiden des ZTO-Kanals eine erfolgversprechende Strategie, um die Sensitivität des CO-Sensors zu erhöhen.

#### A.2.4. Diskussion über die Problematik der Selektivität

Die Selektivität eines Sensors ist eine wichtige Eigenschaft, die ihn für eine zuverlässige Detektion in einer Mischatmosphäre qualifiziert. Eine wichtige Mischatmosphäre stellt das Gasgemisch Kohlenmonoxid und Sauerstoff dar, insbesondere weil es brandfördernd ist. Hinsichtlich der bereits identifizierten Rolle des Sauerstoffs bei der Adsorption von CO ist eine Analyse des ZTO-TFT in einer derartigen Atmosphäre zwingend erforderlich.

Abb. A.19 zeigt den Verlauf der Schwellspannung  $\Delta U_{th}$  in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks in der Mischatmosphäre. Mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck sinkt  $\Delta U_{th}$ . Bemerkenswerterweise ist in einer reinen Sauerstoff-Atmosphäre die Verschiebung der Schwellspannung auch negativ, was in Kontrast zu der bisher diskutierten Rolle des Sauerstoffs steht. Im Allgemeinen kann die Reduzierung von  $\Delta U_{th}$  in der Mischatmosphäre auf eine gleichzeitige Belegung von Adsorptionsstellen durch den Sauerstoff erklärt werden. Dadurch stehen für die Adsorption von Kohlenmonoxid nicht mehr alle vorhandenen Adsorptionsstellen zur Verfügung [171]. Der unerwartete Einfluss von Sauerstoff auf die negative Verschiebung von  $\Delta U_{th}$  bedarf einer weiteren Analyse. Abb. A.20 zeigt den Verlauf der Schwellspannungsänderung  $\Delta U_{th}$  bei einer Exposition mit Sauerstoff für einen Partialdruck von 1 mbar (a) und 10 mbar (b) bei einer identischen Temperatur (170 °C) wie die Experimente zur CO-Detektion. Während anfänglich eine Reduzierung von  $\Delta U_{th}$  zu beobachten ist, steigt

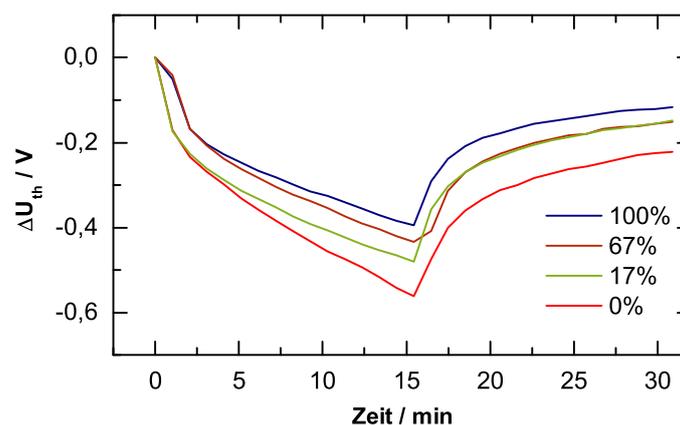


Abb. A.19.: Verschiebung der Schwellspannung  $\Delta U_{th}$  bei einer CO-Exposition in Abhängigkeit des Sauerstoffanteils in der CO-Atmosphäre bei 170 °C. Der Gesamtdruck beträgt 1 mbar.

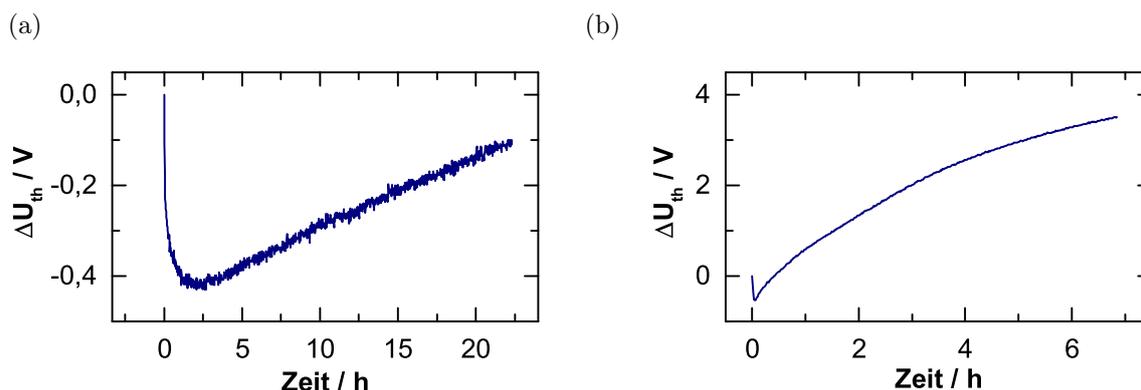


Abb. A.20.: Verschiebung der Schwellspannung  $\Delta U_{th}$  in einer Sauerstoffatmosphäre von 1 mbar (a) und 10 mbar (b) bei 170 °C.

$\Delta U_{th}$  langfristig an. Interessanterweise ist der Zeitpunkt des Anstiegs abhängig von dem gewählten Sauerstoffpartialdruck. Bei einem Sauerstoffpartialdruck von 1 mbar kommt es erst nach 2 h zu einem Anstieg von  $\Delta U_{th}$ . Für eine Sauerstoffatmosphäre mit 10 mbar Partialdruck kann bereits nach 3 min ein Anstieg festgestellt werden.

Bekanntlich steigt mit zunehmender Temperatur eines Gases die Auftreffrate auf die Oberfläche des Festkörpers an. Bei einem Zusammenstoß des auftreffenden Gasmoleküls mit bereits adsorbierter Spezies kommt es zu einer Desorption dieser Spezies. Für die hier untersuchte Sauerstoff-Atmosphäre bedeutet dies, dass der Zusammenstoß des Sauerstoffs aus der Atmosphäre mit bereits vorhandenem adsorbierten Sauerstoff zu einer Desorption und folglich Verringerung von  $\Delta U_{th}$  führt. Bei einem geringen Partialdruck von 1 mbar ist die anfängliche Desorptionsrate größer als die Adsorptionsrate. Nach 2 h überwiegt scheinbar die Adsorptionsrate und es kommt zu einem Anstieg von  $\Delta U_{th}$ . Demnach kann durch die Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks auf 10 mbar die Adsorptionsrate erhöht werden und somit steigt  $\Delta U_{th}$  nach bereits 3 min an.

Zusammengefasst kann festgestellt werden, dass die Adsorption von Kohlenmonoxid in einem Mischambiente stark beeinträchtigt wird. Die Untersuchungen in einem Mischambiente mit Sauerstoff haben gezeigt, dass eine Selektivität des Sensors nicht gewährleistet ist. Die Projektstudie zur Realisierung eines CO-Sensors mittels ZTO-TFTs hat jedoch gezeigt, dass bei niedrigen Temperaturen von 80 °C bereits geringste Mengen von 50 mbar Kohlenmonoxid detektiert werden können. Für eine Realisierung eines CO-Sensors auf Basis von ZTO-TFTs für den Betrieb an Luft-

atmosphäre muss die Selektivität des Sensors weiterhin analysiert und verbessert werden.

---

## Im Rahmen dieser Arbeit entstandene Publikationen

- [1] FAKHRI, M. ; GÖRRN, P. ; WEIMANN, T. ; HINZE, P. ; RIEDL, T.: Enhanced stability against bias-stress of metal-oxide thin film transistors deposited at elevated temperatures. In: *Applied Physics Letters* 99 (2011), S. 123503
- [2] FAKHRI, M. ; GÖRRN, P. ; RÄUPKE, A. ; HINZE, P. ; WEIMANN, T. ; RIEDL, T.: Enhanced Stability of Oxide Thin Film Transistors Deposited at High Temperatures. *Materials Research Society Fall Meeting (Boston)* (2011), M7.8
- [3] FAKHRI, M. ; JOHANN, H. ; GÖRRN, P. ; RIEDL, T.: Origin of hysteresis in zinc-tin-oxide thin-film transistors. *International Thin-Film Transistor Conference (Lisbon)* (2012), S3
- [4] FAKHRI, M. ; JOHANN, H. ; GÖRRN, P. ; RIEDL, T.: Water as origin of hysteresis in zinc tin oxide thin-film transistors. In: *ACS Applied Materials and Interfaces* 4 (2012), S. 4453-4456
- [5] FAKHRI, M. ; JOHANN, H. ; GÖRRN, P. ; RIEDL, T.: Water-related instability in zinc tin oxide thin-film transistors. *Transparent Conductive Oxides (Crete)* (2012), 10B-239
- [6] FAKHRI, M. ; BABIN, N. ; BEHRENDT, A. ; JAKOB, T. ; GÖRRN, P. ; RIEDL, T.: Facile encapsulation of oxide based thin film transistors by atomic layer deposition based on ozone. In: *Advanced Materials* 25 (2013), S. 2821-2825
- [7] FAKHRI, M. ; BABIN, N. ; BEHRENDT, A. ; JAKOB, T. ; GÖRRN, P. ; RIEDL, T.: Facile encapsulation of oxide based thin film transistors by atomic layer deposition based on ozone. *International Conference on Materials for Advanced Technologies (Singapore)* (2013), Q7.1-3
- [8] FAKHRI, M. ; GÖRRN, P. ; RIEDL, T.: Stability and Encapsulation of Metal-oxide based TFTs. *International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices - AM-FPD13 (Kyoto)* (2013)

- 
- [9] BEHRENDT, A. ; GAHLMANN, T. ; FAKHRI, M. ; TROST, S. ; ZILBERBERG, K. ; RIEDL, T.. Highly Robust Transparent Conductive Gas Diffusion Barriers Based on Tin Oxide Prepared by Low-Temperature Atomic Layer Deposition. *Materials Research Society Fall Meeting (Boston)* (2013), M1.06
- [10] FAKHRI, M. ; THEISEN, M. ; BEHRENDT, A. ; GÖRRN, P. ; RIEDL, T.. Top-gate zinc-tin-oxide thin-film transistors with high bias and environmental stress stability. In: *Applied Physics Letters*, 104 (2014), S. 251603

## Literaturverzeichnis

- [1] NOMURA, K. ; OHTA, H. ; UEDA, K. ; KAMIYA, T. ; HIRANO, M. ; HOSONO, H.: Thin-film transistor fabricated in single-crystalline transparent oxide semiconductor. In: *Science* 300 (2003), S. 1269–1272
- [2] WAGER, J. F.: *Transparent Electronics*. Springer-Verlag, 2008
- [3] ERHART, P. ; KLEIN, A. ; EGDELL, R. G. ; ALBE, K.: Band structure of indium oxide: Indirect versus direct band gap. In: *Physical Review B* 75 (2007), S. 153205
- [4] PIERRET, Robert F.: *Semiconductor Device Fundamentals*. Addison-Wesley Publishing Company, 1996
- [5] NOMURA, K. ; OHTA, H. ; TAKAGI, A. ; KAMIYA, T. ; HIRANO, M. ; HOSONO, H.: Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors. In: *Nature* 432 (2004), S. 488–492
- [6] KAMIYA, T. ; NOMURA, K. ; HOSONO, H.: Origins of High Mobility and Low Operation Voltage of Amorphous Oxide TFTs: Electronic Structure, Electron Transport, Defects and Doping. In: *Journal of Display Technology* 5 (2009), S. 273–288
- [7] HSIEH, H. H. ; KAMIYA, T. ; NOMURA, K. ; HOSONO, H. ; WU, C. C.: Modeling of amorphous InGaZnO(4) thin film transistors and their subgap density of states. In: *Applied Physics Letters* 92 (2008), S. 133503
- [8] KAMIYA, T. ; NOMURA, K. ; HOSONO, H.: Subgap states, doping and defect formation energies in amorphous oxide semiconductor a-InGaZnO<sub>4</sub> studied by density functional theory. In: *Physica Status Solidi A - Applications and Materials Science* 207 (2010), S. 1698–1703

- 
- [9] IDE, K. ; KIKUCHI, Y. ; NOMURA, K. ; KIMURA, M. ; KAMIYA, T. ; HOSONO, H.: Effects of excess oxygen on operation characteristics of amorphous In-Ga-Zn-O thin-film transistors. In: *Applied Physics Letters* 99 (2011), S. 093507
- [10] NOMURA, K. ; KAMIYA, T. ; OHTA, H. ; UEDA, K. ; HIRANO, M. ; HOSONO, H.: Carrier transport in transparent oxide semiconductor with intrinsic structural randomness probed using single-crystalline InGaO<sub>3</sub>(ZnO)<sub>5</sub> films. In: *Applied Physics Letters* 85 (2004), S. 1993–1995
- [11] MOTT, Nevill F. ; DAVIS, Edward A.: *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. Oxford University Press, 2012
- [12] WEDEPOHL, K. H.: The Composition of the Continental-Crust. In: *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 59 (1995), S. 1217–1232
- [13] ANGERER, Gerhard ; MARSCHEIDER-WEIDEMANN, Frank ; LÜLLMANN, Arne ; ERDMANN, Lorenz ; SCHARP, Michael ; HANDKE, Volker ; MARWEDE, Max: Rohstoffe für Zukunftstechnologien / Fraunhofer Institut für Fraunhofer Institut für System- und Innovationsforschung und Institut für Zukunftsstudien und Technologiebewertung IZT gGmbH. 2009. – Forschungsbericht
- [14] MINAMI, T. ; TAKATA, S. ; SATO, H. ; SONOHARA, H.: Properties of Transparent Zinc-Stannate Conducting Films Prepared by Radio-Frequency Magnetron Sputtering. In: *Journal of Vacuum Science and Technology A - Vacuum Surfaces and Films* 13 (1995), S. 1095–1099
- [15] LILIENFELD, J.: Device for controlling electric current. In: *Patent US1900018 A* (1928)
- [16] WEIMER, P. K.: The TFT A New Thin-Film Transistor. In: *Proceedings of the IRE* 50 (1983), S. 1462 – 1469
- [17] GREVE, D. W.: *Field Effekt Devices and Applications*. Prentice Hall, 1998
- [18] HOFFMAN, R. L.: Effects of channel stoichiometry and processing temperature on the electrical characteristics of zinc tin oxide thin-film transistors. In: *Solid-State Electronics* 50 (2006), S. 784–787

- [19] KANG, D. ; LIM, H. ; KIM, C. ; SONG, I. ; PARK, J. ; PARK, Y. ; CHUNG, J.: Amorphous gallium indium zinc oxide thin film transistors: Sensitive to oxygen molecules. In: *Applied Physics Letters* 90 (2007), S. 192101
- [20] PARK, J. ; KIM, S. ; KIM, C. ; KIM, S. ; SONG, I. ; YIN, H. ; KIM, K. K. ; LEE, S. ; HONG, K. ; LEE, J. ; JUNG, J. ; LEE, E. ; KWON, K. W. ; PARK, Y.: High-performance amorphous gallium indium zinc oxide thin-film transistors through N<sub>2</sub>O plasma passivation. In: *Applied Physics Letters* 93 (2008), S. 053505
- [21] WAGER, J. F. ; HOSHINO, K. ; SUNDHOLM, E. S. ; PRESLEY, R. E. ; RAVICHANDRAN, R. ; KNUTSON, C. C. ; KESZLER, D. A. ; HOFFMAN, R. L. ; MOUREY, D. A. ; ROBERTSON, J.: A framework for assessing amorphous oxide semiconductor thin-film transistor passivation. In: *Journal of the Society for Information Display* 20 (2012), S. 589–595
- [22] FLEISCHHAKER, F. ; WLOKA, V. ; HENNIG, I.: ZnO based field-effect transistors (FETs): solution-processable at low temperatures on flexible substrates. In: *Journal of Materials Chemistry* 20 (2010), S. 6622–6625
- [23] LEE, C. G. ; DUTTA, S. ; DODABALAPUR, A.: Solution-Processed ZTO TFTs With Recessed Gate and Low Operating Voltage. In: *IEEE Electron Device Letters* 31 (2010), S. 1410–1412
- [24] PARK, K. B. ; SEON, J. B. ; KIM, G. H. ; YANG, M. ; KOO, B. ; KIM, H. J. ; RYU, M. K. ; LEE, S. Y.: High Electrical Performance of Wet-Processed Indium Zinc Oxide Thin-Film Transistors. In: *IEEE Electron Device Letters* 31 (2010), S. 311–313
- [25] DASGUPTA, S. ; KRUK, R. ; MECHAU, N. ; HAHN, H.: Inkjet Printed, High Mobility Inorganic-Oxide Field Effect Transistors Processed at Room Temperature. In: *ACS Nano* 5 (2011), S. 9628–9638
- [26] LEE, J. S. ; KWACK, Y. J. ; CHOI, W. S.: Low-temperature Solution-processed Zinc-tin-oxide Thin-film Transistor and Its Stability. In: *Journal of the Korean Physical Society* 59 (2011), S. 3055–3059

- 
- [27] LU, L. ; MIURA, Y. ; NISHIDA, T. ; ECHIZEN, M. ; ISHIKAWA, Y. ; UCHIYAMA, K. ; URAOKA, Y.: Low-Operating-Voltage Solution-Processed InZnO Thin-Film Transistors Using High-k SrTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 51 (2012), S. 03CB05
- [28] THOMAS, S. R. ; PATTANASATTAYAVONG, P. ; ANTHOPOULOS, T. D.: Solution-processable metal oxide semiconductors for thin-film transistor applications. In: *Chemical Society Reviews* 42 (2013), S. 6910–6923
- [29] *Handbook of Thin Film Technology*. McGraw-Hill, 1970
- [30] FORTUNATO, E. ; BARQUINHA, P. ; MARTINS, R.: Oxide Semiconductor Thin-Film Transistors: A Review of Recent Advances. In: *Advanced Materials* 24 (2012), S. 2945–2986
- [31] FRANZ, Gerhard: *Low Pressure Plasmas and Microstructuring Technology*. Springer, 2009
- [32] HÜPKES, Jürgen: *Untersuchung des reaktiven Sputterprozesses zur Herstellung von aluminiumdotierten Zinkoxid-Schichten für Silizium-Dünnschichtsolarzellen*, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Diss., 2005
- [33] GEORGE, S. M.: Atomic layer deposition: an overview. In: *Chem Rev* 110 (2010), S. 111–131
- [34] MORIMOTO, T. ; NAGAO, M.: The relation between the amounts of chemisorbed and physisorbed water on zinc oxide. In: *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 43 (1970), S. 3746–3750
- [35] WAGER, John F. ; YEH, Bao: *Oxide Thin-Film Transistors: Device Physics*. Elsevier, 2013
- [36] MORRISON, E.: A Prototype Scanning Stylus Profilometer for Rapid Measurement of Small Surface-Areas. In: *International Journal of Machine Tools and Manufacture* 35 (1995), S. 325–331

- [37] LEE, Robert E.: *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. PTR Prentice Hall, 1993
- [38] NONNENMACHER, M. ; OBOYLE, M. P. ; WICKRAMASINGHE, H. K.: Kelvin Probe Force Microscopy. In: *Applied Physics Letters* 58 (1991), S. 2921–2923
- [39] PAETZOLD, R. ; WINNACKER, A. ; HENSELER, D. ; CESARI, V. ; HEUSER, K.: Permeation rate measurements by electrical analysis of calcium corrosion. In: *Review of Scientific Instruments* 74 (2003), S. 5147–5150
- [40] NOMURA, K. ; KAMIYA, T. ; OHTA, H. ; HIRANO, M. ; HOSONO, H.: Defect passivation and homogenization of amorphous oxide thin-film transistor by wet O(2) annealing. In: *Applied Physics Letters* 93 (2008), S. 192107
- [41] AHN, C. H. ; SEO, D. K. ; WOO, C. H. ; CHO, H. K.: Influence of the thermal annealing temperature of the channel layers grown at room temperature on the device performance in the ZnO thin-film-transistors. In: *Physica B - Condensed Matter* 404 (2009), S. 4835–4838
- [42] PARK, J. S.: The annealing effect on properties of ZnO thin film transistors with Ti/Pt source-drain contact. In: *Journal of Electroceramics* 25 (2010), S. 145–149
- [43] BAE, H. S. ; KWON, J. H. ; CHANG, S. ; CHUNG, M. H. ; OH, T. Y. ; PARK, J. H. ; LEE, S. Y. ; PAK, J. J. ; JU, B. K.: The effect of annealing on amorphous indium gallium zinc oxide thin film transistors. In: *Thin Solid Films* 518 (2010), S. 6325–6329
- [44] FUH, C. S. ; SZE, S. M. ; LIU, P. T. ; TENG, L. F. ; CHOU, Y. T.: Role of environmental and annealing conditions on the passivation-free in-Ga-Zn-O TFT. In: *Thin Solid Films* 520 (2011), S. 1489–1494
- [45] KOLASINSKI, K. W.: *Surface Science*. John Wiley and Sons, 2008
- [46] KUNG, H. H.: *Transition Metal Oxides Transition Metal Oxides - Surface Chemistry and Catalysis*. Elsevier, 1989

- 
- [47] GOPEL, W.: Chemisorption and Charge-Transfer at Ionic Semiconductor Surfaces - Implications in Designing Gas Sensors. In: *Progress in Surface Science* 20 (1985), S. 9–103
- [48] JANOTTI, A. ; WALLE, C. G. d.: Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. In: *Reports on Progress in Physics* 72 (2009), S. 29
- [49] MILLS, A. F.: *Basic heat and mass transfer*. Prentice Hall, 1995
- [50] POTZGER, K. ; ANWAND, W. ; REUTHER, H. ; ZHOU, S. Q. ; TALUT, G. ; BRAUER, G. ; SKORUPA, W. ; FASSBENDER, J.: The effect of flash lamp annealing on Fe implanted ZnO single crystals. In: *Journal of Applied Physics* 101 (2007), S. 033906
- [51] YOSHIKAWA, O. ; SONOBE, T. ; SAGAWA, T. ; YOSHIKAWA, S.: Single mode microwave irradiation to improve the efficiency of polymer solar cell based on poly(3-hexylthiophene) and fullerene derivative. In: *Applied Physics Letters* 94 (2009), S. 083301
- [52] FLUGGE, H. ; SCHMIDT, H. ; RIEDL, T. ; SCHMALE, S. ; RABE, T. ; FAHLBUSCH, J. ; DANILOV, M. ; SPIEKER, H. ; SCHOBEL, J. ; KOWALSKY, W.: Microwave annealing of polymer solar cells with various transparent anode materials. In: *Applied Physics Letters* 97 (2010), S. 123306
- [53] GARDIOL: *Introduction to microwaves*. Artech House, 1985
- [54] WOLKE, Winfried: *Kathodenzerstäubung zur Beschichtung von kristallinen Silizium-Solarzellen*, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Diss., 2005
- [55] FACCHETTI, A. (Hrsg.); MARKS, T. J. (Hrsg.): *Transparent Electronics*. Wiley, 2010
- [56] CHEN, W. T. ; LO, S. Y. ; KAO, S. C. ; ZAN, H. W. ; TSAI, C. C. ; LIN, J. H. ; FANG, C. H. ; LEE, C. C.: Oxygen-Dependent Instability and Annealing/Passivation Effects in Amorphous In-Ga-ZnO Thin-Film Transistors. In: *IEEE Electron Device Letters* 32 (2011), S. 1552–1554

- [57] CHONG, E. ; CHUN, Y. S. ; KIM, S. H. ; LEE, S. Y.: Effect of oxygen on the threshold voltage of a-IGZO TFT. In: *Journal of Electrical Engineering And Technology* 6 (2011), S. 539–542
- [58] FUH, C. S. ; LIU, P. T. ; CHOU, Y. T. ; TENG, L. F. ; SZE, S. M.: Role of Oxygen in Amorphous In-Ga-Zn-O Thin Film Transistor for Ambient Stability. In: *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 2 (2013), S. Q1–Q5
- [59] KIMURA, M. ; FURUTA, M. ; KAMADA, Y. ; HIRAMATSU, T. ; MATSUDA, T. ; FURUTA, H. ; LI, C. Y. ; FUJITA, S. ; HIRAO, T.: Extraction of Trap Densities in ZnO Thin-Film Transistors and Dependence on Oxygen Partial Pressure During Sputtering of ZnO Films. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* 58 (2011), S. 3018–3024
- [60] NOH, H. K. ; CHANG, K. J. ; RYU, B. ; LEE, W. J.: Electronic structure of oxygen-vacancy defects in amorphous In-Ga-Zn-O semiconductors. In: *Physical Review B* 84 (2011), S. 115205
- [61] PARK, J. S. ; JEONG, J. K. ; CHUNG, H. J. ; MO, Y. G. ; KIM, H. D.: Electronic transport properties of amorphous indium-gallium-zinc oxide semiconductor upon exposure to water. In: *Applied Physics Letters* 92 (2008), S. 072104
- [62] JEONG, J. K. ; YANG, H. W. ; JEONG, J. H. ; MO, Y. G. ; KIM, H. D.: Origin of threshold voltage instability in indium-gallium-zinc oxide thin film transistors. In: *Applied Physics Letters* 93 (2008), S. 123508
- [63] CHEN, T. C. ; CHANG, T. C. ; HSIEH, T. Y. ; TSAI, C. T. ; CHEN, S. C. ; LIN, C. S. ; HUNG, M. C. ; TU, C. H. ; CHANG, J. J. ; CHEN, P. L.: Light-induced instability of an InGaZnO thin film transistor with and without SiO<sub>x</sub> passivation layer formed by plasma-enhanced-chemical-vapor-deposition. In: *Applied Physics Letters* 97 (2010), S. 192103
- [64] LOPES, M. E. ; GOMES, H. L. ; MEDEIROS, M. C. R. ; BARQUINHA, P. ; PEREIRA, L. ; FORTUNATO, E. ; MARTINS, R. ; FERREIRA, I.: Gate-bias stress in amorphous oxide semiconductors thin-film transistors. In: *Applied Physics Letters* 95 (2009), S. 063502

- 
- [65] LEE, K. H. ; JUNG, J. S. ; SON, K. S. ; PARK, J. S. ; KIM, T. S. ; CHOI, R. ; JEONG, J. K. ; KWON, J. Y. ; KOO, B. ; LEE, S.: The effect of moisture on the photon-enhanced negative bias thermal instability in Ga-In-Zn-O thin film transistors. In: *Applied Physics Letters* 95 (2009), S. 232106
- [66] MADOU, Marc J. ; MORRISON, S. R.: *Chemical Sensing with Solid State Devices*. Academic Press, 2001
- [67] ATKINS, P.: *Physical Chemistry*. Oxford Universit Press, 2006
- [68] ARNOLD F. HOLLEMAN, Nils W. Egon Wiberg W. Egon Wiberg: *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, 1995
- [69] BARSAN, N. ; WEIMAR, U.: Conduction model of metal oxide gas sensors. In: *Journal of Electroceramics* 7 (2001), S. 143–167
- [70] GAMAN, V. I.: Influence of Oxygen Adsorption on the Surface Potential of a Metal Oxide Semiconductor. In: *Russian Physics Journal* 54 (2012), S. 1137–1144
- [71] KOHL, D.: Surface Processes in the Detection of Reducing Gases with SnO<sub>2</sub>-Based Devices. In: *Sensors and Actuators* 18 (1989), S. 71–113
- [72] LANGTON, N. H. ; MATTHEWS, D.: The Dielectric Constant of Zinc Oxide over a Range of Frequencies. In: *British Journal of Applied Physics* 9 (1958), S. 453–456
- [73] ROBERTSON, J.: High dielectric constant oxides. In: *European Physical Journal-Applied Physics* 28 (2004), S. 265–291
- [74] SZE, S. M.: *Semiconductor Devices*. Wiley, 1985
- [75] WAGER, J. F.: Transfer-curve assessment of oxide thin-film transistors. In: *Journal of the Society for Information Display* 18 (2010), S. 749–752
- [76] CROSS, R. B. M. ; DE SOUZA, M. M.: Investigating the stability of zinc oxide thin film transistors. In: *Applied Physics Letters* 89 (2006), S. 263513

- [77] LEE, J. M. ; CHO, I. T. ; LEE, J. H. ; KWON, H. I.: Bias-stress-induced stretched-exponential time dependence of threshold voltage shift in InGaZnO thin film transistors. In: *Applied Physics Letters* 93 (2008), S. 093504
- [78] HEIMAN, F. P. ; WARFIELD, G.: The effects of oxide traps on the MOS capacitance. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* 12 (1965), S. 167–178
- [79] LIU, P. T. ; CHOU, Y. T. ; TENG, L. F.: Environment-dependent metastability of passivation-free indium zinc oxide thin film transistor after gate bias stress. In: *Applied Physics Letters* 95 (2009), S. 233504
- [80] CHANG, S. ; SONG, Y. W. ; LEE, S. ; LEE, S. Y. ; JU, B. K.: Efficient suppression of charge trapping in ZnO-based transparent thin film transistors with novel Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HfO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> structure. In: *Applied Physics Letters* 92 (2008), S. 192104
- [81] LEE, J. ; PARK, J. S. ; PYO, Y. S. ; LEE, D. B. ; KIM, E. H. ; STRYAKHILEV, D. ; KIM, T. W. ; JIN, D. U. ; MO, Y. G.: The influence of the gate dielectrics on threshold voltage instability in amorphous indium-gallium-zinc oxide thin film transistors. In: *Applied Physics Letters* 95 (2009), S. 123502
- [82] BOYLE, J. F. ; JONES, K. A.: Effects of Co, Water-Vapor and Surface-Temperature on Conductivity of a SnO<sub>2</sub> Gas Sensor. In: *Journal of Electronic Materials* 6 (1977), S. 717–733
- [83] GONIAKOWSKI, J. ; GILLAN, M. J.: The adsorption of H<sub>2</sub>O on TiO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>(110) studied by first-principles calculations. In: *Surface Science* 350 (1996), S. 145–158
- [84] SEMANCIK, S. ; COX, D. F.: Fundamental Characterization of Clean and Gas-Dosed Tin Oxide. In: *Sensors and Actuators* 12 (1987), S. 101–106
- [85] BATZILL, M.: Surface science studies of gas sensing materials: SnO<sub>2</sub>. In: *Sensors* 6 (2006), S. 1345–1366
- [86] WOLL, C.: The chemistry and physics of zinc oxide surfaces. In: *Progress in Surface Science* 82 (2007), S. 55–120

- 
- [87] GU, G. ; KANE, M. G.: Moisture induced electron traps and hysteresis in pentacene-based organic thin-film transistors. In: *Applied Physics Letters* 92 (2008), S. 053305
- [88] MOZUMDER, A.: Conjecture on Electron Trapping in Liquid Water. In: *Radiation Physics and Chemistry* 32 (1988), S. 287–291
- [89] CHEN, Z. ; LU, C.: Humidity sensors: A review of materials and mechanisms. In: *Sensor Letters* 3 (2005), S. 274–295
- [90] LI, Y. B. ; DELLA VALLE, F. ; SIMONNET, M. ; YAMADA, I. ; DELAUNAY, J. J.: Competitive surface effects of oxygen and water on UV photoresponse of ZnO nanowires. In: *Applied Physics Letters* 94 (2009), S. 023110
- [91] GÖRRN, P. ; HOLZER, P. ; RIEDL, T. ; KOWALSKY, W. ; WANG, J. ; WEIMANN, T. ; HINZE, P. ; KIPP, S.: Stability of transparent zinc tin oxide transistors under bias stress. In: *Applied Physics Letters* 90 (2007), S. 063502
- [92] CHO, I. T. ; LEE, J. M. ; LEE, J. H. ; KWON, H. I.: Charge trapping and detrapping characteristics in amorphous InGaZnO TFTs under static and dynamic stresses. In: *Semiconductor Science and Technology* 24 (2009), S. 015013
- [93] LIBSCH, F. R. ; KANICKI, J.: Bias-Stress-Induced Stretched-Exponential Time-Dependence of Charge Injection and Trapping in Amorphous Thin-Film Transistors. In: *Applied Physics Letters* 62 (1993), S. 1286–1288
- [94] LUNDKVIST, L. ; LUNDSTROM, I. ; SVENSSON, C.: Discharge of MNOS Structures. In: *Solid-State Electronics* 16 (1973), S. 811–823
- [95] LUNDSTROM, I. ; SVENSSON, C.: Tunneling to Traps in Insulators. In: *Journal of Applied Physics* 43 (1972), S. 5045–5047
- [96] POWELL, M. ; BERKEL, C. van ; FRANKLIN, A. ; DEANE, S. ; MILNE, W.: Defect pool in amorphous-silicon thin-film transistors. In: *Physical Review B* 45 (1992), S. 4160–4170
- [97] POWELL, M. J.: The Physics of Amorphous-Silicon Thin-Film Transistors. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* 36 (1989), S. 2753–2763

- [98] POWELL, M. J. ; VANBERKEL, C. ; FRENCH, I. D. ; NICHOLLS, D. H.: Bias Dependence of Instability Mechanisms in Amorphous-Silicon Thin-Film Transistors. In: *Applied Physics Letters* 51 (1987), S. 1242–1244
- [99] POWELL, M. J.: Charge Trapping Instabilities in Amorphous Silicon-Silicon Nitride Thin-Film Transistors. In: *Applied Physics Letters* 43 (1983), S. 597–599
- [100] KOELMANS, H. ; DE GRAAFF, H. C.: Drift phenomena in CdSe thin film FET's. In: *Solid-State Electronics* 10 (1967), S. 997–1000
- [101] CONLEY, J. F.: Instabilities in Amorphous Oxide Semiconductor Thin-Film Transistors. In: *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability* 10 (2010), S. 460–475
- [102] LAGOWSKI, J. ; SPROLES, E. S. ; GATOS, H. C.: Quantitative study of the charge transfer in chemisorption: oxygen chemisorption on ZnO. In: *Journal of Applied Physics* 48 (1977), S. 3566
- [103] CHEN, Y. C. ; CHANG, T. C. ; LI, H. W. ; CHEN, S. C. ; CHUNG, W. F. ; CHEN, Y. H. ; TAI, Y. H. ; TSENG, T. Y. ; YEH, F. S.: Surface states related the bias stability of amorphous In-Ga-Zn-O thin film transistors under different ambient gasses. In: *Thin Solid Films* 520 (2011), S. 1432–1436
- [104] CHO, D. H. ; YANG, S. H. ; SHIN, J. H. ; BYUN, C. W. ; RYU, M. K. ; LEE, J. I. ; HWANG, C. S. ; CHU, H. Y.: Passivation of Bottom-Gate IGZO Thin Film Transistors. In: *Journal of the Korean Physical Society* 54 (2009), S. 531–534
- [105] SUNDHOLM, E. S. ; PRESLEY, R. E. ; HOSHINO, K. ; KNUTSON, C. C. ; HOFFMAN, R. L. ; MOUREY, D. A. ; KESZLER, D. A. ; WAGER, J. F.: Passivation of Amorphous Oxide Semiconductors Utilizing a Zinc-Tin-Silicon-Oxide Barrier Layer. In: *IEEE Electron Device Letters* 33 (2012), S. 836–838
- [106] GÖRRN, P. ; LEHNHARDT, M. ; RIEDL, T. ; KOWALSKY, W.: The influence of visible light on transparent zinc tin oxide thin film transistors. In: *Applied Physics Letters* 91 (2007), S. 193504

- 
- [107] KIKUCHI, Y. ; NOMURA, K. ; YANAGI, H. ; KAMIYA, T. ; HIRANO, M. ; HOSONO, H.: Device characteristics improvement of a-In-Ga-Zn-O TFTs by low-temperature annealing. In: *Thin Solid Films* 518 (2010), S. 3017–3021
- [108] KAMIYA, T. ; HOSONO, H.: Material characteristics and applications of transparent amorphous oxide semiconductors. In: *NPG Asia Materials* 2 (2010), S. 15–22
- [109] KIM, J. S. ; PARK, J. K. ; BAIK, Y. J. ; KIM, W. M. ; JEONG, J. ; SEONG, T. Y.: Electrical, optical and etching properties of Zn-Sn-O thin films deposited by combinatorial sputtering. In: *Journal of the Korean Physical Society* 61 (2012), S. 1651–1655
- [110] GÖRRN, P. ; RIEDL, T. ; KOWALSKY, W.: Encapsulation of Zinc Tin Oxide Based Thin Film Transistors. In: *Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009), S. 11126–11130
- [111] OLZIERSKY, A. ; BARQUINHA, P. ; VILA, A. ; PEREIRA, L. ; GONCALVES, G. ; FORTUNATO, E. ; MARTINS, R. ; MORANTE, J. R.: Insight on the SU-8 resist as passivation layer for transparent Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO thin-film transistors. In: *Journal of Applied Physics* 108 (2010), S. 064505
- [112] MEYER, J. ; GÖRRN, P. ; BERTRAM, F. ; HAMWI, S. ; WINKLER, T. ; JOHANNES, H. H. ; WEIMANN, T. ; HINZE, P. ; RIEDL, T. ; KOWALSKY, W.: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> Nanolaminates as Ultrahigh Gas-Diffusion Barriers-A Strategy for Reliable Encapsulation of Organic Electronics. In: *Advanced Materials* 21 (2009), S. 1845–1849
- [113] HONG, D. ; WAGER, J. F.: Passivation of zinc-tin-oxide thin-film transistors. In: *Journal of Vacuum Science and Technology B* 23 (2005), S. L25–L27
- [114] SATO, A. ; SHIMADA, M. ; ABE, K. ; HAYASHI, R. ; KUMOMI, H. ; NOMURA, K. ; KAMIYA, T. ; HIRANO, M. ; HOSONO, H.: Amorphous In-Ga-Zn-O thin-film transistor with coplanar homojunction structure. In: *Thin Solid Films* 518 (2009), S. 1309–1313

- [115] CHO, D. H. ; YANG, S. ; BYUN, C. ; SHIN, J. ; RYU, M. K. ; PARK, S. H. K. ; HWANG, C. S. ; CHUNG, S. M. ; CHEONG, W. S. ; YOON, S. M. ; CHU, H. Y.: Transparent Al-Zn-Sn-O thin film transistors prepared at low temperature. In: *Applied Physics Letters* 93 (2008), S. 142111
- [116] KIM, D. H. ; CHOI, S. H. ; CHO, N. G. ; CHANG, Y. ; KIM, H. G. ; HONG, J. M. ; KIM, I. D.: High Stability InGaZnO<sub>4</sub> Thin-Film Transistors Using Sputter-Deposited PMMA Gate Insulators and PMMA Passivation Layers. In: *Electrochemical and Solid State Letters* 12 (2009), S. H296–H298
- [117] FAHLTEICH, J.: *Transparente Hochbarriereschichten auf flexiblen Substraten*, Dissertation, 2010
- [118] *Permeability and other film properties of plastics and elastomers*. Plastics Design Library, 1995
- [119] CARCIA, P. F. ; MCLEAN, R. S. ; REILLY, M. H. ; GRONER, M. D. ; GEORGE, S. M.: Ca test of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gas diffusion barriers grown by atomic layer deposition on polymers. In: *Applied Physics Letters* 89 (2006), S. 031915
- [120] KWON, J. Y. ; SON, K. S. ; JUNG, J. S. ; KIM, T. S. ; RYU, M. K. ; PARK, K. B. ; YOO, B. W. ; KIM, J. W. ; LEE, Y. G. ; PARK, K. C. ; LEE, S. Y. ; KIM, J. M.: Bottom-Gate Gallium Indium Zinc Oxide Thin-Film Transistor Array for High-Resolution AMOLED Display. In: *Ieee Electron Device Letters* 29 (2008), S. 1309–1311
- [121] PARK, J. S. ; KIM, T. S. ; SON, K. S. ; LEE, K. H. ; MAENG, W. J. ; KIM, H. S. ; KIM, E. S. ; PARK, K. B. ; SEON, J. B. ; CHOI, W. ; RYU, M. K. ; LEE, S. Y.: The influence of SiO<sub>x</sub> and SiN<sub>x</sub> passivation on the negative bias stability of Hf-In-Zn-O thin film transistors under illumination. In: *Applied Physics Letters* 96 (2010), S. 262109
- [122] SON, K. S. ; JUNG, J. S. ; LEE, K. H. ; KIM, T. S. ; PARK, J. S. ; CHOI, Y. H. ; PARK, K. ; KWON, J. Y. ; KOO, B. ; LEE, S. Y.: Characteristics of Double-Gate Ga-In-Zn-O Thin-Film Transistor. In: *IEEE Electron Device Letters* 31 (2010), S. 219–221

- 
- [123] CHANG, G. W. ; CHANG, T. C. ; SYU, Y. E. ; TSAI, T. M. ; CHANG, K. C. ; TU, C. H. ; JIAN, F. Y. ; HUNG, Y. C. ; TAI, Y. H.: Paraffin wax passivation layer improvements in electrical characteristics of bottom gate amorphous indium-gallium-zinc oxide thin-film transistors. In: *Thin Solid Films* 520 (2011), S. 1608–1611
- [124] CHUNG, K. B. ; AHN, B. D. ; PARK, J. ; PARK, J. S.: The Effect of Oxide and Nitride Passivation on the Behavior of In-Ga-Zn-O Thin-Film Transistors under Negative and Positive Bias Illumination Stress: A Photo-excited Charge Collection Spectroscopic Analysis. In: *Journal of the Korean Physical Society* 59 (2011), S. 3376–3379
- [125] LIU, S. E. ; YU, M. J. ; LIN, C. Y. ; HO, G. T. ; CHENG, C. C. ; LAI, C. M. ; LIN, C. J. ; KING, Y. C. ; YEH, Y. H.: Influence of Passivation Layers on Characteristics of a-InGaZnO Thin-Film Transistors. In: *IEEE Electron Device Letters* 32 (2011), S. 161–163
- [126] CHOI, S. H. ; JANG, J. H. ; KIM, J. J. ; HAN, M. K.: Low-Temperature Organic (CYTOP) Passivation for Improvement of Electric Characteristics and Reliability in IGZO TFTs. In: *IEEE Electron Device Letters* 33 (2012), S. 381–383
- [127] LI, J. ; ZHOU, F. ; LIN, H. P. ; ZHU, W. Q. ; ZHANG, J. H. ; JIANG, X. Y. ; ZHANG, Z. L.: Effect of reactive sputtered SiO<sub>x</sub> passivation layer on the stability of InGaZnO thin film transistors. In: *Vacuum* 86 (2012), S. 1840–1843
- [128] KOO, J. ; KIM, S. ; JEON, S. ; JEON, H. ; KIM, Y. ; WON, Y.: Characteristics of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films deposited using dimethylaluminum isopropoxide and trimethylaluminum precursors by the plasma-enhanced atomic-layer deposition method. In: *Journal of the Korean Physical Society* 48 (2006), S. 131–136
- [129] METIU, H. ; CHRETIEN, S. ; HU, Z. P. ; LI, B. ; SUN, X. Y.: Chemistry of Lewis Acid-Base Pairs on Oxide Surfaces. In: *Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012), S. 10439–10450

- [130] STAIR, P. C.: The Concept of Lewis-Acids and Bases Applied to Surfaces. In: *Journal of the American Chemical Society* 104 (1982), S. 4044–4052
- [131] GOLDSTEIN, D. N. ; MCCORMICK, J. A. ; GEORGE, S. M.: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Atomic Layer Deposition with Trimethylaluminum and Ozone Studied by in Situ Transmission FTIR Spectroscopy and Quadrupole Mass Spectrometry. In: *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008), S. 19530–19539
- [132] HERNANDEZ-ALONSO, M. D. ; CORONADO, J. M. ; MAIRA, A. J. ; SORIA, J. ; LODDO, V. ; AUGUGLIARO, V.: Ozone enhanced activity of aqueous titanium dioxide suspensions for photocatalytic oxidation of free cyanide ions. In: *Applied Catalysis B - Environmental* 39 (2002), S. 257–267
- [133] ZHANG, Y. D. ; SEGHETE, D. ; ABDULAGATOV, A. ; GIBBS, Z. ; CAVANAGH, A. ; YANG, R. G. ; GEORGE, S. ; LEE, Y. C.: Investigation of the defect density in ultra-thin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films grown using atomic layer deposition. In: *Surface and Coatings Technology* 205 (2011), S. 3334–3339
- [134] SOBRINHO, A. S. D. ; CZEREMUSZKIN, G. ; LATRECHE, M. ; WERTHEIMER, M. R.: Defect-permeation correlation for ultrathin transparent barrier coatings on polymers. In: *Journal of Vacuum Science and Technology A* 18 (2000), S. 149–157
- [135] BERTRAND, J. A. ; GEORGE, S. M.: Evaluating Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gas diffusion barriers grown directly on Ca films using atomic layer deposition techniques. In: *Journal of Vacuum Science and Technology A* 31 (2013), S. 01A122
- [136] CARCIA, P. F. ; MCLEAN, R. S. ; REILLY, M. H.: Permeation measurements and modeling of highly defective Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films grown by atomic layer deposition on polymers. In: *Applied Physics Letters* 97 (2010), S. 221901
- [137] GRONER, M. D. ; GEORGE, S. M. ; MCLEAN, R. S. ; CARCIA, P. F.: Gas diffusion barriers on polymers using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atomic layer deposition. In: *Applied Physics Letters* 88 (2006), S. 051907
- [138] CARCIA, P. F. ; MCLEAN, R. S. ; GRONER, M. D. ; DAMERON, A. A. ; GEORGE, S. M.: Gas diffusion ultrabarriers on polymer substrates using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

- atomic layer deposition and SiN plasma-enhanced chemical vapor deposition. In: *Journal of Applied Physics* 106 (2009), S. 023533
- [139] PARK, J. S. ; MAENG, W. J. ; KIM, H. S. ; PARK, J. S.: Review of recent developments in amorphous oxide semiconductor thin-film transistor devices. In: *Thin Solid Films* 520 (2012), S. 1679–1693
- [140] MACDONALD, W. A.: Engineered films for display technologies. In: *Journal of Materials Chemistry* 14 (2004), S. 4–10
- [141] FAKHRI, M. ; GÖRRN, P. ; WEIMANN, T. ; HINZE, P. ; RIEDL, T.: Enhanced stability against bias-stress of metal-oxide thin film transistors deposited at elevated temperatures. In: *Applied Physics Letters* 99 (2011), S. 123503
- [142] MATIVENGA, M. ; KANG, D. H. ; LEE, U. G. ; JANG, J.: Study of mechanism of stress-induced threshold voltage shift and recovery in top-gate amorphous-InGaZnO<sub>4</sub> thin-film transistors with source- and drain-offsets. In: *Solid State Communications* 152 (2012), S. 1739–1743
- [143] PARK, J. C. ; LEE, H. N. ; IM, S.: Self-Aligned Top-Gate Amorphous Indium Zinc Oxide Thin-Film Transistors Exceeding Low-Temperature Poly-Si Transistor Performance. In: *ACS Applied Materials and Interfaces* 5 (2013), S. 6990–6995
- [144] ZHOU, F. ; LIN, H. P. ; ZHANG, L. ; LI, J. ; ZHANG, X. W. ; YU, D. B. ; JIANG, X. Y. ; ZHANG, Z. L.: Top-gate amorphous IGZO thin-film transistors with a SiO buffer layer inserted between active channel layer and gate insulator. In: *Current Applied Physics* 12 (2012), S. 228–232
- [145] FAHLTEICH, J. ; FAHLAND, M. ; SCHONBERGER, W. ; SCHILLER, N.: Permeation barrier properties of thin oxide films on flexible polymer substrates. In: *Thin Solid Films* 517 (2009), S. 3075–3080
- [146] CHEONG, W. S. ; CHUNG, S. M. ; SHIN, J. H. ; HWANG, C. S.: Electrical properties of top-gate oxide thin-film transistors with double-channel layers. In: *Journal of Crystal Growth* 326 (2011), S. 186–190

- [147] LEE, J. M. ; CHO, I. T. ; LEE, J. H. ; CHEONG, W. S. ; HWANG, C. S. ; KWON, H. I.: Comparative study of electrical instabilities in top-gate InGaZnO thin film transistors with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiN<sub>x</sub> gate dielectrics. In: *Applied Physics Letters* 94 (2009), S. 222112
- [148] NOMURA, K. ; KAMIYA, T. ; HOSONO, H.: Effects of Diffusion of Hydrogen and Oxygen on Electrical Properties of Amorphous Oxide Semiconductor, In-Ga-Zn-O. In: *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 2 (2013), S. P5–P8
- [149] DAMERON, A. A. ; DAVIDSON, S. D. ; BURTON, B. B. ; CARCIA, P. F. ; MCLEAN, R. S. ; GEORGE, S. M.: Gas diffusion barriers on polymers using multilayers fabricated by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and rapid SiO<sub>2</sub> atomic layer deposition. In: *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008), S. 4573–4580
- [150] MARCUS, Y.: The Effectivity of Solvents as Electron Pair Donors. In: *Journal of Solution Chemistry* 13 (1984), S. 599–624
- [151] HARRISON, P. G. ; MAUNDERS, B. M.: Tin Oxide Surfaces .12. A Comparison of the Nature of Tin(IV) Oxide, Tin(IV) Oxide-Silica and Tin(IV) Oxide-Palladium Oxide - Surface Hydroxyl-Groups and Ammonia Adsorption. In: *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions I* 80 (1984), S. 1341–1356
- [152] DILLON, A. C. ; OTT, A. W. ; WAY, J. D. ; GEORGE, S. M.: Surface-Chemistry of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Deposition Using Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O in a Binary Reaction Sequence. In: *Surface Science* 322 (1995), S. 230–242
- [153] RYU, M. K. ; YANG, S. ; PARK, S. H. K. ; HWANG, C. S. ; JEONG, J. K.: Impact of Sn/Zn ratio on the gate bias and temperature-induced instability of Zn-In-Sn-O thin film transistors. In: *Applied Physics Letters* 95 (2009), S. 173508
- [154] FAKHRI, M. ; BABIN, N. ; BEHRENDT, A. ; JAKOB, T. ; GÖRRN, P. ; RIEDL, T.: Facile Encapsulation of Oxide based Thin Film Transistors by Atomic Layer Deposition based on Ozone. In: *Advanced Materials* 25 (2013), S. 2821–2825

- [155] YANG, S. ; CHO, D. H. ; RYU, M. K. ; PARK, S. H. K. ; HWANG, C. S. ; JANG, J. ; JEONG, J. K.: High-Performance Al-Sn-Zn-In-O Thin-Film Transistors: Impact of Passivation Layer on Device Stability. In: *IEEE Electron Device Letters* 31 (2010), S. 144–146
- [156] LIN, C. L. ; CHANG, W. Y. ; HUNG, C. C.: Compensating Pixel Circuit Driving AMOLED Display With a-IGZO TFTs. In: *IEEE Electron Device Letters* 34 (2013), S. 1166–1168
- [157] CHEONG, W. S. ; LEE, J. M. ; LEE, J. H. ; PARK, S. H. K. ; YOON, S. M. ; BYUN, C. W. ; YANG, S. ; CHUNG, S. M. ; CHO, K. I. ; HWANG, C. S.: Effects of Interfacial Dielectric Layers on the Electrical Performance of Top-Gate In-Ga-Zn-Oxide Thin-Film Transistors. In: *ETRI Journal* 31 (2009), S. 660–666
- [158] LIN, W. K. ; LIU, K. C. ; CHEN, J. N. ; HU, S. C. ; CHANG, S. T.: The influence of fabrication process on top-gate thin-film transistors. In: *Thin Solid Films* 519 (2011), S. 5126–5130
- [159] CHEONG, W. S. ; SHIN, J. H. ; CHUNG, S. M. ; HWANG, C. S. ; LEE, J. M. ; LEE, J. H.: Current Stress Induced Electrical Instability in Transparent Zinc Tin Oxide Thin-Film Transistors. In: *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 12 (2012), S. 3421–3424
- [160] KAMPS: *Grundlagen der Wahrscheinlichkeitsrechnung und Statistik*. Springer, 2008
- [161] <http://webbook.nist.gov>
- [162] GERTHSEN, Christian ; MESCHEDE, Dieter: *Gerthsen Physik*. Springer, 2003
- [163] GEHMAN, B. L. ; JONSSON, S. ; RUDOLPH, T. ; SCHERER, M. ; WEIGERT, M. ; WERNER, R.: Influence of Manufacturing Process of Indium Tin Oxide Sputtering Targets on Sputtering Behavior. In: *Thin Solid Films* 220 (1992), S. 333–336

- [164] LO, C. F. ; McDONALD, P. ; DRAPER, D. ; GILMAN, P.: Influence of tungsten sputtering target density on physical vapor deposition thin film properties. In: *Journal of Electronic Materials* 34 (2005), S. 1468–1473
- [165] FREEDMAN, D. ; DIACONIS, P.: On the Histogram as a Density Estimator - L2 Theory. In: *Zeitschrift Fur Wahrscheinlichkeitstheorie Und Verwandte Gebiete* 57 (1981), S. 453–476
- [166] FINE, G. F. ; CAVANAGH, L. M. ; AFONJA, A. ; BINIONS, R.: Metal oxide semi-conductor gas sensors in environmental monitoring. In: *Sensors (Basel)* 10 (2010), S. 5469–502
- [167] KIM, B. ; LU, Y. J. ; HANNON, A. ; MEYYAPPAN, M. ; LI, J.: Low temperature Pd/SnO<sub>2</sub> sensor for carbon monoxide detection. In: *Sensors and Actuators B - Chemical* 177 (2013), S. 770–775
- [168] HUNG, S. C. ; CHEN, C. W. ; SHIEH, C. Y. ; CHI, G. C. ; FAN, R. ; PEARTON, S. J.: High sensitivity carbon monoxide sensors made by zinc oxide modified gated GaN/AlGa<sub>N</sub> high electron mobility transistors under room temperature. In: *Applied Physics Letters* 98 (2011), S. 223504
- [169] LO, C. F. ; LIU, L. ; CHU, B. H. ; REN, F. ; PEARTON, S. J. ; DORE, S. ; HSU, C. H. ; KIM, J. ; DABIRAN, A. M. ; CHOW, P. P.: Carbon monoxide detection sensitivity of ZnO nanorod-gated AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> high electron mobility transistors in different temperature environments. In: *Journal of Vacuum Science and Technology B* 30 (2012), S. 010606
- [170] LENAERTS, S. ; HONORE, M. ; HUYBERECHTS, G. ; ROGGEN, J. ; MAES, G.: In-Situ Infrared and Electrical Characterization of Tin Dioxide Gas Sensors in Nitrogen Oxygen Mixtures at Temperatures up to 720-K. In: *Sensors and Actuators B - Chemical* 19 (1994), S. 478–482
- [171] HAHN, S. H. ; BARSAN, N. ; WEIMAR, U. ; EJAKOV, S. G. ; VISSER, J. H. ; SOLTIS, R. E.: CO sensing with SnO<sub>2</sub> thick film sensors: role of oxygen and water vapour. In: *Thin Solid Films* 436 (2003), S. 17–24