

**Metalloxidische Dünnschichttransistoren aus
Niedertemperaturprozessen**

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften der
Universität Duisburg-Essen
zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

genehmigte Dissertation

von

Claudia Busch

aus

Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. Roland Schmechel

Korreferent: Prof. Dr. Franz-Josef Tegude

Tag der mündlichen Prüfung: 08.07.2013

meinem Vater

Zusammenfassung

Um großflächige, mechanisch flexible, elektronische Bauelemente und Schaltungen herzustellen, müssen halbleitende Schichten auf flexiblen Substraten abgeschieden werden können. Dies verlangt nach Verfahren, die keine hohe thermische Belastung für das, in der Regel aus Kunststoff bestehende, Substrat mit sich bringen und dennoch zu guten elektrischen Transporteigenschaften der Schicht führen.

In der vorliegenden Arbeit sind erstmals Dünnschichttransistoren hergestellt mit halbleitenden Schichten aus Nanopartikeln gezeigt worden. Diese Partikel sind direkt aus der Gasphase abgeschieden worden, was einen Prozess ohne jegliche Lösungsmittel und ohne jegliches Heizen des Substrates ermöglicht. Des Weiteren ist ein neuer Prozess untersucht worden, durch welchen halbleitende Zinkoxidschichten aus der Lösung abgeschieden werden können. Dabei wird der genutzte flüssige Precursor durch einen besonders niedrigen Temperaturschritt umgesetzt. Die benötigte Temperatur liegt nur knapp über einhundert Grad. Verschiedene Versuche zur Optimierung der Schichten sind unternommen worden, um die elektrischen Schichteigenschaften zu verbessern. Dadurch ist die optimale Lösungskonzentration, Umsetzungstemperatur und Liegezeit nach dem Lackschleudern ermittelt worden. Für die entsprechenden Untersuchungen sind mit den Schichten Dünnschichttransistoren hergestellt und diese elektrisch charakterisiert worden. Ebenfalls ist untersucht worden, wie sich der Einfluss von unterschiedlichen Temperatmosphären und synthetischer Luft auf das Transistorverhalten niederschlägt. Durch Anwendung und Erweiterung eines Hoppingmodells ist der Leitungsmechanismus in den halbleitenden Schichten analysiert worden. Die Ergebnisse geben Anlass zu der These, dass je nach Behandlung zwei unterschiedliche Donatorzustände zur Leitfähigkeit des Materials beitragen. Bei wasserstoffreicher Temperung wird vermutlich interstitieller Wasserstoff in die Schicht eingebaut, bei stickstoffreicher Atmosphäre bildet sich hingegen vermutlich Zn_i-N_O . Dies hat auch Konsequenzen auf die Stabilität der Bauteile.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	v
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	5
2.1 Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistoren	5
2.2 Dünnschichttransistoren	9
2.2.1 Bestimmung der charakteristischen Parameter	13
2.3 Einfluss des Elektrodenmaterials - Der Metall/Halbleiter-Kontakt . .	16
2.4 Leitungsmechanismen	18
2.4.1 Band- und Hopping-Transport	18
2.5 Modelle zur Auswertung	20
2.5.1 Abschätzung der Haftstellendichte aus dem Subthresholdswing	21
2.5.2 Auswertung der Transferkennlinien nach Vissenberg und Mat- ters - Hopping-Modell	23
3 Literaturüberblick und verwendete Materialien und Methoden	27
3.1 Historische Entwicklung des Dünnschichttransistors	27
3.2 Transparente halbleitende Oxide für den Einsatz in Dünnschichttran- sistoren	30
3.2.1 Für diese Arbeit verwendete Oxide	31
3.2.2 Leitungsmechnismen in halbleitenden (amorphen) Oxiden . . .	32
3.2.3 Mischoxide für hocheffiziente Transistorbauelemente	34
3.3 Herstellungsmethoden von halbleitenden Schichten und (transparenten) Transistoren	35
3.3.1 Dispersionen und lösungsbasierte Prozesse	36

3.3.2	Zinkoxid aus der Lösung - Ansätze in der Literatur	39
4	Experimentelle Methoden	43
4.1	Standardaufbau der Proben	43
4.2	Messmethoden und Auswerteroutine	45
4.3	Schichtanalyse	47
5	Partikel aus der Gasphase	49
5.1	Partikelabscheidung von Indium- und Zinnoxid aus der Gasphase . .	49
5.2	Experimentelle Ergebnisse	54
5.3	Diskussion und Fazit	58
6	Schichterzeugung aus der Lösung	61
6.1	Schichtherstellung und optische/morphologische Charakterisierung . .	61
6.1.1	Precursor-Chemie	62
6.1.2	Optische und morphologische Schichtcharakterisierung	63
6.2	Versuche zur Prozessoptimierung	64
6.2.1	Optimierung der Lösungskonzentration	67
6.2.2	Temperaturbehandlung und Mehrfachbeschichtung	68
6.2.3	Einfluss des Elektrodenmaterials	71
6.3	Atmosphäreneinfluss	73
6.3.1	Stabilität und Liegezeit nach dem Lackschleudern	73
6.3.2	Tempergase und Nachbehandlung in synthetischer Luft	78
6.3.3	Isolatormaterial	82
6.3.4	Diskussion und Fazit	83
7	Diskussion und Erweiterung des Vissenbergmodells	85
7.1	Ergebnisse und Diskussion in Hinblick auf die Störstellentiefe und Störstellendichte	85
7.1.1	Tempergaseinfluss	87
7.1.2	Nachbehandlung mit synthetischer Luft	89
7.1.3	Diskussion	95
7.1.4	Erweiterung des Vissenbergmodells	96

7.1.5	Ergebnisse der Erweiterung des Vissenberg-Modells und alternative Diskussion	98
8	Zusammenfassung und Ausblick	101
	Literaturverzeichnis	103
	Danksagung	119
	Eigene Veröffentlichungen	121
	Symbolverzeichnis	123

1 Einleitung

Einen besonders großen Markt für Dünnschichttransistoren (TFTs, engl. *Thin-Film Transistors*) stellt die Displayindustrie (*Display* engl. für Anzeige) dar, welche durch die Entwicklung in den letzten Jahren wachsende Anforderungen an die Transistoren stellt. Da es heutzutage z.B. schon möglich ist, die Tachoanzeige im Auto während der Fahrt an die Frontscheibe projizieren zu lassen, ist es nach der Entwicklung der letzten Jahre denkbar, dass transparente Anzeigen direkt in die Scheibe integriert werden und diese Aufgabe erfüllen. Daher entsteht die Forderung nach vollständig transparenten Bauteilen.

Eine weitere Anwendung, für welche TFTs benötigt werden, sind sogenannte Funketiketten oder RFID-Tags (engl. *Radio-Frequency Identification Tags; Tags*, engl. für Etiketten), welche z.B. in Bibliotheken oder Supermärkten Verwendung finden können. Unter anderem werden diese Etiketten schon am Flughafen in Lissabon genutzt, um eine schnellere Sortierung der Gepäckstücke zu ermöglichen.

Gerade für die Kennzeichnung von Lebensmitteln durch RFID-Tags sollten die genutzten Materialien ungiftig und kostengünstig - sowohl vom Materialpreis, als auch von der Prozessierung her - sein, damit diese Etiketten auch auf z.B. Joghurtbechern ohne Bedenken verwendet werden können und nicht den Preis des Verkaufsproduktes zu stark in die Höhe treiben. Subramanian et al. erwähnen, dass die Kosten pro RFID-Tag bei einem bis zwei U.S.-Cent liegen sollten [1]. Wünschenswert wäre zudem, dass der Transistor eine gewisse mechanische Flexibilität aufweist, um das ganze Etikett flexibel gestalten zu können, damit diese RFID-Tags z.B. direkt auf dem Becher aufgebracht werden können.

Besonders von Interesse sind daher Bauteile, welche durch Druckprozesse hergestellt werden können und somit auch ein kostengünstiges Rolle-zu-Rolle Verfahren (R2R Verfahren, engl. *Roll-to-Roll Processing*), wie auch beim Zeitungsdruck verwendet,

erlauben. Mit diesen eröffnet sich die Möglichkeit, roll- oder faltbare, sogenannte elektronische Papiere („e-paper“) für Zeitungen oder Bücher („e-books“) herzustellen. Somit benötigt man nur noch eine „aktive Seite“, was die Mitnahme von „echten“ Büchern oder Zeitungen überflüssig macht und eine enorme Gewichtsreduktion darstellen kann, wenn die entsprechenden flexiblen Transistoren verfügbar sind. Einen Überblick für die Verwendung von Dünnschichttransistoren liefert Street in [2].

Ziel und Gliederung dieser Arbeit

Im Rahmen dieser Arbeit wird daher am Beispiel ausgewählter ungiftiger Metalloxide (Zink-, Indium- und Zinnoxid) untersucht werden, welche Methode für die Halbleiterabscheidung am vielversprechendsten erscheint. Dabei wird die Abscheidung aus der Gasphase und die der Schleuderbeschichtung (auch Lackschleudern oder Rotationsbeschichtung, engl. *Spin Coating*), ausgehend von einer wässrigen Lösung, untersucht. Ein Schwerpunkt liegt in der Optimierung von Zinkoxidtransistoren, welche mit Hilfe der zweitgenannten Methode hergestellt worden sind. Durch entsprechend geänderte Herstellungsparameter werden die Bauteile zu höheren Ladungsträgerbeweglichkeiten in der Zinkoxidschicht und größeren On/Off-Verhältnissen geführt werden.

Ebenfalls werden die hergestellten Transistoren mit Hilfe von Auswerteprogrammen, basierend auf aus der Literatur adaptierten Routinen, analysiert werden. Somit kann durch ein besseres Verständnis der stattfindenden Prozesse im Material eine weitere Optimierung der Bauteile vorgenommen werden.

Zur Analyse des Transportmechanismus wird ein Hopping-Modell auf die erhaltenen Kennlinien angewandt werden. Dieses wird bei Bedarf weiterentwickelt werden, um einen tieferen Einblick in die Transportabläufe im Material zu erhalten; wodurch eine weitere Optimierung der Schichten und damit auch der Bauteile möglich wird.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert:

Im zweiten Kapitel dieser Arbeit werden die theoretischen Grundlagen von Transistoren erläutert und die charakteristischen Parameter sowie Modelle zur Auswertung erklärt. Darauf folgend, in Kapitel 3, wird ein Literaturüberblick über die Entwick-

lung von Dünnschichttransistoren gegeben und die verwendeten Materialien werden dargestellt. Auf die Herstellungsmethoden für die genutzten Schichten wird in Kapitel 3.3 genauer eingegangen. Den allgemeinen Aufbau der hier verwendeten Proben sowie die Abscheide- und Analysemethoden beschreibt Kapitel 4. Auf entsprechende Besonderheiten der Herstellung wird im jeweiligen Kapitel genauer eingegangen. Da in dieser Arbeit zwei verschiedene Abscheidemethoden genutzt worden sind, sind in Kapitel 5 die experimentellen Ergebnisse für die Partikelabscheidung aus der Gasphase und die Ergebnisse für mit dieser Methode hergestellte Schichten in Transistoren gezeigt. Die experimentellen Ergebnisse der zweiten Abscheidemethode, für Schichten aus der Lösung, werden in Kapitel 6 erläutert. Zur Analyse der lösungsbasierten Transistoren werden in Kapitel 7 die in Kapitel 2.5 vorgestellten Modelle zur Bestimmung der Störstellendichte und -tiefe auf die Kennlinien der Transistoren angewandt. Die erhaltenen Ergebnisse werden diskutiert und das Modell von Vissenberg erweitert. Das letzte Kapitel dieser Arbeit enthält eine kurze Zusammenfassung der Ergebnisse und einen Ausblick.

2 Theoretische Grundlagen

Feldeffekttransistoren (FETs, engl. *Field-Effect Transistors*) schalten je nach angelegter Spannung an einer Steuerelektrode einen Strom. Dieses Verhalten wird durch das erzeugte elektrische Feld und einem somit in einem Halbleiter entstehenden Feldeffekt hervorgerufen. Im Folgenden soll ausgehend von einem klassischen Metall-Oxid-Halbleiter-FET (MOSFET, engl. *Metal-Oxide-Semiconductor FET*) ihre Funktionsweise erklärt werden und anschließend der Dünnschichttransistor (TFT, engl. *Thin-Film Transistor*) mit seinen charakteristischen Parametern vorgestellt werden. Ebenfalls wird der Metall/Halbleiter-Kontakt sowie Leitungsmechanismen in Halbleitern beschrieben. Zuletzt sind die in dieser Arbeit verwendeten Auswertemodelle dargestellt.

2.1 Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistoren

Der verbreitetste FET ist der klassische MOSFET, welcher in Abb. 2.1 gezeigt wird. Hierbei wird im Falle eines n-leitenden Bauteils ein npn-Übergang erzeugt (für p-leitend umgekehrt), indem in ein p-halbleitendes Material durch Implantation und/oder Diffusion zwei n^+ -dotierte Bereiche eingebracht werden. Der genutzte p-Halbleiter ist in der Regel ein Einkristall oder besitzt eine epitaktisch gewachsene Schicht von einer Dicke, welche größer ist, als die spätere Kanaldicke des Transistors. Diese sogenannte epi-Schicht befindet sich an der Halbleiteroberfläche und ist in der Regel geringer dotiert als der restliche Halbleiter. Dadurch wird es später leichter, im Bauelement eine Inversion herzustellen. Durch die Anforderungen an die Schicht bzw. das einkristalline Material entsteht eine hohe Leistungsfähigkeit in dem Bauteil dadurch, dass kaum Störungen beim Ladungstransport auftreten können. Abb. 2.1 zeigt den klassischen Aufbau eines solchen MOSFETs. Ohmsche Kontakte - die

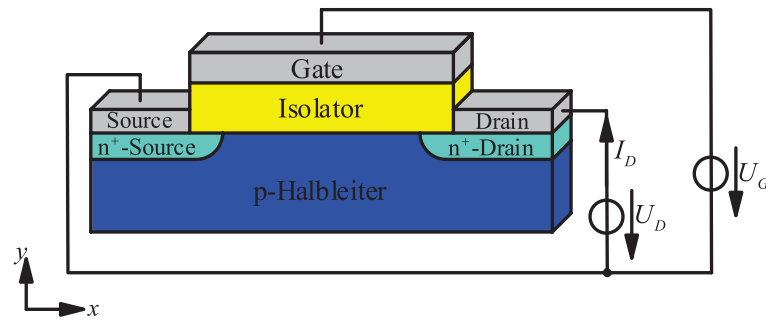


Abbildung 2.1: Klassischer Aufbau eines MOSFETs. Durch das Anlegen einer hohen positiven Gatespannung, U_G , wird eine Inversionsschicht im p-Halbleiter erzeugt. Liegt in diesem Fall auch eine positive Spannung zwischen der Source- und Drainelektrode an, ist ein solcher Aufbau somit zwischen Source und Drain n-leitend.

Source- (engl. für Quelle) und Drainelektroden (*Drain* engl. für Senke) - und ein Isolator werden meist implantiert; bzw. durch Oxidation erzeugt. Zur Regelung wird nun noch eine Gateelektrode (*Gate* engl. für Tor) benötigt.

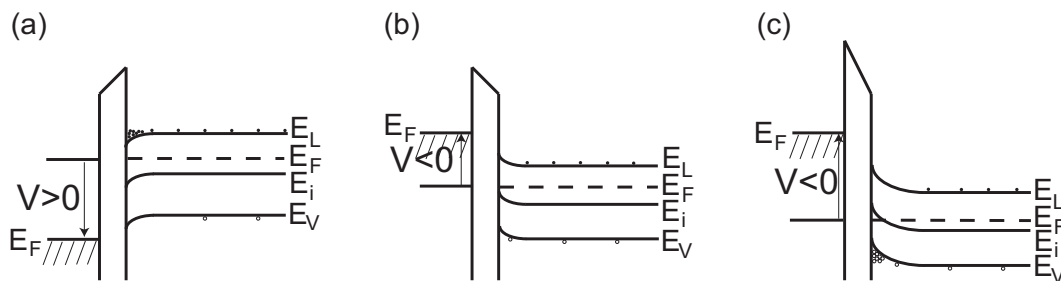


Abbildung 2.2: Energiebandschemata für einen n-Halbleiter bei unterschiedlichen angelegten Spannungen am Gate. Links ist jeweils das Band der Gateelektrode zu sehen und zwischen den beiden Materialien der Isolator. (a) Akkumulation von Majoritäten, (b) Verarmung von Majoritäten, (c) Inversion - Akkumulation von Minoritäten

Abb. 2.2 zeigt die Energiebandschemata in einem n-Halbleiter, für unterschiedliche Spannungen an der Gateelektrode. Dabei beschreiben E_i , E_F , E_L und E_V die intrinsische wie Fermienergie und die Energien der Leitungsbandunter- und Valenzbandoberkante. Ist eine positive Spannung am Gate angelegt, so sammeln sich an

der Grenzfläche zum Isolator Elektronen an, wie in Abb. 2.2 (a) gezeigt. Legt man eine negative Spannung an das Gate an, Abb. 2.2 (b), so entsteht an der Grenzfläche zwischen Halbleiter und Isolator erst eine Verarmung von Majoritätsträgern (Elektronen), bei weiterer Erhöhung der Spannung eine Inversionsschicht aus Minoritätsträgern, also Löchern, Abb. 2.2 (c). Da für einen n-MOSFET ein p-Halbleiter genutzt wird, muss im Vergleich zur Abbildung das Vorzeichen der Spannungen am Gate umgekehrt werden, damit in diesem Fall durch eine hohe positive Spannung eine Inversion erreicht werden kann. Wird jetzt ein kleines elektrisches Feld zwischen Source und Drain erzeugt, indem man an das Drain eine positive Spannung anlegt, so fließt zwischen Source und Drain ein Strom. Unter der Annahme, dass das erzeugte Feld in y-Richtung deutlich größer ist, als das angelegte Feld in x-Richtung (sog. *Gradual Channel Approximation*), lässt sich vereinfachend annehmen, dass die Ladung innerhalb des leitenden Kanals homogen verteilt ist. Der leitfähige Kanal, welcher sich ausbildet, ist in Abb. 2.3 (a) rot skizziert.

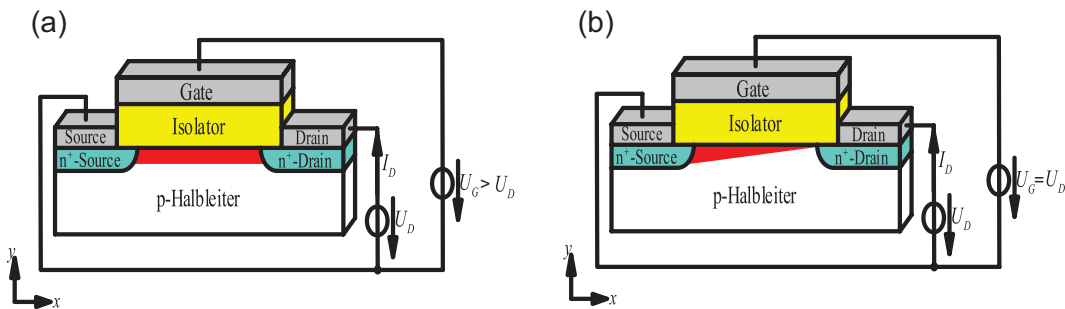


Abbildung 2.3: Zur Verdeutlichung der Ausbildung des Kanals (rot) im Transistor: (a) homogene Ladungsverteilung für den Fall $U_D < U_G$, (b) Übergang vom linearen zum gesättigten Bereich; der Kanal wird abgeschnürt, wenn $U_D = U_G$ gilt.

In dem Fall, dass die Drainspannung, U_D , kleiner ist als die Gatespannung, U_G , ($U_D < U_G$), gilt für den Drainstrom, I_D , in Abhängigkeit von der Drainspannung nach den Shockleygleichungen [3]:

$$I_D = \frac{WC}{L} \mu (U_D U_G - \frac{1}{2} U_D^2) \quad (2.1)$$

Dabei ist durch W die Kanalweite (Länge der Source- und Drainelektroden) und durch L die Kanallänge (Abstand beider Elektroden zueinander) beschrieben, wie auch in Abb. 2.4 gezeigt. C gibt die Kapazität des Dielektrikums pro Einheitsfläche

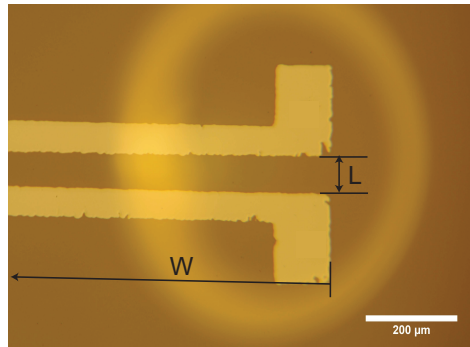


Abbildung 2.4: Draufsicht auf einen Transistor zur Definition der Kanallänge L und der Kanalweite W .

und μ die Beweglichkeit der Ladungsträger im Material an, welche nach $v_D = \mu \cdot E$ definiert ist. Somit beschreibt die Beweglichkeit den Zusammenhang zwischen dem elektrischen Feld und der Driftgeschwindigkeit der Ladungsträger.

Wird U_D größer als U_G , so wird der Drainstrom in einem sogenannten unipolaren Bauteil (wie es hier vorliegt), d.h. in welchem nur eine Art von Ladungsträgern zum Stromtransport beiträgt, abgesättigt. Der Drainstrom wird unabhängig von der Drainspannung und es gilt:

$$I_D = \frac{WC}{2L} \mu U_G^2 \quad (2.2)$$

Die Sättigung des Stromes wird dadurch verursacht, dass der leitfähige Kanal, welcher sich durch das Anlegen der Gatespannung bildet, am Drain abgeschnürt wird, wie in Abb. 2.3 (b) für den Fall $U_D = U_G$ dargestellt. Dies geschieht, da zwischen Drain und Gate keine entsprechende Potentialdifferenz mehr auftritt.

Damit ergibt sich für die Ausgangskennlinie eines idealen MOSFETs die Charakteristik, wie sie in Abb. 2.5 gezeigt wird. Eine Injektionsbarriere für Löcher verhindert in diesem Aufbau, dass der Transistor ambipolar arbeitet. D.h. es können keine Löcher vom Drain induziert werden und zusätzlich zum Strom mit beitragen. Im Falle eines ambipolaren Bauteiles, wie z.B. in [4] gezeigt, kann durch die unterschiedlichen Ladungsträger keine Sättigung auftreten.

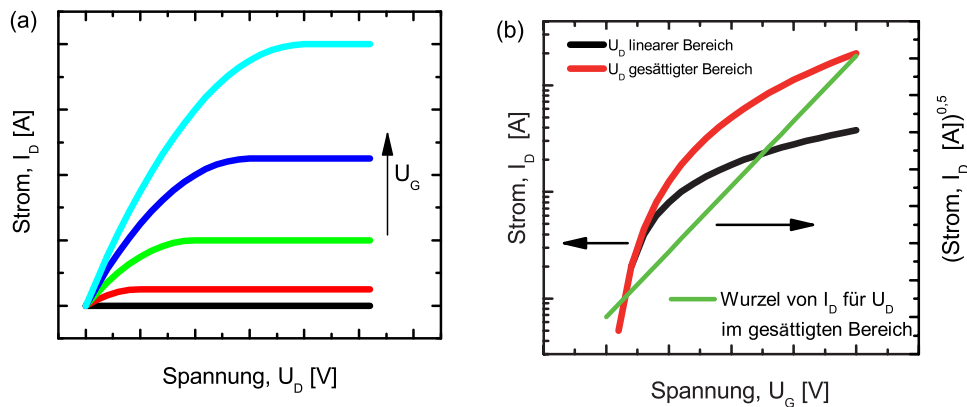


Abbildung 2.5: Aus den Gleichungen für den idealen FET ermittelte Kennlinien. In (a) ist eine ideale Ausgangskennlinie und in (b) die zugehörige ideale Transferkennlinie gezeigt.

2.2 Dünnschichttransistoren

Zur Herstellung von MOSFETs ist eine teure und aufwendige Züchtung von Einkristallen oder epitaktischen Schichten nötig und ebenfalls sind viele Lithographie-schritte erforderlich, um das Bauteil fertig zu stellen. Daher ist nach einer anderen Möglichkeit gesucht worden, um günstiger Transistoren herstellen zu können. Dabei ist der, gegenüber dem des MOSFETs, einfachere Aufbau des Dünnschichttransistors in den Fokus gerückt. Hierbei können die benötigten Schichten durch Dünnschichttechniken abgeschieden werden, wodurch auch großflächige, kostengünstigere Bauteile hergestellt werden können. Ebenfalls ist es möglich, einen solchen Transistor auch auf einem beliebigen (günstigeren) Substrat, wie z.B. Glas, aufzubauen. Diese Möglichkeit entsteht, da die verschiedenen Schichten nicht mehr aufgewachsen werden müssen, wodurch die Erfordernis an zumindest ähnliche Gitterstrukturen der verwendeten Materialien nicht mehr benötigt wird.

Gegenüber dem MOSFET hat ein Dünnschichttransistor ein verändertes Funktionsprinzip, da hier nicht Minoritäts- sondern Majoritätsladungsträger, d.h. in einem n-leitenden Material Elektronen, für p-leitendes Material Löcher, zur Leitfähigkeit im Bauteil beitragen. Somit wird der leitfähige Kanal nicht durch eine Inversion von Ladungsträgern hervorgerufen, sondern durch eine Akkumulation von Majoritätsladungsträgern im Halbleiter erzeugt, s. Abb 2.2 (a).

In einem solchen unipolaren Bauteil ist eine auftretende Sättigung daher auch ein guter Indikator dafür, ob der Halbleiter über die ganze Dicke kontrolliert und abgeschneuert werden kann. Ist der Halbleiter zu dick aufgebracht, so wird keine „harte“ Sättigung auftreten, sondern der Drainstrom mit zunehmender Drainspannung auch weiter leicht ansteigen.

Um einen TFT herzustellen, wird der im Vergleich zum MOSFET vereinfachte Aufbau verwendet, wie er in Abb. 2.6 gezeigt wird. Auf einem Substrat befindet sich das Gate, auf welches der Isolator aufgebracht worden ist. Auf diesen wird der Halbleiter abgeschieden und schließlich die Source- und Drainelektroden aufgebracht. Durch

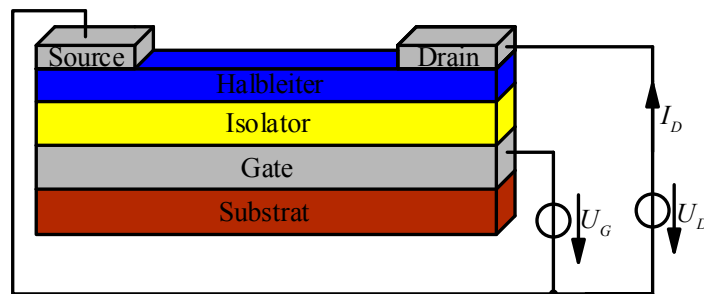


Abbildung 2.6: Dünnschichttransistor in der Bottom-Gate-Top-Kontakt-Bauweise, d.h. mit unten liegendem Substrat als Bezugssystem folgt erst das Gate und dann der Isolator. Die Source- und Drainelektroden sind als Top-Kontakt auf den Halbleiter aufgebracht.

einen solchen Aufbau entfällt auch die Erzeugung von dotierten Inseln, welche für Source und Drain im MOSFET benötigt werden, und die Herstellung der Transistoren wird zusätzlich zum Verzicht auf das teure epitaktische Aufwachsen von einkristallinen Schichten erleichtert.

Die zur Herstellung eines TFTs abgeschiedenen Dünnschichten weisen jedoch eine viel höhere Defektdichte innerhalb der Schicht auf, als die für einen MOSFET verwendeten kristallinen Schichten. Die Ursache hierfür liegt in ihrer zumeist amorphen oder polykristallinen Beschaffenheit. Diese in der Dünnschichtabscheidung entstehenden Defekte kompensieren weitgehend die vorhandenen Dotierungen im Halbleiter. Daher kann man bei solchen halbleitenden Schichten von einem effektiv intrinsischen Halbleiter sprechen. Dabei ist darauf zu achten, dass der Zusatz „effektiv“ erwähnt wird, da in einem undotierten idealen Halbleiter auch bereits bei Raumtem-

peratur (durch thermische Anregung) Ladungsträger aktiviert bzw. frei beweglich sind und somit eine intrinsische, materialspezifische Ladungsträgerdichte vorliegt.

Es sind vier verschiedene Bauweisen für einen solchen Dünnschichttransistor denkbar: Das Substrat, auf welchem der Transistor aufgebaut ist, wird unten liegend als Bezugssystem angesehen. Folgt dann zuerst das Gate bevor der Isolator aufgetragen ist, so spricht man von einem Bottom-Gate-Aufbau, ansonsten von einem Top-Gate-Transistor. Des Weiteren unterscheidet man für die Kontaktelektroden Source und Drain die Fälle von über oder unter dem Halbleiter liegenden Kontakten, dem sogenannten Top- oder Bottom-Kontakt-Fall.

Im Bereich der Forschung und Entwicklung findet man zumeist die Bauweise von Bottom-Gate-Transistoren, da die Herstellung von Top-Gate-TFTs eine besondere Herausforderung an das Aufbringen des Isolators stellt. Der Isolator muss im Top-Gate-Fall auf die halbleitende Schicht aufgetragen werden und kann daher meist keinen hohen Temperaturen ausgesetzt werden. Ebenso ist die Dichtigkeit des Isolators eine Herausforderung. Daher wird in der Forschung oft thermisch gewachsenes Siliziumdioxid genutzt, was in den Eigenschaften gut kontrolliert werden kann. Denn würde der Isolator Inhomogenitäten oder gar Löcher aufweisen, so kann über die Elektroden eine Kontaktierung des Halbleiters stattfinden, da für den Top-Gate-Aufbau, nach der Abscheidung des Isolators, anschließend das Gate z.B. aufgedampft wird. Jedoch hat der Top-Gate-Aufbau gegenüber dem des Bottom-Gate-Falles den Vorteil, dass bei einem umgebungssensitiven Halbleiter keine zusätzliche Verkapselung des Bauteils mehr erforderlich ist.

Im Falle von Top-Kontakten liegt der Vorteil des Aufbaues gegenüber dem von Bottom-Kontakten darin, dass bei der Abscheidung des Halbleiters keine Unebenheiten durch die Elektroden vorhanden sind. Besonders bei Abscheidemethoden wie z.B. Schleuderbeschichtung können diese Unebenheiten zu schlechteren Schicht- und somit auch Bauteileigenschaften führen. Eine Ursache hierfür kann z.B. das Aufreißen der halbleitenden Schicht sein. Bei einem Bottom-Gate-Aufbau hat jedoch der Top-Kontakt gegenüber dem Bottom-Kontakt den Nachteil, dass der zurückgelegte Weg der Ladungsträger im Kanal länger ist und zum Teil von der Halbleiter-Isolator-Grenzschicht wegführt, wie in Abb. 2.7 verdeutlicht wird. Dies ist auch der Fall bei einem Top-Gate-Bottom-Kontakt-Aufbau. Somit besitzt jeder Aufbau verschiede-

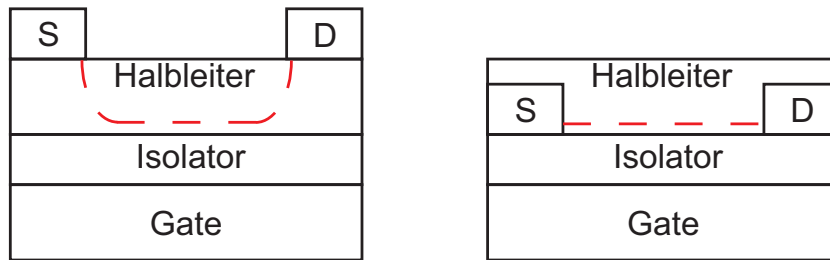


Abbildung 2.7: Ein Bottom-Gate-Top-Kontakt-Aufbau sowie ein Bottom-Gate-Bottom-Kontakt-Aufbau zur Verdeutlichung des zurückgelegten Weges der Ladungsträger im Kanal. Der Weg ist durch die gestrichelte rote Linie kenntlich gemacht. Es wird klar, dass die Ladungsträger im linken Bauteil einen längeren Weg zurücklegen müssen, um von der Sourcelektrode (S) zur Drainelektrode (D) zu gelangen. Ebenfalls führt dieser Weg zum Teil von der aus energetischer Sicht attraktiven Grenzfläche weg.

nen Vor- und Nachteile, welche je nach eigener motivierender Zielsetzung abgewägt werden müssen.

Reale Bauteile

Im Falle eines realen Bauteils kann es passieren, dass - gegenüber einem idealen Transistor - Fallenzustände im Material existieren. Solche Zustände lassen sich sowohl in der Halbleiter- als auch der Grenzschicht zwischen Halbleiter und Isolator finden. Daher ist die Zahl der im Kanal zum Transport zur Verfügung stehenden Ladungsträger unter Umständen nicht direkt proportional zur Gatespannung, wie im idealen Model angenommen. Das Bauteil verhält sich, als wenn eine effektive Gatespannung, \tilde{U}_G anliegen würde. Diese effektive Gatespannung entspricht einer durch eine sogenannte Schwellspannung, U_{th} , korrigierten Gatespannung ($\tilde{U}_G = U_G - U_{th}$). Ebenfalls kann es in einem realen Bauteil vorkommen, dass bereits Ladungsträger im Kanal vorhanden sind, ohne dass eine Gatespannung angelegt ist. In so einem Fall besitzt die Schwellspannung (für ein n-leitendes Bauteil) ein negatives Vorzeichen.

Eine zusätzliche Ursache für das Auftreten einer von Null verschiedenen Schwellspannung kann eine Bandverbiegung an der Halbleiter/Isolator-Grenzfläche sein, welche durch unterschiedliche elektrochemische Potentiale von Halbleiter und Gatelektrode verursacht wird. Dies kann allerdings höchstens eine Schwellspannung von

ca. einem Volt erklären. Wie später gezeigt wird, beeinflussen ebenfalls auch Injektionsbarrieren an den Kontakten den Wert der Schwellspannung eines Transistors. Unterschreitet die positive angelegte Gatespannung den Wert der Schwellspannung, so befindet man sich im sogenannten Subthreshold-Bereich. Nach den obigen Modellannahmen für einen idealen Transistor dürfte nun zwischen Source und Drain kein Stromfluss möglich sein. Im Vergleich zum idealen Modell, lässt sich jedoch bei realen Bauteilen beobachten, dass der Transistorkanal auch im Subthreshold-Bereich eine gewisse Leitfähigkeit aufweist. Dies liegt daran, dass in dem oben gezeigten Modell keine thermische Verteilung der Ladungsträger berücksichtigt wird. In einem realen Bauteil sind aber bereits bei Raumtemperatur durchaus thermisch aktivierte Ladungsträger im Halbleiter zu finden.

2.2.1 Bestimmung der charakteristischen Parameter

Betrachtet man einen Transistor, um die Eigenschaften der halbleitenden Schicht zu untersuchen, so sind bestimmte charakteristische Parameter von besonderem Interesse. Dazu zählen unter anderem die Beweglichkeit der Ladungsträger im Material μ , die Schwellspannung U_{th} , der Subthresholdswing S sowie das On/Off-Verhältnis.

Ladungsträgerbeweglichkeit

Durch $v_D = \mu \cdot E$ wird die Beweglichkeit der Ladungsträger definiert. Zur Bestimmung der Beweglichkeit der Ladungsträger im Bauteil gibt es drei verschiedene klassische Ansätze. Der erste basiert auf der Auswertung des linearen Bereiches der Ausgangskennlinie, welche den Drainstrom in Abhängigkeit von der Drainspannung bei fester Gatespannung darstellt. Eine ideale Ausgangskennlinie für einen n-leitenden TFT ist in Abb. 2.5 (a) dargestellt. Im linearen Bereich wird angenommen, dass eine homogene Feldverteilung - verursacht durch das Gate - im Kanal vorliegt. Somit kann man davon ausgehen, dass nur ein durch Drift dominierter Ladungsträgerstrom vorliegt. D.h. durch das Feld zwischen Source und Drain wird ein Strom an Ladungsträgern verursacht. Dabei tritt kein Strom durch ein Konzentrationsgefälle in der Ladungsträgerkonzentration, eine sogenannte Diffusion, auf. In diesem Fall von durch Drift dominiertem Strom und sehr kleinem U_D lässt sich nach Gleichung (2.1) genähert die sogenannte effektive Beweglichkeit, μ_{eff} , durch folgende Formel

bestimmen:

$$\mu_{eff} = \frac{L}{WC(U_G - U_{th})} \left. \frac{\partial I_D}{\partial U_D} \right|_{U_G} \quad (2.3)$$

Jedoch ist zu beachten, dass eine so berechnete Beweglichkeit eine Abhängigkeit von der Gatespannung aufweist, da die Beweglichkeit von der Ladungsträgerkonzentration abhängt: Eine steigende Ladungsträgerkonzentration verringert die Zeit zwischen zwei Stößen der Ladungsträger untereinander. Ebenfalls wird dieser Ansatz ungenau, wenn sich die Gatespannung an die Schwellspannung annähert, bzw. diese übersteigt, da dann der lineare Arbeitsbereich des Transistors verlassen und die zur Bestimmung der Formel angenommene Näherung von $U_D^2 \approx 0V$ ungültig wird. In diesem Fall wird zusätzlich die Verteilung der Ladung im Kanal inhomogen und dadurch auch die Feldverteilung, wodurch die Annahme einer homogenen Feldverteilung nicht mehr gerechtfertigt werden kann.

Die beiden anderen Methoden eine Beweglichkeit im Bauteil zu bestimmen, benötigen die Messung einer Transferkennlinie, d.h. einer Messung des Drainstromes in Abhängigkeit von der Gatespannung, bei fester Drainspannung. Je nach der gesuchten Beweglichkeit wird dazu eine solche Transferkennlinie für U_D aus dem linearen bzw. gesättigten Bereich der Ausgangskennlinie gewählt, s. Abb. 2.5 (b).

Liegt die gewählte Drainspannung im linearen Bereich der Ausgangskennlinie, so kann die Feldeffektbeweglichkeit μ_{FE} bestimmt werden. Dazu wird wieder die gleiche Näherung wie oben verwandt und die Formel (2.1) genutzt.

$$\mu_{FE} = \frac{L}{WC U_D} \left. \frac{\partial I_D}{\partial U_G} \right|_{U_D} \quad (2.4)$$

Vereinfachend wird hierbei jedoch angenommen, dass μ nicht von der Gatespannung abhängt, wodurch nur eine Abschätzung der Beweglichkeit erzielt wird. Für Verstärkerschaltungen ist diese Abschätzung trotzdem von großem Interesse, da die Ableitung des Drainstromes nach der Gatespannung bei fester Drainspannung hier eine große Rolle spielt. Diese wird in einem solchen Zusammenhang auch als Steilheit bezeichnet.

Liegt die für die Messung der Transferkennlinie gewählte Drainspannung im Sättigungsbereich der Ausgangskennlinie (s. Abb. 2.5 (b)), so lässt sich die sogenannte

Sättigungsbeweglichkeit μ_{sat} bestimmen. Dazu wird die Auftragung der Wurzel des Drainstromes genutzt und die Beweglichkeit mit Kenntnis der Formel (2.2) ermittelt:

$$\mu_{sat} = \frac{2L}{WC} \left(\left. \frac{\partial \sqrt{I_D}}{\partial U_G} \right|_{U_D} \right)^2 \quad (2.5)$$

Allerdings ist die Ladungsträgerkonzentration im Kanal im Falle der Sättigung sehr inhomogen (s. Abb. 2.3 (b)), wodurch zusätzlich zum Drift auch verstärkt Diffusion auftritt. Da diese jedoch in der Bestimmung der Beweglichkeit hier nicht berücksichtigt worden ist, ist die Beweglichkeit μ_{sat} ebenfalls nur als Abschätzung zu verstehen. Es wird deutlich, dass alle drei Methoden zur Bestimmung der Ladungsträgerbeweglichkeit im TFT einer guten Abschätzung dienen. Allerdings muss jeweils berücksichtigt werden, welche Beweglichkeit bestimmt wird, um eventuelle Fehlerquellen in der Abschätzung berücksichtigen zu können.

Schwellspannung

Mit Hilfe der Formel (2.2) lässt sich, unter Berücksichtigung von \tilde{U}_G statt U_G aus der wurzelförmigen Auftragung des Drainstromes für die Bestimmung von μ_{sat} auch die Schwellspannung bestimmen. Dafür wird der lineare Teil der Kurve mit Hilfe einer Geraden angenähert, und der Schnittpunkt dieser Geraden mit der x-Achse liefert den gesuchten Wert.

Subthresholdswing

In einem realen Bauteil fließt auch für Spannungen unterhalb der Schwellspannung ein Strom. Daher ist ein weiterer Parameter, der sogenannte Subthresholdswing, eingeführt worden und kann bestimmt werden. Dieser wird durch

$$S = \frac{dU_G}{d(\log I_D)} \quad (2.6)$$

definiert. Der Subthresholdswing gibt an, wie stark die Gatespannung geändert werden muss, um den Drainstrom um das zehnfache zu erhöhen. In Kapitel 7 wird er genutzt, um eine Abschätzung für die Anzahl der im Material vorhandenen Haftstellen zu erhalten.

On/Off-Verhältnis

Die logarithmische Auftragung der Transferkennlinien im gesättigten Bereich wird genutzt, um das sogenannte On/Off-Verhältnis zu bestimmen. Dieses Verhältnis ist definiert als Verhältnis aus dem Strom, welcher durch den Transistor im eingeschalteten Zustand fließt, geteilt durch den Strom, welcher im ausgeschalteten Zustand durch den Kanal fließt. Damit beschreibt der entsprechend ermittelte Wert, wie stark sich ein Transistor schalten lässt.

Auswertung von Hysteresen

Bei der Messung von Transistorkennlinien kann unter Umständen eine Verschiebung der gemessenen Stromstärke auftreten, je nachdem, ob die angelegte Spannung schrittweise erhöht oder erniedrigt wird. Dies nennt man Hysterese. Die Differenz, welche sich zwischen beiden Messungen bei der Ermittlung der Schwellspannung ergibt, kann als Maß für die gespeicherte Ladung im Bauteil herangezogen werden.

2.3 Einfluss des Elektrodenmaterials - Der Metall/Halbleiter-Kontakt

Zur Herstellung der hier genutzten Bottom-Gate-Top-Kontakt-Dünnschichttransistoren sind, wie für alle Aufbauten von TFTs, Ohmsche Kontakte zwischen den Source- und Drainelektroden und dem genutzten Halbleiter wünschenswert, um eine gute Ladungsträgerinjektion zu erzielen. Bringt man jedoch einen Halbleiter mit einem Metall zusammen, so treten häufig sogenannte Schottky-Barrieren auf. In Abb. 2.8 ist ein solcher Schottky-Kontakt zwischen Metall und n-Halbleiter für den Fall, dass die Austrittsarbeit des Metalls größer ist als die des Halbleiters nach Sze und Ng [5], dargestellt. Bringt man die beiden Materialien in Kontakt, fließen Elektronen aus dem Leitungsband des Halbleiters in das Metall, solange, bis sich ein thermodynamisches Gleichgewicht einstellt. Nahe der Grenzschicht verbleiben somit ionisierte Atomrümpfe. Dadurch verbiegen sich die Bänder wie in Abb. 2.8 gezeigt. Dabei gibt E_{Vak} das Vakuumniveau an, E_{V} , E_{L} und E_{F} die Energieniveaus des Valenz- und Leitungsbandes sowie der Fermienergie. Will man nun durch das

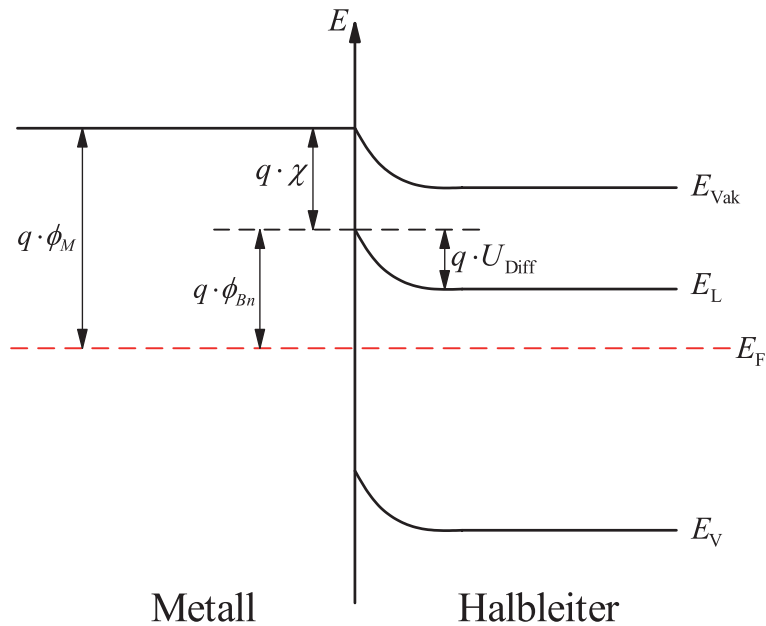


Abbildung 2.8: Schottky-Kontakt zwischen einem Metall und einem n-Halbleiter unter der Bedingung $\phi_M > \phi_{HL}$, nach Sze und Ng [5].

Metall Elektronen in den Halbleiter injizieren, so muss eine Spannung angelegt werden, um die Bänder im Halbleiter zu verbiegen. Da sich jedoch die Schottkybarriere ϕ_{Bn} kaum durch eine angelegte Spannung erniedrigen lässt, muss diese angelegte Spannung groß genug sein, um das Diffusionspotential U_{Diff} soweit zu verschieben, dass es für die Ladungsträger möglich wird, durch die Barriere an der Materialgrenze zu tunneln. Nur unter diesen Umständen, bei entsprechend „abgekippten Bändern“, kann eine Ladungsträgerinjektion stattfinden. Dadurch beeinflusst das Auftreten eines solchen Schottky-Kontaktes zwischen Elektrode und Halbleiter die Schwellspannung eines Transistors. Diese ist somit größer als im Falle von Ohmschen Kontakten, welche idealerweise genutzt werden sollten, um die Schwellspannung so niedrig wie möglich zu halten.

Das Energieschema in Abb. 2.9 zeigt deutlich, dass bei Aluminium und Zinkoxid ein guter Ohmscher Kontakt zu erwarten ist und die Injektion der Elektronen ins Leitungsband leicht stattfinden kann. Im Gegensatz hierzu würde man bei Goldkontakten erwarten, dass bei den in dieser Arbeit vorliegenden, sehr leitfähigen ZnO-Schichten, - und damit hohem Fermienergieniveau des Halbleiters - ein Schottky-Kontakt auftritt. Somit werden die Kennlinien in der Form verändert, dass die

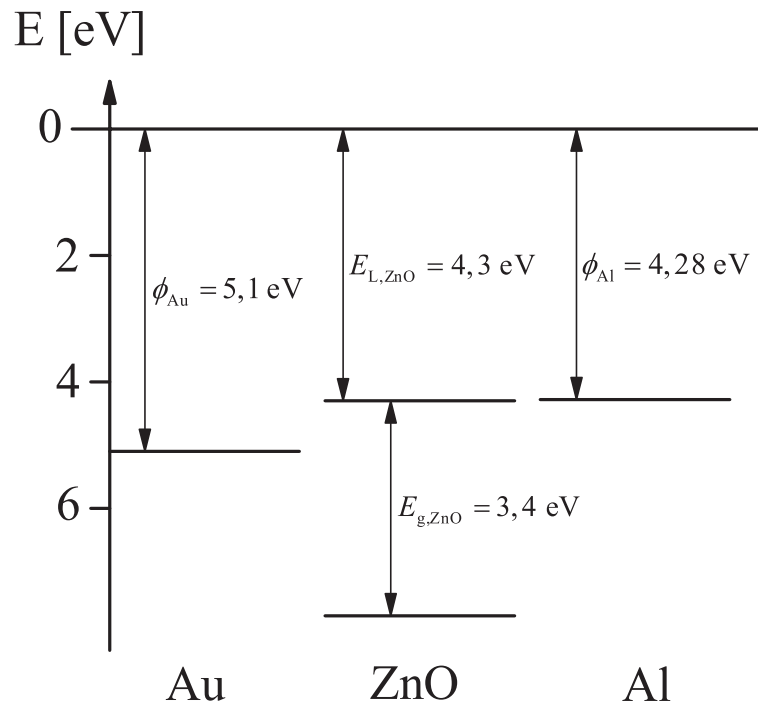


Abbildung 2.9: Energieschema mit den Austrittsarbeiten für Gold (Au) und Aluminium (Al), im Vergleich zur Leitungsbandunter- und Valenzbandoberkante von Zinkoxid (ZnO).

Schwellspannung ansteigt, da erst die Schottky-Barriere überwunden werden muss, um die Ladungsträger ins Leitungsband zu bringen.

2.4 Leitungsmechanismen

2.4.1 Band- und Hopping-Transport

In kristallinen Festkörpern bildet sich eine elektronische Bandstruktur aus. Dies geschieht aufgrund der hohen Anzahl an Zuständen, der Periodizität der Gitteratome und dem damit verbundenen starken Überlapp der einzelnen Atomorbitale. Ein solches Energiebandschema ist in Abb. 2.10 (a) gezeigt. Dabei ist für den Ladungstransport von Elektronen die Unterkante des Leitungsbandes, E_L , und die Größe der Bandlücke, E_g , von besonderem Interesse.

Im Falle eines solchen Bandtransportes können die Ladungsträger durch ausgedehnte Wellenpakete (Blochwellen) beschrieben werden. Die Ausbreitung dieser Wellen erfolgt dann nach ähnlichen Prinzipien wie bei einem klassischen Teilchenstrom, der

an Störzentren gestreut wird. Bei diesem sogenannten nichtdispersivem Transport zeigen die Ladungsträger oft eine einheitliche mittlere Driftgeschwindigkeit und es sind Beweglichkeiten von mehr als $10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, bis hin zu einigen $1000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, typisch.

Während bei einem idealen Kristall keinerlei Zustände in der Bandlücke vorhanden sein können, entstehen in realen Kristallen und Polykristallen durch die Verletzung der Periodizität an den Grenz- und Oberflächen Defekte im Material. Diese ermöglichen bzw. verursachen energetische Zustände innerhalb der Bandlücke. Ebenfalls werden solche Zustände durch mögliche Versetzungen, Verunreinigungen usw. erzeugt. Je ungeordneter ein System ist, geht man zum Beispiel von einem amorphen Material oder Glas aus, desto größer ist die Konzentration von lokalisierten Zuständen innerhalb der Bandlücke. Diese werden in solchen stark gestörten Systemen durch die fehlende Periodizität und die hohe Defektdichte hervorgerufen. Abbildung 2.10 (b) verdeutlicht ein solches Vorhandensein von lokalisierten Zuständen. Liegt die Fermie-Energie des Systems innerhalb dieser lokalisierten Zustände, so tritt ein sogenannter Hopping-Transport auf. Die Ladungsträger bewegen sich nicht mehr „frei“ in einem Band, sondern müssen sich von einem lokalen Zustand zum nächsten bewegen bzw. „hüpfen“ (engl. *to hop*), Abb. 2.10 (b), (ii). Dies geschieht zufällig und dabei werden vorhandene Energiebarrieren entweder übersprungen oder auch durchtunnelt. Meist sind nur Beweglichkeiten unter $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ möglich, welche deutlich unter durch Bandtransport erreichten Beweglichkeiten liegen. Es entsteht auch keine einheitliche mittlere Driftgeschwindigkeit unter den Ladungsträgern, man spricht von dispersivem Transport. Die Beweglichkeit der Ladungsträger ist in einem solchen Fall von der Zeit abhängig.

Es kann auch passieren, dass ein gefangenes Elektron in das Leitungsband angeregt wird und von einem anderen lokalisierten Zustand wieder eingefangen wird; in diesem Fall spricht man von einem „Multiple-Trapping-and-Release“-Transport, Abb. 2.10 (i). Dieser stellt somit eine Mischform zwischen Band- und Hoppingtransport dar. Der eigentliche Transport ist der der Bandleitung, jedoch wird dieser durch das Einfangen der Ladungsträger aufgrund der Haftstellen gestört. Ladungsträger in einem solchen System können verschiedenste Beweglichkeiten aufweisen. Vor allem können in einem solchen System, in welchem eine derartige Mischform des Transpor-

tes auftritt, auch effektive Beweglichkeiten im Bereich von $1\text{-}10\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ realisiert werden. Der Transport kann in diesem Fall sowohl dispersiv, als auch nichtdispersiv sein.

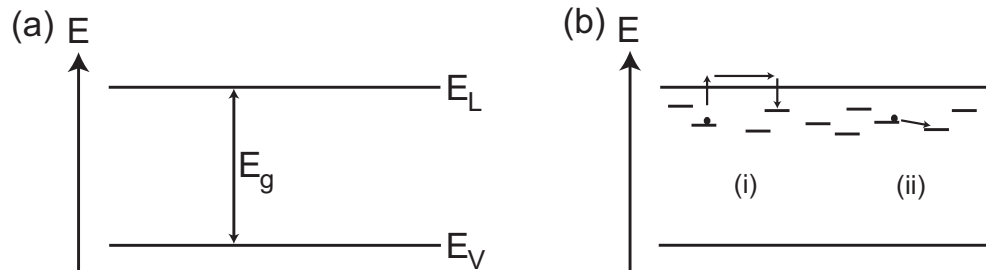


Abbildung 2.10: (a) Bänderdiagramm für einen idealen Kristall. Leitungsband und Valenzband sind zu sehen. Damit ein Elektron zum Ladungstransport beitragen kann, muss es vom Valenz- in das Leitungsband angeregt werden. (b) Lokalisierte Zustände innerhalb der Bandlücke, welche Hopping ermöglichen. (i) Multiple-Trapping-and-Release, (ii) Variable-Range-Hopping

2.5 Modelle zur Auswertung

Der Schwerpunkt der Untersuchungen in dieser Arbeit konzentriert sich auf die elektrische Eignung unterschiedlich abgeschiedener Halbleiterschichten. Die hergestellten Transistoren dienen dabei als Testbauteil. Mit Hilfe der erhaltenen Transistorcharakteristiken können Schlussfolgerungen über die elektronische Struktur und die elektrischen Transporteigenschaften der Halbleiterschicht abgeleitet werden. Weitere Parameter, welche die Bauelementeigenschaften beeinflussen, wie das Gate-Dielektrikum oder die Elektrodengeometrie, werden im Interesse der Vergleichbarkeit konstant gehalten.

Um die hergestellten Transistoren zu untersuchen sind verschiedene Methoden angewandt worden, um die Haftstellendichte abzuschätzen. Die genutzten Modelle werden in diesem Unterkapitel dargestellt.

Die Zustandsdichte der Haftstellen (Trap DOS, engl. *Trap Density of States*) im Material ist von besonderem Interesse, da mit zunehmender Trap DOS auch mehr Ladungsträger im Material in solchen Zuständen „gefangen“ werden können und

somit nicht zum Ladungstransport beitragen. Mit zunehmender Haftstellendichte wird es daher notwendig, eine höhere Gatespannung anzulegen, um ein leitendes Bauteil zu erhalten, da sich die Schwellspannung in positive Richtung verschiebt. Je mehr Haftstellen vorhanden sind, desto eher geht ein möglicher Bandtransport in einem halbleitendem Material über in einen Transport, bei welchem die Ladungsträger mehrfach gefangen und wieder befreit werden. Dies ist ein, wie oben erwähnt, sogenannter „Multiple-Trapping-and-Release“ Transport.

Ebenfalls ist von Interesse, wie tief die lokalisierten Zustände energetisch liegen. Je tiefer das Niveau einer Haftstelle ist, desto mehr Energie muss aufgebracht werden, um einen Ladungsträger, welcher durch diese Falle gefangen ist, wieder aus ihr zu lösen.

2.5.1 Abschätzung der Haftstellendichte aus dem Subthresholdswing

Um die Tiefe der Fallenzustände im Material zu bestimmen, werden temperaturabhängige Messungen der Transferkennlinie im linearen Bereich benötigt. Dies wird auch von Kalb und Batlogg in Ref. [6] dargestellt. Um jedoch eine Abschätzung der Dichte der Haftstellen, N_t , zu bekommen, kann mit Hilfe der Formel

$$N_t = \frac{C}{e^2} \cdot \left(\frac{eS}{k_B T \cdot \ln(10)} - 1 \right) \quad (2.7)$$

unter der Annahme von energieunabhängigen Fallendichten aus dem Subthresholdswing S eine - energieunabhängige - untere Abschätzung der Trapdichte pro Einheitsenergie und -fläche bestimmt werden. e ist die Elementarladung, $k_B = 1,38065 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ die Boltzmann-Konstante und $T = 300 \text{ K}$ die Temperatur, bei welcher die Probe gemessen wurde. Dabei beinhaltet N_t sowohl Bulk- als auch Grenzflächenzustände. Zu jedem hergestellten Transistor ist die Auswertroutine in der Form erweitert worden, dass der Substresholdswing berechnet worden ist und mit diesem Wert die Haftstellenzustandsdichte (Trap DOS, engl. *Trap Density of States*) nach (2.7) bestimmt worden ist. Das genaue Vorgehen soll im Folgenden erläutert werden. Dabei ist zu erwähnen, dass ein von U_G unabhängiger Subthresholdswing aus der Annahme einer konstanten DOS folgt. Eine Änderung der DOS führt auch zu einer Änderung von S .

Abb. 2.11 (a) zeigt exemplarisch die halb-logarithmische Auftragung des gemessenen Drainstromes über der Gatespannung. Durch das erstellte Programm ist in jedem Punkt die Ableitung der Kurve (bei $100\text{V}=U_D$) nach der Gatespannung bestimmt worden. Mit diesem Wert ist $\tilde{S} := S(U_G)$ in jedem Punkt berechnet worden. Jetzt lässt sich unter Nutzung der Formel (2.7) $\tilde{N}_t := N_t(U_G)$ bestimmen. In Abb. 2.11 (b) ist die Auftragung der berechneten Werte für \tilde{N}_t zu sehen. Der Funktionswert, für welchen die Auftragung über U_G einen horizontalen Verlauf zeigt, sich demnach unabhängig von U_G erweist, gibt somit eine untere Abschätzung der Haftstellen pro Einheitsenergie und -fläche, N_t , an. Dabei wird die Abschätzung aus der Waagrechten ermittelt, welche hier gekennzeichnet worden ist; da diese Stelle dem steilsten Anstieg in der Transferkennlinie entspricht und somit hier S bestimmt werden muss. In der Vergrößerung in Abb. 2.11 (b) lässt sich dieser Bereich des geraden Kurvenverlaufs deutlich erkennen. Um die Haftstellenanzahl pro Kubikzentimeter

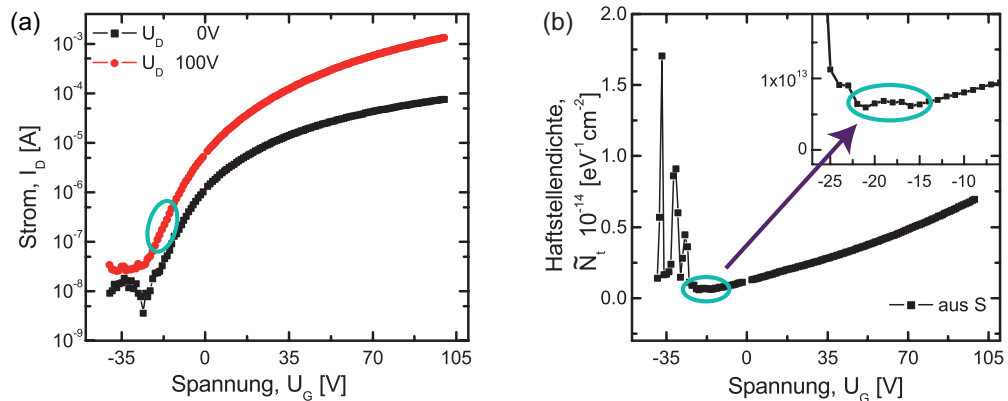


Abbildung 2.11: Zur Bestimmung der Trapdichte. Beide Abbildungen zeigen mittels des Auswerteprogramms erstellte Graphen. (a) Halb-logarithmische Auftragung der Transferkennlinien. Der gekennzeichnete Bereich ist der, in welchem S ermittelt wird, um daraus ein Abschätzung für die Haftstellendichte zu bestimmen. (b) Auftragung der mittels (2.7) berechneten Werte für \tilde{N}_t . In der Waagrechten lässt sich der Wert für die Abschätzung für die Trap DOS, N_t , ablesen.

zu bestimmen, ist in dieser Arbeit angenommen worden, dass sich der Kanal des Transistors über die gesamte Dicke des Halbleiters, d_{HL} erstreckt. Damit kann nun

aus

$$N = \frac{N_t}{d_{HL}} \quad (2.8)$$

eine Abschätzung für die Haftstellen erhalten werden.

2.5.2 Auswertung der Transferkennlinien nach Vissenberg und Matters - Hopping-Modell

Wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben wird, geht man bei amorphen Schichten aus Übergangsmetallen von einem Bandtransport aus, welcher durch die sich überlappenden s-Orbitale der Metallkationen ermöglicht wird. Bei den zum Teil schlechten morphologischen Eigenschaften, von einfach hergestellten Dünnschichten, kann jedoch auch Hoppingleitung ein dominanter Ladungsmechanismus sein. Daher wird ein Modell vorgestellt, welches eine solche Hopping-Leitung annimmt.

Um einen besseren Einblick in den Transportmechanismus der Schichten zu erhalten, sind die gemessenen Transferkennlinien der unterschiedlichen Proben im linearen Bereich mit Hilfe eines Hopping-Modells angenähert worden. Das verwendete Modell basiert auf Berechnungen von Vissenberg und Matters [7] und Smits et al. [8,9]. Es wird die Annahme von einer exponentiell auslaufenden Verteilung der (lokalisierten) Zustandsdichte, $g(E)$,

$$g(E) = \frac{N}{k_B T_0} \cdot \exp\left(\frac{E}{k_B T_0}\right),$$

hinein in die Bandlücke genutzt. Unter dieser Annahme beschreibt T_0 einen Parameter, welche die Weite der energetische Verteilung von $g(E)$ ausdrückt. In Abb. 2.12 ist ein exemplarischer Verlauf für $g(E)$ gezeigt und es lässt sich erkennen, dass mit zunehmendem T_0 auch die Verteilung der Zustände weiter wird.

Für einen n-Typ Halbleiter lässt sich nach den Berechnungen der Drainstrom, I_D , im linearen Bereich schreiben als:

$$I_D = \frac{C \cdot W}{L} \cdot \frac{T \cdot f_0}{2T_0} \cdot \frac{T}{2T_0 - T} \cdot \left[\tilde{U}_G^{\frac{2T_0}{T}} - \left(\tilde{U}_G - U_D \right)^{\frac{2T_0}{T}} \right] \quad (2.9)$$

In dieser Gleichung beschreibt $\tilde{U}_G = U_G - U_{th}$ die Differenz aus Gate- und Schwellspannung; somit die am Kanal angelegte effektive Gatespannung. Für alle ausgewerteten Proben ist angenommen worden, dass die Temperatur in der Messglovebox

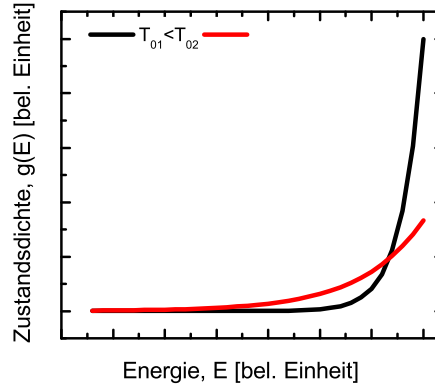


Abbildung 2.12: Exemplarischer Verlauf der Verteilung der Zustandsdichte für zwei unterschiedliche Parameter T_0 . Für ein größeres T_0 finden sich mehr Zustände an der Bandkante und es sind energetisch nicht so tiefe Zustände vorhanden.

$T = 295$ K betragen hat. Die Fitparameter in diesem Modell sind T_0 und f_0 , wobei wie oben erwähnt T_0 die Weite der Verteilung der lokalisierten Zustände angibt und f_0 einen Vorfaktor beschreibt. Mittels

$$\mu_{Viss} = f_0 \cdot (U_G - U_{th} - U_x)^{\frac{2T_0}{T} - 2} \quad (2.10)$$

lässt sich mit Hilfe von f_0 eine effektive Beweglichkeit bestimmen. Dabei ist U_x die Spannung an der Stelle x zwischen der Source- und der Drainelektrode. An der Sourceelektrode sei $U_x(x = 0) = 0V$ und an der Drainelektrode $U_x(x = L) = U_D$. Die gemessenen Transferkennlinien sind mit (2.9) genähert und dadurch T_0 und f_0 bestimmt worden.

Aus dem linearen Bereich der Ausgangskennlinien lässt sich die Leitfähigkeit, σ , der Schichten abschätzen. Dies ist für die Kurven bei $U_G = 100$ V getan worden. Dabei ist eine konstante Schichtdicke des Halbleiters, d_{HL} , angenommen worden. Folgende Formel ist genutzt worden:

$$\sigma = \frac{I_D}{U_D} \cdot \frac{L}{d_{HL} \cdot W} \quad (2.11)$$

Hiermit sowie mit (2.10) und dem Zusammenhang aus dem Drude-Modell

$$\sigma = n_{eff,V} \cdot q \cdot \mu_{Viss} \quad (2.12)$$

ist eine effektive Ladungsträgerdichte $n_{eff,V}$ an der Sourceelektrode bei einer angelegten Gatespannung von $U_G = 100$ V abgeschätzt worden. Dabei bezeichnet

$q = -1,602 \cdot 10^{-19}$ As die Ladung eines Elektrons. Es ist zu berücksichtigen, dass mit dieser Rechnung nur eine Abschätzung erhalten werden kann, da das Drude-Modell von einem freien Elektronengas ausgeht und bei den gezeigten Berechnungen nur ein mittlerer bzw. effektiver Wert für die Ladungsträgerdichte bestimmt werden kann. Dies liegt daran, dass in einem realen Bauteil die Beweglichkeit der Ladungsträger und deren Dichte abhängig vom Abstand zur Grenzschicht zwischen Halbleiter und Isolator ist. In dieser Rechnung hier ist jedoch vereinfachend eine konstante Dichte und Beweglichkeit in der Schicht angenommen worden.

Zusätzlich ist die effektive intrinsische Ladungsträgerdichte n_i , welche die Ladungsträgerdichte im Material bei keiner angelegten Gatespannung beschreibt bestimmt worden. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Bezeichnung effektive intrinsische Ladungsträgerdichte nicht zu verwechseln ist mit der, in jedem idealen halbleitenden Material, bereits vorhandenen intrinsischen Ladungsträgerdichte, welche jedoch keinerlei Ladungsträger durch Kristallstörungen o.ä. berücksichtigt! Mit Hilfe der ermittelten Schwellspannung ist n_i aus der Oberflächenladungsträgerdichte bestimmt worden:

$$n_i = \frac{Q_i}{q \cdot V} = \frac{C_t \cdot U_{th}}{q \cdot d_{ZnO} \cdot W \cdot L} = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot U_{th}}{q \cdot d_{SiO_2} \cdot d_{ZnO}} \quad (2.13)$$

Q_i beschreibt dabei die intrinsische Ladung im Kanal, $V = W \cdot L \cdot d_{ZnO}$, das Volumen des Kanals unter der Annahme, dass sich dieser über die ganze Schichtdicke ausdehnt. Es ist

$$C_t = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot W \cdot L}{d_{SiO_2}} \quad (2.14)$$

die Kapazität des Isolators, wobei durch d_{SiO_2} die Dicke desselbigen gegeben ist. Die relative Permittivität von SiO_2 ist durch $\epsilon_r = 3,9$ gegeben. ϵ_0 gibt die Permittivität des Vakuums an.

3 Literaturüberblick und verwendete Materialien und Methoden

Dieses Kapitel gibt einen Literaturüberblick über die Entwicklung von Dünnschichttransistoren. Der aktuelle Stand der Forschung wird ebenfalls aufgezeigt. Zusätzlich werden die in dieser Arbeit verwendeten Materialien und Methoden vorgestellt.

3.1 Historische Entwicklung des Dünnschichttransistors

Die Kosten der für die Herstellung von MOSFETs benötigten einkristallinen Substrate und der recht aufwendigen Prozessierung (z.B. Epitaxie) führten dazu, dass nach kostengünstigen Alternativen für den Aufbau von Transistoren gesucht worden ist. Dies führte zur Entwicklung von TFTs, die aus alternativen, kostengünstigeren Dünnschichttechniken auf nahezu beliebigen Substraten, auch großflächig hergestellt werden können.

Die grundlegende Idee zu einem Feldeffekttransistor stammt aus dem Jahre 1926 von Julius Lilienfeld und ist bereits 1927 in Kanada [10] und 1930 in den Vereinigten Staaten patentiert worden [11]. Jedoch hat es noch bis zum Jahr 1962 gedauert, bevor ein Dünnschichttransistor realisierbar geworden und basierend auf (n-leitendem) Cadmiumsulfid (CdSe), von Paul Weimar hergestellt worden ist [12]. Eine erste Flüssigkristallanzeige (LCD, engl. *Liquid Crystal Display*) basierend auf Dünnschichttransistoren, ebenfalls mit CdSe als halbleitender Schicht, ist 1973 in der Literatur aufgezeigt worden [13].

Der erste TFT basierend auf einem organischen Halbleiter - Polythiophen - hat hingegen p-Leitung gezeigt [14]. Dieser Transistor wurde 1986 vorgestellt und hat Beweg-

lichkeiten im Bereich von ca. $10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ aufgewiesen, welche zu dieser Zeit im Vergleich zu den vorhandenen anorganischen Materialien gering gewesen sind. Jedoch hat sich mit der Verwendung von Polymeren die Möglichkeit eröffnet, lösungsbasierte halbleitende Schichten abzuscheiden. Dies stellte einen großen Schritt in der TFT-Entwicklung dar. Denn durch Druckprozesse konnten die Prozessierungskosten nochmals gesenkt werden, da auf jegliche Vakuumschritte verzichtet werden kann. Der erste vollständig gedruckte Transistor ist 1994 von Garnier et al. [15] mit einer halbleitenden Polymerschicht entwickelt worden und hat Beweglichkeiten von $6 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ geliefert.

Nur in einigen wenigen, sehr reinen organischen Einkristallen (z.B. Pentacen) werden heutzutage mittlerweile Beweglichkeiten bis zu $60 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ erreicht [16]. Die meisten anderen organischen Halbleiter bleiben mit ihrer Beweglichkeit in Transistoren jedoch unter $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Für die gewünschten Anwendungen - gerade auch bei schnell schaltenden Bauteilen - ist eine solche Beweglichkeit nicht ausreichend. Obwohl mittlerweile viele, meist p-leitende, organische Halbleiter - gerade auch für lösungsbasierte Prozesse - verfügbar sind [17], lassen sich kaum höhere Beweglichkeiten realisieren.

Einige wenige organische n-Halbleiter lassen sich in der Literatur finden, jedoch ist die Beweglichkeit der mit ihnen hergestellten Schichten zumeist kleiner als in p-leitenden Polymeren (10^{-3} bis $10^{-2} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) [18]. Durch eine Verbesserung der Halbleiter/Isolatorgrenzschicht, an welcher der Ladungstransport vorrangig stattfindet, lassen sich in n-leitenden Polymeren Beweglichkeiten bis zu $0,85 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ realisieren [19]. Mittels selbstanordnenden konjugierten Polymeren werden Schichten hergestellt, welche mikrokristalline Domänen aufweisen und somit zweidimensionalen Transport ermöglichen. So hat Siringhaus p-leitende Transistoren hergestellt, welche Beweglichkeiten bis zu $0,1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ aufweisen und zum Ansteuern einer lichtemittierenden Diode (LED, engl. *Light-Emitting Diode*) genutzt werden können [20, 21]. Im Jahr 2000 hat Siringhaus von einem völlig aus Polymeren gedruckten Transistor mit Beweglichkeiten von bis zu $0,02 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ und einer Kanallänge von nur $5 \mu\text{m}$ berichtet [22].

In organischen Halbleitern ist die Beweglichkeit jedoch durch die schwache Van-der-Waals-Bindung zwischen den einzelnen Molekülen begrenzt, weshalb anorganische

Materialien in den Fokus gerückt sind. Kagan et al. haben 1999 einen TFT - basierend auf einem organisch/anorganischen Hybridmaterial - beschrieben, welcher Beweglichkeiten bis zu $0,6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ aufgewiesen hat [23].

Ein häufig genutztes anorganisches Halbleitermaterial zur Herstellung von Dünnschichttransistoren ist hydrogenisiertes amorphes Silizium (a-Si:H). Jedoch bringt a-Si:H die Nachteile mit sich, dass es im Bereich von sichtbarem Licht nicht transparent ist und von den Beweglichkeiten unter $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ bleibt. Durch eine sich an die Abscheidung anschließende Temperaturbehandlung und/oder Rekristallisation lassen sich auch Beweglichkeiten bis zu $108 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ erreichen [24]. Dabei ist mittels Schleuderbeschichtung oder Tintenstrahldrucken ein flüssiger Silizium-Precursor (Cyclopentasilan) abgeschieden worden und durch eine anschließende Temperaturbehandlung umgesetzt und rekristallisiert worden. Allerdings ist der Precursor hoch giftig und die Prozesstemperatur für die Umsetzung zur Bildung der Schichten liegt bei 540°C . Die größten Nachteile einer Nutzung von Silizium bestehen demzufolge in der nötigen hohen Temperatur oder in der Prozessierung, welche zumeist vakuumbasierte Schritte enthält.

In den letzten Jahren sind durch Nanotechnik Möglichkeiten entstanden, mit anorganischen Partikeln Dispersionen herzustellen. Somit sind auch Schichtabscheidungen durch Lackschleudern oder Drucken ermöglicht worden, was in weiterer Entwicklung zu Rolle-zu-Rolle-Prozessen führt. Dies bietet eine günstige Prozessierungsalternative gegenüber vakuumbasierten Prozessen. Einer der ersten Transistoren, welcher auf einem solchen anorganischen Halbleiter - abgeschieden aus einer nanopartikulären Dispersion - basiert, ist 1999 von Ridley et al. vorgestellt worden [25]. Jedoch ist hier noch Cadmiumselenid verwendet worden, welches giftig ist. Mit einer Temperaturbehandlung des Materials bei 350°C sind Beweglichkeiten von bis zu $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ erreicht worden, was zu dieser Zeit eine Größenordnung über den Beweglichkeiten von gedruckten organischen Transistoren gelegen hat.

In der Literatur findet man zudem Berichte über nanopartikuläre p-leitende HgTe-Transistoren (Quecksilbertellurid) [26] oder auch PbSe (Bleiselenid), welches je nach chemischer Aktivierung sowohl für n- als auch p-leitende Schichten genutzt werden kann [27]. Diese Materialien sind wiederum gesundheitsschädlich und somit nicht für die Verwendung in z.B. Funketiketten geeignet. Daher ist der Fokus mittlerweile

auf andere, ungiftige Materialien gerückt, welche in Kapitel 3.2 beschrieben werden. Auch erste flexible Bauteile konnten mittlerweile realisiert werden [15]. Dabei fällt auf, dass die einkristallinen organischen Materialien in [28] auf flexiblen Substraten keine besonders hohen Beweglichkeiten aufweisen ($4,6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$). Für die Verwendung in elektronischen Papieren muss die Haltbarkeit der Transistoren untersucht werden. Dazu werden die Bauteile aufgerollt, verdreht und verbogen, wie in [28–34] gezeigt wird.

3.2 Transparente halbleitende Oxide für den Einsatz in Dünnschichttransistoren

Wie schon in der Einleitung beschrieben, sind die Anforderungen an die Eigenschaften für Dünnschichttransistoren in den letzten Jahren stark gestiegen. Idealerweise wird ein günstiges, flexibles, transparentes und umweltfreundliches Bauteil gewünscht, welches ein On/Off-Verhältnis von mehr als 10^6 aufweisen sollte, um auch schnelle Schaltfrequenzen ermöglichen zu können [2]. Dabei sind halbleitende Oxide besonders in den Fokus gerückt, da diese eine gewisse Stabilität gegen atmosphärische Einflüsse aufweisen sollten. Somit sollte idealerweise der Schritt einer Bauteilverkapselung entfallen können. Ebenfalls sind halbleitende Oxide besonders interessant, da diese meist, neben einer hohen Transparenz und Umweltverträglichkeit, aufgrund ihrer Verfügbarkeit günstige Bauteile ermöglichen. Zusätzlich weisen die genutzten, meist n-halbleitenden Oxide zumindest in kristalliner Form hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten auf und ermöglichen somit schnellschaltende Bauteile. Schwierigkeiten entstehen jedoch bei der Verwendung dieser Materialien dadurch, dass bei ihnen eine Neigung zu Sauerstofffehlstellenbesetzung auftritt. Durch diese Eigenschaft wird eine Kontrolle der Ladungsträgerkonzentration erschwert. Ebenfalls stellt sich in Experimenten hierdurch eine Empfindlichkeit gegenüber gewissen Atmosphären heraus, was jedoch die Möglichkeit der Herstellung von Gassensoren eröffnet.

Da viele verschiedene transparente halbleitende Oxide bekannt sind, soll das Augenmerk besonders auf die hier verwendeten Oxide gelegt werden. Ebenso werden kurz die aus der Literatur bekannten Mischoxide dargestellt, welche zu besonders

effizienten Bauteilen führen.

3.2.1 Für diese Arbeit verwendete Oxide

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf lösungsbasierten Zinkoxidtransistoren, es sind jedoch auch nanopartikuläre Abscheidungen aus Indiumoxid und sowohl Zinnoxid gemacht worden. Alle drei Materialien sind im sichtbaren Bereich transparent und werden im Folgenden kurz vorgestellt. Einen detaillierteren Einblick bieten Hartnagel et al. in [35].

Indiumoxid

Indiumoxid (In_2O_3) ist ein n-Halbleiter mit einer weiten Bandlücke von 3,6 bis 3,75 eV, welcher eine hexaedrische Kristallstruktur ausbildet. In der Literatur lassen sich Berichte über Transistoren finden, welche mittels nanokristalliner Indiumoxidschichten [36] oder einkristallinen Nanodrähten Beweglichkeiten von bis zu ca. $7 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ aufweisen [37]. Dabei wird im Fall der Nanodrähte ein vertikaler TFT-Aufbau verwendet (VFET). Ebenfalls findet man Berichte über lösungsbasiert hergestellte Indiumoxid-Dünnschichttransistoren [38, 39]. Diese weisen Beweglichkeiten von bis zu $43,7 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ auf [38]. Die Vorteile einer solchen lösungsbasierten Abscheidung werden in Kapitel 3.3.1 genauer erläutert.

Zinnoxid

Zinndioxid (SnO_2) ist ebenfalls ein Halbleiter mit einer weiten Bandlücke von 3,6 eV. Es werden für Tantal-dotierte Zinnoxid-Transistoren sehr hohe Beweglichkeiten von mehr als $100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ berichtet [40]. Für reine Zinnoxid-Schichten in TFTs werden Beweglichkeiten bis zu $2 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ gezeigt [41]. Jedoch wird hier auch beschrieben, dass das Material zu einer erhöhten Leitfähigkeit neigt und kaum noch über einen Feldeffekt steuerbar ist; was durch unterstoichiometrische Schichten auftreten kann.

Zinkoxid

Zinkoxid (ZnO) ist ein aufgrund von Gitterfehlern (Zink auf Zwischengitterplätzen, Sauerstofffehlstellen) n-halbleitendes Material, welches eine große Bandlücke von

3,37 eV besitzt. Somit erscheint ZnO, wie auch In_2O_3 und SnO_2 , im Bereich des

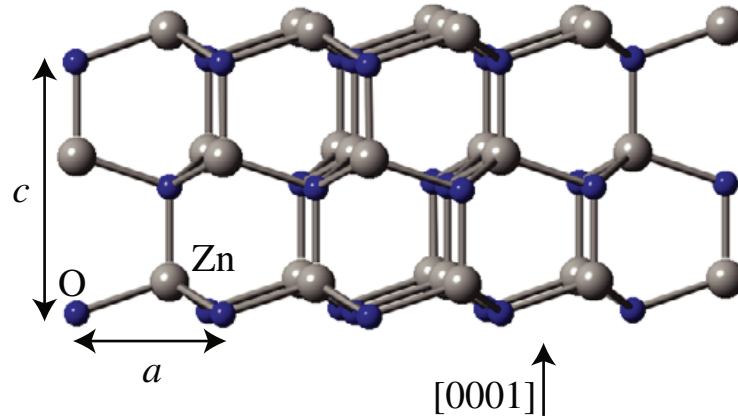


Abbildung 3.1: Wurzite Kristallstruktur von Zinkoxid, entnommen aus [42]. Für die Gitterkonstanten gilt $a = 3,24 \text{ \AA}$ und $c = 5,19 \text{ \AA}$.

sichtbaren Spektrums für Wellenlängen von ca. 400 bis 750 nm transparent. Ist ZnO Wasserstoff ausgesetzt, so dient dieser interstitiell eingebaut ebenfalls als Donator im Material. Dies ist auch der Fall, wenn ein Komplex zwischen interstitiellem Zink und einem Stickstoffatom auf einem Sauerstoffgitterplatz entsteht. Ist dort jedoch ein Wasserstoff- statt dem Zinkatom vorhanden, so sollte der Komplex keinen Einfluss auf die Leitfähigkeit der Schicht nehmen. In Abb. 3.1, welche aus [42] entnommen worden ist, ist die Wurzitstruktur des direkten Halbleiters gezeigt. Für die Gitterkonstanten gilt $a = 3,24 \text{ \AA}$ und $c = 5,19 \text{ \AA}$. Des Weiteren ist ZnO weder giftig, noch teuer und erfüllt somit die gewünschten Anforderungen an ein modernes Halbleitermaterial. Es ist jedoch trotz der wachsenden Forschung an ZnO schwierig, p-leitendes ZnO herzustellen, obwohl in der Literatur davon berichtet wird [43–45].

3.2.2 Leitungsmechnismen in halbleitenden (amorphen) Oxiden

Bei der Herstellung von Schichten (aus der Lösung) bei geringen Temperaturen ist besonders zu erwähnen, dass die erhaltenen Schichten zumeist auch aufgrund der Temperaturen amorphen Charakter aufweisen. Da für die Transistorbauteile hohe Beweglichkeiten benötigt werden, stellt sich die Frage nach dem Leitungsmechanismus in den amorphen Schichten, weil durch die amorphe „Unordnung“ zumeist

schlechtere Beweglichkeiten erhalten werden.

Aufgrund eines Bandtransportes sind für kristalline Schichten die größten Ladungsträgerbeweglichkeiten zu erwarten, allerdings benötigt man zur Herstellung dieser Schichten auch wiederum Temperaturen, die nicht mit dem Wunsch nach flexiblen Substraten vereinbar sind. Amorphe Materialien scheinen jedoch für die Verwendung in flexibler Elektronik geeigneter zu sein, da diese eine größere Stabilität gegenüber mechanischer Belastung bieten, ohne den Leitungsmechanismus stark zu beeinflussen. Jedoch tritt in ihnen zumeist ein Hopping-Transport der elektrischen Ladung zwischen den Zuständen innerhalb der Bandlücke (engl. *tail-states*) - welche die „Ausläufer des Bandes“ bilden - auf; wodurch nicht so hohe Beweglichkeiten zu erwarten sind. Dies bedeutet, dass die Ladungsträgerbewegung über lokalisierte Zustände verläuft.

Eine Ausnahme bilden jedoch die Metalloxide, welche eine Elektronenkonfiguration von $(n-1)d^{10} ns^0$ ($n \geq 4$) an den Kationen aufweisen [30, 32]. Bereits 1996 äußerten Hosono et al. die Theorie, dass die dort vorhandenen s-Orbitale des Metalls durch ihre Ausdehnung aufgrund der hohen Hauptquantenzahl überlappende Strukturen bilden [46], welche das Minimum des Leitungsbandes formen. Durch die Kugelsymmetrie der Orbitale werden die Bandstrukturen auch kaum durch eine amorphe Anordnung des Materials beeinflusst. Diese Theorie ist von Hosono et al. durch die unter anderem an Cadmium-Germanium-Oxid erhaltenen Ergebnisse bestätigt worden [46]. Daher kann in diesen Materialien erwartet werden, dass die Beweglichkeit selbst in einer amorphen Schicht hoch ist, da die unterschiedlichen Bindungswinkel keinen großen Einfluss auf die Ladungsträgerbeweglichkeit haben sollten. Dies unterscheidet den Leitungsmechanismus in amorphen Metalloxiden enorm vom Leitungsmechanismus in anderen amorphen Stoffen, da dort durch die gerichteten z.B. p-Orbitale die Änderung des Bindungswinkels einen großen Einfluss auf die Beweglichkeiten im Material nimmt. In den amorphen Metalloxiden ist durch die Überlappung der s-Orbitale der Metallkationen somit die effektive Masse der Elektronen m_e^* klein [32]. Die von Hosono et al. genannte Bedingung von $(n-1)d^{10} ns^0$ ($n \geq 5$) kann im Falle von kristallinen oxidischen Halbleitern wie Zinkoxid auf ($n \geq 4$) aufgeweicht werden [32].

In der Literatur findet man mehrere Quellen, z.B. [47], welche beschreiben, dass die binären Oxide gerade bei geringen Temperaturen eher zu Polykristallinität neigen und daher inhomogenere Schichten bilden; während ternäre oder quaternäre Materialien bei Raumtemperatur eher zu amorphen Schichten neigen [47–49], was wie oben erwähnt, einen besseren Leitungsmechanismus verspricht.

Da Zinkoxid, welches bei geringen Temperaturen hergestellt worden ist, somit zu polykristallinen Schichten neigt [47], werden in Bezug auf die hier genutzten lösungsbasierten Schichten beide Leitungsmechanismen berücksichtigt. Dazu soll auch mittels eines Hoppingmodells eine Analyse der Transistoren vorgenommen werden.

3.2.3 Mischoxide für hocheffiziente Transistorbauelemente

Da Mischoxide wie z.B. Zinnindiumoxid (ZIO) eine stärkere Neigung zur Bildung von stabilen amorphen Schichten aufweisen, was von Vorteil für den Leitungsmechanismus in diesen Schichten sein kann, wie in 3.2.2 erläutert wird, sind diese Oxide ebenfalls in den aktuellen Fokus der Forschung für druckbare Bauteile gerückt. Mit verschiedensten Methoden lassen sich Mischoxide abscheiden, und die hergestellten Transistoren weisen hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten auf.

Zu den hochtransparenten Mischoxiden zählen unter anderem GIZO (Galliumindiumzinkoxid) oder auch IGZO, ZIO sowie Zinkzinnoxid (ZTO, engl. *Zinc Tin Oxide*). Mit diesen Materialien lassen sich sowohl amorphe, als auch kristalline Schichten erzeugen [50, 51]. Ebenfalls ist eine Einstellung zwischen leitend und halbleitend möglich [47, 52], wodurch das Material als aktiver Halbleiter und auch Elektrode verwendet werden kann [53, 54]. Jedoch bringen Mischoxide den Nachteil mit sich, dass ihre Leitfähigkeit und ihre Fallenkonzentration ebenfalls stark von der Sauerstoffkonzentration ihrer Umgebung abhängig ist. Zusätzlich ist es technologisch schwierig, dass deutlich mehr freie Parameter als bei den binären Oxiden, wie ZnO, vorhanden sind.

3.3 Herstellungsmethoden von halbleitenden Schichten und (transparenten) Transistoren

In der Literatur findet man verschiedene Ansätze, um transparente Transistoren herzustellen [30, 31, 49, 55–60]. Unter anderem wird Laserstrahlverdampfen (PLD, engl. *Pulsed Laser Deposition*, [31, 55, 61, 62]) sowie Kathodenzerstäubung (engl. *Sputtern*, [53, 54, 56, 57, 60, 63–65]) zur Herstellung von dünnen, anorganischen, halbleitenden Schichten verwendet. Bei der Laserstrahlverdampfung werden mittels eines Laserstrahls aus einem Ausgangsmaterial Atome gelöst. Diese Atome kondensieren dann auf dem Substrat zu einer Schicht. Bei der Kathodenzerstäubung geschieht das Auslösen der Atome, anstatt mit Hilfe eines Lasers, durch Ionenbeschuss des Ausgangsmaterials.

Eine weitere Möglichkeit zur Schichtherstellung ist die sogenannte Atomlagenabscheidung (ALD, engl. *Atomic Layer Deposition*) [66], bei welcher mittels der Reaktion von mindestens zwei chemischen Ausgangsstoffen Schichten erzeugt werden.

Da die oben erwähnten Prozesse unter Vakuum bzw. definierter Atmosphäre stattfinden müssen, um eine homogene reine Schicht auf dem Substrat zu erhalten, führt dies zu höheren Herstellungskosten und ist somit für die Herstellung von besonders günstigen Transistoren unerwünscht. Ebenfalls ist aufgrund der Vakuumschritte kein Rolle-zu-Rolle-Verfahren denkbar.

Weitere Herstellungsmethoden von halbleitenden Schichten, welche daher in den Fokus gerückt sind, sind die der Sprühpyrolyse (s. z.B. [67]) - d.h. das Aufsprühen einer Lösung (bzw. eines Sol-Gels, s. Kap. 3.3.1) auf das erwärmte Substrat - und die Chemische Badabscheidung (CBD, engl. *Chemical Bath Deposition*). Bei dieser Methode wird die Schicht auf das in der Lösung befindliche Substrat durch eine Reaktion von Ionen oder die Zusammenlagerung von kolloidalen Partikeln abgeschieden. Es lassen sich mittels CBD bereits verschiedenste Nanopartikel wie Kugeln, Reiskörner usw. herstellen [68].

Weiterhin besteht die Möglichkeit der lösungsbasierten Schichtherstellung oder der Nutzung von Dispersionen. Diese beiden Methoden sollen im Folgenden genauer betrachtet werden, da sie druckbare Prozesse ermöglichen können.

3.3.1 Dispersionen und lösungsbasierte Prozesse

Es gibt verschiedene Ansätze, um Halbleiter für flexible Elektronik druckbar zu machen. Dazu zählen das Dispergieren von Nanopartikeln in einem Lösungsmittel samt Stabilisator oder direkt lösungsbasierte oder sogenannte Sol-Gel-Prozesse. Bei diesen Prozessen bildet sich aus einem Sol (kolloidale Dispersion) ein Gel, welches weiterverarbeitet wird. Da der Übergang zwischen einer Lösung zu einem Sol fließend passiert und nicht genau definierbar ist, bzw. in der Literatur nicht einheitlich verwendet wird, wird in dieser Arbeit keine Unterscheidung bei den aus der Literatur entnommenen Ergebnissen zwischen Lösungs- und Sol-Ansatz gemacht.

Mit den zwei genannten Methoden sind großflächige Schichtabscheidungen möglich und es ist kein Vakuumschritt erforderlich, was zu kostengünstigen Bauteilen führt. In dieser Arbeit wird, neben einer direkten Abscheidung von Partikeln aus der Gasphase auf ein Substrat, ein lösungsbasierter Prozess untersucht werden, welcher auf Zinkoxidhydrat basiert und somit Zinkoxidschichten liefert. Ein solcher lösungsbasierter Ansatz, für die Herstellung einer halbleitenden Schicht, hat gegenüber einem auf einem Sol basierendem Prozess noch einen besonderen Vorteil. Da viele Sol-Gel-Prozesse lange Zeit dauern, sind diese für Druckprozesse nicht geeignet, im Gegensatz zu lösungsbasierten Prozessen, durch welche auch ein Rolle-zu-Rolle-Verfahren ermöglicht wird.

Dispersionen aus verschiedenen halbleitenden Nanopartikeln

Verschiedenste Nanopartikel wie Nanodrähte, Nanobänder, sphärische Nanopartikel und viele mehr, sind heutzutage aus verschiedensten Materialien realisierbar [69]. Ebenfalls lassen sich z. B. aus Zinkoxid jegliche Nanopartikel bilden [70]. Werden diese nun in Dispersion gebracht, so entsteht ein entscheidender Vorteil für die Prozessierung von Bauelementen: Die Material- bzw. Partikelsynthese und Bauteil- bzw. Schichtherstellung lassen sich trennen. Hierdurch ist es möglich, die Herstellungstemperatur für die Partikel unabhängig vom genutzten Substrat zu wählen. Diese darf nun die Schichtherstellungstemperatur deutlich übersteigen, ohne dass Nachteile für das im Bauteil verwendete Substrat entstehen. Ein weiterer Vorteil der dispersionsbasierten Herstellungsprozesse liegt klar in der großen Fläche, welche durch eine solche Methode mit dem entsprechenden Halbleiter beschichtet werden kann.

Ausgehend von Nanodrähten, -bändern, -stäben oder sphärischen Partikeln sind Dispersionen hergestellt worden, welche für Druck- oder Schleuderbeschichtungsprozesse geeignet sind [71–75]. Dabei lassen sich z.B. aus Zinkoxid Transistoren mit Beweglichkeiten von $0,1 - 0,2 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ aus nanopartikulären Dispersionen und mit maximalen Prozesstemperaturen von 400°C realisieren [72].

Aufgrund ihres meist kristallinen Kerns weisen Nanopartikel je nach ihrer Beschaffenheit unterschiedlich gute Leitfähigkeiten auf. Um möglichst lange Transportwege in kristallinem Material zu erhalten, werden statt sphärischen Partikeln nunmehr auch Nanodrähte verwendet. Nanodrähte weisen meist hohe Beweglichkeiten in eine Vorzugsrichtung auf, welche entlang des einkristallinen Kerns, entlang ihrer Längsachse verläuft [76]. Problematisch ist aber die Orientierung bzw. Anordnung der Drähte auf dem Substrat. Diese müssen parallel zur Transportrichtung ausgerichtet werden, um die Vorteile der Drähte beim Ladungstransport gegenüber den Eigenschaften der sphärischen Partikeln ausnutzen zu können.

Sun und Siringhaus [73] zeigen Transistoren mit Beweglichkeiten von $0,6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ aus Dispersionen von Nanostäben. Die von ihnen hergestellten Schichten sind nach dem Lackschleudern bei 230°C getempert worden und anschließend durch einen hydrothermalen Wachstumsprozess behandelt worden.

Duan et al. erreichen mit Hilfe eines Anordnungsprozesses für TFTs mit Siliziumnanodrähten Beweglichkeiten bis zu $119 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [76]. Ebenfalls gibt es heute zusätzlich schon Möglichkeiten, unterschiedliche Dotierungen in Nanodrähten durchzuführen, wie z.B. in [77] gezeigt wird.

Alle auf Dispersionen basierenden Abscheidungen stellen jedoch für die Herstellung von elektrischen Bauteilen auch eine besondere Herausforderung dar. Diese entsteht durch die Grenzflächenrauheit der gebildeten Schichten am Isolator und dem damit einhergehenden Einfluss auf die elektrischen Transporteigenschaften. Es ist gezeigt worden, dass mit zunehmender Grenzflächenrauheit die Beweglichkeit im Bauteil sinkt [78]. Um dies zu verdeutlichen ist in Abb. 3.2 eine Partikelschicht auf einem Substrat skizziert. Ein möglicher Transportweg für einen Ladungsträger entlang der Grenzschicht ist ebenfalls schematisch dargestellt. Dabei wird auch deutlich, dass durch die Größe der Partikel Schwierigkeiten beim Ladungsträgertransport auftreten können, da die Ladungsträger von der Grenzschicht weggeführt werden müssen,

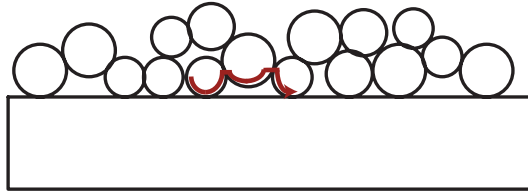


Abbildung 3.2: Zur Verdeutlichung einer Partikelschicht aus einer Dispersion auf einem Substrat. Die durch die Grenzflächenrauheit entstehenden Transportschwierigkeiten lassen sich durch den eingezeichneten Transportweg erklären.

um in den nächsten Partikel übergehen zu können. Somit kann es auch passieren, dass Ladungsträger erst in den Partikeln gefangen werden, was als Coulombsches Trapping bezeichnet wird. Nur durch eine Erhöhung der Gatespannung kann dann im Transistor zwischen Source- und Drainelektrode ein Strom fließen. Zusätzlich zu diesem Nachteil können die abgeschiedenen Partikel von elektrisch isolierenden Stabilisatoren überzogen sein, welche erst durch einen hohen Temperaturschritt entfernt werden können. Daher wird in dieser Arbeit unter anderem versucht werden, mit Hilfe einer Partikelabscheidung direkt aus der Gasphase auf das Substrat, die Nutzung von Stabilisatoren zu umgehen.

Lösungsbasierte Herstellungsprozesse

Einen Vergleich von nanopartikulären ZnO-Schichten aus Dispersionen und lösungsbasierten Schichten, welche wie von Bashir et al. [79] hergestellt worden sind, lieferten Faber et. al. [80]. Es wird gezeigt, dass aufgrund einer geringeren Anzahl an Korngrenzen eine Steigerung in der Beweglichkeit um das Vierzigfache erreicht werden kann, wenn die halbleitenden Schichten aus einer Lösung abgeschieden werden. Jedoch tritt eine Kristallisation in den Schichten auch erst bei hohen Temperaturen auf. Faber nutzt 370°C. Da Dispersionen des Weiteren den Nachteil mit sich bringen, dass meist elektrisch isolierende Stabilisatoren nötig sind, um Agglomeration zwischen den dispergierten Partikeln zu verhindern, sind für die Herstellung von halbleitenden Schichten besonders die sogenannten lösungsbasierten Prozesse in den Fokus gerückt: Eine (meist) wässrige Lösung wird angesetzt, welche sich nach dem Beschichtungsprozess durch eine Temperaturbehandlung zu der gewünschten

Schicht umsetzen lässt.

2004 ist von lösungsbasierten TFTs berichtet worden, welche auf einer Schicht aus Zinn-Schwefel-Selen ($\text{SnS}_{2-x}\text{Se}_x$) basieren [81]. Diese Bauteile weisen Beweglichkeiten bis zu $12 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ auf. Für viele Anwendungen ist solch ein Transistor jedoch nicht geeignet, da er giftige Elemente besitzt. In der Literatur findet man weitere lösungsbasierte Prozesse unter anderem für die Herstellung von GIZO [82, 83], ZTO [84] und auch ZIO [85, 86], wo gezeigt wird, dass Beweglichkeiten bis zu $10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ möglich sind, wenn die Schichten bei 230°C getempert werden. Da in der vorliegenden Arbeit ein Schwerpunkt auf lösungsbasierten, ungiftigen Zinkoxidtransistoren liegt, sollen im Folgenden die Ansätze aus der Literatur aufgezeigt werden, welche sich mit diesem Thema befassen.

3.3.2 Zinkoxid aus der Lösung - Ansätze in der Literatur

In der Literatur lassen sich verschiedene Ansätze zur Herstellung von Zinkoxidschichten aus der Lösung finden [79, 87–99]. In Tabelle 3.1 sind die wichtigsten Ergebnisse für hergestellte Dünnschichttransistoren dargestellt. Die Lösungsansätze von Adamopoulos [87], Ong [88] und Bashir [79] basieren auf der Verwendung von Zinkacetat, welches sich zwischen 190°C und 310°C zersetzt [88]. Daher sind die Temperaturen, welche nötig sind, um die gewünschten Schichten aus Zinkoxid zu erhalten, relativ hoch ($\geq 400^\circ\text{C}$, s. Tabelle 3.1). Somit sind diese Prozesse nicht gut für die Verwendung von flexiblen Substraten geeignet oder führen nicht zu den gewünschten Beweglichkeiten von mehr als $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Bei geringeren Temperaturen (230°C) erreicht Cheng [89] Beweglichkeiten von $0,67 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ und On/Off-Verhältnisse größer als 10^7 . Allerdings nutzt er zwei verschiedene Lösungsansätze, aus welchen je eine Schicht aufgebracht werden muss, was den Prozess aufwendig macht. Die erste Schicht entsteht dabei durch eine Schleuderbeschichtung mit Zinkacetatdihydrat, welches in Methylglycol gelöst worden ist, und die zweite Schicht durch chemische Baddeposition von Zinknitrat in Dimethylamin-Boran.

Um funktionelle Schichten zu erhalten, welche in TFTs On/Off-Verhältnisse von mehr als 10^6 aufweisen, müssen bei Lösungsansätzen mit Zinknitrat höhere Temperaturen gewählt werden, so wie es z.B. auch Norris [90] et al. getan haben.

Ebenfalls auf Zinknitrat hexahydrat basieren die Ansätze von Schneider [91] und

Li [92]. Schneider et al. bilden in einem komplizierten Prozess erst einen Zinkkomplex, welcher dann in Methylglycol gelöst und mittels Lackschleudern aufgebracht wird. Die hier erhaltenen Beweglichkeiten sind jedoch bei einer Tempertemperatur von 150°C mit $1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ sehr gering. Bei Li [92] hingegen wird die geringste Temperatur aller verglichenen Ansätze verwendet: 70°C . Bei diesem Lösungsansatz wird Zinknitrat hexahydrat mit Hexamethylentetramin in deionisiertem Wasser gelöst. Mittels chemischer Baddeposition wird die ZnO-Schicht auf dem Substrat aufgebracht. Für diese geringe Temperatur sind die erhaltenen Beweglichkeiten und On/Off-Verhältnisse mit $0,56 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ bzw. $4 \cdot 10^4$ bemerkenswert hoch.

Einen grundlegenden Schritt in die Richtung zu einfach prozessierbaren Zinkoxidschichten aus der Lösung haben Meyers et al. [93] aufgezeigt. Dabei wird aus Zinknitrat hexahydrat Zinkhydroxid gefällt, wozu mehrere Schritte nötig sind. Eine genauere Erläuterung dieses Prozesses ist in Kapitel 6.1.1 zu finden. Das Zinkhydroxid lässt sich in wässrigem Ammoniak lösen und durch eine Schleuderbeschichtung mit anschließender Temperaturbehandlung bei 150°C zu ZnO umsetzen. In Transistoren zeigen diese Schichten Beweglichkeiten von $1,8 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Zur Umsetzung des Komplexes sollten Temperaturen knapp über 100°C schon ausreichend sein, da bei diesen Temperaturen das Wasser und der Ammoniak aus dem Komplex verdampfen.

Eine deutliche Verbesserung des Transistorverhaltens von Proben, hergestellt durch das direkte Lösen von Zinkhydroxid in wässrigem Ammoniak, konnten in den letzten Jahren Jun et al. [94] erreichen. Statt einer Heizplatte, wie bei Song et al. [95], haben sie eine Mikrowelle zum Ausheizen der Proben verwendet. Ebenfalls lässt sich damit auch deutlich die Verweilzeit bei der erhöhten Temperatur verkürzen. Bei 140°C können Beweglichkeiten und On/Off-Verhältnisse von $0,72 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ bzw. 10^7 erreicht werden.

Ein vielversprechender Ansatz wird von Fleischhaker et al. [96] aufgezeigt, welche direkt Zinkoxid (Pharmaqualität) in wässrigem Ammoniak lösen. Mittels Lackschleudern und anschließender Temperaturbehandlung bei 150°C erreichen sie Beweglichkeiten von $1,2 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ und ein On/Off-Verhältnis von 10^7 .

Table 3.1: Literaturdaten für lösungsbasierte ZnO TFTs. SP steht für Sprühpolyolyse, SC für Schleuderbeschichtung und CBD für chemische Baddeposition. Die Bestimmung der Beweglichkeiten μ wird nicht immer klar dargestellt; daher ist angegeben, für welchen Drainstrombereich μ berechnet worden ist. Dies muss nicht mit den in dieser Arbeit angewandten Auswertemethoden übereinstimmen! Meyers et al., [93], bestimmen μ nach Hoffman [100].

Autor und Referenz	Lösungsansatz (Methode)	T_{\max} [$^{\circ}\text{C}$]	μ [$\frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$]	On/Off
Adamopoulos [87]	Zinkacetat in Methanol (SP) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ in CH_3OH	400	32	10^5
Ong [88]	Zinkacetat und Monoethanolamin in Methylglycol (SC) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$ in $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$	500	5,25 (sat) 1,65 (FE)	$1,65 \cdot 10^5$
Bashir [79]	Zinkacetatdihydrat in Methanol (SP) $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in CH_3OH	400 200	15 (sat) 0,13 (sat)	10^6 10^4
Cheng [89]	Zinkacetatdihydrat in Methylglycol (SC) und Zinknitrat in Dimethylamin-Boran (CBD) ¹ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$ und $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ in $(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$	230	0,67 (sat)	$>10^7$
Norris [90]	Zinknitrat hexahydrat und Glycin in deionisiertem Wasser (SC) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ in H_2O	700 ²	0,2	10^7

¹Stellt mit dem zweiten Ansatz eine weitere Schicht auf der ersten her

²Hochheizen durch schnelles thermisches Erhitzen, durch die Nutzung von Halogenlampen

Autor und Referenz	Lösungsansatz (Methode)	T_{\max} [°C]	μ [$\frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$]	On/Off
Schneider [91]	Bildung eines Zinkkomplexes mit Zinknitrat-hexahydrat; lösen in Methylglycol (SC) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Zn-Komplex in } \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$	150	$1 \cdot 10^{-3}$ (sat)	-
Li [92]	Zinknitrat-hexahydrat + Hexamethylentetramin in deionisiertem Wasser (CBD) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ in H_2O	70	0,56 (sat)	$4 \cdot 10^4$
Meyers [93]	Fällen aus Zinknitrat-hexahydrat Zinkhydroxid, welches in wäss. Ammoniak gelöst wird (SC) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{Fällen}} \text{Zn}(\text{OH})_2$ in $(\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O})$	150	1,8 (Hof)	10^6
Song [95]	Zinkhydroxid in wäss. Ammoniak (SC) $\text{Zn}(\text{OH})_2$ in $(\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O})$	200	0,35 (sat)	10^6
Jun [94]	Zinkhydroxid in wäss. Ammoniak (SC) $\text{Zn}(\text{OH})_2$ in $(\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O})$	140^3	0,72 (sat)	10^7
Fleischhaker [96]	Zinkoxid in wäss. Ammoniak (SC) ZnO in $(\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O})$	150	1,2	10^7

³Durch die Nutzung von Mikrowellen

4 Experimentelle Methoden

In den folgenden Unterkapiteln wird beschrieben, wie die Proben dieser Arbeit aufgebaut worden sind. Es wird erklärt, welche (elektrischen) Messungen an den Transistoren durchgeführt worden sind und wie diese ausgewertet werden. Dabei umfasst das Kapitel nur die universellen Methoden für diese Arbeit. Spezielle Versuchsaufbauten oder Methoden werden im Kontext in den jeweiligen Kapiteln vorgestellt.

4.1 Standardaufbau der Proben

In dieser Arbeit sind zwei verschiedene Aufbauten für die hergestellten TFTs verwendet worden. Dazu ist für die aus der Gasphase abgeschiedenen Partikelschichten vorrangig ein vorstrukturiertes Substrat genutzt worden, da sich dies am Vielversprechensten erwiesen hat. Dabei sind die Transistoren in der Bottom-Gate-Bottom-Kontakt-Bauweise aufgebaut worden. Das erwähnte Substrat besteht aus mit Phosphor hoch dotiertem Silizium, auf welchem eine thermische Oxidschicht von 230 nm Dicke aufgewachsen worden ist. Auf diesem Oxid befinden sich Fingerstrukturen aus Gold für die Nutzung als Source- und Drainelektrode. Indiumzinnoxid dient dabei als Haftvermittler zwischen Gold und Oxid. Eine genauere Beschreibung der Substrate findet sich in Kapitel 5.1. Durch die verwendeten Substrate sind besonders kleine Kanalweiten und -längen nutzbar, welche bei der Methode des Aufdampfens von „selbst hergestellten“ Elektroden nicht erzeugt werden können.

Im Falle der Herstellung von Transistoren aus lösungsbasierten Abscheidungen haben sich diese vorstrukturierten Substrate jedoch als nicht vorteilhaft erwiesen. Die sehr dünne entstehende Schicht reißt an den Elektrodenkanten auf, wodurch das Transistorverhalten verschlechtert wird. Daher sind neben der erwähnten Bauweise auch Transistoren in der Bottom-Gate-Top-Kontakt-Bauweise hergestellt wor-

den. Dazu dient ein mit Phosphor hoch n-dotierter Silizium-Wafer. Dieser Wafer wird sowohl als Substrat, als auch zugleich als Gateelektrode genutzt und weist eine Dotierung an der Oberfläche von $n_{\text{Oberfläche}} \approx 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ auf. Auf dieses Substrat ist thermisches Siliziumoxid der Dicke von $200 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$ aufgewachsen worden. Diese Substrate werden, wie die vorstrukturierten Substrate auch, vom *Fraunhofer-Institut für Photonische Mikrosysteme (IPMS in Dresden)* bezogen. Sie sind mit einem Schutzlack überzogen, welcher in einer Reinigungsprozedur mit Aceton abgelöst wird. Auf den Isolator wird der Halbleiter, mit der in Kapitel 6 beschriebenen Methode, abgeschieden. Danach werden die Source- und Drainkontakte aufgedampft. Dazu wird das zu bedampfende Substrat in eine Aufdampfkammer (*MBraun*) in einer Handschuhbox von *MBraun* eingebaut. Nachdem die Kammer auf mindestens $3 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$ evakuiert worden ist, wird in ein Wolframschiffchen, in welches zuvor das zu verdampfende Material gelegt worden ist, ein hoher Strom eingepreßt. Dadurch erwärmt sich das Material und verdampft gerichtet. Legt man eine Schattenmaske vor das über dem Schiffchen angebrachte Substrat, so lassen sich die gewünschten Strukturen aufbringen.

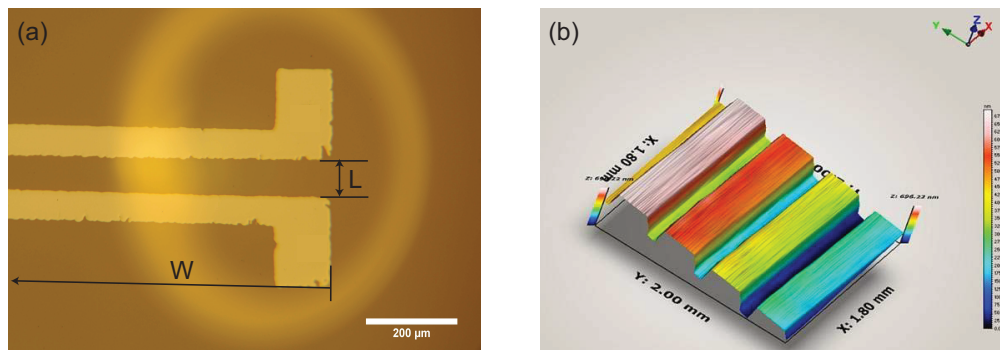


Abbildung 4.1: (a) Mit Hilfe eines optischen Mikroskops aufgenommenes Bild eines ZnO-TFTs. Der Kreisring entsteht durch die Beleuchtung. Die Kanalweite W und die Kanallänge L sind bezeichnet; wobei zu beachten ist, dass die Kanalweite W sich bis an das Ende der Elektroden, über das Foto hinaus, erstreckt. In (b) ist eine Profilometeraufnahme über vier Kontakte zu sehen. Die Höhenskalierung geht bis maximal 700 nm, wobei anzumerken ist, dass das Bild verkippt. Die Höhe der Elektroden liegt bei 150-200 nm.

Die Standardabmessungen der hergestellten Strukturen sind eine Kanallänge von $L = 100 \mu\text{m}$ und eine Kanalweite von $W = 7,4 \text{ mm}$. In Abb. 4.1 (a) ist ein Foto

eines optischen Mikroskopbildes einer Probe gezeigt. Hier sind die entscheidenden Parameter, welche die Bauteileigenschaften beschreiben, angezeigt. Die Kanalweite geht über den Bildausschnitt hinaus, was zu beachten ist. In Abb. 4.1 (b) ist eine dreidimensionale Aufnahme quer über vier Strukturen zu sehen, welche mit Hilfe eines Profilometers von *Ambios* (XP-200) aufgenommen worden ist. Dabei fährt eine Nadel über die Probe und ihre Auslenkung wird mittels eines Laserstrahles gemessen. Die in Abb. 4.1 (b) maximal angezeigte Höhe beträgt 700 nm; wobei zu berücksichtigen ist, dass die Probe verkippt liegt. Die ungefähre Höhe einer Elektrode liegt zwischen 150 nm - 200 nm, was der Dicke, welche während des Bedampfungsprozesses mittels eines Schwingquarzes gemessen worden ist, entspricht. Im Verlauf der Arbeit sind Elektroden mit einer Dicke von 150 nm verwendet worden.

4.2 Messmethoden und Auswerteroutine

Zur Analyse der Schichten werden die hergestellten Proben in einer Handschuhbox des Herstellers *MBraun* mit Werten von weniger als 0,001 % an Sauerstoff und Wasser und unter Gelblicht mit Hilfe eines Parameteranalysers von *Keithley* (4200-SCS) in Kombination mit einem Spitzenmessplatz vermessen. Dabei werden jeweils eine Ausgangs- und zwei Transferkennlinien aufgenommen; eine im linearen Arbeitsbereich des TFTs und eine im Bereich des gesättigten Drainstromes bezüglich der Drainspannung. Nach 10 Sekunden Wartezeit startet die Messung, welche zwischen jedem Messpunkt für 0,1 Sekunde die Spannung hält. Für die Aufnahme der Transferkennlinien ist diese Haltezeit auf 0,2 Sekunden verlängert worden, um eventuelle Hystereseeffekte deutlicher hervorheben zu können.

Zur Bestimmung der charakteristischen Parameter der ZnO-Transistoren ist im Rahmen dieser Arbeit eine Auswerteroutine geschrieben worden, welche die Ausgangs- und Transferkennlinien aus den Messdaten zeichnet (s. Abb. 4.2 (a) und (b)). Ebenfalls stellt das Programm die logarithmische Auftragung der Transferkennlinien graphisch dar (s. Abb. 4.2 (c)), woraus dann aus der Transferkennlinie im gesättigten Bereich das sogenannte On/Off-Verhältnis bestimmt werden kann. Dabei ist zu erwähnen, dass die Transferkennlinie für die ZnO-TFTs im linearen Bereich stets bei 3 Volt und im gesättigten Bereich stets bei 100 Volt am Drain gemessen worden

ist, was sich bei den vorliegenden Transistoren als passend erwiesen hat. Als Referenzpotential ist mit 0V die Sourceelektrode verwendet worden. Durch die starken Schwankungen in der Schwellspannung kann es in Einzelfällen vorkommen, dass bei besonders leitfähigen Schichten μ_{sat} nur eine ungenaue Abschätzung der Beweglichkeit liefert. Ebenfalls wird bei schlecht leitenden Schichten die Beweglichkeit μ_{FE} unterschätzt. Durch das Programm werden die Schwellspannung und die Beweglich-

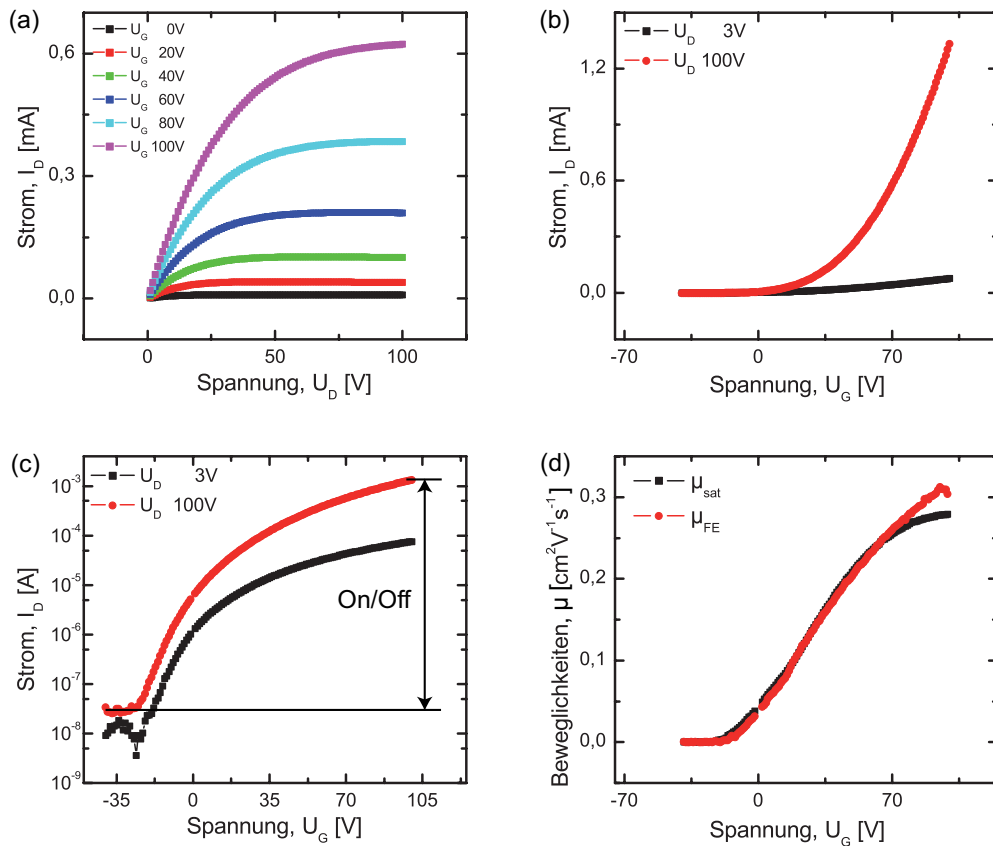


Abbildung 4.2: Durch das Auswertungsprogramm erstellte Graphen für eine Probe, welche unter Stickstoff getempert und anschließend 10 Minuten synthetischer Luft ausgesetzt worden ist. (a) zeigt die Ausgangs-, (b) die Transferkennlinie. In (c) ist die halblogarithmische Auftragung der Transferkennlinien zu sehen und es ist angezeigt, wie das On/Off-Verhältnis bestimmt worden ist. (d) zeigt die berechneten Beweglichkeiten μ_{FE} sowie μ_{sat} .

keiten (μ_{FE} und μ_{sat}) bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse für die Beweglichkeiten sind in Abb. 4.2 (d) aufgetragen worden. Deutlich lässt sich die Abhängigkeit von der Gatespannung erkennen, wobei für μ_{sat} eine Sättigung zu erkennen ist. An diesen

Stellen wird auch der Wert abgeschätzt.

Durch das Programm wird auch der sogenannte Subthresholdswing bestimmt und daraus die Haftstellendichte abgeschätzt.

4.3 Schichtanalyse

Zur weiteren Untersuchung der Schichten ist ein Rasterelektronenmikroskop (REM) von *Jeol* (JSM 7500F) sowie ein Transmissionselektronenmikroskop (TEM) von *Tecnai* (FEI TecnaiF20) genutzt worden.

Im REM wird die Probe mit Hilfe eines Elektronenstrahls abgerastert und die Oberfläche wird erkennbar. Das geschieht, da die einfallenden Elektronen gestreut werden oder sekundäre Elektronen aus der Probe lösen. Diese Elektronen werden mit Hilfe eines Detektors aufgenommen und die erhaltene Intensität der entsprechenden Position des einfallenden Strahls auf der Probe zugeordnet. Durch das Abrastern kann somit ein Bild entstehen.

Bei der Nutzung des TEM geschieht dies durch Transmission an der dünngeschliffenen Probe, welche allerdings komplett durchstrahlt wird, wodurch es auch möglich ist, durch Interferenzeffekte, Kristallebenen aufzuzeigen. Um ein solches Mikroskop verwenden zu können, müssen die Proben besonders präpariert werden. Dazu sind die Proben durch Ionenstrahlverdampfung mit Platin beschichtet worden, um sie vor Veränderung durch Ionenstrahlung zu schützen. Aus der durchgebrochenen Probe ist dann mit Hilfe eines fokussierten Ionenstrahls (FIB, engl. *Focused Ion Beam*) *FEI Helios Nanolab* ein Stück herausgeschnitten worden. Anhand dieses Stückes ist der Probenquerschnitt mit dem TEM untersucht worden.

Ebenfalls ist zur Analyse der Schichtzusammensetzung eine energiedispersive Röntgenanalyse (EDX, engl. *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) durchgeführt worden, wobei ein Energiefilter (*GIF2000*) genutzt worden ist.

Zur Untersuchung der Transmission der Schichten ist ein UV-Vis Spektrometer *Lambda 9* von *Perkin-Elmer* genutzt worden.

5 Partikel aus der Gasphase

Wie schon in Kapitel 3.3 erwähnt, haben Abscheidungen von Nanopartikeln aus Dispersionen den Nachteil, dass Stabilisatoren zu ihrer Herstellung benötigt werden. Bei der in diesem Kapitel beschriebenen Gasphasenabscheidung ist besonders hervorzuheben, dass die Partikelschicht direkt auf das Substrat aufgebracht wird. Dadurch erhält man eine Deposition von einer hohen Reinheit, und ohne dass Stabilisatoren oder Lösemittel entfernt bzw. überhaupt verwendet werden müssen.

5.1 Partikelabscheidung von Indium- und Zinnoxid aus der Gasphase

Viele verschiedene Nanoformen können durch die Methode der Gasphasenabscheidung realisiert werden [69]. Bereits 2006 zeigten Wegner et al. in ihrem Review, welche verschiedenen Mikrobauteile mit Nanopartikeln aus der Gasphase realisierbar sind [101]. Als erster Ansatz dieser Arbeit sollen halbleitende Schichten mit Hilfe einer Partikelabscheidung direkt aus der Gasphase hergestellt werden. Diese Besonderheit, der direkten Abscheidung auf das Substrat, ist bisher noch nicht für die Herstellung von Transistoren genutzt worden. In dieser Arbeit sollen für den „proof of principle“ sphärische Partikel erst aus Indiumoxid und später aus Zinndioxid für die halbleitenden Dünnschichten der Transistoren verwendet werden. Indium ist teurer als Zinn, allerdings gibt es für Indiumoxid weniger stabile stochiometrische Zusammensetzungen, was für den ersten Versuch geeigneter erscheint [102].

Im Fall der hier gezeigten Gasphasenabscheidung werden Substrate mit vorstrukturierten Elektroden genutzt. Dies geschieht, da die alternative Methode des Aufdampfens von Kontakten nur große Kanallängen (100 μm) ermöglicht und ein gezieltes Deponieren durch die festen Maskenabmessungen erschwert wird. Die verwendeten

vorstrukturierten Substrate bestehen aus hoch n-dotiertem Silizium (Phosphor, an der Waferoberfläche $n_{dot} \sim 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) und besitzen ein thermisches Oxid (Siliziumdioxid, SiO_2) von 230 nm Dicke. Auf diesem befinden sich 16 Fingerstrukturen aus Gold mit einer Dicke von 30 nm. Indiumzinnoxid (10 nm Dicke) dient dabei als Haftvermittler zwischen dem Gold und dem SiO_2 . Die vorstrukturierten Elektroden bilden eine Kanalweite von 10 nm. Die Kanallänge ist jeweils bei vier Aufbauten 2,5 μm , 5 μm , 10 μm und 20 μm . Die Substrate werden vom *IPMS* in Dresden bezogen.

Bei der Abscheidung von halbleitenden Partikeln aus der Gasphase ist zu bemerken, dass das Substrat keiner Temperaturbehandlung ausgesetzt werden muss. Auch während der Abscheidung treten keine erhöhten Temperaturen auf dem Substrat auf [103]. Hierdurch wird die Nutzung von verschiedensten Materialien ermöglicht. Ebenfalls sind keinerlei Lösemittel oder Stabilisatoren nötig, um die Partikel aufzubringen. Damit wird nur eine „reine“ Partikelschicht auf das Substrat gebracht. Des Weiteren sollte sowohl ein Aufskalieren der Abscheidetechnik [104], als auch ein Strukturieren der Schichten, welche abgeschieden werden, möglich sein [105].

Der genaue Aufbau der Abscheidungsanlage wird im Folgenden und die erhaltenen Ergebnisse in Kapitel 5.2 dargestellt.

Anlagenaufbau

Um Nanopartikel direkt aus der Gasphase abzuscheiden, wird ein Aufbau benutzt, wie er in Abb. 5.1 schematisch dargestellt ist. Das benötigte Ausgangsmaterial wird in einem Rohofen (1) verdampft, durch welchen Stickstoff geleitet wird. Dazu wird das Material in einem Keramikschißchen in der Mitte des Ofens positioniert. Bei dem Verdampfungsprozess ist es wichtig, dass der Ofen erst eingeschaltet wird, wenn der Gasfluss schon angestellt ist. Anderenfalls würde das Ausgangsmaterial im Schißen im Ofen oxidieren und sich nicht mehr bei den eingestellten Temperaturen verdampfen lassen.

Der entstehende Dampf wird vom Gasfluss aus dem Ofen getragen und kondensiert beim Abkühlen zu Partikeln, die dann im Trägergas mitgeführt werden. Nachfolgend wird zu diesem Gasfluss Sauerstoff hinzugeführt, um die Partikel im Flug zum gewünschten Endmaterial aufzuoxidieren. Im Anschluss werden die Partikel zu

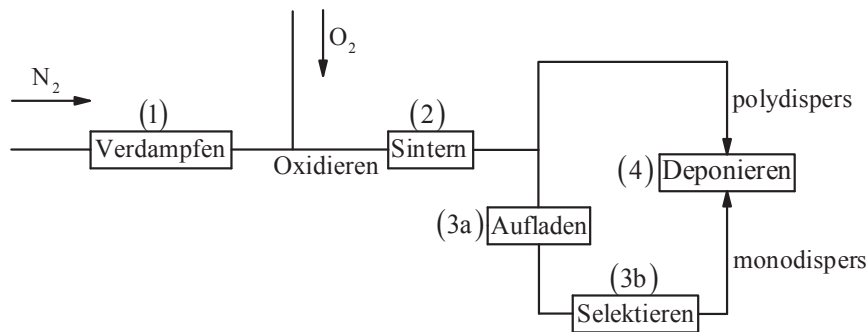


Abbildung 5.1: Anlagenaufbau für die Deposition von Nanopartikeln direkt aus der Gasphase. (1) Verdampfungs-ofen, (2) Sinter-ofen, (3a) Radioaktive Quelle zum Aufladen der Partikel, (3b) DMA zur Größenselektion der Partikel, (4) Impaktor zur Partikelabscheidung.

möglichst sphärischer Form versintert, wozu ein weiterer Rohrofen (2) genutzt wird. Das erzeugte Aerosol weist nun Nanopartikel mit einer polydispersen Größenverteilung auf und kann direkt für die Deposition der Partikel genutzt werden (oberer Weg in Abb. 5.1, (4)).

Wünscht man jedoch nur einen schmalen Ausschnitt aus der Größenverteilung, um nahezu monodisperse Partikel abscheiden zu können, so werden die Partikel im Gasstrom durch eine radioaktive Quelle (3a) elektrostatisch geladen. Dazu wird in der hier genutzten Anlage ein Isotop des Kryptons (Kr^{85}) verwendet, welches ein β -Strahler ist. Wird das Aerosol jetzt senkrecht zu den Feldlinien in ein elektrisches Feld geführt, so erfahren die geladenen Partikel eine Ablenkung von ihrer „ungestörten“ Flugbahn. Das Verhältnis der durch das Feld hervorgerufenen Geschwindigkeitskomponente zur Feldstärke wird elektrische Mobilität, Z_p , genannt. Diese Mobilität ist abhängig von der Größe der Partikel: Größere Partikel weisen eine geringere elektrische Mobilität auf als kleinere Partikel, welche einen geringeren Luftwiderstand besitzen. Wie in [106] gezeigt, kann die elektrische Mobilität der Partikel jetzt für die Erzeugung eines monodispersen Aerosols genutzt werden. Mit Hilfe eines Elektrostatischen Klassifizierers oder auch Differentiellen Mobilitätsanalytators (3b) (DMA, engl. *Differential Mobility Analyser*) können Partikel bestimmter Größe, bzw. eines bestimmten Durchmessers, anhand ihrer elektrischen Mobilität, aus dem Gasfluss „herausgefiltert“ werden. Zumeist werden DMAs ähnlich eines

Zylinderkondensators aufgebaut. Das Prinzip eines solchen DMAs ist in Abb. 5.2 gezeigt. Senkrecht zum Gasfluss der geladenen Partikel wird eine definierte Span-

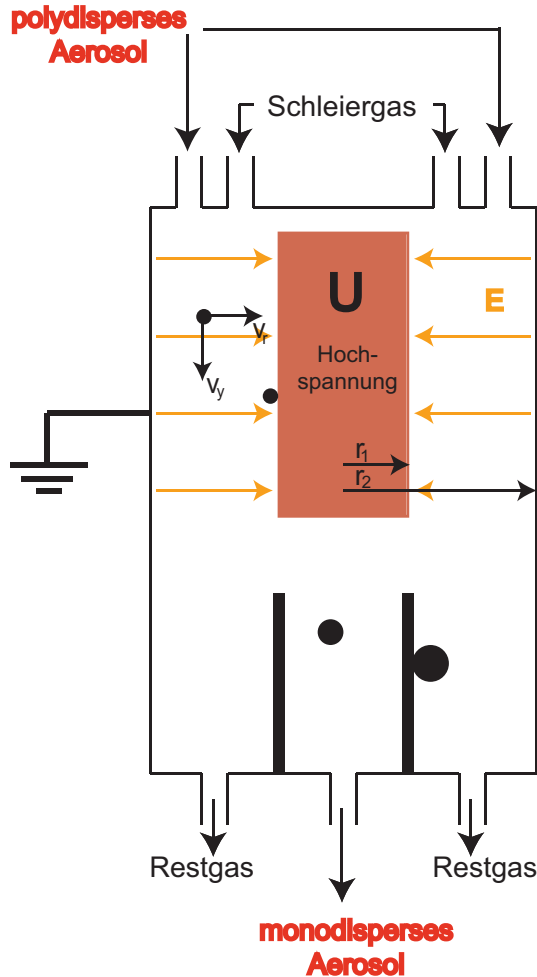


Abbildung 5.2: Funktionsprinzip eines DMAs. Die gewünschte Partikelgröße wird durch das Einstellen der Hochspannung U „hinausgefiltert“. Dabei treffen zu kleine Partikel bereits vor der Auslassöffnung auf die Wand auf (wie links angedeutet), zu große Partikel fliegen wegen ihrer geringen Mobilität am Auslass für das monodisperse Aerosol vorbei (rechts angedeutet). Oben links ist ein Partikel mit seinen Geschwindigkeitskomponenten skizziert. Die radiale Komponente ist von der Partikelgröße abhängig, die zum Feld senkrechte Komponente entspricht der Gasgeschwindigkeit des Schleiergases.

nung, U , angelegt. Diese wird je nach gewünschter Partikelgröße variiert. Entlang der inneren Elektrode strömt laminar ein Schleiergas (Stickstoff). Die Partikel werden mit Hilfe dieses Gases mit konstanter Geschwindigkeit, v_y , senkrecht zum Feld,

durch den Impaktor bewegt. Aufgrund der unterschiedlichen elektrischen Mobilität werden die Partikel von dem elektrischen Feld, welches nur eine Komponente, E_r , in radialer Richtung besitzt, unterschiedlich stark vom geraden Durchfluss abgelenkt. Es gilt für die Geschwindigkeitskomponente in radialer Richtung, abhängig von der Entfernung, r , von der vertikalen Symmetrieachse des DMAs:

$$v_r(r) = Z_p \cdot E_r(r) = Z_p \cdot \frac{U}{r \cdot \ln(r_2/r_1)}. \quad (5.1)$$

Dabei beschreiben r_1 und r_2 den Radius der inneren bzw. äußeren Elektrode (s. auch Abb. 5.2). Da die Mobilität der Partikel proportional zu ihrem inversen Durchmesser ist, stellt sich der gewünschte Effekt ein: Je nach Größe treffen die Partikel entweder auf der Wand auf oder gelangen durch einen Spalt in den Gasauslass. Hier ist ein nahezu monodisperses Aerosol erzeugt worden, jedoch sind bis zu 90% Verluste an Partikeln zu beklagen. Auch Partikel der gewünschten Größe können fälschlicherweise „aussortiert“ werden, wenn sie nicht einfach, sondern mehrfach oder gar nicht geladen sind, denn die Mobilität ist proportional zur Anzahl der Ladungen auf dem jeweiligen Partikel.

Im letzten Schritt werden die Partikel auf dem Substrat abgeschieden. Dazu wird das Aerosol durch eine kritische Düse geleitet, welche aufgrund ihres Querschnittes den Gasdurchfluss begrenzt. So werden die Partikel durch das Verhältnis des Druckes vor und hinter der Düse, in der Düse auf Schallgeschwindigkeit beschleunigt. Die Partikel gelangen in das Innere eines sogenannten Impaktors (4). Dort ist zuvor das Substrat positioniert worden. Da im Inneren des Impaktors ein Vakuum im Bereich von 5 - 15 mbar herrscht, werden die Partikel beim Durchtritt durch die Düse so stark beschleunigt, dass sie auf das Substrat geschleudert werden. Dort bleiben sie durch Van-der-Waals-Kräfte haften, welche wegen der ungleichen Ladungsverteilung auf den einzelnen Molekülen auftreten. Durch die Überschallgeschwindigkeit, welche die Partikel hinter der Düse und durch den herrschenden Unterdruck im Impaktor erreichen, wird sichergestellt, dass die Partikel nicht einfach durch den Gasfluss am Substrat vorbeigeführt werden. Dabei wird sich die Trägheit der Partikel zu Nutze gemacht.

Die Porosität der mit dieser Methode abgeschiedenen Schichten liegt zwischen 84% und 98% [107, 108]. Eine Ursache hierfür ist die Abstoßung der geladenen Partikel

untereinander. Eine dichtere Packung sollte durch eine Erhöhung der Energie der Partikel während des Abscheidvorgangs erzielt werden können [108]. Dafür könnte zum Beispiel eine elektrostatische Nachbeschleunigung der Partikel verwandt werden.

Es wird erwartet, dass polydisperse Depositionen inhomogener sind, als welche, bei denen eine nahezu monodisperse Partikelverteilung vorliegt. Zur Anwendung in TFTs sollten demnach monodisperse Schichten geeigneter sein, da der Stromfluss zwischen Source und Drain vorwiegend an der Grenzschicht zwischen Halbleiter und Isolator, in nahezu einer Ebene, stattfindet. Für den „proof of principle“ sind polydisperse Aerosole aber gut geeignet, da bei der Größenselektion viele Partikel verloren gehen, was zu deutlich längeren Depositionszeiten bei monodispersen Abscheidungen führt.

5.2 Experimentelle Ergebnisse

Die mittels der Gasphasenabscheidung erhaltenen Ergebnisse werden in diesem Teil der Arbeit vorgestellt.

Ein Foto von zwei polydispersen Indiumoxiddepositionsflecken auf einem Substrat und ein Rasterelektronenmikroskop (REM)-Bild sind in Abb. 5.3 gezeigt. Das in (a) abgebildete Substrat hat eine quadratische Grundfläche mit einer Seitenlänge von 1,5 cm. Es lässt sich erkennen, dass beide Depositionsflecken sehr klein und inhomogen sind. Durch die geringe Größe der Depositionen tritt eine Schwierigkeit bei der Platzierung auf den Substraten, zwischen den Elektroden, auf. Senkrecht zum Substrat weisen die Flecken ebenfalls eine Inhomogenität auf, was in Abb. 5.3 (b) gut zu erkennen ist. Hier ist eine REM-Aufnahme von polydisperssem, aus der Gasphase deponiertem, Indiumoxid zu sehen. Die Porosität der Schicht wird deutlich, welche sie besonders für die Anwendung in Gassensoren als attraktiv erscheinen lässt.

Indiumoxid

Für den „proof of principle“ sind mit der in Kapitel 5.1 erläuterten Anlage halbleitende Depositionen aus Indiumoxid (In_2O_3) hergestellt worden. Diese sind direkt auf Substrate mit vorstrukturierten Source- und Drainelektroden abgeschieden worden.

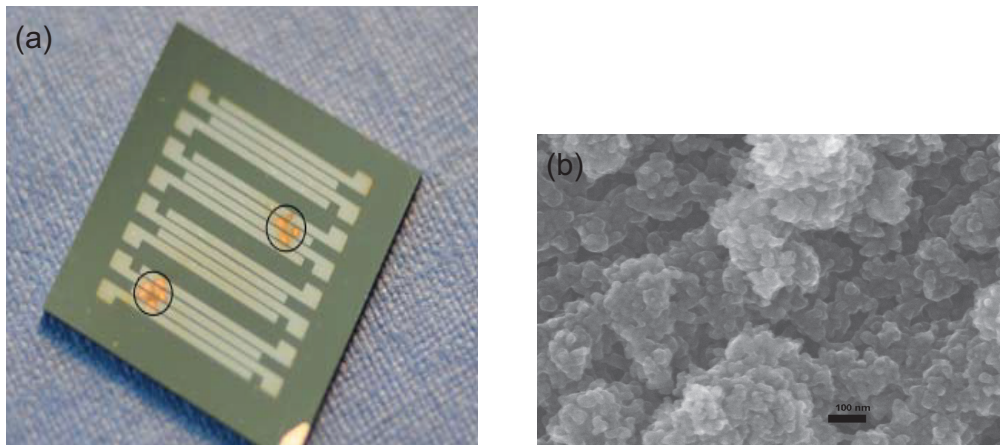


Abbildung 5.3: Depositionsflecken von polydisperser Indiumoxid. (a) zeigt ein Foto zweier Depositionsflecken auf einem Substrat der Größe $1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$. Zur besseren Orientierung sind die Depositionen eingekreist worden. In (b) ist eine REM-Aufnahme eines Indiumoxidspots aus polydispersen Partikeln, abgeschieden aus der Gasphase, zu sehen.

Die Verdampfungstemperatur für das Indium im ersten Ofen beträgt 910°C , die Sinteretemperatur 600°C . Für das Trägergas ist Stickstoff mit einem Fluss von 2 l/min genutzt worden, und die zugeführte Sauerstoffmenge hat $0,2 \text{ l/min}$ betragen.

Eine Größenverteilung von polydispersen Indiumoxidpartikeln, welche in der vor-

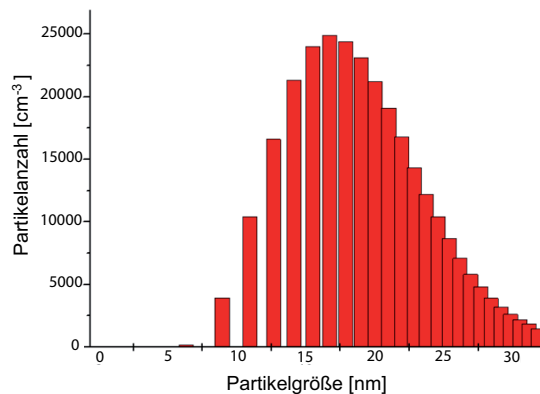


Abbildung 5.4: Partikelanzahl in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers für polydisperse Indiumoxidpartikel.

gestellten Anlage erzeugt worden sind, wird in Abb. 5.4 gezeigt. Hier liegt das Maximum der Partikelanzahl bei Partikeln mit einem Durchmesser von 17 nm . In

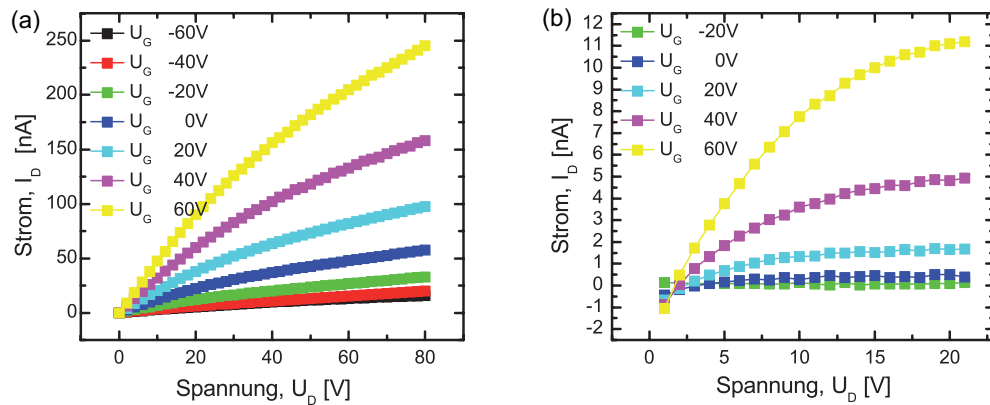


Abbildung 5.5: Ausgangskennlinien zweier identisch hergestellter In_2O_3 TFTs. Zur Verdeutlichung der Schwierigkeiten in der Reproduzierbarkeit. (a) Intrinsisch leitend. (b) Zeigt Sättigung, jedoch keine großen Leitfähigkeiten.

Abb. 5.5 sind zwei Ausgangskennlinien von TFTs gezeigt. Bei beiden ist das polydisperse Aerosol zur Abscheidung genutzt worden, und das Maximum der Partikelgrößenverteilung hat bei den Partikeln mit einem Durchmesser von 17 nm gelegen. Es lässt sich erkennen, dass die hergestellten Transistoren bzw. Schichten starken Variationen unterliegen. Dies tritt auf, obwohl beide Transistoren ca. 5 Monolagen Indiumoxid und die gleiche Kanalweite von $W = 10$ nm und -länge von $L = 20$ μm besitzen. Beim Vergleich der Ausgangskennlinien fällt jedoch ins Auge, dass die Probe in Abb. 5.5 (a) eine hohe intrinsische Leitfähigkeit aufweist; selbst bei -60 V am Gate fließt ein Strom. Ebenfalls tritt hier keine (harte) Sättigung ein, wie es in Abb. 5.5 (b) der Fall ist. Durch einen kleinen Gateleckstrom entsteht die Verschiebung in den Kurven der in (b) abgebildeten Messung. Es ist zu beachten, dass beide Proben nur geringe Ströme im nA-Bereich führen.

Die abgeschätzten Schwellspannungen betragen für die in Abb. 5.5 (a) gezeigte Probe -48 V und für die andere Probe -10 V. Aus dem linearen Bereich der Ausgangskennlinie bei 60 V am Gate sind die effektiven Beweglichkeiten ermittelt worden. Diese liegen im Bereich von $10^{-6} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$; für die Probe in Abb. 5.5 (a) bei $5,7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$; für die Probe in (b) bei $2,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Diese Beweglichkeiten reichen für eine kommerzielle Anwendung bei Weitem nicht aus. Dort werden Beweglichkeiten von mindestens $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ benötigt.

Zinnoxid

Nachdem gezeigt worden ist, dass die Herstellung von Dünnschichttransistoren mit partikulären Schichten aus der Gasphase prinzipiell möglich ist, soll nun zu einem anderen Material übergegangen werden. Dazu wird, statt Indium, günstigeres Zinnoxid (SnO) genutzt. Für die Herstellung von Zinnoxiddepositionen ist der Anlagenaufbau in der Form verändert worden, dass die Zuführung des Sauerstoffes in der Mitte des zweiten Ofens geschieht. Zur Verdampfung des Ausgangsmaterials (SnO) wird eine Temperatur von 735°C genutzt, die bei nachlassender Partikelkonzentration zwischen verschiedenen Proben leicht erhöht worden ist. Um die entstandenen Partikel zu sintern und zu SnO_2 aufzuoxidieren wird der zweite Ofen bei 650°C betrieben. In Abb. 5.6 (a) ist eine REM-Aufnahme von einer Deposition, bestehend aus ca. 24 Monolagen, mit einem Partikeldurchmesser von ca. 23 nm zu sehen. Deutlich lässt sich die Inhomogenität der Schicht erkennen, obwohl diese aus einem monodispersen Aerosol abgeschieden worden ist.

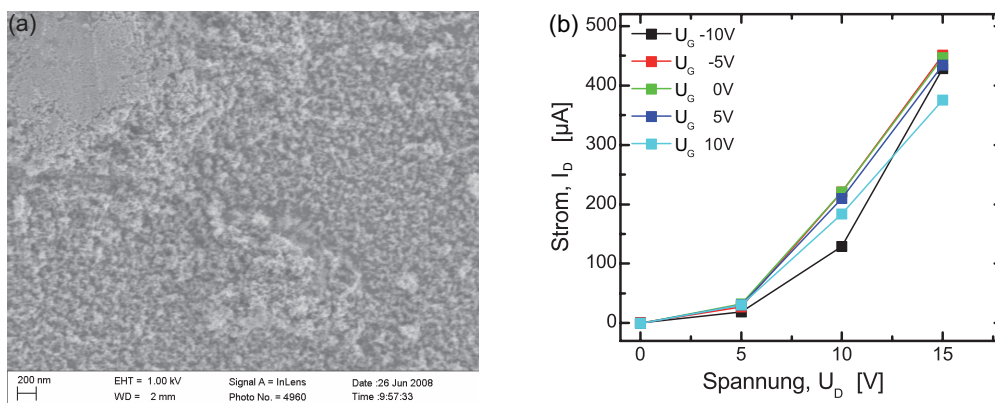


Abbildung 5.6: SnO_x -Schichten aus der Gasphase. (a) REM Bild einer SnO_x Deposition aus monodispersen Partikeln mit ca. 23 nm Durchmesser. Deutlich lässt sich hier eine Inhomogenität erkennen. (b) Ausgangskennlinie eines TFTs mit ca. 223 Monolagen SnO_x , welches eine hohe intrinsische Leitfähigkeit aufweist. Dieses gezeigte Verhalten, ohne jeglichen Feldeffekt, unterstreicht die Vermutung, dass kein völlig aufoxidiertes Zinndioxid vorliegt.

Zur Herstellung von Transistoren sind dickere Schichten als die Gezeigte benötigt worden. Dies liegt auch daran, dass die Depositionen sehr inhomogen in ihrer Dicke

sind und nur einen kleinen Durchmesser aufweisen. Für die in Abb. 5.6 (b) gezeigte Ausgangskennlinie eines TFTs sind 223 Monolagen aus einem monodispersen Aerosol mit einer Partikelgröße von ca. 18 nm abgeschieden worden. Dabei sind die gleichen Durchflussparameter wie für die Indiumoxiddepositionen gewählt worden. Der Durchfluss des Schleiergases durch den DMA hat 10 l/min betragen. An der dargestellten Kennlinie ist keinerlei Regelung durch die Gatespannung erkennbar, da die gesamte Schicht zu leitfähig ist.

Anhand dieser Messungen lässt sich vermuten, dass das SnO nicht vollständig zu SnO₂ aufoxidiert worden ist, sondern unterstöchiometrisch vorliegt, d.h. als SnO_x mit $1 < x < 2$. Dieses Material zeigt kein halbleitendes, sondern leitendes Verhalten. Anhand von Referenzen aus der Literatur lässt sich diese Vermutung untermauern: In [109] wird gezeigt, dass SnO durch eine In-Flug-Oxidation bei der Abscheidung aus der Gasphase nur zu maximal SnO_{1,8} aufoxidiert werden kann. Selbst ein Post-Tempersschritt ermöglicht den Erhalt von vollständig stöchiometrischem SnO₂ nicht. Oxidiert man die Partikel nicht im Flug, sondern nach der Deposition, so lässt sich halbleitendes SnO₂ erhalten [109]. Dieses weist einen Feldeffekt auf [110], führt jedoch im Bauteil nicht zu den gewünschten klassischen Kennlinien eines TFTs. Dies mag auch an der nicht gut zu kontrollierenden Schichtdicke liegen. Ist diese zu groß, kann der Kanal nicht ausreichend genug abgeschnürt werden. Ebenfalls ist die in [110] genutzte Temperatur für den Post-Tempersschritt mit 300°C zu hoch für flexible Substrate. Dadurch entfällt die Nutzung dieses Schrittes für unsere Bauteile, da diese später zu völlig flexiblen TFTs führen sollen.

5.3 Diskussion und Fazit

Anhand der Ergebnisse kann man erkennen, dass es prinzipiell möglich ist, mit Hilfe der Deposition von halbleitenden Partikeln direkt aus der Gasphase Dünnschichttransistoren herzustellen [111]. Dies bringt allerdings noch einige Nachteile mit sich. Eine Schwierigkeit der Herstellung von Proben unter Benutzung der beschriebenen Abscheidemethode ist, dass sich mit zunehmender Depositionsdauer das Ausgangsmaterial verändert. Daher werden mit der Zeit weniger Partikel abgeschieden. Ebenfalls ändert sich die Größenverteilung des polydispersen Aerosols mit der Zeit.

Durch geringere Verdampfungsraten verschiebt sich bei gleichbleibender Temperatur die Größenverteilung hin zu kleineren Partikeln. Dies erschwert die Reproduzierbarkeit bei der Herstellung mehrerer identischer Bauteile. Der Depositionsfleck ist sehr klein und inhomogen, wie in Abb. 5.3 gezeigt worden ist, was die Reproduzierbarkeit ebenso verschlechtert. Diese Schwierigkeiten werden ebenfalls durch die experimentellen Ergebnisse deutlich.

Zusammenfassend kann man feststellen, dass der große Vorteil der Deposition von Nanopartikeln direkt aus der Gasphase - Verzicht auf jegliche Stabilisatoren oder Lösemittel - gegenüber den auftretenden Nachteilen, zum heutigen Standpunkt, nicht überwiegt. Wie bereits erwähnt, ist eine der größten Schwierigkeiten die Größe und Inhomogenität des Depositionsflecks. Damit einher geht die Schwankung in der Schicht- bzw. Depositionsdicke und die Variation in der Depositionsstelle. Diese Schwierigkeit führt auch dazu, dass öfter Depositionen gar nicht zwischen den Source- und Drainkontakten abgeschieden worden sind und somit die ganze Deposition unbrauchbar geworden ist. Ebenfalls weisen die abgeschiedenen Depositionen eine hohe Porosität/geringe Packungsdichte auf, wodurch Coulombsches Trapping unterstützt wird. Somit müssen sich die Ladungsträger aufgrund der Porosität der Schichten auf ihrem Weg entlang der Halbleiter/Isolatogrenzschicht zum Teil von dieser entfernen, wodurch sich die Transistoreigenschaften verschlechtern.

Ein Materialwechsel von Indium zu Zinnoxid hat nicht zum gewünschten Erfolg geführt. Aufgrund der Eigenschaften des Zinnoxides und der vielen stabilen unterstöchiometrischen Phasen von SnO_2 ist es nicht möglich gewesen, durch reine In-Flug-Oxidation einen stöchiometrischen Halbleiter zu erhalten. Daran, dass sich innerhalb der Variation von SnO_x mit $1 \leq x \leq 2$ selbst p-leitendes Material finden lässt [112], wird die Problematik der hier auftretenden Schwierigkeiten deutlich erkennbar.

Ebenfalls sind die hergestellten Depositionen wieder zu porös und somit eher für Sensoren, als Transistoren geeignet. Hierfür wird SnO_2 seit Längerem schon erfolgreich genutzt [113,114]. Auch mit Hilfe der hier aufgezeigten Gasphasen-Abscheidemethode sind erfolgreich SnO_x basierte Gassensoren realisiert worden [115].

6 Schichterzeugung aus der Lösung

Wie im vorherigen Kapitel deutlich wird, bringt die Partikeldeposition aus der Gasphase zur Herstellung von Dünnschichttransistoren einige Schwierigkeiten mit sich. Der größte Nachteil ist sicherlich die kleine Depositionsgröße. Daher sind in diesem Kapitel die mit Hilfe des Lösungsprozesses erhaltenen Ergebnisse gezeigt.

Zunächst werden im folgenden Kapitel die Herstellung der Schichten und deren grundsätzliche morphologischen und optischen Eigenschaften beschrieben. Anschließend werden im darauf folgenden Kapitel vertiefend der Einfluss verschiedener Prozessparameter auf die elektrischen Eigenschaften der Schichten untersucht. Dazu werden die Schichten als aktive Halbleiterschicht in einem TFT verwendet und die wesentlichen Transporteigenschaften werden aus den Transistorkennlinien abgeleitet.

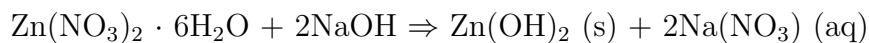
6.1 Schichtherstellung und optische/morphologische Charakterisierung

Viele verschiedene Methoden sind etabliert, um halbleitende, großflächige Schichten herzustellen. Dabei birgt die Herstellung der Schichten aus Dispersionen den Nachteil mit sich, dass Stabilisatoren hinzugefügt werden müssen, um die Agglomeration der Partikel und die damit einhergehende Rauheit der abgeschiedenen Schichten zu vermindern. Die Rauheit der Schicht, insbesondere an der Grenzfläche zum Isolator, hat großen Einfluss auf die Transistoreigenschaften. Die Stabilisatoren jedoch sind hinderlich für das Transistorverhalten, da sie meist elektrisch isolierende Eigenschaften besitzen [116]. Daher soll im Folgenden eine Methode aufgezeigt werden, wie mit Hilfe einer chemischen Vorstufe großflächige Schichten aus einer Lösung abgeschieden werden können. Dabei werden die Transistoren aufgebaut, indem die Lösung

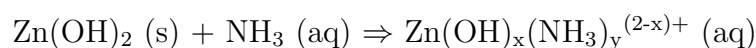
auf gereinigte Substrate (n-dotiertes Si mit 200 nm thermisch gewachsenem SiO₂) aufgesponnen, dann in einem Tempersschritt zu Zinkoxid umgesetzt wird und durch das thermische Aufdampfen von Elektroden vervollständigt wird.

6.1.1 Precursor-Chemie

Ein Ansatz dünne, großflächige, halbleitende Schichten aus einer Lösung herzustellen, wird von Meyers et. al. in [93] dargestellt. In der zitierten Arbeit wird eine Lösung angesetzt, welche sich leicht mittels Lackschleudern oder Drucken verarbeiten lässt und sich dann unter Temperatureinfluss zu einer Schicht aus Zinkoxid umsetzt. Dabei sind keinerlei Additive oder Stabilisatoren nötig. Meyers et al. lösen Zinknitrat hexahydrat in einer starken Base - Natronlauge - um Zinkhydroxid zu erhalten.



Hierbei steht das (s) für „solid“, also einen Feststoff, und das (aq) für „aqueous“, also wässrig, d.h. flüssig. Nun werden die Ionen Na⁺ und NO₃⁻ durch mehrere Schritte der Zentrifugation, Abgießen des Überstandes, Zugabe von Wasser und erneuter Zentrifugation entfernt. Danach wird das Zinkhydroxid in wässrigem Ammoniak gelöst, um den gewünschten Komplex zu erhalten:

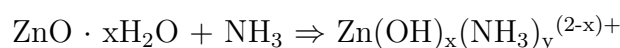


Die wässrige Lösung lässt sich leicht durch Lackschleudern oder Drucken prozessieren und setzt sich bei niedrigen Temperaturen - Meyers et. al. nutzen 150°C - zu Zinkoxid um. Bei diesen Temperaturen verflüchtigen sich das Wasser und der Ammoniak. Daher bleiben keinerlei Rückstände von Lösungsmitteln oder Stabilisatoren in der Schicht, wie es bei anderen Prozessen möglich ist und dort zu Problemen führen kann. Ebenfalls wird durch die geringe Prozesstemperatur die Verwendung von flexiblen Substraten ermöglicht.

Der vorgestellte Prozess bringt allerdings den Nachteil mit sich, dass viele Schritte nötig sind, um die Ionen (Na⁺ und NO₃⁻) aus der Lösung zu entfernen. Dass dies allerdings gründlich ausgeführt wird, ist für die weitere Prozessierung der Lösung

für die Verwendung in Transistoren von großer Bedeutung. Besonders die Natriumkationen neigen zur Diffusion und können in den Isolator eindringen, wodurch leicht Kurzschlüsse durch das Gateoxid entstehen können [117, 118].

In Anlehnung an den Prozess von Meyers ist ein vereinfachter „Ein-Schritt-Prozess“ entwickelt worden, welcher sehr dünne, transparente Zinkoxidschichten liefert und in wenigen Schritten zum Bottom-Gate-Top-Kontakt-Dünnschichttransistor weiterverarbeitet werden kann. Somit eröffnet dieses Verfahren auch die Möglichkeit, flexible völlig transparente Bauteile zu erstellen [96, 119]. Durch das Lösen von Zinkoxidhydrat (*Sigma-Aldrich*, 97% Reinheit) in wässrigem Ammoniak (*Sigma-Aldrich*, Reinheit $\geq 99,99\%$, 28 Gew.-% in H_2O) lässt sich der gleiche Komplex bilden, wie er in [93] beschrieben wird:



Dieser einfache Prozess bildet die Grundlage für die Herstellung der ZnO-Dünnschichttransistoren der vorliegenden Arbeit. Die grundlegende Idee hinter diesem Ansatz ist eine bessere Löslichkeit des Ausgangsmaterials, welches durch das eingelagerte Kristallwasser destabilisiert ist.

6.1.2 Optische und morphologische Schichtcharakterisierung

Zur Analyse, der mit Hilfe der oben beschriebenen Methode hergestellten Schicht, sind Abscheidungen auf Quarzglas vorgenommen und eine Transparenzmessung durchgeführt worden. Dabei ist zur Korrektur der Reflexionsverluste durch das Glas erst ein unbeschichtetes Glas gemessen worden und die eigentliche Messung um die Reflexionsverluste des Glases korrigiert worden. Es ergibt sich das Bild wie in Abb. 6.1 (a) dargestellt. Leicht lässt sich erkennen, dass die Schichten sehr transparent sind. Diese Transparenz bestätigt auch die Transmissionsmessung, deren Ergebnis in Abb. 6.1 (b) gezeigt ist. Im Bereich der Wellenlänge für sichtbares Licht ist die Schicht zu 100% transparent und könnte somit auch im Bereich optoelektronischer Bauelemente Verwendung finden, wo es von Interesse ist, völlig transparente Bauteile zu erstellen. Unterhalb von 400 nm setzt eine starke Absorption ein, die mit der Fundamentalabsorption von ZnO übereinstimmt. Dieses Ergebnis stärkt die Vermutung, dass es sich bei den vorliegenden Schichten um ZnO und nicht etwa ZnOH

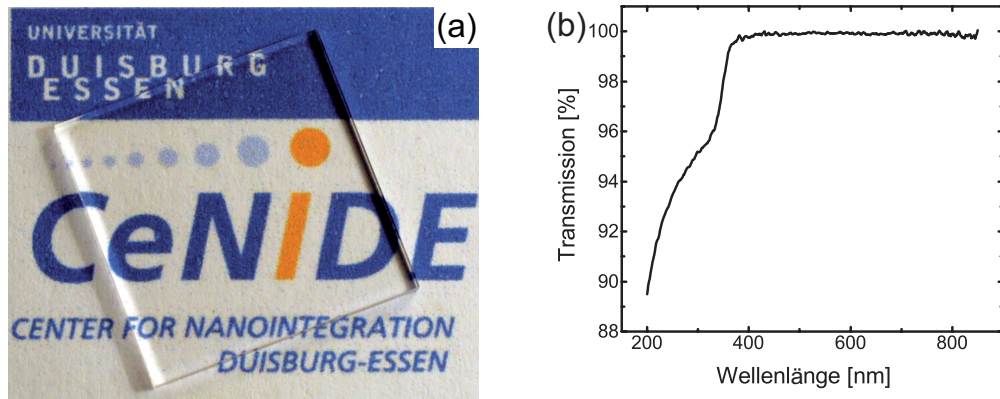


Abbildung 6.1: Foto einer Schicht auf Quarzglas der Größe $1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$ (a) und Transparenzmessung der Schicht (b). Der Verlauf der Kurve lässt auf das Vorliegen einer ZnO-Schicht schließen, da sich unterhalb von 400 nm eine starke Absorption beobachten lässt.

oder andere Zinkkomplexe handelt, da diese eine andere Fundamentalabsorption besitzen. Daher wird im Folgenden von ZnO-Schichten gesprochen.

Zur weiteren Analyse der Schicht sind Aufnahmen an einem TFT-Querschnitt mit einem Transmissionselektronenmikroskop gemacht worden. Eins der erhaltenen Bilder ist in Abb. 6.2 (a) gezeigt. Die einzelnen Schichten lassen sich gut unterscheiden und deutlich lässt sich an der Hellfeldaufnahme erkennen, dass die hergestellten Schichten sehr dünn sind und keinerlei Kristallite aufweisen. Die ermittelte Schichtdicke für das ZnO liegt unter 10 nm. In Abb. 6.2 (b) wird eine EDX-Linienmessung an dem Probenquerschnitt gezeigt, welche die Zusammensetzung der Schicht verdeutlicht. Anhand des scharfen Zinksignals lässt sich wiederum vermuten, dass die hergestellte Schicht ZnO ist, jedoch kann nur anhand dieser einzelnen Messung das Vorliegen von Zn-Komplexen nicht ausgeschlossen werden. Wieder wird - hier auch aufgrund der Signaltbreite - die geringe Schichtdicke von weniger als 10 nm deutlich.

6.2 Versuche zur Prozessoptimierung

Vertiefend ist der Einfluss verschiedener Prozessparameter auf die elektrischen Eigenschaften der Schichten getestet worden. Zu diesem Zweck sind mit den Schichten TFTs hergestellt und diese anschließend elektrisch charakterisiert worden. Die Er-

gebnisse der Untersuchungen sind in diesem Kapitel zusammengestellt.

Allgemeine Prozessführung zur Herstellung von TFTs

Um ein besseres Verständnis für den Prozess zu gewinnen, wird in Abb. 6.3 der Herstellungsprozess für die lösungsbasierten Transistoren schematisch dargestellt. Dabei werden auch die einzelnen Prozesszeiten benannt. Es ist deutlich zu erkennen, dass viele Schritte nötig sind, wobei der Einfluss eines einzelnen Prozessschrittes auf das Transistorverhalten genau untersucht werden muss. Nachdem die Lösung wie in 6.2.1 beschrieben angesetzt, gerührt und eingedampft worden ist, wird sie mit Hilfe einer Spritze, durch einen Glasfilter von *Whatman* mit einer Porengröße von $0,7\ \mu\text{m}$, auf das zu benetzende Substrat gefiltert. Die Substrate sind zuvor gereinigt und für zehn Minuten bei 110°C UV-ozonisiert worden, um sie zu hydrophilisieren, da der ammoniakalische Komplex in einer wässrigen Lösung vorliegt. Mittels Lackschleudern wird die Schicht aufgetragen, dabei wird das Substrat innerhalb einer Sekunde auf 3000 Umdrehungen pro Minute beschleunigt und dann mit dieser Geschwindig-

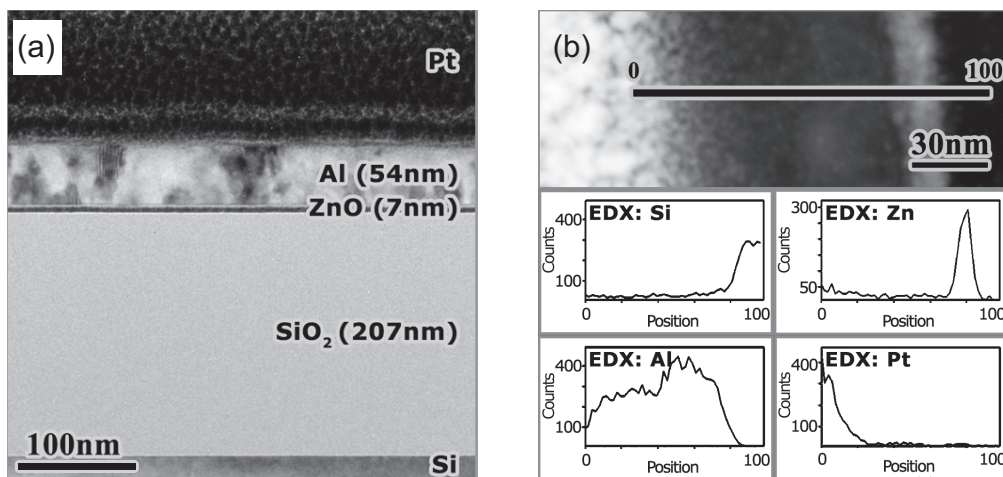


Abbildung 6.2: TEM-Abbildung des Probenaufbaus und ein Linienscan zur energiedispersiven Röntgenanalyse. Deutlich lässt sich die geringe Schichtdicke und die Homogenität der Schicht in der Hellfeldaufnahme des Probenquerschnittes erkennen; (a). Ebenfalls liefert die EDX-Analyse in (b) einen erneuten Anhaltspunkt, dass es sich bei den vorliegenden Schichten um ZnO handeln könnte. Die gezeigte Probe ist doppelt beschichtet und nach jedem Spincoatingschritt bei 125°C an Raumluft für 60 Minuten getempert worden.

keit für 45 Sekunden beschichtet. Um jetzt die gewünschte Schicht aus Zinkoxid zu erhalten, muss die Probe getempert werden (t_2), dies geschieht zumeist bei 125°C und für 45 Minuten. Es wird später gezeigt werden, dass die Zeit, welche zwischen dem Lackschleudern und der Temperaturbehandlung der einzelnen Proben liegt (t_1), einen Einfluss auf die Eigenschaften der Schichten hat.

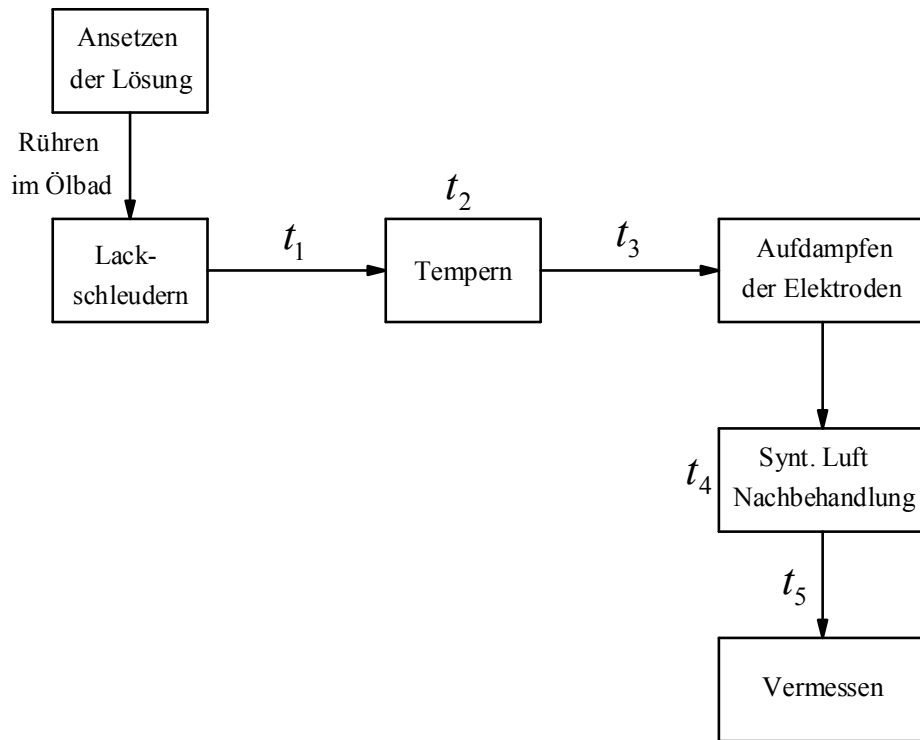


Abbildung 6.3: Herstellungsablauf für die Bottom-Gate-Top-Kontakt-Transistoren, mit den Bezeichnungen der einzelnen Zeitschritte.

Der letzte Fertigungsschritt für die Transistoren besteht aus dem thermischen Aufdampfen der Elektroden. Zur Untersuchung des Einflusses der Atmosphäre von molekularem Sauerstoff auf die Schichten, werden die Proben zum Teil vor dem Messen noch synthetischer Luft (20,5% O₂ in N₂) ausgesetzt (t_4).

Generell kann man sagen, dass die Prozesszeit t_3 immer so kurz wie möglich gehalten worden ist, um die Proben keine lange Zeit nach der Temperung den schwankenden Bedingungen, wie zum Beispiel Luftfeuchtigkeit, im Labor auszusetzen. Ebenfalls ist zu bemerken, dass die Zeit t_5 für Proben, welche nicht synthetischer Luft ausgesetzt

worden sind, die Zeit angibt, die vom Ausschleusen der Proben aus der thermischen Bedampfungskammer, bis zum Start der Vermessung vergeht. Das Vermessen findet für alle Proben in einer Glovebox unter Stickstoffatmosphäre und unter Gelblicht statt.

6.2.1 Optimierung der Lösungskonzentration

Um möglichst dichte Schichten erzeugen zu können, ist anhand von Löslichkeitsexperimenten untersucht worden, welche molare Konzentration ein Maximum bezüglich der Lösbarkeit darstellt [119]. Mit zunehmender molarer Konzentration einer Lösung ist auch zu erwarten, dass die mittels Lackschleudern aus ihr hergestellten Schichten - bei gleichbleibenden Parametern - dichter werden. Es soll daher untersucht werden, ob und wie sich die unterschiedlichen Konzentrationen der Ausgangslösung auf die Beweglichkeiten und die Schwellspannungen der Bauteile auswirken. Dazu sind Lösungen von ca. 0,04 bis 0,07 mol/l angesetzt worden, was bei 60 mg Einwaage einer Menge von 12 bis 7 ml Ammoniak entspricht. Mit diesen Lösungen sind Dünnschichttransistoren hergestellt worden. Die Konzentrationen mit weniger als 10 ml Ammoniak sind dabei durch Lösen des Zinkoxidhydrates in 10 ml und anschließendem Eindampfen der Lösung hergestellt worden, um eine bessere Löslichkeit zu garantieren. Der ermittelte beste Ansatz ist für die weiteren Proben genutzt worden. Dabei ist der beste Garant für eine „gute“ Lösung eine Einwaage von 60 mg Zinkoxidhydrat auf elf ml 28 Gew.-% wässrigen Ammoniak. Dieser Ansatz wird in einem Ölbad bei 40°C unter ständigem Rühren mindestens über eine Nacht gelöst. Frühestens eine Stunde nach dem Ansatz werden zwei Milliliter der Lösung verdampft, was zu einer molaren Konzentration der Lösung von ca. 0,057 mol/l führt. Diese Methode liefert einen Ansatz, welcher optimiert ist bezüglich der höchstmöglichen Konzentration, mit einer gleichzeitig garantierten völligen Löslichkeit.

Bei den Lösungsversuchen ist festgestellt worden, dass eine vollständige Lösung von 60 mg des Hydrates in weniger als sieben Millilitern Ammoniak nicht möglich ist, da bei einer geringeren Ammoniakkonzentration eine Übersättigung der Lösung auftritt. Die bestimmten Beweglichkeiten und Schwellspannungen für die hergestellten Transistoren sind in Abb. 6.4 dargestellt.

Es wird deutlich, dass - abgesehen von der Lösungskonzentration mit 0,057 mol/l -

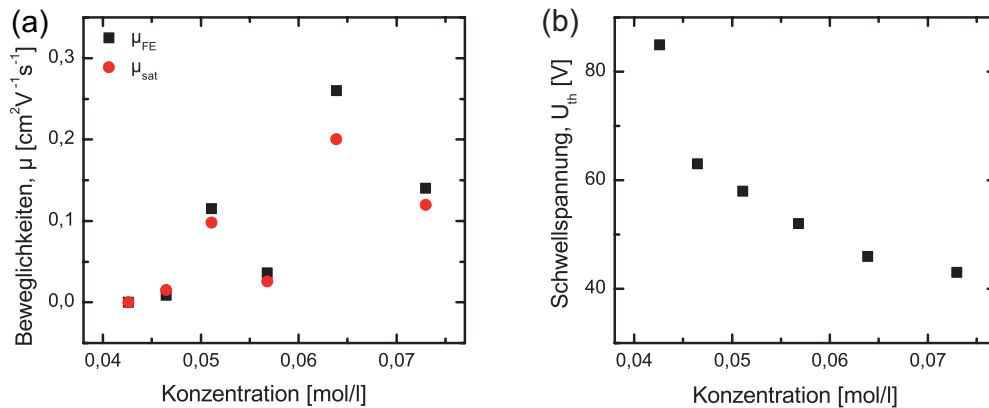


Abbildung 6.4: Beweglichkeiten (a) und Schwellspannung (b) für verschiedene Lösungskonzentrationen, für eine Menge von Ammoniak in 1 ml Schritten von rechts nach links von 7-12 ml, bei 60 mg Einwaage.

die Beweglichkeiten einen Trend zeigen, der ein Maximum für eine Lösungskonzentration von 0,064 mol/l aufweist. Dies entspricht einer Menge von 8 ml Ammoniak auf 60 mg des Hydrats. Die Schwellspannung nimmt mit zunehmender Konzentration ab, d. h. mit abnehmendem Ammoniakgehalt wird die Schwellspannung kleiner. Dies kann daran liegen, dass die Schichten aus einer Lösung mit weniger Ammoniak dichter werden, besonders auch an der Grenzfläche zum Isolator und somit eine bessere Voraussetzung für einen Stromtransport an der Grenzschicht bieten.

Es konnte jedoch, wie bereits erwähnt, auch festgestellt werden, dass der auf 8 ml konzentrierte Lösungsansatz nicht immer eine vollständige Löslichkeit aufweist, was sich darin äußert, dass eine milchige, nicht (sehr) leitfähige Schichten bildende Suspension entsteht. Daher wird der optimale Lösungsansatz auf nur 9 ml eingedampft.

6.2.2 Temperaturbehandlung und Mehrfachbeschichtung

Um die Eigenschaften des Transistors zu verbessern, ist die Temperatur des Tempereschrittes von entscheidender Bedeutung, da der Halbleiter-Isolator-Kontakt signifikant durch diesen Schritt beeinflusst wird. Durch eine Erhöhung der Temperatur bei der Schichtumsetzung sind bessere Transistoreigenschaften zu erwarten, da die Isolator-Halbleiter-Grenzfläche verbessert werden sollte. Um dies zu untersuchen, sind Proben bei Temperaturen zwischen 125°C und 500°C hergestellt worden.

Ebenfalls spielt die Schichtdicke bei solchen dünnen Schichten, wie sie hier vorliegen, eine große Rolle, daher soll auch untersucht werden, ob mehrfaches Beschichten und Tempern zu einer Verbesserung des Transistorverhaltens führt. Es sind Proben in mehreren Schritten mit der Lösung beschichtet und getempert worden. Nach dem ersten Lackschleudern ist die Probe getempert worden, wieder UV-ozonisiert und anschließend erneut beschichtet und getempert worden. Dies ist unter Raumluft durchgeführt worden, bis drei Schichten auf dem Substrat abgeschieden worden sind.

Temperaturbehandlung

Die Ergebnisse der zur Analyse des Einflusses der Temperatur des Umsetzungsschrittes hergestellten Proben werden im Folgenden dargestellt. In Abb. 6.5 sind die zugehörigen Beweglichkeiten und Schwellspannungen in Abhängigkeit von der Temperatur gezeigt. Man erkennt deutlich, dass die charakteristischen Parameter, beson-

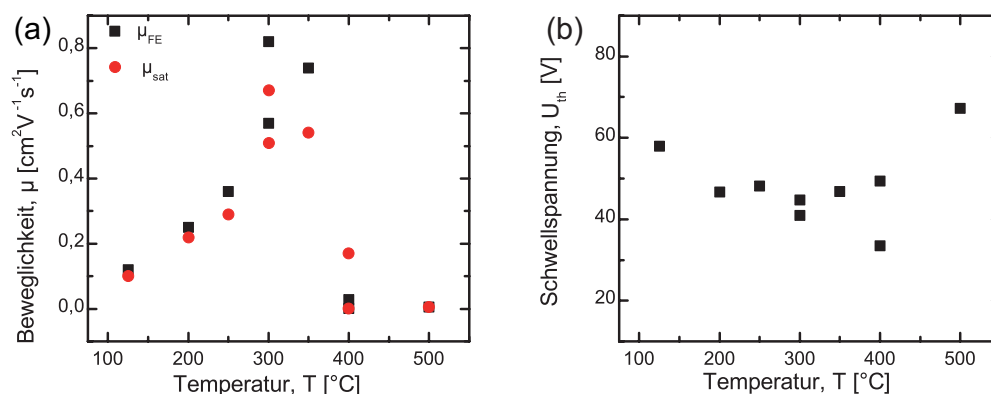


Abbildung 6.5: Beweglichkeiten (a) und Schwellspannung (b) abhängig von der Temperatur während des Temperschrittes.

ders die der Beweglichkeit, eine starke Abhängigkeit von der Temperatur während der thermischen Behandlung aufweisen. Während die Schwellspannung keinen klaren erkennbaren Trend zeigt, weist die Beweglichkeit ein Maximum zwischen 300 und 350 $^{\circ}\text{C}$ von $\mu_{FE} \approx 0,8 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ auf. Ursächlich für den Abfall in der Beweglichkeit mit höheren Temperaturen ist wahrscheinlich eine stärkere Kristallisation in den Schichten, die bei höheren Temperaturen getempert werden. Dies lässt sich

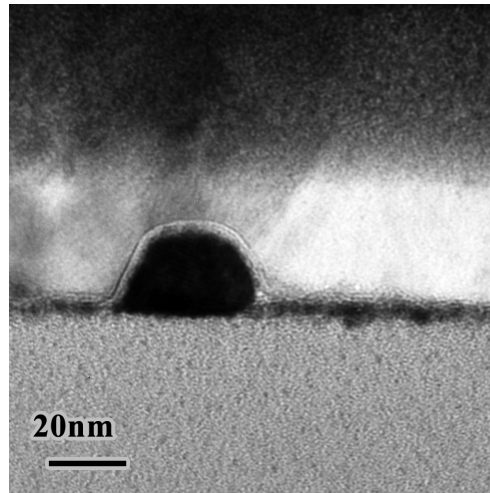


Abbildung 6.6: TEM-Aufnahme einer Probe, welche bei 500°C getempert worden ist.

durch eine TEM-Analyse untermauern, in welcher eine Probe im Querschnitt untersucht worden ist, die bei 500°C getempert worden ist und deren Hellfeldaufnahme in Abb. 6.6 gezeigt wird. Es lässt sich deutlich eine starke Inhomogenität der dünnen Schicht beobachten, was durch eine verstärkte Kristallisation erklärt werden kann. Ein Kristallit der Größe von mehr als 20 nm ist deutlich erkennbar. Solche Strukturen lassen sich über die ganze Schicht verteilt auffinden. Hierdurch werden die elektrischen Eigenschaften des Bauteils negativ beeinflusst, da die Ladungsträger durch die Geometrie des Halbleiters zum Teil von der optimalen Grenzschicht zwischen Halbleiter und Isolator weggeführt werden müssen. Daher sinkt mit zunehmender Kristallisation in extrem dünnen Schichten auch der Wert für die Beweglichkeit der Ladungsträger im Bauteil. Je stärker eine Kristallisation auftritt, desto größer ist auch die Wahrscheinlichkeit des völligen Ausfalls des Bauteils. Mit zunehmender Kristallisation reißt der Film aufgrund des Materialverlustes an den entsprechenden Stellen und es gibt keine durchgehenden Transportpfade mehr.

Ein ähnliches Verhalten lässt sich in [98] beobachten. Die von Hasuike et al. hergestellten Schichten neigen bei höheren Temperaturen zu einer verstärkten Kristallisation. Daher sinkt die Beweglichkeit der Ladungsträger im Bauteil, wie es auch in nanopartikulären Systemen der Fall ist, da kein direkter, planer Weg entlang der Grenzschicht besteht [78].

Mehrfachbeschichtung

In Abb. 6.7 (a) ist die Ausgangskennlinie einer einfach beschichteten Referenzprobe und in (b) einer zugehörigen dreifach beschichteten Probe gezeigt. Es ist gut zu erkennen, dass die Probe, welche mehrfach beschichtet worden ist, eine höhere Leitfähigkeit aufweist. Für beide Proben liegt die Beweglichkeit μ_{FE} bei

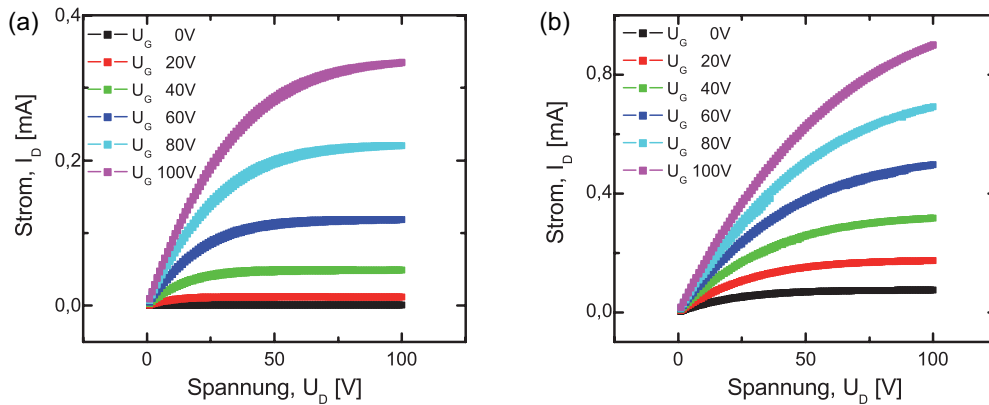


Abbildung 6.7: Ausgangskennlinien einer in (a) einfach beschichteten und in (b) dreifach beschichteten Probe.

$0,14 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Unterschiede stellt man jedoch bei der Schwellspannung fest. Diese liegt für die einfach beschichtete Probe bei 35 V und für die dreifach beschichtete Probe bei -28 V. Das On/Off-Verhältnis verschiebt sich von 19.000 auf 6.000, während die untere Abschätzung der Fallenzahl bei beiden Proben im Bereich von $10^{12} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-2}$ liegt. Da die mehrfach beschichtete Probe eine dickere und dichtere Schicht aufweisen sollte, lässt sich die größere Leitfähigkeit erklären. Da sich jedoch das On/Off-Verhältnis verschlechtert, lässt sich durch diese Methode der Probenherstellung kein Vorteil gewinnen.

6.2.3 Einfluss des Elektrodenmaterials

Um den Einfluss des Elektrodenmaterials zu untersuchen, sind im Rahmen dieser Arbeit ZnO-Proben hergestellt worden, welche jeweils eine Aluminium- und eine Goldelektrode besitzen. Wie auch in Kapitel 2.3 erläutert und im ZnO-Review von Özgür erwähnt [120], wird erwartet, dass Gold einen Schottky-, während Aluminium

einen Ohmschen Kontakt zu ZnO liefert. Durch die hergestellten Proben kann die Natur der hier hergestellten Kontakte analysiert werden. Der entsprechende Teil der Aufdampfmaske ist dazu mit einem Glasplättchen abgedeckt worden und nacheinander sind zwei Bedampfungen vorgenommen worden.

Die hergestellten Proben mit unterschiedlichem Elektrodenmaterial liefern Ausgangskennlinien, wie sie in Abb. 6.8 dargestellt werden. Dabei ist zu erkennen, dass beide Kennlinien nahezu identisch aussehen und keine von beiden einen nichtlinearen Anstieg im Anlaufbereich aufweist. Beide Kontakte scheinen Ohmscher Natur zu sein und eine gute Injektion von Elektronen ins Leitungsband zu ermöglichen. Dies spricht dafür, dass die hergestellten Schichten schon eine sehr hohe „Grundleitfähigkeit“ aufweisen. Diese Leitfähigkeit wird durch intrinsische Defekte im Material, die dünne Schichtdicke und den damit größeren Einfluss der Oberflächenleitfähigkeit durch Adsorbate hervorgerufen. Für die in Abb. 6.8 gemessenen Ausgangskennli-

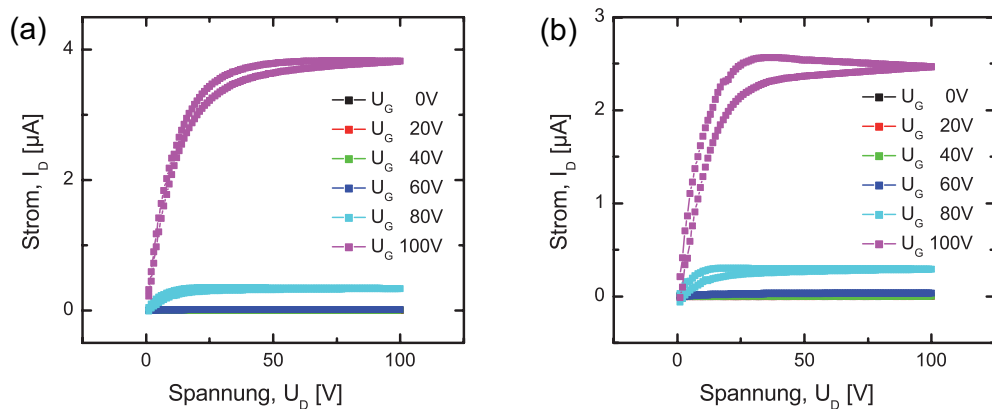


Abbildung 6.8: Ausgangskennlinien einer Probe, welche eine Gold- und eine Alumini-
umelektrode besitzt. In (a) ist die Drainelektrode aus Gold und die Sourcelektrode aus
Aluminium; in (b) ist es umgekehrt.

nien zeigt sich auch in der Auswertung der zugehörigen Transferkennlinien, dass kaum ein nennenswerter Unterschied zwischen der Kontaktierung der ZnO-Schicht mit Gold oder Aluminium auftritt. Die bestimmten Schwellspannungen für beide Messungen liegen bei $U_{th} = 78$ V. Der Unterschied in der Leitfähigkeit der beiden Proben ist auf die Degradation der Schichten in der Glovebox zurückzuführen. Untersuchungen hierzu werden im Folgenden aufgezeigt. Die im weiteren Verlauf

hergestellten Bottom-Gate-Proben werden aufgrund der vorherigen Untersuchungen mit Aluminiumelektroden kontaktiert, da es die günstigere Alternative zu Gold darstellt.

6.3 Atmosphäreneinfluss

6.3.1 Stabilität und Liegezeit nach dem Lackschleudern

Die Sensitivität von ZnO-Oberflächen gegenüber bestimmten Gasen wird deutlich, wenn man die Verwendung als Gassensor, wie z.B. in [121] betrachtet. Dabei wird verständlich, welche große Rolle der Einfluss von Adsorbaten, besonders auf dünne Schichten, bzw. Schichten mit großer Oberfläche- zu Volumenrate, spielt [122].

Daher sind die Einflüsse verschiedener Gase auf die hergestellten Transistoren und die zeitliche Änderung der Proben bei Lagerung in der Handschuhbox untersucht worden.

Um die Stabilität der Proben zu untersuchen, sind vier gleiche Proben hergestellt und über einen Zeitraum von mehreren Tagen vermessen worden. Zur weiteren Analyse sind die Messungen nach bestimmten Abständen wiederholt worden. Ebenfalls ist untersucht worden, wie stark sich die Liegezeit t_1 der Proben nach dem Lackschleudern auf die Transistoreigenschaften auswirkt. Dadurch soll eine optimierte Liegezeit ermittelt werden, um sicherzustellen, dass der Einfluss von t_1 gering gehalten wird. So soll keine Veränderung der Proben durch ein ungünstig gewähltes t_1 mehr auftreten. Für diese Versuche ist die Reihenfolge, in welcher die Messungen durchgeführt worden sind, verändert worden - die Herstellung der Proben ist gleich geblieben. In welcher Weise permutiert worden ist, ist Tabelle 6.1 dargestellt.

Einfluss der Expositionsdauer in Stickstoff

In Abb. 6.9 sind die ersten Messungen der vier nacheinander hergestellten Proben dargestellt.¹ Die Beweglichkeiten dieser Proben liegen bei 0,54; 0,02; 0,01 und 0 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (a-d). Ein noch stärkerer Einfluss lässt sich an den Werten der Schwell-

¹Der Sprung in der 80 Volt-Kurve bei der zweiten Probe ist vermutlich auf eine Erschütterung zurückzuführen, wodurch der Kontakt zwischen Probe und Messspitze geändert wurde.

Tabelle 6.1: Zyklische Permutation der Messreihenfolge, abhängig von der Reihenfolge in welcher die Proben gespinncoatet worden sind. Die dritte Messreihe dient als Referenz.

gespinnt als	erstes	zweites	drittes	viertes
erste Messreihe	2	3	4	1
zweite Messreihe	4	1	2	3
dritte Messreihe	1	2	3	4

spannung erkennen. Diese verschiebt sich mit zunehmender Liegezeit von -122 V über -3 V und 52 V nach 78 V. Es ist deutlich zu erkennen, dass eine Degradation der Proben stattfindet; mit zunehmender Liegezeit und bei gleicher angelegter Spannung gibt es scheinbar nicht mehr so viele freie Ladungsträger im Bauteil. Parallel nimmt die Trapdichte, abgeschätzt aus dem Subthresholdswing, ab. Die hier ermittelten Werte betragen: $8,66 \cdot 10^{13}$; $6,39 \cdot 10^{12}$; $3,5 \cdot 10^{12}$ und $5,2 \cdot 10^{11} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$.

Wird die Probe erst nach längerer Zeit in der Glovebox vermessen, so wird eine Hysterese erkennbar.

Für die Proben, welche in Abb. 6.9 dargestellt sind, lässt sich eine Schwellspannungsverschiebung von -4 V, 37 V, 19 V und 7 V beobachten. Man muss davon ausgehen, dass auch bei der leitfähigsten Probe in (a) eine Hysterese auftritt, diese jedoch nicht sichtbar ist, da die Skala für die Stromachse weiter gewählt werden muss.

Die zeitabhängige Entwicklung der ersten Probe, welche für eine Woche in der Glovebox gelagert worden ist, ist in Abb. 6.10 dargestellt. Deutlich lässt sich der Leitfähigkeitsverlust erkennen, es entsteht ein Bauteil, welches im Anreicherungsmodus arbeitet und bei null Volt am Gate nahezu keine Leitfähigkeit im Kanal aufweist. Allerdings lässt sich auch erkennen, dass sich die Probe stabilisiert. Vergleicht man (c) und (d), so erkennt man, dass kaum ein weiterer größerer Abfall im Maximalstrom auftritt, obwohl vier Tage zwischen den beiden Messungen liegen.

Diese Entwicklung ist charakteristisch für alle Proben. Trägt man den maximal erreichten Drainstrom bei 100 Volt am Gate und am Drain über der Zeit auf, die die Proben in der Stickstoffatmosphäre gelegen haben, so erhält man Abb. 6.11.

Deutlich lässt sich der Verlust der Leitfähigkeit mit zunehmender Liegezeit in der Glovebox erkennen. In [123] ist gezeigt, dass die Änderung der Oberflächenkonzentration der adsorbierten Teilchen mit der Zeit eine exponentielle Abhängigkeit aufweist. Daher lässt sich durch den exponentiellen Abfall des maximalen Stromes über der Zeit vermuten, dass Adsorbate eine große Rolle bei der Leitfähigkeit der dünnen Schichten spielen.

Somit wird die Ladungsträgerdichte im Material durch die Atmosphäreneinflüsse verändert und die Leitfähigkeit der Schichten beeinflusst. So ist es auch zu verstehen, dass Zinkoxid auch als Gassensor eingesetzt werden kann. Von großem Interesse für die Anwendung der Transistoren in z.B. Funketiketten ist die Stabilität

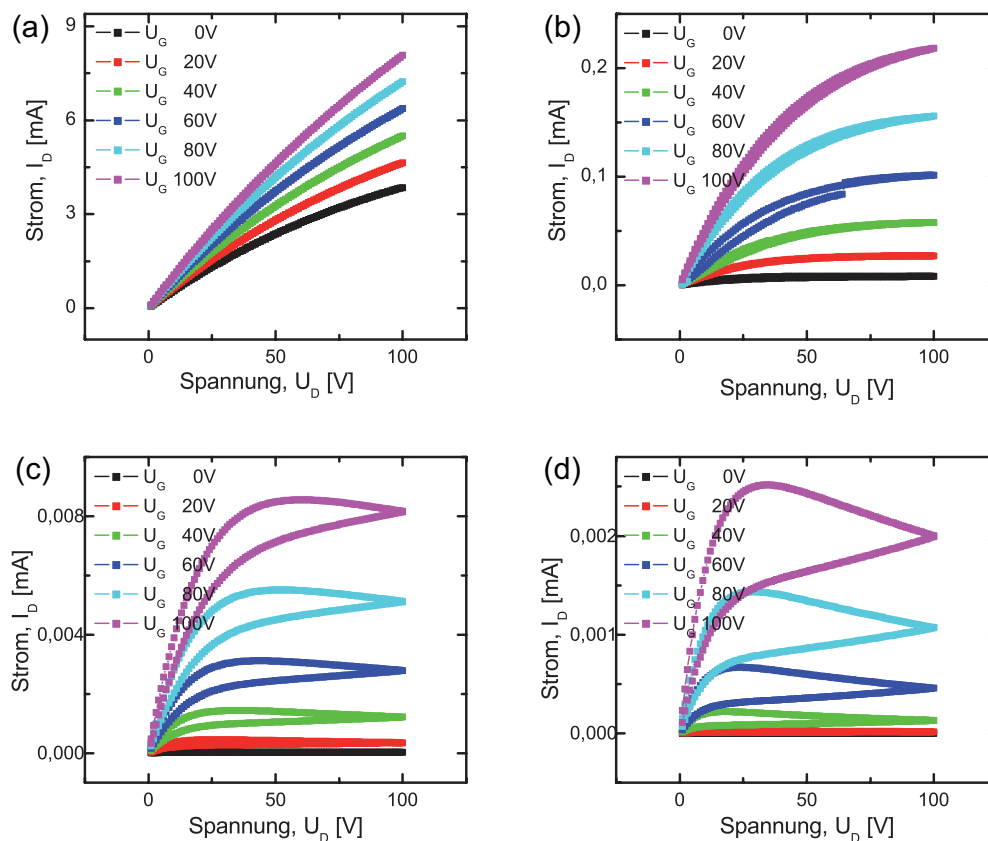


Abbildung 6.9: Ausgangskennlinien vierer gleich hergestellter Proben, welche unter Stickstoff bei 125°C getempert worden sind, gemessen nach unterschiedlichen Zeiten nach dem Ausschleusen aus der Bedampfungskammer. (a) nach 20 Minuten, (b) nach 50 Minuten, (c) nach 80 Minuten, (d) nach 110 Minuten.

der Bauteile gegenüber der sie umgebenden Atmosphäre. Besonders wünschenswert sind Bauteile, welche keinerlei zeitliche Veränderung aufweisen, ohne einen weiteren Herstellungsschritt (Passivierung) zu erfordern.

Einfluss der Expositionsdauer an Luft nach dem Lackschleudern

Was bei der Auswertung für alle hergestellten Proben auffällt ist, dass die zuerst gemessene und damit auch zuerst beschichtete Probe fast immer die höchste Leitfähigkeit aufweist. Daher werden hier die Ergebnisse der Permutationsexperimente vorgestellt und erläutert. In Abb. 6.12 sind die maximalen Drainströme für die verschiedenen Messreihen aufgeführt.

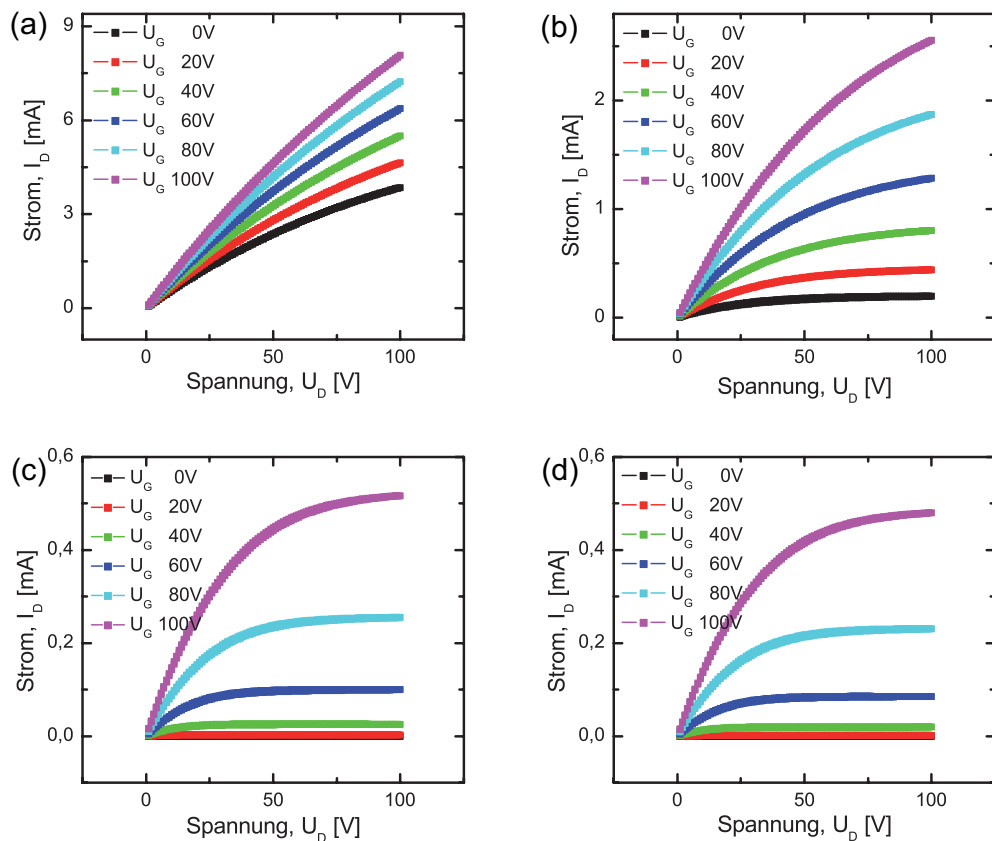


Abbildung 6.10: Ausgangskennlinien zu einer Probe, welche nach unterschiedlich langer Lagerung in der Glovebox gemessen worden ist. (a) nach 20 Minuten, (b) nach 2 Stunden und 20 Minuten, (c) nach 1 Tag, 21 Stunden und 20 Minuten, (d) nach 5 Tagen, 23 Stunden und 40 Minuten.

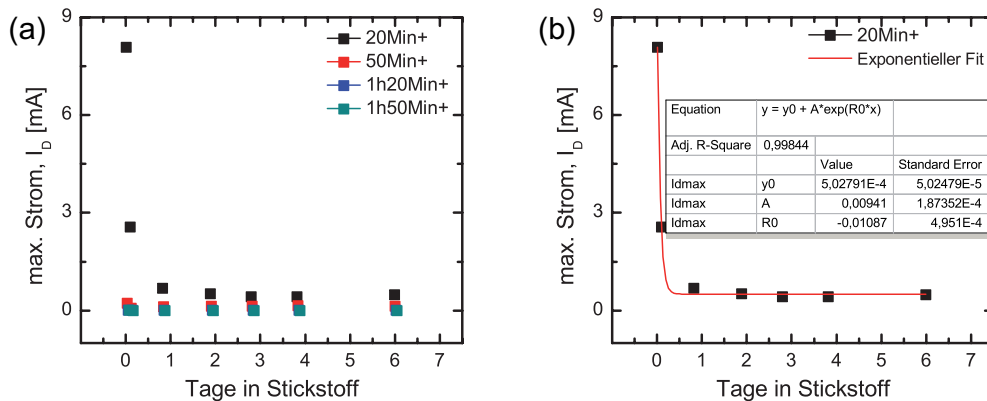


Abbildung 6.11: (a) Auftragung des maximalen Drainstromes vierer Proben über die Zeit, für eine Drain- und Gatespannung von 100 V. In (b) ist ein exponentieller Fit der Messwerte der ersten Probe zu sehen, welcher für einen starken Einfluss von Adsorbaten auf die Schichten spricht.

Wenn die Proben eine so hohe Leitfähigkeit aufgewiesen haben, dass die Messungen in die Strombegrenzung des Messgerätes (10 mA) gelaufen sind, so ist bei den linearen Messkurven der maximale Drainstrom durch eine Gerade ermittelt worden, welche die gleiche Steigung wie die Messkurve besessen hat. Es lässt sich gut

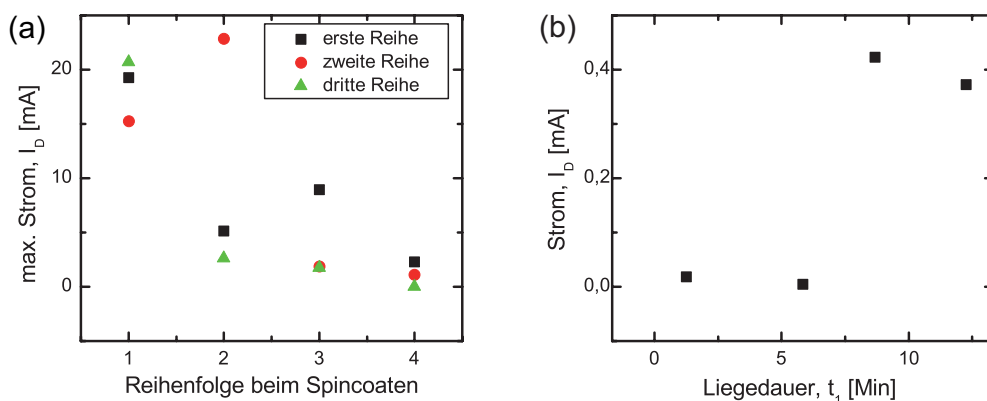


Abbildung 6.12: Messungen zur Untersuchung des Einflusses der Liegedauer nach dem Lackschleudern. In (a) ist die Messreihenfolge zyklisch permutiert worden, wie in Tab. 6.1 dargestellt und der zugehörige maximale Drainstrom bei $U_D = U_G = 100$ V aufgetragen. In (b) ist der maximale Strom für vier Proben aufgezeigt, welche unterschiedlich lange nach dem Lackschleudern liegen gelassen worden sind, um t_1 zu optimieren.

erkennen, dass der Parameter t_1 einen starken Einfluss auf die Leitfähigkeit der Proben hat. Die Probe einer Reihe, welche am längsten an der Atmosphäre gelegen hat, bevor sie in den Ofen gekommen ist, weist bis auf einen Ausreißer die größte Leitfähigkeit auf.

Um zu vermeiden, dass der Einfluss dieses Parameters t_1 zu stark die Ergebnisse von anderen zu untersuchenden Parametern verfälscht, sind Messreihen erstellt worden, bei welchen die Liegedauer t_1 der Proben variiert worden ist. Das Ziel dieser Untersuchungen hat in der Feststellung eines Wertes für t_1 gelegen, ab welchem nur noch geringe Abweichungen der Proben untereinander auftreten. Dabei zeigt sich deutlich, dass die Proben ab einer Liegedauer von ca. zehn Minuten keine größere Veränderung mehr aufweisen. In Abb. 6.12 (b) ist der maximale Drainstrom für vier Proben aufgetragen, welche unterschiedlich lange nach dem Beschichtungsprozess liegen gelassen worden sind. Deutlich lässt sich der Anstieg nach einer längeren Liegezeit erkennen. Die Ursache für diese extreme Empfindlichkeit der Proben gegenüber der Liegedauer, kann wiederum am Einfluss von Adsorbaten und der eintretenden Eintrocknung der Schicht liegen. Die Proben, welche nicht so lange an Atmosphäre gelegen haben und somit schneller in den auf 90°C vorgeheizten Ofen gekommen sind, sollten eine - durch schlagartigere Verdampfen des Ammoniaks und Wassers - deutlich inhomogenere Schicht aufweisen. Daher ist bei der weiteren Probenherstellung nach dem Lackschleudern der letzten Probe eine Wartezeit von zehn Minuten eingerichtet worden, bevor die Proben in den Ofen gelegt worden sind. Hierdurch soll eine bessere Vergleichbarkeit der hergestellten Proben untereinander und eine Verbesserung des TFT-Verhaltens erzielt werden.

6.3.2 Tempergase und Nachbehandlung in synthetischer Luft

Es sind Proben hergestellt worden, welche in verschiedenen Gasatmosphären temperaturbehandelt worden sind. Dafür sind als Atmosphäre Stickstoff (N_2), Sauerstoff (O_2), synthetische Luft (20,5% O_2 in N_2), Vakuum (0,1 mbar) und 5% bzw. 20% H_2 für die entsprechende Konzentration von molekularem Wasserstoff in molekularem Stickstoff genutzt worden. Alle verwendeten Gase haben eine Reinheit von 99,98% oder besser.

Da der Einfluss von Adsorbaten bei einer Sauerstoffkonzentration von unter 30 ppm keine Rolle spielen sollte [122], ist dies mit Hilfe von synthetischer Luft analysiert worden. Dazu sind jeweils vier Proben hergestellt worden, welche unter dem gleichen Gas getempert und dann gezielt unterschiedlich lange synthetischer Luft ausgesetzt worden sind. Dafür sind die Proben nach dem Aufdampfprozess für die Elektroden in eine eigens hierfür gebaute Prozesskammer gebracht worden. Danach ist die verschlossene Kammer aus der Handschuhbox ausgeschleust worden. Für eine Minute ist synthetische Luft durch die Kammer geleitet und anschließend ist diese verschlossen worden. Nun sind die Proben für die gewünschte Zeit der Atmosphäre ausgesetzt gewesen und abschließend ist die Kammer für vier Minuten mit Stickstoff durchspült worden. Dies geschieht, um die Proben schließlich in der Messhandschuhbox wieder aus der Kammer herausbringen zu können.

Einfluss der Temperaturatmosphäre

Die Ergebnisse der Gasatmosphäre-Reihen sind in Abb. 6.13 gezeigt. Die Proben, welche die Werte für (a) und (b) liefern, sind für 45 Minuten bei 125°C getempert worden. Nach dem Aufdampfen der Elektroden sind die Proben keiner Luft ausgesetzt worden ($t_4 = 0$ min). Man sieht deutlich, dass sich die Schwellspannung sehr weit im negativen Bereich befindet, was an der hohen intrinsischen Leitfähigkeit der Schichten liegt. Die extremsten Werte sind für eine Probe gemessen worden, welche in 20% Formiergas behandelt worden ist. Diese Probe weist eine Schwellspannung von -185 V und eine Beweglichkeit von $\mu_{FE} = 0,4 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ auf. Da die Sättigungsbeweglichkeit zum Teil nicht aus den Werten eines gesättigten Stromes bestimmt werden kann, da keine Sättigung in dem vermessenen Spannungsbereich auftritt, entsteht die große Abweichung zwischen den bestimmten Feldeffekt- und Sättigungsbeweglichkeiten. Es fällt auf, dass die optimalsten Werte bzgl. der Beweglichkeit für die in Formiergas getemperten Proben auftreten, da hier eine geringe Schwellspannung gemeinsam mit hohen Beweglichkeiten auftritt. Jedoch haben diese Proben nur ein geringes On/Off-Verhältnis aufgezeigt.

In Kapitel 6.2.2 ist die optimierte Temperatur für den Tempersschritt zu ca. 300°C ermittelt worden, um maximale Beweglichkeiten zu erreichen. Bei einem Gasfluss von 0,1 l/min ist die Temperaturatmosphäre untersucht worden. Die Proben sind hierfür

eine Stunde bei 300°C getempert worden. Nach dem Aufdampfen der Elektroden sind diese Proben jedoch der Laboratmosphäre ausgesetzt worden, um sie in die Messglovebox zu befördern. Daher entsteht im Vergleich zu den anderen Proben ein verbessertes Transistorverhalten in der Hinsicht, dass die Proben nahezu aus sind, wenn keine Spannung am Gate anliegt. Dies kann an Sauerstoffadsorbaten liegen, welche sich an der Oberfläche der Schicht anlagern, was im folgenden Kapitel dieser

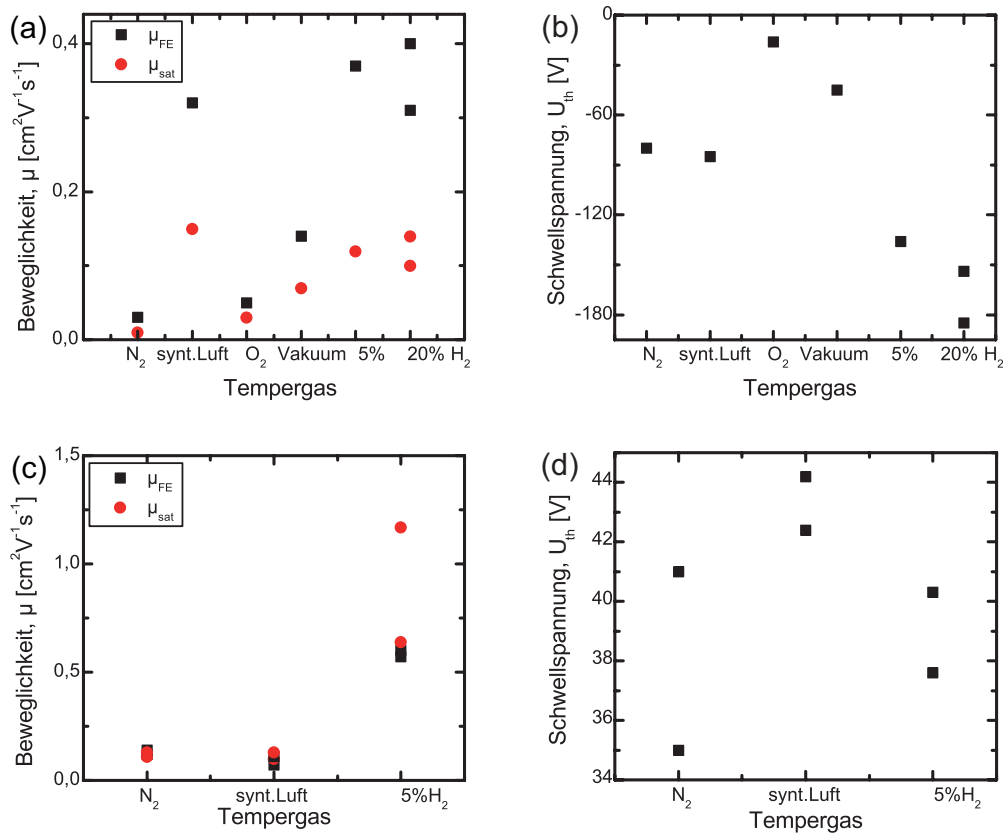


Abbildung 6.13: Auftragung der Beweglichkeiten und der zugehörigen Schwellspannung über dem Tempergas. Die verwendeten Atmosphären sind: Stickstoff, synthetische Luft, Sauerstoff, Vakuum und 5%, 10% und 20% Wasserstoff in Stickstoff. Die in (a) und (b) gezeigten Proben sind nach dem Elektrodenaufdampfen keiner Luft ausgesetzt worden ($t_4 = 0$ min) und bei 125°C im Vakuumofen für 45 Minuten getempert worden. Die zu (c) und (d) gehörigen Proben sind bei 300°C für eine Stunde im Rohrfen bei einem jeweiligen Gasdurchfluss von 0,1 l/min getempert und nach dem Aufdampfen der Elektroden durch die Laborluft in die Messglovebox überbracht worden.

Arbeit noch untersucht werden soll. Deutlich sieht man in (d), im Vergleich zu (b), die Verschiebung der Schwellspannung in den positiven Bereich. Erneut scheint die Formiergasatmosphäre die besten Proben zu liefern; bei der höheren Temperatur sind sogar Beweglichkeiten größer als $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ möglich, was in der druckbaren Elektronik eine Richtgröße darstellt.

Es ist jedoch anzumerken, dass eine relativ hohe Schwankung der Werte auch innerhalb derselben Messerie nicht vermieden werden konnte.

Nachbehandlung in synthetischer Luft

In Abb. 6.14 ist der maximale Drainstrom bei $U_D = 100 \text{ V}$ und $U_G = 60 \text{ V}$ in Abhängigkeit von der Temperaturatmosphäre gezeigt. Dabei ist in (b) eine prozentuale, halblogarithmische Auftragung gewählt.

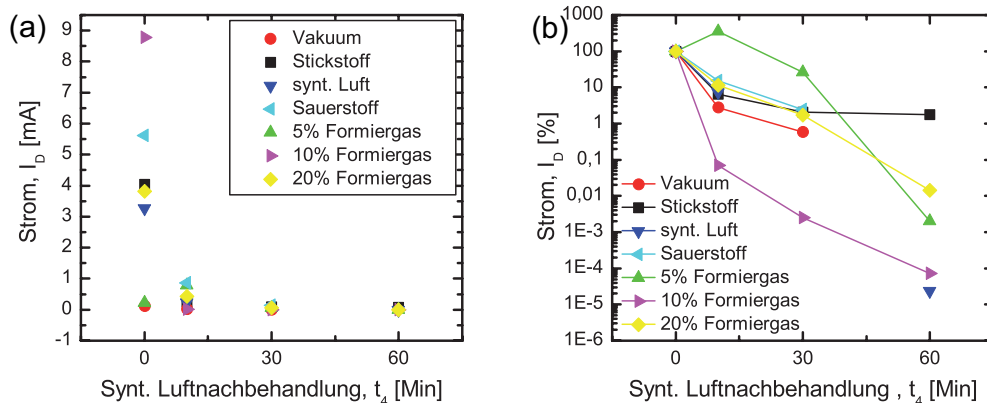


Abbildung 6.14: Einfluss der Nachbehandlung mit synthetischer Luft (t_4), bei Benutzung unterschiedlicher Tempergase. (a) zeigt den Drainstrom für 100 V_D und 60 V_G und (b) eine halblogarithmische, prozentuale Auftragung desselben.

Man kann deutlich den starken Abfall des maximalen Drainstromes erkennen, sobald die Proben der Luft ausgesetzt worden sind. Allerdings ist auch auffällig, dass die Proben, welche unter sauerstoffreicher Atmosphäre getempert worden sind, eine höhere Stabilität aufweisen. Das kann daran liegen, dass Sauerstoffstellen abgesättigt werden. Dass trotzdem ein Unterschied innerhalb dieser Reihen auftritt, liegt am Herstellungsprozess: Mögliche Oberflächenadsorbate werden nach dem Tempereschritt in der Aufdampfkammer im Vakuum von $2 \cdot 10^{-6}$ mbar wieder von der

Probe abgelöst, wenn die Source- und Drainelektroden aufgebracht werden. Die Proben, welche nun im Anschluss mit synthetischer Luft behandelt worden sind, weisen demzufolge wieder eine niedrigere Leitfähigkeit auf. Besonders auffällig, wenn man Abb. 6.14 betrachtet ist, dass alle Proben, welche in reduzierender Atmosphäre getempert worden sind, die geringste Stabilität gegenüber der (synthetischen) Luftbehandlung aufweisen. Eine mögliche Ursache für dieses Verhalten ist, dass die Proben Wasserstoff aufgenommen haben und dieser mit dem in der Luft enthaltenen Sauerstoff OH-Gruppen bildet. Diese Gruppen entziehen dem Material freie Elektronen, welche unter anderen Umständen zur Leitfähigkeit beigetragen hätten.

6.3.3 Isolatormaterial

Durch die Verwendung von dünneren isolierenden Schichten, besonders mit einer höheren relativen Permittivität, wird es möglich sein, die Transistoren zu geringeren Betriebsspannungen zu führen. Als Vorversuch hierfür ist mit Hilfe einer chemischen

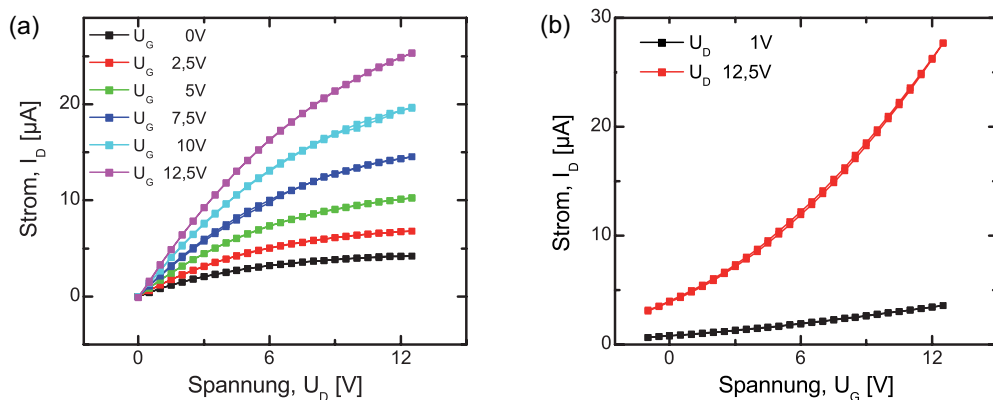


Abbildung 6.15: Kennlinien eines Bottom-Gate-Top-Kontakt-ZnO-TFTs mit einer SiN-Schicht als Isolator. Deutlich lässt sich an der Ausgangskennlinie in (a) erkennen, dass geringere Spannungen nötig sind, um den Transistor zu schalten. (b) zeigt die zugehörige Transferkennlinie der Probe.

Gasphasenabscheidung (CVD, engl. *Chemical Vapour Deposition*) eine Schicht aus Siliziumnitrid (SiN_x) als Isolator genutzt worden (s. [124]). Diese sollte nur eine Dicke von ca. 100 nm aufweisen, besitzt jedoch eine kleinere relative Permittivität als SiO_2 ($\epsilon_{r,\text{SiO}_2} = 3,9 > 2,0 = \epsilon_{r,\text{Si}_3\text{N}_4}$). Um die gleiche Kapazität der bisherigen

Anordnung zu erhalten, sollte die Isolatorschicht also halb so dick sein, wie die SiO₂-Schicht. In Abb. 6.15 ist eine der erhaltenen Ausgangs- und Transferkennlinien gezeigt. Deutlich lässt sich in (a) und (b) erkennen, dass geringere Spannungen als bei der Verwendung der SiO₂-Substrate nötig sind, um den Transistor zu schalten.

6.3.4 Diskussion und Fazit

Durch Sauerstofffehlstellen und Metall auf interstitiellen Gitterplätzen weisen die hergestellten Schichten bereits eine hohe Grundleitfähigkeit auf. Diese Ursachen werden jedoch stark diskutiert, wobei unter anderem die Sauerstofffehlstellen nur als tiefer Donator vorhanden sein sollen und damit nicht zur Leitfähigkeit bei Raumtemperatur beitragen sollten [125]. Nach den Berechnungen von Van De Walle [125] bildet sich in Zinkoxidkristallen, welche atomarem Wasserstoff ausgesetzt werden, interstitieller Wasserstoff, welcher als flacher Donator agiert, wodurch die Leitfähigkeit der Schichten stark erhöht wird. Dieses Verhalten ist ungewöhnlich, da Wasserstoff in allen anderen Halbleitern als amphotere Störstelle eingebaut wird, d.h. sowohl in einem n- als auch p-leitendem Material als Falle dient. Ebenfalls sind unsere Schichten keinem atomaren, sondern molekularem Wasserstoff ausgesetzt. McCluskey et al. [126] zeigen jedoch auch für ZnO in H₂, dass der Wasserstoff als flacher Donator dient.

Setzt man eine Zinkoxidschicht an Sauerstoff aus, so lagern sich Sauerstoffadsorbate der Form O₂⁻, O²⁻ und O⁻ an der Zinkoxidoberfläche an, dienen somit als Traps für Elektronen, erzeugen eine Verarmungsschicht und senken dadurch die effektive Kanaldicke [121, 127]. Besonders in sehr dünnen Schichten, beziehungsweise bei sehr großer Oberfläche-zu-Volumen-Rate, spielen diese Effekte bei elektrischen Untersuchungen eine große Rolle. Da alle hier aufgeführten Messungen bei Raumtemperatur stattfanden, ist zu erwarten, dass die angelagerten stabilen Adsorbate O₂⁻ sind [127]. Trotz des einfachen Herstellungsprozesses scheinen viele Faktoren die hergestellten Transistoren bzw. Schichten zu beeinflussen. Obwohl ein Oxid genutzt wird, weisen die Schichten eine starke Empfindlichkeit gegenüber atmosphärischen Einflüssen auf. Während der Herstellung der Transistoren ist ebenfalls auffällig, dass selbst unter scheinbar gleichen Herstellungsbedingungen sehr große Unterschiede bezüglich der Eigenschaften der Bauteile auftreten. Im Rahmen dieser Arbeit sind mehr als 288

ZnO-Proben hergestellt worden. Das Alter des Zinkoxidhydrates scheint auch einen Einfluss zu nehmen, da sich mit zunehmender Lagerung das Kristallwasser zu verflüchtigen scheint und somit das Material eine geringere Löslichkeit aufweist. Im nächsten Kapitel werden daher die Ergebnisse der Störstellenanalyse diskutiert, um einen genaueren Einblick in die stattfindenden Prozesse zu erhalten.

7 Diskussion und Erweiterung des Vissenbergmodells

Die aus den vorgestellten Modellen bestimmten Werte für Proben, welche in unterschiedlichen Gasen getempert und unterschiedlich lange synthetischer Luft ausgesetzt worden sind, sind in Tabelle 7.1 und 7.2 dargestellt. Es lässt sich deutlich erkennen, dass bei Proben welche keiner synthetischer Luft ausgesetzt worden sind, eine höhere Haftstellendichte, N , vorhanden ist. Besonders fällt dies für Proben auf, welche unter wasserstoffhaltiger Atmosphäre getempert worden sind. Hier liegt N bei bis zu $14,5 \cdot 10^{-20} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$.

7.1 Ergebnisse und Diskussion in Hinblick auf die Störstellentiefe und Störstellendichte

In Abb. 7.1 wird noch einmal die unterschiedliche Probenherstellung verdeutlicht. Nachdem zuerst die Lösung aus dem wässrigen Ammoniak und dem Zinkoxydhydrat angesetzt worden ist, wird im zweiten Schritt die Schicht durch Lackschleudern aufgebracht. Die Umsetzung des ammoniakalischen Komplexes erfolgt im Tempereschritt; anschließend werden die Elektroden aufgedampft. Hiernach werden die Proben entweder direkt vermessen, (α), oder vor der Charakterisierung synthetischer Luft ausgesetzt, (β).

Alle Messkurven der hergestellten Proben sind jetzt mit Hilfe der in 2.5 vorgestellten Modelle analysiert worden. Die bestimmten Daten sind in den Tabellen 7.1 und 7.2 zusammengestellt und werden im weiteren Verlauf besprochen. Abb. 7.2 (a) zeigt exemplarisch die Ausgangskennlinie einer Probe, welche unter Stickstoff getempert worden ist und nach der Fertigstellung für 30 Minuten synthetischer Luft ausge-

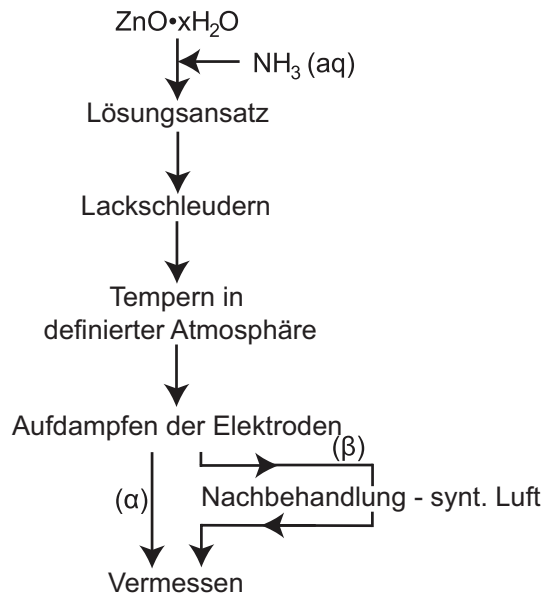


Abbildung 7.1: Herstellungsverlauf für die analysierten Proben. Die Transistoren, bei welchen der Einfluss der Temperatmosphäre analysiert worden ist, sind direkt nach dem Tempern vermessen worden; (α). Für die Proben, bei welchen der Einfluss von Sauerstoff untersucht worden ist, ist nach der Temperung noch eine Nachbehandlung mit synthetischer Luft erfolgt; (β).

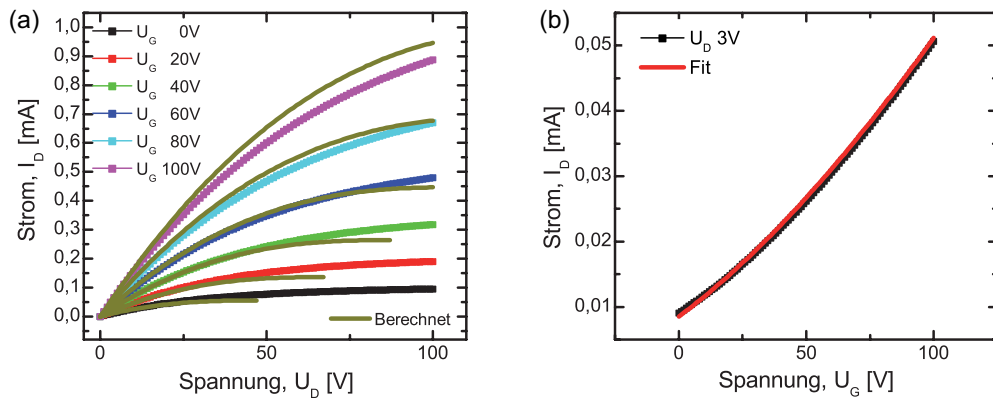


Abbildung 7.2: (a) Ausgangs- und (b) Transferkennlinie einer Probe, welche in Stickstoff getempert worden ist und danach für 30 Minuten synthetischer Luft ausgesetzt worden ist. Herstellungsmethode: (β). Ebenfalls ist die durch den Fit erhaltene Kurve (b) und die daraus berechnete Ausgangskennlinie (a) gezeigt. Die bestimmten Parameter sind $T_0 = 375$ K und $f_0 = 0,0095 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{1-\frac{2T_0}{T}}$.

setzt worden ist. Deutlich lassen sich der lineare und gesättigte Bereich sowie ein klarer Feldeffekt erkennen. Die hier gezeigte Probe hat eine Schwellspannung von -47 V und eine damit nach Gleichung (2.13) bestimmte intrinsische Ladungsträgerdichte von $n_i = 0,51 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Mit einer abgeschätzten effektiven Beweglichkeit von $\mu_{eff,V} = 0,14 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ergibt sich die effektive Ladungsträgerdichte zu $n_{eff,V} = 0,88 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, wobei $\sigma = 0,2 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ genutzt worden ist.

Die zugehörige Transferkennlinie des linearen Bereiches (gemessen bei $U_D = 3$ V) ist in Abb. 7.2 (b) dargestellt. Hier ist auch die durch die Fitprozedur erhaltene Kurve gezeigt, wobei die ermittelten Parameter des Fits bei $T_0 = 375$ K und $f_0 = 0,0095 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{1-\frac{2T_0}{T}}$ liegen. Die Genauigkeit des gezeigten Fits liegt bei 0,9997. Für alle in dieser Arbeit ausgewerteten Kurven weisen die Fits eine Genauigkeit von mehr als 98% auf, was die Annahme eines Hopping-Transportes innerhalb der ZnO Schicht unterstützt. Mit Hilfe der erhaltenen Fitparameter lässt sich wiederum die Ausgangskennlinie errechnen, was in Abb. 7.2 (a) durch die olivfarbenen Kurven gezeigt wird.

7.1.1 Tempergaseinfluss

Mit Hilfe des Modells von Vissenberg ist der Einfluss der Temperatmosphäre analysiert worden, wobei nur Proben betrachtet worden sind, welche nach der Methode in Abb. 7.1 (α) hergestellt worden sind.

Dabei ist ein besonderes Augenmerk auf den Parameter T_0 gelegt worden. Dieser Parameter gibt die Weite der Verteilung der lokalisierten Zustände an. Mit größer werdendem T_0 weitet sich die energetische Verteilung der Zustände auf. Abb. 7.3 (a) zeigt die erhaltenen Werte von T_0 für Proben, welche in unterschiedlichen Gasatmosphären getempert worden sind. Es lässt sich kein Trend zwischen oxidierenden oder reduzierenden Atmosphären beobachten, aber es wird deutlich, dass mit zunehmender Wasserstoffkonzentration auch der Wert für T_0 ansteigt. Gemäß der Annahmen des Modells, bilden sich mit höherer Wasserstoffkonzentration tiefere Zustände in der Bandlücke aus, während an der Bandkante weniger Zustände zu finden sind. Zur Verdeutlichung dieses Verhaltens sind in Abb. 7.3 (b) exemplarisch die Verläufe für $g(E)$ mit zwei unterschiedlichen Werten für T_0 dargestellt. Es lässt sich leicht erkennen, dass mit einem größeren T_0 energetisch tiefere Zustände, aber dafür weniger

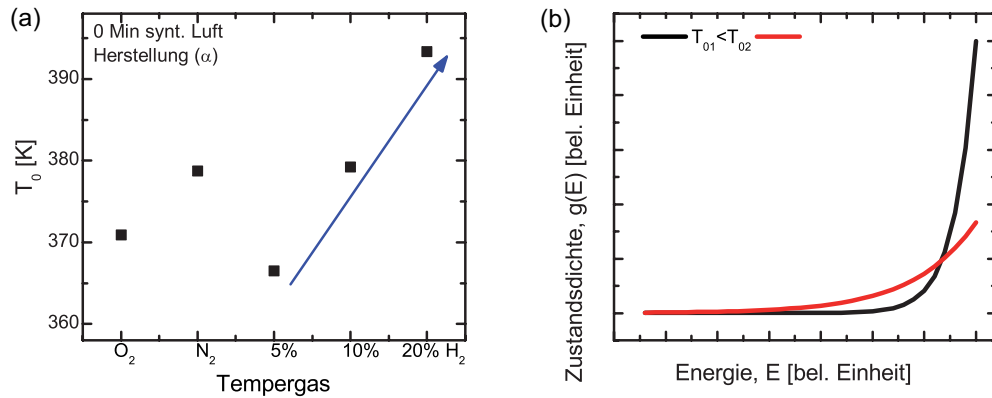


Abbildung 7.3: Ergebnisse der Fitprozedur und exemplarischer Verlauf von $g(E)$. (a) Der ermittelte Fitparameter T_0 , für Proben behandelt mit unterschiedlichen Tempergasen. (b) Exemplarischer Verlauf von $g(E)$ für zwei unterschiedliche Werte für T_0 .

Zustände, an der Bandkante verbunden sind.

Ein Überblick über die energetische Verteilung von unterschiedlichen Defektstellen in ZnO lässt sich in [128] finden.

Nach Abb. 7.3 (a) lässt sich schlussfolgern, dass mit steigender Wasserstoffkonzentration auch mehr Fehlstellen in das Material eingebracht werden. Ebenfalls lässt sich erkennen, dass die Temperatmosphäre einen Einfluss auf die Schwellspannung und Ladungsträgerdichte hat, siehe Abb. 7.4. Die geringste Ladungsträgerdichte lässt

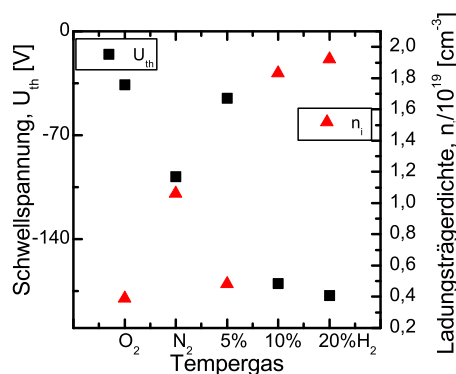


Abbildung 7.4: Schwellspannungen und Ladungsträgerdichten für die in verschiedenen Gasatmosphären getemperten Proben.

sich in der in Sauerstoff umgesetzten Probe finden, die höchsten Ladungsträgerdich-

ten in Proben, welche unter wasserstoffreicher Atmosphäre getempert worden sind. Das spricht dafür, dass durch die Wasserstoffatmosphäre interstitieller Wasserstoff eingebaut wird (s. auch [42, 125, 126]), welcher als flacher Donator dient. Ist die Konzentration von Wasserstoff gering oder ist Stickstoff oder Sauerstoff für den Temperaturschritt genutzt worden, so ist die Situation komplizierter. Neben der Tatsache, dass - aufgrund der wässrigen Ammoniaklösung - weiterhin einige Wasserstoffquellen vorhanden sind, gibt es noch weitere Ursachen für flache Donatorzustände. Look et al. [129] haben z.B. einen weiteren Defektzustand in ZnO aufgezeigt: Zn_i-N_O . Besonders ein hoher Stickstoffdruck fördert die Bildung solcher Zustände und erklärt die hohe Ladungsträgerkonzentration in den Schichten, welche in Stickstoff getempert worden sind. Eine Temperung in Sauerstoff wirkt der Bildung solcher Zustände jedoch entgegen und führt zu der geringsten Ladungsträgerdichte in der Schicht (s. Abb. 7.4).

Überraschenderweise führt die Temperung mit 5% Formiergas ebenfalls zu geringen Ladungsträgerdichten. Dies mag an der Überlagerung zweier möglicher Prozesse liegen. In wasserstoffhaltiger Atmosphäre dominiert H_i als Donator, in Stickstoffatmosphäre Zn_i-N_O . Ebenso ist bei geringer Wasserstoffkonzentration auch die Bildung von H_i-N_O möglich, was elektrisch neutral ist und keinen Donatorcharakter aufweist [129, 130]. Das könnte erklären, warum 5% H_2 in N_2 einen ähnlichen Effekt auf die Ladungsträgerkonzentration wie Sauerstoff hat.

Durch die Untersuchungen der Stabilität der Proben an synthetischer Luft (s. Kap. 7.1.2), lässt sich die Annahme, dass die hohe Ladungsträgerkonzentration je nach Tempergas durch unterschiedliche Donatorzustände hervorgerufen wird, verstärken.

7.1.2 Nachbehandlung mit synthetischer Luft

Zur Analyse des Einflusses von Sauerstoff auf die hergestellten Proben, sind diese synthetischer Luft ausgesetzt worden; wie in Abb. 7.1 (β) aufgezeigt worden ist. Auch auf diese Proben ist die Fitprozedur angewandt worden und T_0 sowie f_0 sind bestimmt worden.

Für alle Proben unabhängig davon in welchem Gas sie getempert worden sind fällt auf, dass T_0 mit zunehmender Dauer an synthetischer Luft abnimmt. Das wird in Abb. 7.5 deutlich. Somit werden tiefe Zustände ausgeheilt, während nah an der

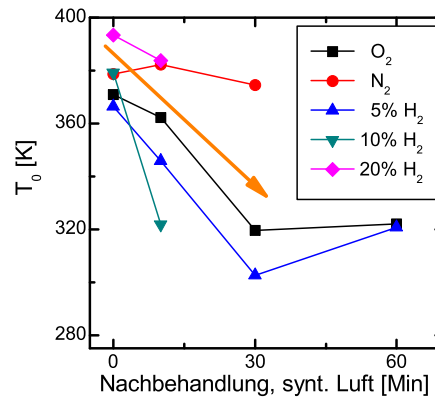


Abbildung 7.5: Entwicklung von T_0 . Mit zunehmender Dauer der Nachbehandlung der Proben mit synthetischer Luft nimmt - unabhängig von der Temperaturatmosphäre - der Wert für T_0 ab.

Bandkante neue energetisch flache Zustände entstehen. Dies gilt wie erwähnt für alle genutzten Tempergase, kann aber abhängig vom Gas unterschiedliche Gründe haben.

Eine Ursache für die Ausheilung von energetisch tiefen Zuständen sowie die Entstehung von flachen Zuständen, kann in der Absättigung von Sauerstofffehlstellen und der Bildung von Sauerstoffadsorbaten (O_2^-) liegen, was insbesondere für die unter Formiergas getemperten Proben von Relevanz ist. O_2^- dient als starker Akzeptor in ZnO. Bei den Proben, welche unter Sauerstoff ausgeheizt worden sind, lässt sich vermuten, dass der überschüssige Sauerstoff, welcher auf interstitiellen Plätzen im Material eingebaut worden ist, in der synthetischen Luft und der Stickstoffatmosphäre der Handschuhbox, die Schicht bei Raumtemperatur wieder verlässt. Dadurch nimmt die Leitfähigkeit der Schichten mit zunehmender Dauer an synthetischer Luft ab.

Die Proben, welche unter Stickstoffatmosphäre getempert worden sind, weisen die geringste Veränderung beim Wert von T_0 auf, wenn sie synthetischer Luft ausgesetzt werden. Dies spricht dafür, dass hier keine übermäßige Konzentration von interstitiellem Sauerstoff vorhanden ist, aber auch keine zusätzlichen Sauerstofffehlstellen während des Temperprozesses - z.B. durch das Verdampfen von H_2O - entstehen.

Betrachtet man die Auftragung der Ladungsträgerdichte n_i über der Dauer der Nachbehandlung, wie sie in Abb. 7.6 gezeigt ist, so erkennt man, dass mit zuneh-

mender Expositionsdauer die Dichte sinkt. Hiermit verbunden ist auch der Anstieg

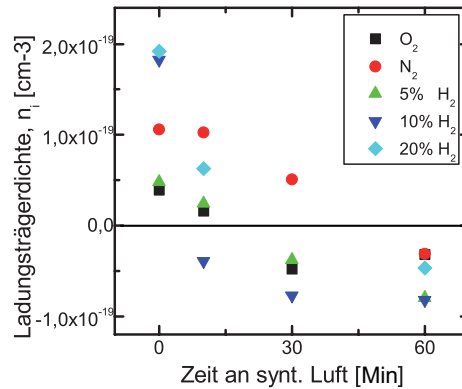


Abbildung 7.6: Ladungsträgerdichte n_i abhängig von der Zeit der Probe in synthetischer Luft. Für alle Proben lässt sich ein Abfall mit zunehmender Expositionsdauer erkennen.

der Schwellspannung. Der Einfluss der Nachbehandlung ist sogar größer, als der Einfluss der verschiedenen Atmosphären während der Temperaturbehandlung, obwohl die Luftbehandlung bei Raumtemperatur stattgefunden hat. Bei allen Probenreihen verschiebt sich die Schwellspannung von negativen zu positiven Werten. Somit scheint der Einfluss von Adsorbaten eine besonders große Rolle zu spielen. Es ist bekannt, dass Sauerstoff an Zinkoxid-Oberflächen adsorbiert, [131], und als Elektronenakzeptor agiert. Dies scheint die wahrscheinlichste Erklärung für die beobachtete Verschiebung der Schwellspannung und somit der geringeren Ladungsträgerdichte in den Schichten zu sein, welche synthetischer Luft ausgesetzt worden sind.

Deutlich lässt sich jedoch auch ein Unterschied zwischen Proben erkennen, welche unter wasserstoffreicher und reiner Stickstoffumgebung getempert worden sind. Die Stickstoff-Proben zeigen nur einen leichten Abfall in der Ladungsträgerdichte, während die Wasserstoff-Proben einen deutlichen Einbruch der Dichte an synthetischer Luft zeigen. Dies spricht für unterschiedliche Mechanismen, welche in der Schicht für die Ladungsträger sorgen. Für die unter Formiergas getemperten Proben lassen sich Donatorzustände verursacht durch interstitiellen Wasserstoff vermuten. Diese H_i-Zustände können in synthetischer Luft an die Schichtoberfläche diffundieren und dort zu -OH, H₂O oder Zn(OH)₂ reagieren. Besonders Zn(OH)₂ zerstört jegliche halbleitende Eigenschaften der Schicht, was in guter Übereinstimmung zu

den experimentellen Ergebnissen steht. Ist der Film hingegen unter Stickstoff getempert worden, so sind die Donatorzustände zumeist $\text{Zn}_i\text{-N}_\text{O}$ -Verbindungen. Die Konzentration dieser Zustände kann mit dem Sauerstoffpartialdruck variieren, aber es existiert keine Quelle für eine chemische Reaktion zu $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Tabelle 7.1: Ermittelte Werte für unterschiedlich behandelte Proben. An den Schwellspannungen lässt sich deutlich der Einfluss des Aussetzens an synthetischer Luft und somit Sauerstoff erkennen. Aus dem linearen Bereich der Ausgangskennlinie mit $U_G = 100$ V ist die Leitfähigkeit der entsprechenden Schicht abgeschätzt worden. Aus (2.10) wurde die Beweglichkeit μ_{Viss} nach dem hier genutzten Modell mit Hilfe der ermittelten Fitparameter bestimmt.

Temperatmosphäre	O_2				N_2			
	0	10	30	60	0	10	30	60
Nachbehandlung, t_4 [Min]								
U_{th} [V]	-36	-15	45	30	-98	-96	-47	29
σ [Scm^{-1}]	0,07	0,05	0,00	0,01	0,06	0,19	0,20	0,00
μ_{Viss} [$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$]	0,05	0,04	-	0,02	0,02	0,10	0,14	-
$n_{eff,V} \cdot 10^{-19}$ [cm^{-3}]	0,81	0,72	-	0,33	1,84	1,21	0,88	-
$n_i \cdot 10^{-19}$ [cm^{-3}]	0,39	0,16	-0,48	-0,32	1,06	1,03	0,51	-0,31
$N \cdot 10^{-20}$ [$\text{eV}^{-1}\text{cm}^{-3}$]	<1,54	<1,72	1,41	0,96	10,3	<5,67	1,86	1,29

Tabelle 7.2: Ermittelte Werte für unterschiedlich behandelte Proben. Zur weiteren Erläuterung siehe Tab. 7.1.

Temperatmosphäre	5% H_2 in N_2			10% H_2 in N_2			20% H_2 in N_2					
	0	10	30	60	0	10	30	60	0	10	30	60
Nachbehandlung, t_4 [Min]	0	10	30	60	0	10	30	60	0	10	30	60
U_{th} [V]	-45	-22	35	74	-170	36	71	76	-178	-58	-	69
σ [$S\text{cm}^{-1}$]	0,07	0,36	0,07	0,00	1,70	0,01	0,00	0,00	0,81	0,16	0,05	0,00
μ_{Viss} [$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$]	0,05	0,26	0,09	-	0,58	0,02	-	-	0,29	0,11	-	-
$n_{eff,V} \cdot 10^{-19}$ [cm^{-3}]	0,86	0,86	0,49	-	1,83	0,29	-	-	1,75	0,91	-	-
$n_i \cdot 10^{-19}$ [cm^{-3}]	0,48	0,24	-0,38	-0,80	1,83	-0,39	-0,77	-0,82	1,92	0,63	-	-0,47
$N \cdot 10^{-20}$ [$\text{eV}^{-1}\text{cm}^{-3}$]	<1,26	<1,47	0,81	-	14,51	0,69	1,09	-	14,34	<2,62	-	0,92

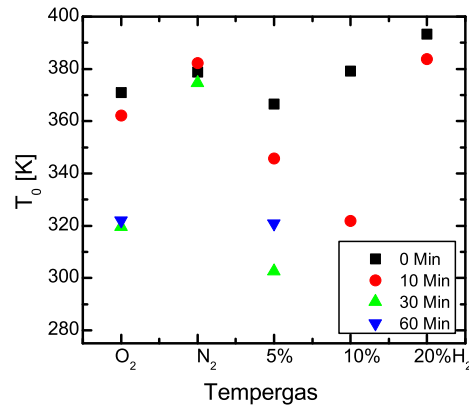


Abbildung 7.7: Bestimmte Werte für T_0 in Abhängigkeit des Tempergases und einer unterschiedlich langen Nachbehandlung der Proben mit synthetischer Luft.

Abb. 7.7 stellt erneut alle ermittelten Werte für T_0 dar, diesmal in Abhängigkeit von der Temperatmosphäre. Es lässt sich nochmal deutlich erkennen, dass Proben welche in Stickstoff getempert worden sind, den geringsten Schwankungen in dem Wert für T_0 , in Abhängigkeit von der Dauer der Nachbehandlung mit synthetischer Luft, unterliegen.

7.1.3 Diskussion

Die Tabellen 7.1 und 7.2 geben einen Überblick über die mit den Modellen ermittelten Werte. Deutlich lässt sich die Verschiebung der Schwellspannung von negativen zu positiven Werten beobachten, wenn die Proben Sauerstoff ausgesetzt werden. Diese Verschiebung tritt unabhängig von der Temperatmosphäre auf. Das lässt vermuten, dass durch den Sauerstoff Fehlstellen abgesättigt werden und somit die intrinsische Ladungsträgerdichte sinkt. Die leitfähigsten Schichten sind unter wasserstoffhaltiger Atmosphäre getempert worden, wodurch Wasserstoff in anti-bindenden Zuständen auftreten kann, welcher als Donator dient [125, 126]. Außerdem führen zusätzliche Sauerstofffehlstellen und Metallatome auf Zwischengitterplätzen zu einer erhöhten Leitfähigkeit der Schichten. Was deutlich wird ist, dass die Schichten, welche unter Formiergasatmosphäre getempert worden sind, in synthetischer Luft ihre hohe „intrinsische“ freie Ladungsträgerkonzentration einbüßen. Eine Erklärung hierfür könnte die Bildung von OH-Gruppen an der Schichtoberfläche sein.

Vergleicht man die abgeschätzte intrinsische Ladungsträgerdichte n_i mit der effektiven Ladungsträgerdichte $n_{eff,V}$ an der Sourcelektrode bei 100 V Spannung am Gate so zeigt sich, dass die Dichte der gesamten intrinsischen Ladung kleiner ist, als die durch die Gatespannung akkumulierte freie Ladung, welche durch das Modell bestimmt wurde. Ein negativer Wert für n_i verdeutlicht das Vorzeichen der Schwellspannung und gibt an, wie viel Ladung akkumuliert werden muss, um ein leitendes Bauteil zu erhalten. Die höchste Beweglichkeit μ_{Viss} von $0,58 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ist in Proben erzielt worden, welche unter wasserstoffreicher Atmosphäre getempert worden sind. Jedoch ist die Leitfähigkeit dieser Proben unter dem Einfluss von synthetischer Luft schnell zusammengebrochen. Dies wird auch bei der Betrachtung der Schwellspannung deutlich, welche sich zu hohen positiven Werten hin verschiebt, besonders wenn die Proben für 60 Minuten synthetischer Luft ausgesetzt worden sind.

Im Gegensatz hierzu zeigen die Proben, welche unter Sauerstoff oder Stickstoff getempert worden sind, eine erhöhte Stabilität gegenüber der Nachbehandlungsprozedur. Bei den Proben, welche unter Stickstoff getempert worden sind, wird aus der Tabelle 7.1 deutlich, dass ein Anstieg in der Beweglichkeit μ_{Viss} mit zunehmender Nachbehandlungszeit auftritt, die Ladungsträgerdichte $n_{eff,V}$ jedoch fällt. Somit lässt sich annehmen, dass mit dem Ausheilen von Sauerstofffehlstellen zwar die Ladungsträgerdichte sinkt, die verbliebenen Ladungsträger sich jedoch besser im Material fortbewegen können.

Allgemein lässt sich erkennen, dass keine der Proben eine perfekte Stabilität gegenüber Sauerstoff aufweist. Sollten die Bauteile länger an Umgebung genutzt werden, muss demzufolge eine Passivierungsschicht aufgebracht werden.

7.1.4 Erweiterung des Vissenbergmodells

In dem in dieser Arbeit betrachteten Modell (Vissenberg) ändert sich mit einer Änderung der Zustandsdichteverteilung auch T_0 . Diese Änderungen entstehen durch die Erzeugung oder Vernichtung von Zuständen im Material; wie es in Abb. 7.8 (a) dargestellt wird. Falls z.B. Sauerstoff eine Sauerstofffehlstelle im Material auffüllt, so ändert sich die Funktion für die Zustandsdichte, was durch eine Änderung in T_0 sichtbar wird. Falls keine Änderungen im Material, sondern nur an der Oberfläche durch Adsorbate auftreten, welche dem Material Elektronen zuführen oder

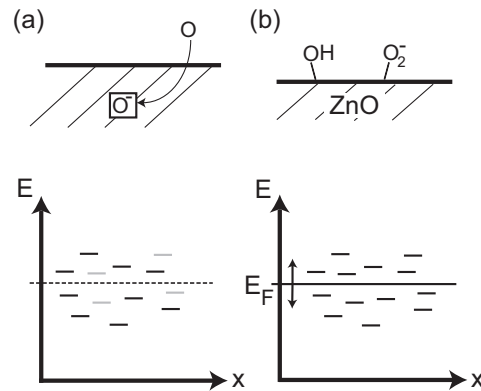


Abbildung 7.8: (a) zeigt die Änderung im Material, wie sie unter der Annahme, dass sich die Zustandsdichte ändert, vorliegen muss. (b) zeigt den Einfluss von Adsorbaten auf das Material, wobei die Zustandsdichte der Fallen nicht geändert wird, sondern sich das Fermienergielevel verschiebt.

entnehmen, ändert sich hingegen die Zustandsdichte nicht. Durch eine Änderung des Füllfaktors verschiebt sich in diesem Fall das Fermienergielevel, s. Abb. 7.8 (b).

Entscheidend ist jedoch, bei welcher Energie im Material der Ladungstransport stattfindet. In der Regel ist dies in einem kleinen Bereich um die Fermienergie. Hier lässt sich nun bei der Beobachtung einer Änderung von T_0 nur die Aussage treffen, dass sich entweder in diesem Bereich die Zustandsdichte verändert hat oder eben die Fermienergie verschoben worden ist.

Im Vissenbergmodell ist eine exponentiell abfallende Zustandsdichte angenommen worden. $k_B T_0$ entspricht dabei dem Reziprokwert der Steigung des Logarithmus der Zustandsdichte:

$$\frac{d}{dE}(\ln(g(E))) = \frac{d}{dE} \left[\ln \left(\frac{N}{k_B T_0} \cdot \exp \left(\frac{E}{k_B T_0} \right) \right) \right] = \frac{1}{k_B T_0} \quad (7.1)$$

Diese Steigung und damit T_0 sind im Vissenbergmodell aber vom Füllgrad, also der Lage der Fermienergie, unabhängig. Eine Abhängigkeit vom Füllgrad bzw. der Lage des Fermienergielevels würde sich hingegen ergeben, wenn ein etwas anderer Verlauf der Zustandsdichte vorliegt. Als nächst einfache Näherung ist ein gaußförmiger Verlauf der Zustandsdichte angenommen worden:

$$g_{Gauss}(E) = \frac{n_S}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma^2} \exp \left(\frac{-(E - E_0)^2}{2 \cdot \sigma^2} \right) \quad (7.2)$$

Hierbei beschreibt k_B die Boltzmann-Konstante. Es ist n_S ein Skalierungsfaktor und σ^2 die Weite der Verteilung. E_0 beschreibt die Verschiebung der Funktion entlang der Energie-Achse. Damit ergibt sich gemäß Gleichung (7.1), mit $g_{Gauss}(E)$ statt $g(E)$, aber nun eine Abhängigkeit des Parameters T_0 vom Füllgrad, also der Lage des Ferminiveaus.

$$E_F = E_0 - \frac{\sigma^2}{k_B T_0} \quad (7.3)$$

Jetzt wird durch n_{sat} die Dichte an Ladungsträgern beschrieben, welche notwendig ist, um den Kanal im Transistor von isolierend auf leitend zu schalten. Dieser Moment lässt sich auch am Vorzeichenwechsel der Schwellspannung erkennen. Falls U_{th} von einem negativen zu einem positiven Wert verschoben wird, kreuzt das Fermi-niveau die Energie E_{sat} und es muss gelten:

$$\int_{-\infty}^{E_{sat}} g_{Gauss}(E) dE - n_{sat} = 0 \quad (7.4)$$

Hieraus lässt sich die Ladungsträgerdichte zu

$$n = \frac{1}{2} \cdot n_S \cdot \operatorname{erfc} \left[\frac{\sigma}{\sqrt{2} k_B T_0} \right] - n_{sat}, \quad (7.5)$$

bestimmen. Dabei ist erfc die komplementäre Fehlerfunktion. Da n nicht von E_0 abhängt, lässt sich die Verschiebung der Kurve entlang der Energie-Achse nicht bestimmen und wird auf 0 eV gesetzt. Jetzt werden die erhaltenen Daten für n über E dargestellt und n_S und σ bestimmt.

7.1.5 Ergebnisse der Erweiterung des Vissenberg-Modells und alternative Diskussion

In Abb. 7.9 ist die berechnete Ladungsträgerdichte abhängig von der Energie gezeigt. Unter der Annahme, dass $n_{sat} = 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ gilt, kann die Kurve durch die Gaussfunktion aus (7.2) angenähert werden. Diese wird in der Abbildung durch die stetige Kurve gezeigt. Die hier genutzten Parameter sind $\sigma = 0,08 \text{ eV}$ und $n_S = 3,25 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Mit diesen Ergebnissen kann also die Änderung in T_0 durch

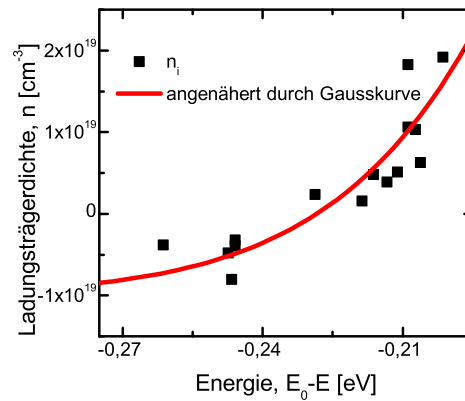


Abbildung 7.9: Berechnete Ladungsträgerdichte in Abhängigkeit von der Energie. Die Werte sind durch die Gaußfunktion aus Gleichung (7.2) angenähert worden.

Adsorptions- und Desorptionsprozesse erklärt werden. Somit tritt keine Änderung im Bulk-Material auf und keine Änderung der Zustandsdichte. Wie in den Grundlagen erläutert, tritt durch eine Änderung im Füllfaktor eine Verschiebung der Fermienergie auf. Durch z.B. die Adsorption von Sauerstoff an der Schichtoberfläche werden Elektronen aus dem System entnommen und können keine Fallenzustände mehr auffüllen. Dadurch verschiebt sich das Fermienergielevel mehr in Richtung des Valenzbandes, wodurch die Schwellspannung ansteigt. Somit ändert sich die Steigung der Zustandsdichte, wodurch sich T_0 ändert. Daher kann in den untersuchten dünnen Schichten angenommen werden, dass eine Änderung nur an der Schichtoberfläche und nicht im Material auftritt. Daher tritt keine Änderung der Zustandsdichte auf, sondern eine Änderung der Ladungsträgerdichte, nahe an den Zuständen, wo der Transport stattfindet.

Eine genaue Aussage über den Ladungstransport kann jedoch nicht getroffen werden, da beide Modelle denkbar sind, sowohl das der Änderung des Bulkes, als auch das der reinen Einflüsse durch Adsorbate. Mit großer Wahrscheinlichkeit liegt sogar eine Mischform vor, welche eine detailliertere Beschreibung erschwert.

Eine alternative Interpretation wird möglich, wenn man sich den Zusammenhang zwischen Schwellspannung und dem Zustandsdichteparameter T_0 ansieht (Abb. 7.10). Es fällt auf, dass für positive Schwellspannungen der Parameter T_0 relativ kon-

stant bleibt, während er für negative Schwellspannungen signifikant ansteigt. Für positive Schwellspannungen befindet sich der Transistor aber im Akkumulations-Modus. Ladungsträger, die für den Transport im Kanal verantwortlich sind, befinden sich hier nur in einer dünnen Akkumulationsschicht an der Grenzfläche zum Gate-Isolator. Der Transport wird also nur von dieser Grenzschicht (Akkumulationsschicht) bestimmt. Für negative Schwellspannungen hingegen arbeitet der Transistor im Verarmungs-Modus. Der Transport erfolgt also im Wesentlichen in der gesamten Schicht und wird durch eine Verarmungszone moduliert. Daher haben hier viel mehr Zustände aus dem Volumen der Schicht Einfluss auf den Transport. Dies kann scheinbar zu einer Aufweitung der DOS und folglich einem Ansteigen des Parameters T_0 führen.

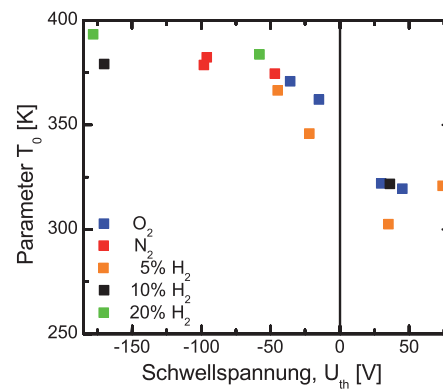


Abbildung 7.10: T_0 in Abhängigkeit von der Schwellspannung. Deutlich lässt sich für alle Proben ein Abfall des Parameters mit zunehmender Schwellspannung erkennen. Ebenfalls wird der unterschiedliche Einfluss einer positiven oder negativen Schwellspannung deutlich.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit sind Dünnschichttransistoren mit transparenten, halbleitenden, aktiven Schichten hergestellt worden. Dabei sind zwei verschiedene Abscheidemethoden für den Halbleiter genutzt und folgende Ergebnisse erzielt worden:

- Erfolgreiche Herstellung von Transistoren mit aktiven Schichten (Indium- und Zinnoxid), abgeschieden aus der Gasphase.
 - Hierbei jedoch sehr inhomogene Schichten (REM), welche die Reproduzierbarkeit erschweren.
 - Ebenso sehr kleine Depositionen und Schwierigkeiten bei der Aufoxidation (SnO_x).
- Erfolgreiche Herstellung von Transistoren mit aktiven Schichten, abgeschieden aus der Lösung.
 - Neuer simpler Ein-Schritt-Prozess, welcher nach Analysen am REM und TEM wenige Nanometer dünne, sehr homogene ZnO-Schichten liefert. Ebenfalls sind diese nach Transmissionsmessungen im Bereich des sichtbaren Spektrums zu nahezu 100 Prozent transparent.
 - Bezüglich der Beweglichkeiten ist der Lösungsansatz sowie die Temperatur der Nachbehandlung optimiert worden. Dabei sind die optimale Konzentration und Temperatur zu 0,057 mol/l bzw. 300°C bestimmt worden.
 - Die Alterung der Proben, die Liegedauer nach dem Lackschleudern, als auch der Einfluss unterschiedlicher Gase während des Temperaturschrittes sind analysiert worden. Es ist festgestellt worden, dass aufgrund der geringen Schichtdicke durch Adsorbate ein großer Einfluss auf die Schicht ausgeübt wird. Das vielversprechendste Nachbehandlungsgas unter dem

Aspekt einer hohen Ladungsträgerbeweglichkeit ist wasserstoffhaltige Atmosphäre. Jedoch weisen die entsprechenden Transistoren ein schwaches On/Off-Verhältnis auf und degradieren stark an Atmosphäre.

- Durch die Nachbehandlung mit synthetischer Luft konnte gezeigt werden, dass die gegenüber Sauerstoff stabilsten Proben in Stickstoff oder Sauerstoff temperaturbehandelt worden sind.
- Hohe Leitfähigkeit, je nach Herstellung, durch zwei unterschiedliche Defekte (H_i und Zn_i-N_O)
- Erfolgreiche Anwendung auf die ZnO-basierten Transistorkennlinien und Weiterentwicklung eines Hopping-Modells.
 - Mittels eines Hopping-Modells sind die Messkurven angenähert worden. Die Ergebnisse bestätigen die Annahme eines Hopping-Transportes.
 - Eine Weiterentwicklung des Modells spricht für den großen Einfluss von Adsorbaten auf die extrem dünnen Schichten.

Die Abscheidung von Zinkoxid aus einem lösungsbasierten Prozess erscheint vielversprechender als die Abscheidung von Partikeln direkt aus der Gasphase. Durch die Schleuderbeschichtung mit einer Lösung sind großflächige, transparente Belegungen möglich. Durch die Anwendung eines Druckprozesses sollte eine bessere Strukturierung des Halbleiters ermöglicht werden, um so parasitäre kapazitive Effekte zu verringern und die Bauteileigenschaften zu verbessern.

Um ein besseres Verständnis der Verteilung der Zustände im Material zu erhalten, wäre es sinnvoll, das Transistorverhalten unter bestimmten unterschiedlichen Temperaturen zu messen, um das angewandte Modell weiter verbessern zu können. Ebenfalls sollte versucht werden, mit Hilfe dieser Schichten flexible Bauteile herzustellen, was eine Herausforderung an das Trägersubstrat stellt, da dieses hydrophile Eigenschaften aufweisen sollte.

Literaturverzeichnis

- [1] V. Subramanian, J.M.J. Fréchet, P.C. Chang, D.C. Huang, J.B. Lee, S.E. Molesa, A.R. Murphy, D.R. Redinger, and S.K. Volkman. Progress toward development of all-printed RFID tags: Materials, processes, and devices. *Proceedings of the IEEE*, 93(7):1330–1338, 2005.
- [2] R.A. Street. Thin-film transistors. *Advanced Materials*, 21(20):2007–2022, 2009.
- [3] W. Shockley. A Unipolar Field-Effect Transistor. *Proceedings of the IRE*, 40(11):1365–1376, 1952.
- [4] R. Schmechel, M. Ahles, and H. Von Seggern. A pentacene ambipolar transistor: Experiment and theory. *Journal of Applied Physics*, 98(8):08451, 2005.
- [5] S.M. Sze and K.K. Ng. *Physics of semiconductor devices*. Wiley-Interscience publication. Wiley-Interscience, 2007.
- [6] W.L. Kalb and B. Batlogg. Calculating the trap density of states in organic field-effect transistors from experiment: A comparison of different methods. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 81(3):035327, 2010.
- [7] M.C.J.M. Vissenberg and M. Matters. Theory of the field-effect mobility in amorphous organic transistors. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 57(20):12964–12967, 1998.
- [8] E.C.P. Smits, T.D. Anthopoulos, S. Setayesh, E. Van Veenendaal, R. Coehoorn, P.W.M. Blom, B. De Boer, and D.M. De Leeuw. Ambipolar charge

- transport in organic field-effect transistors. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 73(20):205316, 2006.
- [9] E.C.P. Smits, S.G.J. Mathijssen, M. Cölle, A.J.G. Mank, P.A. Bobbert, P.W.M. Blom, B. De Boer, and D.M. De Leeuw. Unified description of potential profiles and electrical transport in unipolar and ambipolar organic field-effect transistors. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 76(12):125202, 2007.
- [10] J.E. Lilienfeld. Patent # CA272437, 1926.
- [11] J.E. Lilienfeld. Method and apparatus for controlling electric currents, 1930.
- [12] P.K. Weimer. The TFT - A New Thin-Film Transistor. *Proceedings of the IRE*, 50(6):1462–1469, 1962.
- [13] T.P. Brody, J.A. Asars, and G.D. Dixon. A 6x 6 inch 20 lines-per-inch liquid-crystal display panel. *IEEE Transactions on Electron Devices*, ED-20(11):995–1001, 1973.
- [14] A. Tsumura, H. Koezuka, and T. Ando. Macromolecular electronic device: Field-effect transistor with a polythiophene thin film. *Applied Physics Letters*, 49(18):1210–1212, 1986.
- [15] F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar, and P. Srivastava. All-polymer field-effect transistor realized by printing techniques. *Science*, 265(5179):1684–1686, 1994.
- [16] M. E. Gershenson, V. Podzorov, and A. F. Morpurgo. Colloquium: Electronic transport in single-crystal organic transistors. *Reviews of Modern Physics*, 78(3):973–989, 2006.
- [17] S. Allard, M. Forster, B. Souharce, H. Thiem, and U. Scherf. Organic semiconductors for solution-processable field-effect transistors (OFETs). *Angewandte Chemie - International Edition*, 47(22):4070–4098, 2008.
- [18] L.-L. Chua, J. Zaumseil, J.-F. Chang, E.C.-W. Ou, P.K.-H. Ho, H. Sirringhaus, and R.H. Friend. General observation of n-type field-effect behaviour in organic semiconductors. *Nature*, 434(7030):194–199, 2005.

- [19] H. Yan, Z. Chen, Y. Zheng, C. Newman, J.R. Quinn, F. Dötz, M. Kastler, and A. Facchetti. A high-mobility electron-transporting polymer for printed transistors. *Nature*, 457(7230):679–686, 2009.
- [20] H. Sirringhaus, N. Tessler, and R.H. Friend. Integrated optoelectronic devices based on conjugated polymers. *Science*, 280(5370):1741–1744, 1998.
- [21] H. Sirringhaus, P.J. Brown, R.H. Friend, M.M. Nielsen, K. Bechgaard, B.M.W. Langeveld-Voss, A.J.H. Spiering, R.A.J. Janssen, E.W. Meijer, P. Herwig, and D.M. De Leeuw. Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers. *Nature*, 401(6754):685–688, 1999.
- [22] H. Sirringhaus, T. Kawase, R.H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu, and E.P. Woo. High-resolution inkjet printing of all-polymer transistor circuits. *Science*, 290(5499):2123–2126, 2000.
- [23] C.R. Kagan, D.B. Mitzi, and C.D. Dimitrakopoulos. Organic-inorganic hybrid materials as semiconducting channels in thin-film field-effect transistors. *Science*, 286(5441):945–947, 1999.
- [24] T. Shimoda, Y. Matsuki, M. Furusawa, T. Aoki, I. Yudasaka, H. Tanaka, H. Iwasawa, D. Wang, M. Miyasaka, and Y. Takeuchi. Solution-processed silicon films and transistors. *Nature*, 440(7085):783–786, 2006.
- [25] B.A. Ridley, B. Nivi, and J.M. Jacobson. All-inorganic field effect transistors fabricated by printing. *Science*, 286(5440):746–749, 1999.
- [26] H. Kim, K. Cho, D.-W. Kim, H.-R. Lee, and S. Kim. Bottom- and top-gate field-effect thin-film transistors with p channels of sintered HgTe nanocrystals. *Applied Physics Letters*, 89(17):173107, 2006.
- [27] D.V. Talapin and C.B. Murray. Applied physics: PbSe nanocrystal solids for n- and p-channel thin film field-effect transistors. *Science*, 310(5745):86–89, 2005.
- [28] A.L. Briseno, R. Tseng, M.-M. Ling, E.H.L. Falcao, Y. Yang, F. Wudl, and Z. Bao. High-performance organic single-crystal transistors on flexible substrates. *Advanced Materials*, 18(17):2320–2324, 2006.

- [29] J.H. Jun, B. Park, K. Cho, and S. Kim. Flexible TFTs based on solution-processed ZnO nanoparticles. *Nanotechnology*, 20(50):505201, 2009.
- [30] K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono. Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors. *Nature*, 432(7016):488–492, 2004.
- [31] K. Nomura, A. Takagi, T. Kamiya, H. Ohta, M. Hirano, and H. Hosono. Amorphous oxide semiconductors for high-performance flexible thin-film transistors. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, 45(5 B):4303–4308, 2006.
- [32] H. Hosono. Ionic amorphous oxide semiconductors: Material design, carrier transport, and device application. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(9-20 SPEC. ISS.):851–858, 2006.
- [33] E. Artukovic, M. Kaempgen, D.S. Hecht, S. Roth, and G. Grüner. Transparent and flexible carbon nanotube transistors. *Nano Letters*, 5(4):757–760, 2005.
- [34] Q. Cao, S.-H. Hur, Z.-T. Zhu, Y.G. Sun, C.-J. Wang, M.A. Meitl, M. Shim, and J.A. Rogers. Highly bendable, transparent thin-film transistors that use carbon-nanotube-based conductors and semiconductors with elastomeric dielectrics. *Advanced Materials*, 18(3):304–309, 2006.
- [35] H.L. Hartnagel, A.L. Dawar, A.K. Jain, and C. Jagadish. *Semiconducting transparent thin films*. Institute of Physics Pub., 1995.
- [36] Y. Vygranenko, K. Wang, and A. Nathan. Stable indium oxide thin-film transistors with fast threshold voltage recovery. *Applied Physics Letters*, 91(26):263508, 2007.
- [37] P. Nguyen, H.T. Ng, T. Yamada, M.K. Smith, J. Li, J. Han, and M. Meyyappan. Direct integration of metal oxide nanowire in vertical field-effect transistor. *Nano Letters*, 4(4):651–657, 2004.
- [38] S.K. Hyun, P.D. Byrne, A. Facchetti, and T.J. Marks. High performance solution-processed indium oxide thin-film transistors. *Journal of the American Chemical Society*, 130(38):12580–12581, 2008.

-
- [39] S.-Y. Han, G.S. Herman, and C.-H. Chang. Low-temperature, high-performance, solution-processed indium oxide thin-film transistors. *Journal of the American Chemical Society*, 133(14):5166–5169, 2011.
- [40] E.N. Dattoli, Q. Wan, W. Guo, Y. Chen, X. Pan, and W. Lu. Fully transparent thin-film transistor devices based on SnO₂ nanowires. *Nano Letters*, 7(8):2463–2469, 2007.
- [41] R.E. Presley, C.L. Munsee, C.-H. Park, D. Hong, J.F. Wager, and D.A. Keszler. Tin oxide transparent thin-film transistors. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37(20):2810–2813, 2004.
- [42] A. Janotti and C.G. Van De Walle. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports on Progress in Physics*, 72(12):126501, 2009.
- [43] T. Uehara, S. Kurumi, K. Takase, and K. Suzuki. Synthesis of p-type zinc oxide films by plasma-assisted pulsed laser deposition. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 101(4):723–725, 2010.
- [44] H.T. Ng, J. Han, T. Yamada, P. Nguyen, Y.P. Chen, and M. Meyyappan. Single crystal nanowire vertical surround-gate field-effect transistor. *Nano Letters*, 4(7):1247–1252, 2004.
- [45] J. Karamdel, C.F. Dee, and B.Y. Majlis. Characterization and aging effect study of nitrogen-doped ZnO nanofilm. *Applied Surface Science*, 256(21):6164–6167, 2010.
- [46] H. Hosono, M. Yasukawa, and H. Kawazoe. Novel oxide amorphous semiconductors: Transparent conducting amorphous oxides. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 203:334–344, 1996.
- [47] A. Suresh, P. Wellenius, A. Dhawan, and J. Muth. Room temperature pulsed laser deposited indium gallium zinc oxide channel based transparent thin film transistors. *Applied Physics Letters*, 90(12):123512, 2007.
- [48] J.-Y. Kwon, D.-J. Lee, and K.-B. Kim. Review paper: Transparent amorphous oxide semiconductor thin film transistor. *Electronic Materials Letters*, 7(1):1–11, 2011.

- [49] H.Q. Chiang, J.F. Wager, R.L. Hoffman, J. Jeong, and D.A. Keszler. High mobility transparent thin-film transistors with amorphous zinc tin oxide channel layer. *Applied Physics Letters*, 86(1):013503, 2005.
- [50] H. Yabuta, M. Sano, K. Abe, T. Aiba, T. Den, H. Kumomi, K. Nomura, T. Kamiya, and H. Hosono. High-mobility thin-film transistor with amorphous InGaZnO₄ channel fabricated by room temperature rf-magnetron sputtering. *Applied Physics Letters*, 89(11):112123, 2006.
- [51] K. Nomura, H. Ohta, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono. Thin-film transistor fabricated in single-crystalline transparent oxide semiconductor. *Science*, 300(5623):1269–1272, 2003.
- [52] D. Keszler. Oxide electronics: Transistors pick up steam. *Nature Materials*, 10(1):9–10, 2011.
- [53] Y.-L. Wang, F. Ren, W. Lim, D.P. Norton, S.J. Pearton, I.I. Kravchenko, and J.M. Zavada. Room temperature deposited indium zinc oxide thin film transistors. *Applied Physics Letters*, 90(23):232103, 2007.
- [54] B. Yaglioglu, H.Y. Yeom, R. Beresford, and D.C. Paine. High-mobility amorphous In₂O₃-10 wt %ZnO thin film transistors. *Applied Physics Letters*, 89(6):062103, 2006.
- [55] S. Masuda, K. Kitamura, Y. Okumura, S. Miyatake, H. Tabata, and T. Kawai. Transparent thin film transistors using ZnO as an active channel layer and their electrical properties. *Journal of Applied Physics*, 93(3):1624–1630, 2003.
- [56] R.L. Hoffman, B.J. Norris, and J.F. Wager. ZnO-based transparent thin-film transistors. *Applied Physics Letters*, 82(5):733–735, 2003.
- [57] P.F. Carcia, R.S. McLean, M.H. Reilly, and G. Nunes Jr. Transparent ZnO thin-film transistor fabricated by rf magnetron sputtering. *Applied Physics Letters*, 82(7):1117–1119, 2003.
- [58] A. Suresh and J.F. Muth. Bias stress stability of indium gallium zinc oxide channel based transparent thin film transistors. *Applied Physics Letters*, 92(3):033502, 2008.

- [59] P. Görrn, P. Hölzer, T. Riedl, W. Kowalsky, J. Wang, T. Weimann, P. Hinze, and S. Kipp. Stability of transparent zinc tin oxide transistors under bias stress. *Applied Physics Letters*, 90(6):063502, 2007.
- [60] E.M.C. Fortunato, P.M.C. Barquinha, A.C.M.B.G. Pimentel, A.M.F. Gonçalves, A.J.S. Marques, L.M.N. Pereira, and R.F.P. Martins. Fully transparent ZnO thin-film transistor produced at room temperature. *Advanced Materials*, 17(5):590–594, 2005.
- [61] J. Nishii, F.M. Hossain, S. Takagi, T. Aita, K. Saikusa, Y. Ohmaki, I. Ohkubo, S. Kishimoto, A. Ohtomo, T. Fukumura, F. Matsukura, Y. Ohno, H. Koinuma, H. Ohno, and M. Kawasaki. High mobility thin film transistors with transparent ZnO channels. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters*, 42(4 A):L347–L349, 2003.
- [62] Y.J. Li, Y.W. Kwon, M. Jones, Y.W. Heo, J. Zhou, S.C. Luo, P.H. Holloway, E. Douglas, D.P. Norton, Z. Park, and S. Li. Progress in semiconducting oxide-based thin-film transistors for displays. *Semiconductor Science and Technology*, 20(8):720–725, 2005.
- [63] E.M.C. Fortunato, P.M.C. Barquinha, A.C.M.B.G. Pimentel, A.M.F. Gonçalves, A.J.S. Marques, R.F.P. Martins, and L.M.N. Pereira. Wide-bandgap high-mobility ZnO thin-film transistors produced at room temperature. *Applied Physics Letters*, 85(13):2541–2543, 2004.
- [64] E. Fortunato, P. Barquinha, A. Pimentel, A. Gonçalves, A. Marques, L. Pereira, and R. Martins. Recent advances in ZnO transparent thin film transistors. *Thin Solid Films*, 487(1-2):205–211, 2005.
- [65] H.S. Bae, M.H. Yoon, J.H. Kim, and S. Im. Photodetecting properties of ZnO-based thin-film transistors. *Applied Physics Letters*, 83(25):5313–5315, 2003.
- [66] D.H. Levy, D. Freeman, S.F. Nelson, P.J. Cowdery-Corvan, and L.M. Irving. Stable ZnO thin film transistors by fast open air atomic layer deposition. *Applied Physics Letters*, 92(19):192101, 2008.

- [67] G. Adamopoulos, A. Bashir, P.H. Wöbkenberg, D.D.C. Bradley, and T.D. Anthopoulos. Electronic properties of ZnO field-effect transistors fabricated by spray pyrolysis in ambient air. *Applied Physics Letters*, 95(13):133507, 2009.
- [68] H. Wang and C. Xie. Controlled fabrication of nanostructured ZnO particles and porous thin films via a modified chemical bath deposition method. *Journal of Crystal Growth*, 291(1):187–195, 2006.
- [69] Z.L. Wang. Nanobelts, nanowires, and nanodiskettes of semiconducting oxides - from materials to nanodevices. *Advanced Materials*, 15(5):432–436, 2003.
- [70] Z.L. Wang. Zinc oxide nanostructures: Growth, properties and applications. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16(25):R829–R858, 2004.
- [71] Y.-H. Yang, S.S. Yang, C.-Y. Kao, and K.-S. Chou. Chemical and electrical properties of low-temperature solution-processed InGaZn-O thin-film transistors. *IEEE Electron Device Letters*, 31(4):329–331, 2010.
- [72] S.K. Volkman, B.A. Mattis, S.E. Molesa, J.B. Lee, A. De La Fuente Vornbrock, T. Bakhishev, and V. Subramanian. A novel transparent air-stable printable n-type semiconductor technology using ZnO nanoparticles. In *Electron Devices Meeting, 2004. IEDM Technical Digest. IEEE International*, pages 769 – 772, 2004.
- [73] B. Sun and H. Sirringhaus. Solution-Processed Zinc Oxide Field-Effect Transistors Based on Self-Assembly of Colloidal Nanorods. *Nano Letters*, 5(12):2408–2413, 2005.
- [74] S. Ju, D.B. Janes, G. Lu, A. Facchetti, and T.J. Marks. Effects of bias stress on ZnO nanowire field-effect transistors fabricated with organic gate nanodielectrics. *Applied Physics Letters*, 89(19):193506, 2006.
- [75] M.S. Arnold, P. Avouris, Z.W. Pan, and Z.L. Wang. Field-effect transistors based on single semiconducting oxide nanobelts. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(3):659–663, 2003.

- [76] X. Duan, C. Niu, V. Sahi, J. Chen, J.W. Parce, S. Empedocles, and J.L. Goldman. High-performance thin-film transistors using semiconductor nanowires and nanoribbons. *Nature*, 425(6955):274–278, 2003.
- [77] C. Gutsche, A. Lysov, I. Regolin, K. Blekker, W. Prost, and F.-J. Tegude. n-Type Doping of Vapor-Liquid-Solid Grown GaAs Nanowires. *Nanoscale Research Letters*, 6(1):1–6, 2011.
- [78] K. Okamura, N. Mechau, D. Nikolova, and H. Hahn. Influence of interface roughness on the performance of nanoparticulate zinc oxide field-effect transistors. *Applied Physics Letters*, 93(8):083105, 2008.
- [79] A. Bashir, P.H. Wöbkenberg, J. Smith, J.M. Ball, G. Adamopoulos, D.D.C. Bradley, and T.D. Anthopoulos. High-performance zinc oxide transistors and circuits fabricated by spray pyrolysis in ambient atmosphere. *Advanced Materials*, 21(21):2226–2231, 2009.
- [80] H. Faber, M. Klaumünzer, M. Voigt, D. Galli, B.F. Vieweg, W. Peukert, E. Spiecker, and M. Halik. Morphological impact of zinc oxide layers on the device performance in thin-film transistors. *Nanoscale*, 3(3):897–899, 2011.
- [81] D.B. Mitzi, L.L. Kosbar, C.E. Murray, M. Copel, and A. Afzali. High-mobility ultrathin semiconducting films prepared by spin coating. *Nature*, 428(6980):299–303, 2004.
- [82] S.K. Park, Y.-H. Kim, and J.-I. Han. All solution-processed high-resolution bottom-contact transparent metal-oxide thin film transistors. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(12):125102, 2009.
- [83] C.Y. Koo, D. Kim, S. Jeong, J. Moon, C. Park, M. Jeon, W.-C. Sin, J. Jung, H.-J. Woo, S.-H. Kim, and J. Ha. Sol-gel derived Ga-In-Zn-O semiconductor layers for solution-processed thin-film transistors. *Journal of the Korean Physical Society*, 53(1):218–222, 2008.
- [84] S. Jeong, Y. Jeong, and J. Moon. Solution-processed zinc tin oxide semiconductor for thin-film transistors. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(30):11082–11085, 2008.

- [85] D.-H. Lee, Y.-J. Chang, G.S. Herman, and C.-H. Chang. A general route to printable high-mobility transparent amorphous oxide semiconductors. *Advanced Materials*, 19(6):843–847, 2007.
- [86] K.K. Banger, Y. Yamashita, K. Mori, R.L. Peterson, T. Leedham, J. Rickard, and H. Sirringhaus. Low-temperature, high-performance solution-processed metal oxide thin-film transistors formed by a 'sol-gel on chip' process. *Nature Materials*, 10(1):45–50, 2011.
- [87] G. Adamopoulos, S. Thomas, P.H. Wöbkenberg, D.D.C. Bradley, M.A. McLachlan, and T.D. Anthopoulos. High-mobility low-voltage ZnO and Li-doped ZnO transistors based on ZrO₂ high-k dielectric grown by spray pyrolysis in ambient air. *Advanced Materials*, 23(16):1894–1898, 2011.
- [88] B.S. Ong, C. Li, Y. Li, Y. Wu, and R. Loutfy. Stable, Solution-Processed, High-Mobility ZnO Thin-Film Transistors. *Journal of the American Chemical Society*, 129(10):2750–2751, 2007.
- [89] H.-C. Cheng, C.-F. Chen, and C.-Y. Tsay. Transparent ZnO thin film transistor fabricated by sol-gel and chemical bath deposition combination method. *Applied Physics Letters*, 90(1), 2007.
- [90] B.J. Norris, J. Anderson, J.F. Wager, and D.A. Keszler. Spin-coated zinc oxide transparent transistors. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36(20):L105–L107, 2003.
- [91] J. J. Schneider, R.C. Hoffmann, J. Engstler, O. Soffke, W. Jaegermann, A. Is-sanin, and A. Klyszcz. A printed and flexible field-effect transistor device with nanoscale zinc oxide as active semiconductor material. *Advanced Materials*, 20(18):3383–3387, 2008.
- [92] C. Li, Y. Li, Y. Wu, B. S. Ong, and R.O. Loutfy. ZnO field-effect transistors prepared by aqueous solution-growth ZnO crystal thin film. *Journal of Applied Physics*, 102(7):076101, 2007.
- [93] S.T. Meyers, J.T. Anderson, C.M. Hung, J. Thompson, J.F. Wager, and D.A.

- Keszler. Aqueous inorganic inks for low-temperature fabrication of ZnO TFTs. *Journal of the American Chemical Society*, 130(51):17603–17609, 2008.
- [94] T. Jun, K. Song, Y. Jeong, K. Woo, D. Kim, C. Bae, and J. Moon. High-performance low-temperature solution-processable ZnO thin film transistors by microwave-assisted annealing. *Journal of Materials Chemistry*, 21(4):1102–1108, 2011.
- [95] K. Song, J. Noh, T. Jun, Y. Jung, H.Y. Kang, and J. Moon. Fully flexible solution-deposited ZnO thin-film transistors. *Advanced Materials*, 22(38):4308–4312, 2010.
- [96] F. Fleischhaker, V. Wloka, and I. Hennig. ZnO based field-effect transistors (FETs): Solution-processable at low temperatures on flexible substrates. *Journal of Materials Chemistry*, 20(32):6622–6625, 2010.
- [97] J. Tellier, D. Kuščer, B. Malič, J. Cilensšek, M. Škarabot, J. Kovač, G. Gonçalves, I. Mušević, and M. Kosec. Transparent, amorphous and organics-free ZnO thin films produced by chemical solution deposition at 150°C. *Thin Solid Films*, 518(18):5134 – 5139, 2010.
- [98] N. Hasuike, T. Harada, T. Kiyohara, K. Nishio, K. Kisoda, and H. Harima. Low temperature synthesis of ZnO thin films by spin-coating technique. *Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics*, 8(2):506–508, 2011.
- [99] J.J. Schneider, R.C. Hoffmann, J. Engstler, S. Dilfer, A. Klyszcz, E. Erdem, P. Jakes, and R.A. Eichel. Zinc oxide derived from single source precursor chemistry under chimie douce conditions: Formation pathway, defect chemistry and possible applications in thin film printing. *Journal of Materials Chemistry*, 19(10):1449–1457, 2009.
- [100] R.L. Hoffman. ZnO-channel thin-film transistors: Channel mobility. *Journal of Applied Physics*, 95(10):5813–5819, 2004.
- [101] K. Wegner, P. Piseri, H.V. Tafreshi, and P. Milani. Cluster beam deposition:

- A tool for nanoscale science and technology. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39(22):R439–R459, 2006.
- [102] H. Enoki, J. Echigoya, and H. Suto. The intermediate compound in the In_2O_3 - SnO_2 system. *Journal of Materials Science*, 26(15):4110–4115, 1991.
- [103] M.K. Kennedy, F.E. Kruis, H. Fissan, and B.R. Mehta. Fully automated, gas sensing, and electronic parameter measurement setup for miniaturized nanoparticle gas sensors. *Review of Scientific Instruments*, 74(11):4908–4915, 2003.
- [104] E. Hontañón and F.E. Kruis. A differential mobility analyzer (dma) for size selection of nanoparticles at high flow rates. *Aerosol Science and Technology*, 43(1):25–37, 2009.
- [105] F. Otten, U. Auer, F.E. Kruis, W. Prost, F.J. Tegude, and H. Fissan. Lithographic tools for producing patterned films composed of gas phase generated nanocrystals. *Materials Science and Technology*, 18(7):717–720, 2002.
- [106] S.K. Friedlander. *Smoke, Dust, and Haze: Fundamentals of Aerosol Dynamics*. Oxford University Press, New York, second edition, 2000.
- [107] L. Mädler, A. Roessler, S.E. Pratsinis, T. Sahm, A. Gurlo, N. Barsan, and U. Weimar. Direct formation of highly porous gas-sensing films by in-situ thermophoretic deposition of flame-made Pt/ SnO_2 nanoparticles. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 114(1):283–295, 2006.
- [108] L. Mädler, A.A. Lall, and S.K. Friedlander. One-step aerosol synthesis of nanoparticle agglomerate films: Simulation of film porosity and thickness. *Nanotechnology*, 17(19):4783–4795, 2006.
- [109] R. Ramamoorthy, M.K. Kennedy, H. Nienhaus, A. Lorke, F.E. Kruis, and H. Fissan. Surface oxidation of monodisperse SnO_x nanoparticles. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 88(3):281 – 285, 2003.
- [110] D. Roy Chowdhury, A. Ivaturi, A. Nedic, F.E. Kruis, and R. Schmechel. Field effects on SnO_x and SnO_2 nanoparticles synthesized in the gas phase. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 42(9):2471 – 2476, 2010.

- [111] C. Busch, G. Schierning, R. Theissmann, A. Nedic, F.E. Kruis, and R. Schmelchel. Thin-film transistors with a channel composed of semiconducting metal oxide nanoparticles deposited from the gas phase. *Journal of Nanoparticle Research*, 14(6):888, 2012.
- [112] Y. Ogo, H. Hiramatsu, K. Nomura, H. Yanagi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono. P-channel thin-film transistor using p-type oxide semiconductor, SnO. *Applied Physics Letters*, 93(3), 2008.
- [113] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, and N. Yamazoe. Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO₂-based elements. *Sensors and Actuators: B. Chemical*, 3(2):147–155, 1991.
- [114] A.G. Leyva, M. Granada, D.F. Rodriguez, and H.E. Troiani. Synthesis of SnO₂ tubular nanostructures on top of a silicon nitride surface using polymeric templates and their characterization as gas sensor. *Journal of Nanoparticle Research*, 13(10):5129–5134, 2011.
- [115] M.K. Kennedy, F.E. Kruis, H. Fissan, B.R. Mehta, S. Stappert, and G. Dimpich. Tailored nanoparticle films from monosized tin oxide nanocrystals: Particle synthesis, film formation, and size-dependent gas-sensing properties. *Journal of Applied Physics*, 93(1):551–560, 2003.
- [116] N. Mechau, S. Bubel, D. Nikolova, and H. Hahn. Influence of stabilizers in ZnO nano-dispersions on the performance of solution-processed FETs. *Physica Status Solidi (A): Applications and Materials*, 207(7):1684–1688, 2010.
- [117] D.V. McCaughan, R.A. Kushner, and V.T. Murphy. Ion neutralization processes at insulator surfaces and consequent impurity migration effects in SiO₂ films. *Physical Review Letters*, 30(13):614–617, 1973.
- [118] S.I. Raider. Time-dependent breakdown of silicon dioxide films. *Applied Physics Letters*, 23(1):34–36, 1973.
- [119] R. Theissmann, S. Bubel, M. Sanlialp, C. Busch, G. Schierning, and R. Schmelchel. High performance low temperature solution-processed zinc oxide thin film transistor. *Thin Solid Films*, 519(16):5623–5628, 2011.

- [120] Ü. Özgür, Ya.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, 98(4):1–103, 2005.
- [121] Q.H. Li, Y.X. Liang, Q. Wan, and T.H. Wang. Oxygen sensing characteristics of individual ZnO nanowire transistors. *Applied Physics Letters*, 85(26):6389–6391, 2004.
- [122] J. Maeng, G. Jo, S.-S. Kwon, S. Song, J. Seo, S.-J. Kang, D.-Y. Kim, and T. Lee. Effect of gate bias sweep rate on the electronic properties of ZnO nanowire field-effect transistors under different environments. *Applied Physics Letters*, 92(23):233120, 2008.
- [123] T. Wolkenstein. *Electronic Processes on Semiconductor Surfaces during Chemisorption*. Consultants Bureau, 1991.
- [124] A. Wiersch, C. Heedt, S. Schneiders, R. Tilders, F. Buchali, W. Kuebart, W. Prost, and F.J. Tegude. Room-temperature deposition of SiN_x using ECR-PECVD for III/V semiconductor microelectronics in lift-off technique. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 187:334 – 339, 1995.
- [125] C.G. Van De Walle. Hydrogen as a cause of doping in zinc oxide. *Physical Review Letters*, 85(5):1012–1015, 2000.
- [126] M.D. McCluskey, S.J. Jokela, K.K. Zhuravlev, P.J. Simpson, and K.G. Lynn. Infrared spectroscopy of hydrogen in ZnO. *Applied Physics Letters*, 81(20):3807–3809, 2002.
- [127] Z. Fan, D. Wang, P.-C. Chang, W.-Y. Tseng, and J.G. Lu. ZnO nanowire field-effect transistor and oxygen sensing property. *Applied Physics Letters*, 85(24):5923–5925, 2004.
- [128] M. Willander, O. Nur, J.R. Sadaf, M.I. Qadir, S. Zaman, A. Zainelabdin, N. Bano, and I. Hussain. Luminescence from zinc oxide nanostructures and polymers and their hybrid devices. *Materials*, 3(4):2643–2667, 2010.

- [129] D.C. Look, G.C. Farlow, P. Reunchan, S. Limpijumnong, S.B. Zhang, and K. Nordlund. Evidence for native-defect donors in n-type ZnO. *Physical Review Letters*, 95(22):225502, 2005.
- [130] N.H. Nickel and K. Fleischer. Hydrogen local vibrational modes in zinc oxide. *Physical Review Letters*, 90(19):197402, 2003.
- [131] J. Lagowski, E.S. Sproles Jr., and H.C. Gatos. Quantitative study of the charge transfer in chemisorption; Oxygen chemisorption on ZnO. *Journal of Applied Physics*, 48(8):3566–3575, 1977.

Danksagung

Viele verschiedene Menschen haben auf verschiedenste Weise zu dem Gelingen dieser Arbeit beigetragen:

An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. Roland Schmechel bedanken, der den Mut bewies, mich als fachfremde Person einzustellen. Ebenfalls hatte er stets ein offenes Ohr und nahm sich Zeit für Diskussionen. Herrn Prof. Dr. Tegude danke ich für seine Bereitschaft, diese Arbeit als Zweitgutachter zu beurteilen.

Ein besonderer Dank für Diskussionen, Rat und Tat gilt Dr. Gabi Schierning, welche immer an mich geglaubt hat und Dr. Ralf Theissmann. Auch für die grundlegende Idee zur Herstellung der Zinkoxidschichten, welche dann in Zusammenarbeit mit Martin Dehnen und Mehmet Sanlialp erste „Transistorgehversuche“ unternehmen konnten - Danke. In diesem Zusammenhang geht mein Dank auch an Dr. Simon Bubel, welcher mir besonders in der Anfangsphase der lösungsbasierten Transistoren hilfreiche Kniffe im Labor zeigen konnte. Für die Herstellung der SiN-Isolatorschichten danke ich Christoph Gutsche. André Becker danke ich dafür, dass er - oft auch nur durch Zuhören - manches fachliche Problem mit mir löste (- du weißt, was ich meine...)

Bei der Herstellung von Proben aus der Gasphase konnte ich jederzeit auf die Hilfe und den Rat von apl. Prof. Dr. Einar Krus zurückgreifen - herzlichen Dank dafür. Ebenfalls gilt mein Dank für die gute Einarbeitung an den Gasprikelanlagen Aleksandar Nedic.

Womit wir bei den Problemen angelangt sind, die solch ein Rechts- und Linksgevinde mit sich bringen... . Vielen Dank an Christoph Kleinert und Felix Benschel, für die ständige und schnelle Unterstützung bei jeglichen größeren und kleineren technischen Problemen.

Miriam Engel danke ich für gemeinsames „Frustschieben“ (es war nun auch nicht

alles ein Zuckerschlecken) und Markus Engenhorst für seine offenen und mittlerweile bestimmt heißen Ohren. Ebenfalls danke ich Martin Meseth und Dr. Niels Benson. Nicht zu vergessen Heidi Giesen, Klaus Kubernus-Perscheid und Andreas Trampe, welche dafür sorgten, dass ich stets gut ausgerüstet an einem funktionierenden Rechner arbeiten konnte.

Ohne meinen Bruder Roland und meinen Freund Felix wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Vielen Dank für eure bedingungslose Unterstützung und den Zusammenhalt.

Mein Dank geht auch an die DFG, durch deren finanzielle Unterstützung im Rahmen des SFB 445 diese Arbeit ermöglicht worden ist.

Die Jahre in der Abteilung der Nanostrukturtechnik sind durch die tollen Kollegen, welche ich hier leider nicht alle namentlich aufzählen kann, zu einer unvergesslichen Zeit geworden. Vielen Dank, dass ich sie mit euch teilen durfte.

Eigene Veröffentlichungen

Im Rahmen dieser Arbeit sind folgende Veröffentlichungen entstanden:

- „High performance low temperature solution-processed zinc oxide thin film transistor“, *Thin Solid Films*, Volume 519, Issue 16, 2011, Pages 5623-5628, R. Theissmann, S. Bubel, M. Sanlialp, C. Busch, G. Schierning, R. Schmechel
- „Influence of the annealing atmosphere on solution based zinc oxide thin film transistors“, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, Volume 1359, 2011, Pages 71-77, C. Busch, R. Theissmann, S. Bubel, G. Schierning, R. Schmechel
- „Thin-film transistors with a channel composed of semiconducting metal oxide nanoparticles deposited from the gas phase“, *Journal of Nanoparticle Research*, Volume 14, Issue 6, 2012, Article number 888, C. Busch, G. Schierning, R. Theissmann, A. Nedic, F.E. Kruis, R. Schmechel
- „Influence of annealing atmospheres and synthetic air treatment on solution processed zinc oxide thin film transistors“, *Journal of Applied Physics*, Volume 112, Issue 3, 2012, Article number 034506, C. Busch, G. Schierning, R. Theissmann, R. Schmechel
- „Metal oxide thin-film transistors from nanoparticles and solutions“, *Nano-Science and Technology*, Volume 79, 2012, Pages 387-409, C. Busch, S. Bubel, R. Theissmann, R. Schmechel

Symbolverzeichnis

Symbol [Einheit]	
I_D [A]	Drainstrom
U_D [V]	Drainspannung, gemessen gegen die Sourceelektrode
U_G [V]	Gatespannung, gemessen gegen die Sourceelektrode
U_{th} [V]	Schwellspannung
\tilde{U}_G [V]	Effektive Gatespannung
C [Fcm ⁻²]	Kapazität pro Einheitsfläche
L [cm]	Kanallänge
W [cm]	Kanalweite
E_F [eV]	Fermienergie
E_i [eV]	intrinsische Energie
E_L [eV]	Energie der Leitungsbandunterkante
E_V [eV]	Energie der Valenzbandoberkante
E [Vcm ⁻¹] bzw. [eV]	elektrisches Feld; Energie - nach Zusammenhang
v_D [cm·s ⁻¹]	Driftgeschwindigkeit
μ [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]	allg. Ladungsträgerbeweglichkeit
μ_{eff} [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]	effektive Beweglichkeit
μ_{FE} [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]	Feldeffektbeweglichkeit
μ_{sat} [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]	Sättigungsbeweglichkeit
ϕ [V]	Austrittsarbeit
ϕ_{HL} [V]	Austrittsarbeit Halbleiter
ϕ_{Bn} [V]	Schottkybarriere

Symbol	
S [V/dec]	Subthresholdswing
U_{Diff} [V]	Diffusionspotential
E_{Vak} [eV]	Vakuumniveau
E_g [eV]	Bandlücke
N_t [eV ⁻¹ cm ⁻²]	Trapdichte pro Einheitsfläche und -energie
N [eV ⁻¹ cm ⁻³]	Trapdichte pro Einheitsvolumen und -energie
d_{HL} [cm]	Halbleiterdicke
k_B [J/K]	Boltzmann-Konstante
T_0 [K]	Fitparameter nach Vissenberg welcher die Weite der Verteilung der Zustände beschreibt
$g(E)$	Exponentielle Zustandsdichte
f_0 [cm ² s ⁻¹ V ^{1-$\frac{2T_0}{T}$}]	Vorfaktor nach Vissenberg
σ [S/cm] bzw. [eV]	Leitfähigkeit; Wurzel der Verteilungsweite - nach Zusammenhang
$n_{eff,V}$ [cm ⁻³]	Effektive Ladungsträgerdichte nach Vissenberg
μ_{Viss} [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]	Beweglichkeit nach Vissenberg
n_i [cm ⁻³]	effektive intrinsische Ladungsträgerdichte
Q_i [As]	effektive intrinsische Ladung
C_t [F]	Kapazität
d_{ZnO} [cm]	Dicke der ZnO-Schicht
V [cm ³]	Schichtvolumen
ϵ_0 [AsV ⁻¹ cm ⁻¹]	Vakuumpermittivität
ϵ_r	relative Permittivität SiO ₂
g_{Gauss}	Gaußförmige Zustandsdichte
n [cm ⁻³]	Ladungsträgerdichte

