



Forschungszentrum Karlsruhe
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 7149

Höchstintegrierte molekularelektronische Speicherbausteine

**Ergebnisbericht zum
BMBF-Verbundforschungsvorhaben
13N8360 (MOLMEM)**

**M. Mayor, R. Waser, W. Weber,
O. Wollersheim**

Institut für Nanotechnologie

Juni 2006

Forschungszentrum Karlsruhe

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 7149

Höchstintegrierte molekularelektronische Speicherbausteine

- Ergebnisbericht zum BMBF-
Verbundforschungsvorhaben 13N8360 (MOLMEM) -

M. Mayor[§], R. Waser⁺, W. Weber[#] und O. Wollersheim

Institut für Nanotechnologie

⁺ Institut für Festkörperforschung IFF-IEM & CNI, Forschungszentrum Jülich GmbH

[#] Infineon Technologies AG, München

[§] jetzt Departement für Chemie, Universität Basel

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
2006

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)

ISSN 0947-8620

urn:nbn:de:0005-071499

Zusammenfassung

Die Nachfrage nach immer höher integrierten und immer kostengünstigeren elektronischen Schaltkreisen hat einen intensiven Forschungswettbewerb um neue Fertigungskonzepte ausgelöst. Dieser Wettbewerb ist vor allem motiviert durch die Erkenntnis, dass die stetige Verkleinerung der Strukturdimension im klassischen CMOS-Prozess etwa im Jahr 2020 an physikalische Grenzen stößt. Da alle bislang vorgeschlagenen alternativen Konzepte einschneidende Änderungen in der Fertigungstechnik und/oder der Devicearchitektur zur Folge hätten, muss die Tragfähigkeit dieser Konzepte frühzeitig überprüft werden, um noch ausreichend Zeit zur Entwicklung der dafür ggf. benötigten neuen Technologien zur Verfügung zu haben.

Im vorliegenden Forschungsprojekt wurden zwei dieser (mindestens 20) alternativen Konzepte näher untersucht und auf ihre Machbarkeit geprüft. Das Ziel dieses Verbundprojektes war es, die Machbarkeit von Speicher- und Schaltelementen zu studieren, die auf molekularen Einheiten basieren. Dabei sollte sowohl eine anorganische Route als auch eine organische Route beschrieben werden. Die *anorganische* Route beruhte auf selbstorganisierten oxidischen Nanostrukturen mit resistivem Schaltverhalten. Die *organische* Route hatte das Design, die Synthese und die Integration geeigneter Verbindungen in supramolekularer Anordnung zum Ziel. Neben dem Nachweis der prinzipiellen Durchführbarkeit galt es – wenn möglich – weitergehende Erkenntnisse über Stabilität und Integrierbarkeit molekularer Systeme zu gewinnen.

Als Ergebnis einer eingehenden Charakterisierung des resistiven Schaltverhaltens ausgewählter Perowskite lässt sich feststellen, dass 0.2%Mn-dotiertes Barium-Strontium-Titanat den größten Anteil schaltender Speicherbausteine mit dem höchsten $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$ -Verhältnis aufweist. Gegen Ende des Projektes ist es gelungen, Leitfähigkeitszustände einzelner Speicherbausteine gezielt reversibel zu schalten und auszulesen. Weiter konnte gezeigt werden, dass über mehrere Tage stabiles Multilevelschalten möglich ist, das zum Speichern von mehr als 1 Bit pro Zelle geeignet ist. Die Frage nach der Realisierung einer ausreichenden Integrationsdichte ist hingegen noch offen. Parallel zu den materialorientierten Arbeiten wurde basierend auf experimentellen Daten die Simulation von aktiven und passiven Speicherarrays durchgeführt. Hierbei wurden wesentliche Erkenntnisse über die maximale Arraygröße bei gegebenem $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$ -Verhältnis erhalten.

Für den Aufbau molekularelektronischer Bauelemente wurden etwa zehn verschiedene Moleküle entworfen und synthetisiert. In verschiedenen Konfigurationen (Einzelmolekülmessungen in Bruchkontakten, elektrochemische Messungen, Molekülfilme) konnten erwartete elektronische Funktionen wie z.B. asymmetrischer Ladungstransport (Diode) beobachtet werden. Als erhebliche Herausforderung hat sich hingegen die Synthese eines Moleküls erwiesen, in dem ein Leitfähigkeitszustand reversibel gespeichert werden kann. Die Integration molekularer Funktionen in eine CMOS-kompatible Halbleiterumgebung war ebenfalls – wie erwartet – durch hohe technische Hürden erschwert und gelang letztlich nur durch die Entwicklung einer neuen Devicearchitektur, in der jedoch im Zeitrahmen keine elektronische Charakterisierung durchgeführt werden konnte.

Insgesamt ist daher der Reifegrad der (Ba,Sr)TiO₃-Systeme trotz erheblichen Optimierungsbedarfs bis zu einer technischen Nutzung höher zu bewerten. Das entscheidende Ergebnis der Studie ist aber, dass es für beide Alternativen heute noch zu früh ist, eine abschliessende Aussage über ihre Chancen für den Einsatz in einer zukünftigen Nanoelektronik zu treffen.

Highly integrated molecular electronic memory devices

The demand for increasingly integrated and cost-effective electronic circuits initiated a broad and competitive research in the field of new production technologies. This competition is primarily motivated by the expectation, that the continuous shrinking of the lateral structure dimensions in the classical CMOS process will reach physical barriers around the year 2020. All concepts, which have been proposed so far to overcome these barriers require drastic technical changes in the production technology and/or the device architecture. It is therefore very important to evaluate the feasibility of these concepts already in an early stage, so that sufficient time is left to develop the appropriate technology.

In the frame of the research project, which is reported here, the technical feasibility of two of these (at least 20) alternative concepts has been studied in detail. The goal of this joint project was to investigate the realisability of electronic switches and memory cells, based on molecular functional units. These molecular units have been prepared using inorganic as well as organic synthesis routes. The *inorganic* route relied on self-organized oxidic nanostructures which can be switched between different levels of resistivity. The *organic* route included the design, the synthesis and the integration of adequate compounds in a supramolecular assembly. Besides the proof-of-concept the project aimed – if possible – at further insight about stability and integrateability of molecular systems.

As a result of a thorough characterisation of the resistive switching behaviour of selected perovskites it turned out, that Barium-Strontium-Titanate doped with 0.2% of Mn led to the highest fraction of switchable memory cells with the highest ratio of $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$. At the end of the project, well-defined resistivity levels of single memory cells could be reversably written and read. This multi-level-switching (capable of storing more than 1 bit per cell) is stable in the order of several days. An open question is still the realisation of a sufficiently high integration density. In parallel to these experimental materials science studies, simulations of active and passive memory arrays have been performed. These simulations led to valuable results concerning the maximum array size at a given $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$ ratio.

For the assembly of molecular electronic devices about ten different molecules have been designed and synthesized. Some of the designed electronic properties, such as asymmetric charge transport (diode-like behaviour) could be observed in different configurations (single molecule measurements in break junctions, electrochemical studies, molecular films), whereas the synthesis of a molecule capable of reversably storing defined levels of conductivity still remains a grand challenge. As expected, the integration of molecular functions in a CMOS compatible semiconductor environment was hampered by high technical barriers. These barriers could finally be overcome by the development of a completely new device architecture. Due to this time-consuming procedure, no further electronic characterisation was possible in the frame of the project.

As a resume, despite the need for further optimization on the way to a real product, the degree of maturity of the (Ba,Sr)TiO₃ systems is considered to be higher in comparison with molecular electronics. As the most important result of this study we consider our common appraisal, that we are in a too early stage of research to issue final and reliable statements on the perspectives of both alternatives as future nanoelectronic technologies.

INHALTSVERZEICHNIS

1	Kurzfassung	1
1.1	Aufgabenstellung	1
1.2	Voraussetzungen.....	1
1.3	Planung und Ablauf des Vorhabens	3
1.4	Stand der Wissenschaft und Technik	4
1.5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	5
2	Ausführliche Darstellung	6
2.1	Wissenschaftliche und technische Ergebnisse.....	6
2.1.1	Ergebnisse im Teilprojekt Molekulare Schichten	6
2.1.2	Ergebnisse im Teilprojekt Oxidische Nanostrukturen	17
2.1.3	Ergebnisse im Teilprojekt Demonstratorherstellung und Device- charakterisierung	38
2.2	Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit der Ergebnisse	55
2.3	Konkurrenzsituation	55
2.4	Veröffentlichungen.....	56

1 Kurzfassung

1.1 Aufgabenstellung

Die Erzeugung definierter Strukturen in Nanometerdimensionen unterliegt seit einigen Jahren einem enormen Forschungsinteresse [1,2]. Dieses Interesse wird dabei in erster Linie durch die Nachfrage nach immer geringer dimensionierten Schalt- (Dioden, Transistoren) und Speicherelementen sowie durch einen anhaltenden Kostendruck insbes. im Speichersegment getragen.

Die klassische Halbleitertechnologie folgt bei der Herstellung dieser Elemente dem sogenannten „top-down approach“, d.h. elektrische und optische Bauelemente werden durch Strukturierung von (meist kristallinem) Halbleitermaterial hergestellt. Bei der weiteren Miniaturisierung stoßen jedoch die zurzeit benutzten Strukturierungstechniken (optische Lithographie) an eine beugungsbedingte Grenze der Bearbeitungsfeinheit. Wege zur Unterschreitung dieser Limits zeichnen sich eventuell in der Benutzung von Partikelstrahlen mit kürzeren de Broglie- Wellenlängen sowie des weiteren in der Züchtung von Halbleiterpartikeln in Nanometergröße (sog. „quantum dots“) ab.

Parallel zu diesem Ansatz zeichnet sich jedoch in dem „bottom up approach“ eine konzeptionell andersartige Annäherung an dieses Problem unter Umgehung der obigen Limitationen ab. Die konsequente Anwendung der Prinzipien der Selbstorganisation (supramolekulare Chemie) ermöglicht es, Moleküle mit Nanometerdimensionen zu regelmäßigen Architekturen in bisher mit konventionellen Technologien nicht zugänglichen Größenbereichen anzuordnen.

Ziel dieses Verbundprojektes war es, die Machbarkeit von Speicher- und Schaltelementen zu studieren, die auf molekularen Einheiten basieren. Dabei sollte sowohl eine anorganische Route als auch eine organische Route beschriftet werden. Die *anorganische* Route beruhte auf selbstorganisierten Nanostrukturen, die über molekulare, metallorganische Precursoren synthetisiert werden. Die *organische* Route hatte das Design, die Synthese und die Integration geeigneter Verbindungen in supramolekularer Anordnung zum Ziel. Neben dem Nachweis der prinzipiellen Durchführbarkeit, galt es – wenn möglich – weitergehende Erkenntnisse über Stabilität und Integrierbarkeit molekularer Systeme zu gewinnen.

1.2 Voraussetzungen

Die Möglichkeiten der synthetischen und supramolekularen Chemie eröffnen einen planmäßigen Zugang zur Herstellung von nanoskaligen molekularen Systemen mit mehr oder weniger maßgeschneiderten physikalischen Eigenschaften. Eine Vielzahl von supramolekularen Systemen zeigt die prinzipielle Machbarkeit des Aufbaus derartiger molekularer Systeme. Jedoch wurde die Nutzung der physikalischen Eigenschaften derartiger Systeme für technologische Anwendungen bisher nur in geringem Umfang verfolgt. Ziel dieses Projektes war es, nanoskalige molekulare Systeme mit maßgeschneiderten physikalischen Eigenschaften zur Integration in elektronischen Schaltkreisen herzustellen und zu untersuchen.

Auf einige der intrinsischen Eigenschaften, die anorganische Nanostrukturen und molekulare Schichten zu äußerst attraktiven Kandidaten zur Integration in Schaltkreisen machen, wird im Folgenden eingegangen.

Größe: Moleküle sind von Natur aus höchstens einige Nanometer groß. In ähnliche Dimensionen kann man auch mit anorganischen Oligomeren vorstoßen. Beide sind daher um Größenordnungen kleiner als herkömmliche integrierte Bauelemente auf Siliziumbasis.

Selbstorganisation: Moleküle mit geeigneten funktionellen Gruppen besitzen die Fähigkeit, sich auf geeigneten Oberflächen spontan zu kompakten Monoschichten zu organisieren. Gerade diese Eigenschaft stellt eine interessante und ausbaufähige Schnittstelle zur Siliziumarchitektur dar, bei der sich bereits zahlreiche Prozessschritte mit der Herstellung und lithographischen Strukturierung ähnlicher Oberflächen befassen. Alternativ können mit Hilfe von metallorganischen Precursoren oder mit PLD (pulsed laser deposition) Technik anorganische, oxidische Nanostrukturen durch Selbstorganisation auf geeigneten siliziumbasierten Substraten abgeschieden werden. . Selbst bei Verwendung von selbstorganisiertem Wachstum an vordefinierten Nanostrukturen können mehrere Lithographieschritte eingespart werden.

Variable Funktionalität: Eine Vielzahl von internen physikalischen Molekülparametern lässt sich durch planvolles Design geeigneter Verbindungen verwirklichen. So hängen Elektronentransporteigenschaften von der Elektronenverteilung innerhalb des Moleküls ab, so dass in Molekülen mit Elektronendichteanisotropien eine Vorzugsrichtung des Ladungstransports beobachtet werden kann. Molekulare Gleichrichter und Dioden werden auf diese Art und Weise zugänglich.

Lassen sich zusätzlich bestimmte interne physikalische Molekülparameter (wie z.B. der elektrische Leitwert) in einer molekularen Filmstruktur durch ein externes Stimulans (beispielsweise durch Licht oder Magnetismus) verändern, so ist das System potentiell zur Speicherung von Information fähig.

Ein molekularer Schalter sollte möglich sein, wenn sich im molekularen System ein bistabiler Zustand realisieren und sich dieser durch die oben genannten externen Parameter ansteuern lässt. Derartige schaltbare Systeme sollten die reversible Speicherung von Information zulassen. Jedoch deutet sich momentan das begrenzende Kriterium nicht in der Erhöhung der Speicherdichte der verwendeten Materialien, sondern eher in der Beherrschung des Schreib/Lesevorgangs in dieser Größendimension an.

In ausgewählten anorganischen Oxiden ist ein bistabiler Zustand des Leitwertes nach einer elektrochemischen Formierung gefunden worden. Dieses Prinzip sollte sich auf selbstorganisierte Nanostrukturen erweitern lassen.

In Zusammenhang mit diesem Projekt waren insbesondere elektrochemisch ansteuerbare molekulare Systeme von großem Interesse. Die Verwendung elektrischer Signale zum Schalten/Schreiben bzw. Lesen ist eine Grundvoraussetzung für die Integrierbarkeit der molekularen Schichten in elektronische Schaltkreise. In einem derartigen System muss der Schalt- und Lese-mechanismus über denselben physikalischen Parameter im Rahmen einer Strom-Spannungskurve und zusätzlich mit einer nutzbaren Hysterese erfolgen. Kann beispielsweise der lokale Schaltzustand einer molekularen Schicht bei niedrigerem Potential als der Schaltvorgang erfordert herausgelesen werden, so ist diese Information mehrfach zugänglich, ohne den Schaltzustand selber zu verändern. Nur durch das Zusammenspielen von mehreren sorgfältig aufeinander abgestimmten Effekten kann Hysterese in molekularen Systemen verwirklicht werden.

Modularität: Ein grundlegender Vorteil der Verwendung von Molekülen liegt in ihrer modularen Bauweise. Jeweils eine einzelne der oben beschriebenen Funktionen wird von einem bestimmten "aktiven" Bereich des Moleküls ausgeführt. Derart wird das Molekül in einen oder mehrere wohl definierte "aktive" Bereiche, eine Art Molekülmodule, unterteilt. Das Gesamtverhalten eines Mole-

küls, seine Gesamtfunktion, wird nicht nur durch die Anwesenheit bestimmter Molekülmodule bestimmt, sondern wird auch von deren Anordnung und Abfolge. Durch Auffinden geeigneter Kombinationen derartiger Module könnte es möglich sein, zukünftig komplexere Vorgänge, die in einem Siliziumbaustein erst durch viele Arbeitsschritte realisiert werden können in einer einzigen molekularen Schicht aus einem maßgeschneiderten komplexen Molekül zu realisieren.

Die Möglichkeit, konzeptionell neue Eigenschaften zu finden ist eine Hauptmotivation zur Entwicklung neuer Speicher- und Schaltelemente, die auf molekularen Schichten beruhen. Hier ergaben sich spezifische Schwerpunkte für die beiden Routen:

- ◆ molekulare Schichten
- ◆ oxidische Nanostrukturen

Da von der Seite der *molekularen Schichten* her erst eine sehr begrenzte Anzahl möglicher Systeme in Lösung untersucht worden ist, wurden in erster Näherung relativ einfache Molekülsysteme in Betracht gezogen. Auch in Anbetracht einer möglichen Nutzung waren synthetisch leicht und in größeren Mengen zugängliche Systeme von größtem Interesse. Zudem musste besondere Aufmerksamkeit der Integrierbarkeit und Prozessierbarkeit von molekularen Schichten gewidmet werden. Diese sind bei hohen Temperaturen häufig instabil, was die Weiterverarbeitung eines integrierten Bauelementes stark einschränken kann. Auf der Seite der *oxidischen Nanostrukturen* stand einerseits die Skalierung des steuerbaren, bistabilen Leitwertes als auch die Integration auf vorstrukturierten Siliziumsubstraten im Zentrum des Projektes.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Die vorgesehenen Arbeiten verfolgten langfristig das Ziel, neuartige Speicherbausteine zu verwirklichen, deren Funktion auf Widerstandsänderungen nanoskaliger Strukturen basiert. Sie wurden entsprechend den Kompetenzen der beteiligten Partner in die drei Teilprojekte

Molekulare Schichten (Forschungszentrum Karlsruhe)

Oxidische Nanostrukturen (Forschungszentrum Jülich)

Demonstratorherstellung und Devicecharakterisierung (Infineon Technologies)

unterteilt, für die jeweils der genannte Partner die Teilprojektleitung übernahm. Moleküle zum Aufbau von Schichten mit neuen Ladungstransporteigenschaften wurden im Rahmen des ersten Teilprojektes am Forschungszentrum Karlsruhe entworfen, synthetisiert und charakterisiert. Ebenso vielversprechende Speichereigenschaften wurden im Rahmen des zweiten Teilprojektes am Forschungszentrum Jülich an neuartigen, in einer Clustersynthese gefertigten oxidischen Nanostrukturen untersucht. Die Ergebnisse der beiden ersten Teilprojekte wurden im Rahmen des dritten Teilprojektes bei Infineon Technologies aufgegriffen, indem beide Systeme zum Aufbau von Demonstratoren für neue Speicherbausteine verwendet wurden. Die Arbeiten waren durch folgende Randbedingungen charakterisiert:

- Selbstorganisation ist ein wesentlicher Schritt beim Deviceaufbau
- Die entstehenden Schichten sind dünner als 10 nm.
- Die Optimierung der Schnittstelle zwischen Molekül und Elektrodenoberfläche bildet einen Schwerpunkt des Projekts.

-
- Der Fokus des Projekts lag auf der Realisierung einer Hystereseffektfunktion für einen elektrischen Parameter (wie z.B. dem Leitwert). Darüber hinaus war aus Gründen der Devicearchitektur eine zusätzliche Diodenfunktion wünschenswert.

1.4 Stand der Wissenschaft und Technik

Der Vorschlag, Moleküle mit interessanten elektronischen Eigenschaften zu kreieren und damit eine Elektronik auf molekularer Ebene anzustreben, stammt aus dem Jahre 1974 von Aviram und Ratner [3]. Nicht nur die stetigen Fortschritte in den Bereichen der synthetischen und supramolekularen Chemie [4], sondern vor allem die gewaltigen Entwicklungen der Scanning-Probe-Analysemethoden (STM, AFM, etc.) bis hinunter auf die atomare Ebene haben diesem Vorschlag völlig neue Perspektiven verliehen [5].

Supramolekulare Systeme mit verschiedensten schalt- und adressierbaren Eigenschaften wurden von mehreren Arbeitsgruppen bereits hergestellt und detailliert untersucht [4,6]. Elektronentransporteigenschaften durch molekulare Systeme wurden zunächst in Lösung studiert [7] und theoretisch gedeutet [8]. Erst in den letzten Jahren gelang es, effektiven Ladungstransport durch isolierte molekulare Systeme zu untersuchen [9]. Fast gleichzeitig wurden erste elektronische Bauelemente auf der Grundlage selbstorganisierender Filme vorgestellt [10]. So wurde beispielsweise 2001 über eine molekulare Monolage berichtet, die - für wenige Schaltzyklen - als Gleichrichter funktioniert [11]. In den Jahren 1999 bzw. 2000 wurde sowohl von einem ersten elektrisch beschreib- und lesbaren molekularen Film [12] als auch von einem ersten elektrisch beschreib- und löschraren, auf supramolekularen Effekten basierenden Film [13] berichtet¹. Die Funktion dieser ersten bekannt gewordenen Systeme beruht auf synthetisch äußerst aufwändigen Verbindungen, die ursprünglich gar nicht zum Aufbau eines schaltbaren Filmes vorgesehen waren.

Eine Arbeitsgruppe in Karlsruhe hatte sich bereits intensiv mit dem Ladungstransport in molekularen Systemen beschäftigt. So wurden beispielsweise reduzierbare Untereinheiten durch verschiedene molekulare Brücken verknüpft und anschließend die Elektronentransfereigenschaften dieser verbundenen Systeme untersucht [14]. Auch wurden längere reduzierbare molekulare Stäbe als Modelle für Elektronen transportierende molekulare Drähte gefertigt und untersucht [15]. Die Herstellung von zyklischen reduzierbaren Strukturen erlaubte Untersuchungen des Elektronentransports in gebogenen Systemen als Modell für gekrümmte molekulare Drähte [16]. In weiteren Arbeiten gelang die Messung des Elektronentransports durch einzelne isolierte Moleküle zwischen zwei Goldelektroden [17]. Viele dieser Modellverbindungen basierten auf einem modularen Azetylen-Baukasten, wie er in Zusammenhang mit diesem Projekt verwendet wurde. Ein supramolekulares, durch Ionenkonzentration schaltbares System wurde durch Kombination einer reduzierbaren Untereinheit mit einer Kationenbindungsstelle in einem Molekül beschrieben [18].

Die Grundlage der vorgeschlagenen Route zur Synthese oxidischer Nanostrukturen bilden spannungskontrollierte bistabile Leitwerte, die in dotierten komplexen Oxidschichten oder Einkristallen nach einer geeigneten elektrochemischen Formierung gefunden wurden [19]. Hochisolierende Oxidschichten auf der Basis von Titanaten, Zirkonaten, Niobaten oder Tantalaten mit akzeptorartigen Übergangsmetall-dotierungen können durch eine kontrollierte Gleichspannungsbelastung in

¹ Kommentar: Inzwischen ist jedoch bekannt, dass die beschriebenen Effekte nicht auf molekulare Effekte zurückzuführen sind.

einen Zustand mit einem um Größenordnungen höheren Leitwert gebracht werden. Ausgehend von dieser Formierung lässt sich der Leitwert anschliessend durch positive und negative Spannungspulse bistabil oder sogar multistabil schalten. Während der (einmalige) Formierungsvorgang ein langsamer Prozess ist, erfolgt das Schalten zwischen den bistabilen Zuständen schnell und hat das Potenzial zum Einsatz in Halbleiterspeichern.

Die Arbeitsgruppe des Antragsstellers am Forschungszentrum Jülich arbeitete seit vielen Jahren auf dem Gebiet des Ladungstransportes in elektronischen Oxiden und der chemischen Synthese von oxidischen Dünnschichten auf Siliziumsubstraten. Insbesondere der elektrochemische Formierungsprozess von akzeptordotierten, komplexen Oxiden, der für viele Jahrzehnte ein Problem beim Einsatz keramischer Kondensatoren unter Gleichspannungsbelastung darstellte, konnte an Einkristallen aufgeklärt und in einem mikroskopischen Modell einer gemischten elektronischen/ionischen Leitung beschrieben werden [20,21]. Ferner konnte in einem Forschungsprojekt mit der amerikanischen Halbleiterindustrie (IBM, Micron, TI) in den 90er Jahren der prinzipielle Einsatz des Hochepsilon-Dielektrikums $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ für künftige Gigabit-DRAMs erfolgreich nachgewiesen werden [22]. Seit 1997 war die Arbeitsgruppe in die Entwicklung von nichtflüchtigen, ferroelektrischen Speichern (FeRAM) auf der Basis komplexer Oxide über ein Projekt mit Infineon Technologies eingebunden [23]. Auf dem Gebiet der selbstorganisierten ferroelektrischen Nanostrukturen war bereits mit Arbeiten zu Syntheserouten begonnen worden, die metallorganische Precursoren nutzen.

Auf Seiten von Infineon wurden bereits Aspekte resistiver RAM's und eines möglichen Hybrid-systems bestehend aus CMOS und molekularen Strukturen untersucht. Der Schwerpunkt lag dabei bei grundlegenden Aspekten von molekularen Materialsystemen und Architekturkonzepten, bestehend aus Speicherarrays mit Hysterefunktion mit bzw. ohne Diode in der Speicherzelle. Aus diesen Arbeiten resultierten insgesamt fünf Erfindungsmeldungen.

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Im Zuge des Projektes wurden zur Klärung einzelner spezieller Fragestellungen Arbeitsgruppen der antragstellenden Personen bzw. Einrichtungen an der RWTH Aachen bzw. am Institut für Schichten und Grenzflächen im Forschungszentrum Jülich sowie am Institut für Nanotechnologie im Forschungszentrum Karlsruhe in Anspruch genommen, die ursprünglich nicht im Antrag vorgesehen waren. Weitere Zusammenarbeiten mit anderen Stellen waren nicht vorgesehen und haben auch nicht stattgefunden.

2 Ausführliche Darstellung

2.1 Wissenschaftliche und technische Ergebnisse

2.1.1 Ergebnisse im Teilprojekt Molekulare Schichten

Die Beiträge der synthetisch-chemischen Arbeitsgruppe am Forschungszentrum Karlsruhe umfassten verschiedene Molekülklassen, die in Abb. 1 zusammengestellt sind.

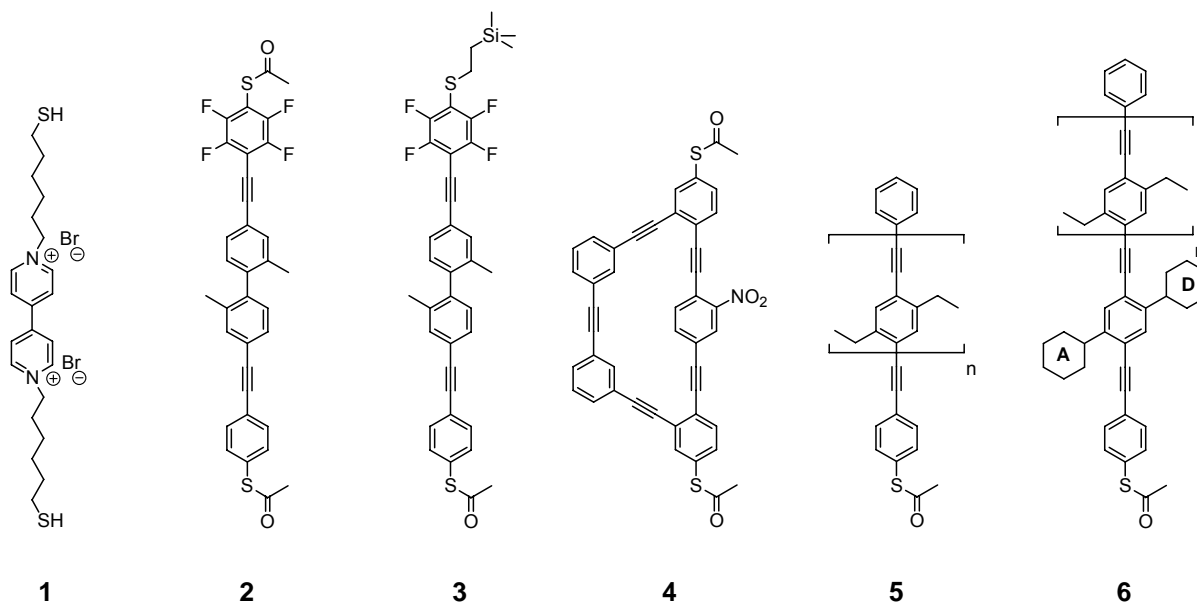


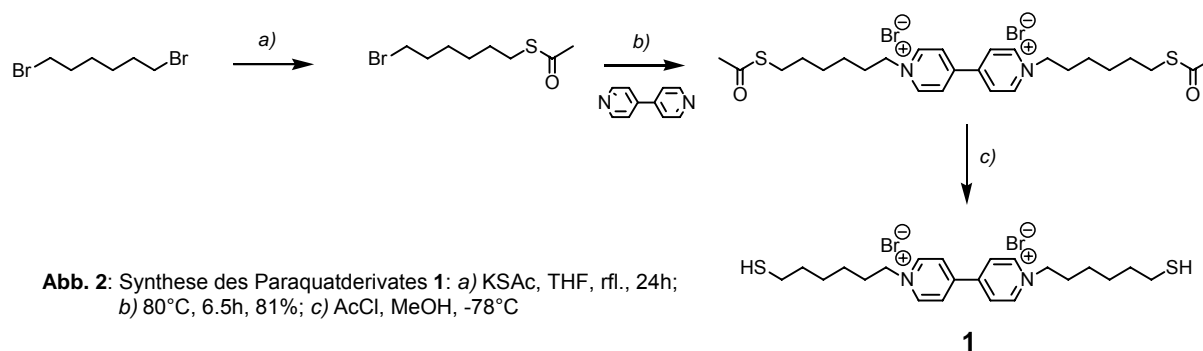
Abb. 1: Synthetisierte Molekülklassen: **1** terminal schwefelfunktionalisierte Paraquatderivate, **2** und **3** Molekulare Dioden mit unterschiedlichen Schutzgruppen, **4** Makrozyklen als potentielle molekulare NDR Dioden, **5** einseitig schwefelfunktionalisierte molekulare Stäbe, **6** einseitig schwefelfunktionalisierte molekulare Stäbe mit einem zur Stabachse geeigneten Donor-Akzeptor Vektor

Alle diese Strukturen wurden mit der Zielsetzung entworfen und gefertigt, in elektronische Schaltkreise integriert und auf ihre Stromtransporteigenschaften hin untersucht zu werden. Diese Untersuchungen umfassen sowohl in vereinzelt Fällen grundlagenorientierte Einzelmolekülmessungen als auch hauptsächlich die Herstellung und anschließende elektronische Charakterisierung molekularer Monolagen. Die Einzelmolekülmessungen wurden - finanziert überwiegend aus Mitteln der Programmorientierten Förderung der Helmholtz-Gemeinschaft - begleitend in engen Zusammenarbeiten außerhalb des Verbundprojektes MOLMEM durchgeführt. Dies geschah entweder in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H. B. Weber (jetzt Universität Erlangen) in mechanisch kontrollierten Bruchkontakten [24] oder in elektrochemischen STM-Experimenten [25] in Zusammenarbeit mit Dr. T. Wandlowski (FZJ). Die Arbeiten mit molekularen Monolagen wurden hauptsächlich in enger Zusammenarbeit mit Infineon in Erlangen und München durchgeführt. Die hergestellten und untersuchten Molekülklassen sind Paraquatderivate **1**, molekulare Dioden **2** und **3**, Makrozyklen als Einzelmolekül-NDR-Dioden **4**, sowie molekulare Stäbe **5** und **6**, die im Fall von **6** noch zusätzlich durch ein Donor-Akzeptor-System funktionalisiert sind.

Eine Voraussetzung für den durch Selbstorganisation gesteuerten Aufbau von molekularen Monolagen auf Goldoberflächen ist eine terminale Ankergruppe, die eine kovalente Anbindung der Moleküle ermöglicht. In allen hier vorgestellten Fällen wurde Schwefel als Ankergruppe gewählt, da die Bindungsverhältnisse und Filmbildungsmechanismen von schwefelfunktionalisierten organischen Molekülen auf Goldoberflächen bereits ausgiebig untersucht sind [26].

Irreversibel programmierbare molekulare Einheiten

Für erste Arbeiten wurden Paraquatderivate **1** gefertigt, deren irreversible Redoxchemie bekannt ist und die anschließend als molekulare Monolage zwischen zwei Goldelektroden immobilisiert werden sollten. Durch einen Spannungsschoss geeigneter Höhe kann der molekulare Film zerstört werden. Da der ursprüngliche Molekülfilm sich vom „durchgebrannten“ in seinem Tunnelstrom unterscheidet, kann der aktuelle Zustand des Filmes ausgelesen werden, was einen Speicher basierend auf diesem Prinzip zugänglich macht. Als erster molekularer Kandidat für einen derartigen Speicherfilm wurde das Paraquatderivat **1** in drei Schritten synthetisiert (Abb. 2).



Um die weiter vorne angesprochene Immobilisierung auf Goldoberflächen zu erzielen, wurde das Molekül aus einem elektrochemisch aktiven Paraquat-Chromophor entworfen, der durch zwei terminal schwefelfunktionalisierte Alkylketten verlängert wurde. Die endständigen Alkylketten ermöglichen den Aufbau von selbstorganisierten molekularen Monolagen auf geeigneten Substratoberflächen. In einem weiteren Prozessschritt sollen derartige Molekülfilme mit einer zweiten Elektrode bedeckt werden. Der elektrochemisch aktive Paraquatchromophor ermöglicht sowohl den Redoxzustand des Moleküls zu variieren als auch bei höherem Potential die Bindung der Alkylkette an den Chromophor irreversibel zu zerstören. Da der Tunnelstrom durch den zerstörten Film sich vom ursprünglichen unterscheiden wird, erlaubt gerade diese destruktive Eigenschaft derartige Filme zur irreversiblen Informationsspeicherung zu verwenden. Von der Verbindung **1** wurde

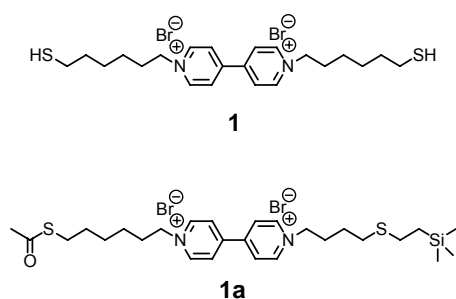


Abb. 3 Paraquat-Derivate mit identischen (**1**) und unterschiedlichen (**1a**) Schutzgruppen und Alkylketten

kürzlich durch die Arbeitsgruppe von Schiffrin in Liverpool gezeigt, dass durch Variation des Ladungszustandes auf dem Molekül auch sein Stromtransportverhalten beeinflusst werden kann [27]. Die Arbeiten an diesen äußerst vielversprechenden Paraquatderivaten wurden auf die gezielte Synthese von Verbindungen mit zwei unterschiedlich langen Alkylketten erweitert. Wie anhand von **1a** in Abb. 3 dargestellt, sind beide Alkylketten terminal mit unterschiedlichen Schutzgruppen versehen.

Durch selektives Entschützen nur eines Schwefels wird der gezielte und wohlgeordnete Aufbau von molekularen Monolagen möglich. Wie in Abb. 4 dargestellt, kann durch anschließendes Behandeln des Filmes die zweite Schutzgruppe entfernt werden und der Molekülfilm von der zweiten Elektrode bedeckt werden. Auf diese Weise sollten Molekülfilme zwischen zwei Elektroden zugänglich werden, deren elektrochemisch aktive Chromophore der einen Elektrode näher sind, was zu unsymmetrischem Ladungstransportverhalten durch die Filme führen sollte. Die Synthese der ursprünglich geplanten Verbindung **1a** mit einer Methylmethoxyschutzgruppe erwies sich jedoch als unerwartet kompliziert. Daher wurde anstelle der ursprünglich geplanten eine 2-Trimethylsilylethylschutzgruppe für den zweiten Schwefel verwendet, womit ernstzunehmende Probleme der ursprünglichen Syntheseroute vermieden werden konnten.

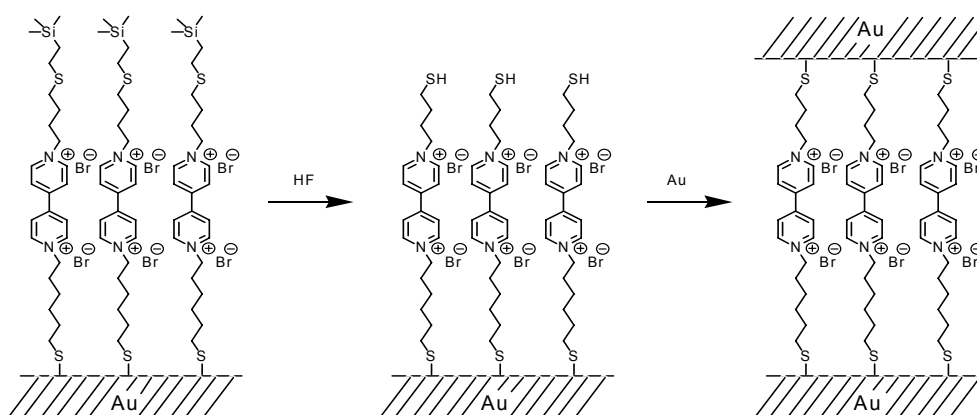


Abb. 4: Filmbildung und –kontaktierung mit funktionalisierten Paraquat-Derivaten

Die Herstellung des skizzierten Bauelements erwies sich allerdings aufgrund der erforderlichen Ebenheit der Goldoberflächen als äußerst anspruchsvoll. Auch waren die beobachteten elektronischen Eigenschaften nicht derart vielversprechend, dass eine intensive Verfolgung dieser Molekülfamilie gerechtfertigt werden konnte. Die Abwägung der erforderlichen synthetischen Aufwendungen gegen die zu erwartenden Resultate führte daher zu einer Beendigung dieses Teilvorhabens im Rahmen des Verbundforschungsprojektes. Aus wissenschaftlicher Sicht weiterhin interessant und vielversprechend erwiesen sich allerdings Einzelmolekülmessungen an diesen Verbindungen, die von Herrn Dr. T. Wandlowski in seinen elektrochemischen STM-Experimenten am Forschungszentrum Jülich durchgeführt wurden.

Stabile molekulare Einheiten

Neben derartigen Filmen, die beim Schreibvorgang zerstört werden, war die Integration und Nutzung von stabilen und somit dauerhaften molekularen Komponenten ein zentrales Forschungsziel des Verbundprojektes MOLMEM. Dabei sollten unterschiedliche elektronische Aufgaben durch jeweils maßgeschneiderte molekulare Strukturen erfüllt werden. Der Fokus der Untersuchungen war dabei auf Systeme gerichtet, die Moleküle von zwei Seiten her kontaktieren. Durch eigene Experimente an Einzelmolekülen [17,28] können grundlegende Zusammenhänge zwischen elektronischer Funktion und molekularer Struktur erarbeitet werden. Diese erlauben erste Aussagen zum Verhalten der jeweiligen Struktur in einem Schaltkreis als integrierter Film [29]. Die elektronischen Funktionen, die von den jeweiligen molekularen Strukturen wahrgenommen werden sollten, waren diejenige eines Gleichrichters bzw. eines bistabilen Speichermoduls.

Molekulare Einheiten mit Gleichrichterfunktion, molekulare Dioden

Theoretische Arbeiten versprechen für ein Molekül, das aus voneinander getrennten elektronenreichen und elektronenarmen Aromaten besteht, das Verhalten eines Gleichrichters zwischen zwei Elektroden [30]. Der molekulare Stab **2** in Abb. 5 erfüllt diese Bedingungen.

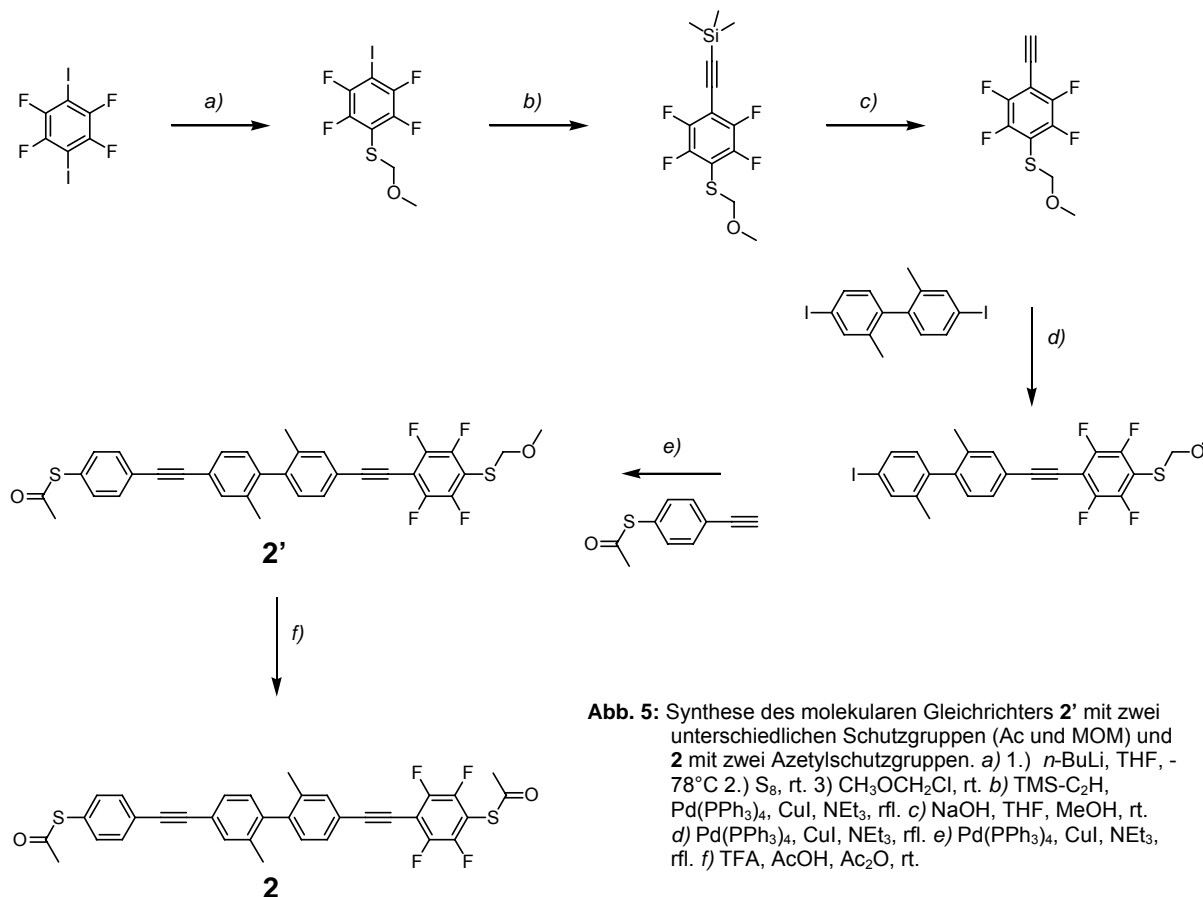


Abb. 5: Synthese des molekularen Gleichrichters **2'** mit zwei unterschiedlichen Schutzgruppen (Ac und MOM) und **2** mit zwei Azetylschutzgruppen. a) 1.) *n*-BuLi, THF, -78°C 2.) S_8 , rt. 3) CH_3OCH_2Cl , rt. b) TMS-C₂H, Pd(PPh₃)₄, CuI, NEt₃, rfl. c) NaOH, THF, MeOH, rt. d) Pd(PPh₃)₄, CuI, NEt₃, rfl. e) Pd(PPh₃)₄, CuI, NEt₃, rfl. f) TFA, AcOH, Ac₂O, rt.

Er besteht aus zwei π -Systemen, die je aus zwei azetylenverknüpften Aromaten bestehen. Die beiden π -Systeme sind direkt miteinander verknüpft, wobei zwei Methylgruppen zu einem Torsionswinkel zwischen den beiden π -Systemen führen, was deren Konjugation erschwert und dadurch das Ausgleichen des Potentialgefälles verhindert. Einseitig trägt der eine Aromat vier Fluor-Atome, was ihn wesentlich elektronenärmer macht und zu einem starken Gefälle im Elektronenreichtum innerhalb des molekularen Stabes führt. Die beiden terminalen Schwefelgruppen von **2'** erlauben die Immobilisation an Edelmetallelektrodenoberflächen. Die fünf Hauptschritte des synthetischen Aufbaus von **2'** sind in Abb. 5 dargestellt. Auffällig sind die beiden unterschiedlichen Schutzgruppen von **2'**. Diese sollen die Fertigung hochgeordneter molekularer Filme erlauben. Da nur der azetylgeschützte Schwefel den spontanen Aufbau eines molekularen Filmes erlaubt, führt die Immobilisation von **2'** zu einem Film, bei dem jedes Molekül mit dem fluorierten Ende nach oben zeigt. Erst nach dem Entschützen der MOM-Schutzgruppe am fluorierten Ende wird der Film von der zweiten Elektrode bedeckt. Derart sollte es möglich sein, Filme zu fertigen, deren einzelne Moleküle alle in dieselbe Richtung orientiert sind. Das Verfahren, durch unterschiedliche Schutzgruppen eine gerichtete Ordnung des Filmes zu erzwingen, wurde zum Patent angemeldet [31]. Die Untersuchung des molekularen Gleichrichters **2'** als Einzelmolekül verlangt allerdings beidseitig eine Azetylschutzgruppe [32]. In einem weiteren Reaktionsschritt gelang die Darstellung des geeignet geschützten Gleichrichters **2**.

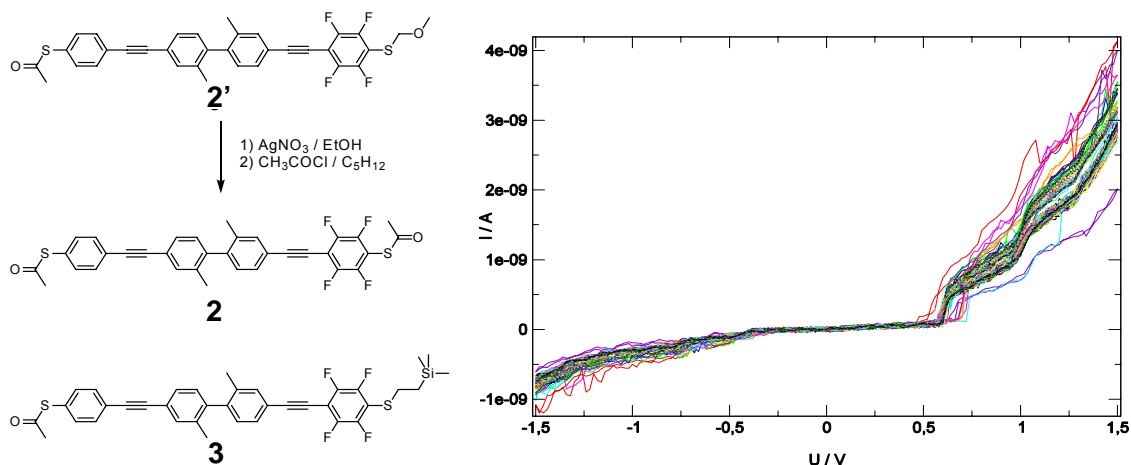


Abb. 6: Molekulare Dioden (links) und Einzelmolekül-Kennlinie der Diode **3** (rechts)

Untersuchungen von Dr. Heiko Weber am Institut für Nanotechnologie im Forschungszentrum Karlsruhe haben gezeigt, dass die Verbindung **2** als Einzelmolekül zwischen zwei Goldelektroden tatsächlich einen stark unsymmetrische Strom/Spannungscharakteristik aufweist [33] (siehe Abb. 6 rechts).

Bereits während der Synthese von **2** wurde darauf geachtet, dass die beiden Schwefelfunktionen in **2'** aufgrund unterschiedlicher Schutzgruppen unabhängig voneinander chemisch aktiviert werden können. Auch hier ist von besonderem Interesse, perfekt geordnete molekulare Filme zwischen zwei Elektroden als auf einer molekularen Monolage basierende Gleichrichter zu fertigen. Leider erwies sich die Methylmethoxyschutzgruppe in **2'** als unerwartet stabil und ließ sich nur durch drastische chemische Methoden (Rückflussieren mit Silbernitrat in Ethanol) zum entsprechenden Silbersalz überführen, welches anschließend in die für Einzelmolekülmessungen geeignete beidseitig azetylgeschützte Form **2** überführt werden konnte. Diese drastischen Reaktionsbedingungen eignen sich aber nicht zur Behandlung molekularer Monolagen. Daher wurde die Methylmethoxyschutzgruppe in **2'** durch die 2-Trimethylsilylethylschutzgruppe in **3** ersetzt (siehe Abb. 7). Von 2,3,5,6-Tetrafluoro-4-Iodo-Thiophenol ausgehend wird zuerst der Schwefel mit Trimethylsilylethanyl geschützt. Analog zu Verbindung **2** folgt dann der Aufbau der stabförmigen Verbindung durch Substitution des Iodes durch ein trimethylsilylgeschütztes Azetylen. Glücklicherweise konnten die Reaktionsbedingungen derart gewählt werden (Kaliumcarbonat in Methanol bei Raumtemperatur), dass selektiv nur die Trimethylsilylschutzgruppe das Azetylen geschützt wurde, so dass diese Verbindung in guten Ausbeuten dargestellt werden konnte. Anschließend wurde in einer Sonogashira-Kopplung eines der beiden Iodatome von 2,2'-Dimethyl-4,4'-diiodo-biphenyl durch das Azetylen substituiert. Anschließend wurde die Zielverbindung **3** dargestellt, indem in einem analogen Kopplungsschritt das zweite Iodatome durch Azetyl-4-ethinylthiophenolat substituiert wurde. Die Zielverbindung **3** wurde im 0,5 mg-Maßstab hergestellt und zur Untersuchung an molekularen Monolagen verwendet.

Alternativ zu einem molekularen Stab mit einem großen Elektronendichtegradienten längs zur Stabachse wurde auch das Konzept eines Makrozyklus als mögliche Einzelmolekül-NDR-Diode angegangen. Bereits von einer isolierten stabförmigen Untereinheit im selbstorganisierten Film wurde die äußerst vielversprechende elektronische Eigenschaft einer NDR-Diode berichtet [34]. Unsere neue Grundidee war die Übertragung eines postulierten intermolekularen Ordnungsphänomens auf ein intramolekulares, indem das Nachbarmolekül als gegenüberliegende Seite im Makrozyklus integriert wird.

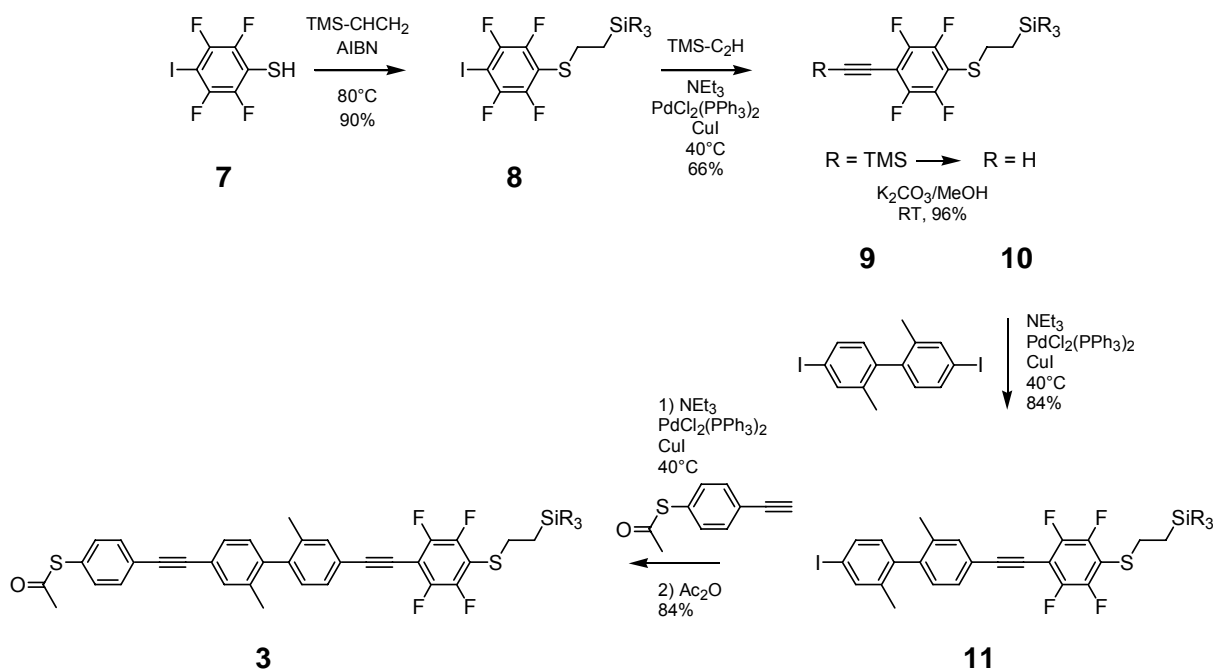


Abb. 7: Synthese des molekularen Stabes 3, der die Fertigung molekularer Monolagen mit Diodenverhalten ermöglichen soll.

Die anspruchsvolle und äußerst aufwendige Synthese der Zielverbindung **4** ist in Abb. 8 dargestellt. Die Synthese beginnt mit dem Aufbau geeignet funktionalisierter Systeme für die beiden endständigen Benzolderivate. Ausgehend von 2-Nitro-5-fluorophenol **12** wird zuerst die phenolische Hydroxygruppe zum Intermediat **13** methylmethoxy-geschützt. Anschließend wird die Schwefelfunktion als terminale Ankergruppe in tert. butyl-geschützter Form durch Substitution des Fluoratoms mit tert. Butylthiolat eingeführt. Entschützen der Hydroxyfunktion führt zum Phenol **15**, welches in guter Ausbeute ins entsprechende Triflat **16** überführt wird. In einer Sequenz von Sonogashira-Kopplungsreaktionen wird die Struktur der späteren „Seitenbrücke“ **20**, ausgehend von 3-Iodo-Bromobenzol **17**, über die Intermediate **18** und **19** zusammengesetzt. Durch Substitution der Triflatfunktion von **16** durch die beiden Azetylene von **20** wird die „Seitenbrücke“ mit den beiden endständigen aromatischen Systemen zur Verbindung **21** verknüpft. Zum Aufbau der zentralen nitrierten „Brückenstruktur“ werden von 2,5-Dibromonitrobenzol **22** ausgehend, wieder in einer Abfolge von Sonogashira-Kopplungen, die beiden Azetylene eingeführt. Zuerst wird in ortho-Stellung zur Nitrogruppe das erste Bromatom durch ein trimethylsilyl(TMS)geschütztes Azetylen substituiert, was zur Verbindung **23** führt. Anschließend wird das verbleibende Bromatom von **23** durch ein trisisopropylsilyl(TIPS)geschütztes Azetylen ersetzt so dass **24** mit zwei unterschiedlich geschützten Azetylengruppen erhalten wird. Durch selektives Entschützen der TMS-Gruppe wird das Azetylen **25** erhalten. Die beiden Nitrogruppen von **21** werden zu den entsprechenden Aminen in **26** reduziert und diese anschließend in einer Sandmeyer-Reaktion durch Iodatome in **27** ersetzt. Substitution des einen Iodatoms von **27** durch das Azetylen **25** führt zur Verbindung **28**, in der erstmals alle benötigten Bausteine zusammengesetzt sind. Nach Entfernen der TIPS-Schutzgruppe wird die offenkettige Verbindung **29** erhalten. Durch eine intramolekulare Kopplung der Verbindung **29** wird der gewünschte Makrozyklus **30** in einer Ausbeute von 30% erhalten. Die im Rahmen von MOLMEM entwickelte Schutzgruppenchemie erlaubte im letzten Schritt die *tert.*Butyl-Schutzgruppen an den beiden terminalen Schwefelatomen durch Acetylenschutzgruppen zu ersetzen [35], da diese eine verhältnismäßig einfache

Immobilisierung auf Goldelektroden ermöglichen [17]. Derart wurde der Makrozyklus **4** in 17 Schritten und einer Gesamtausbeute von 2% dargestellt.

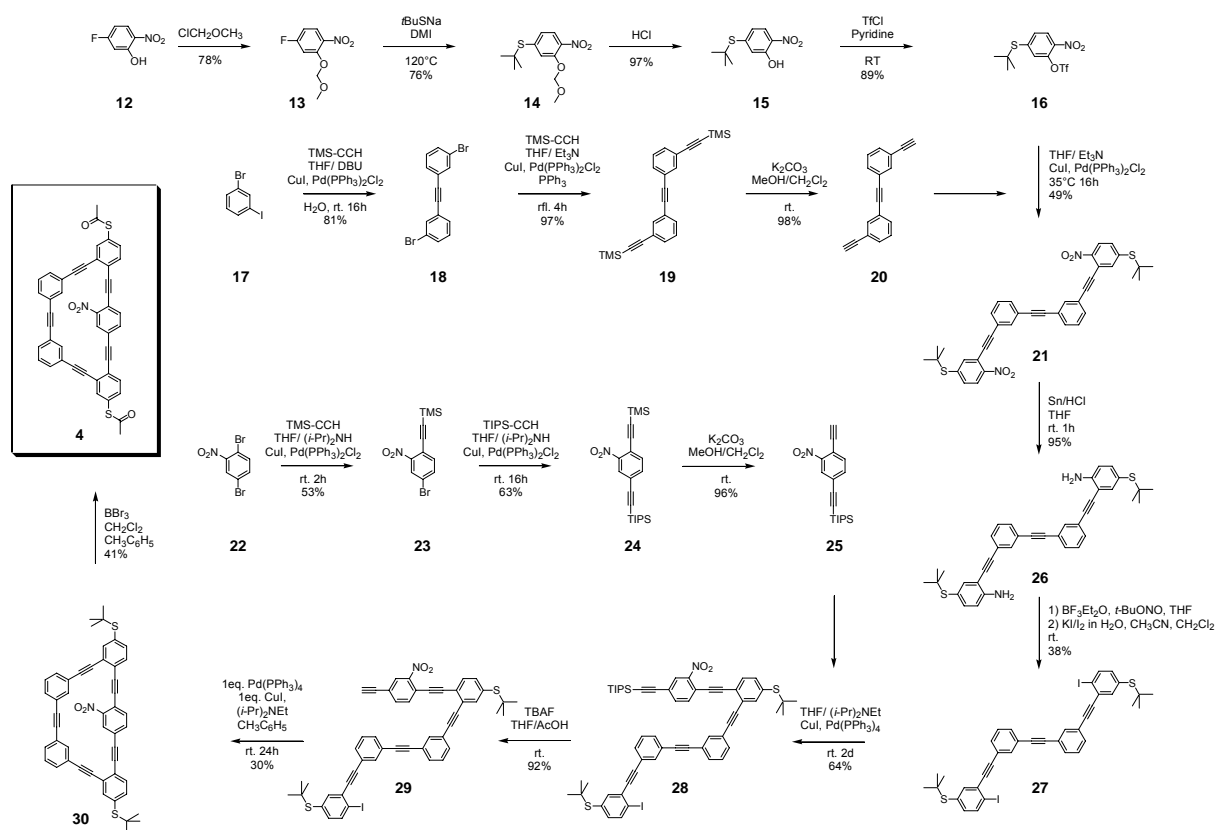


Abb. 8: Synthese des Makrozyklus **4** als potentielle NDR-Diode.

Aufgrund der äußerst aufwendigen Synthese und der daraus resultierenden bescheidenen Verfügbarkeit von **4** wurde die Untersuchung des Stromtransportverhaltens vorerst auf Einzelmolekülebene unternommen. In Zusammenarbeit mit Prof. Dr. H.B. Weber in Erlangen wurde der Makrozyklus **4** zwischen zwei Goldelektroden eines mechanisch kontrollierten Bruchkontakts eingeklemmt und sein Strom/Spannungs Verhalten untersucht.

Schaltzustände durch Orientierung im elektrischen Feld

Eines der Ziele des Verbundprojektes MOLMEM war die Integration von molekularen Systemen in CMOS-Technologien. Mit Hilfe von herkömmlichen Halbleiterprozessschritten ist es Herrn E. Ruttkowski und Herrn Dr. H. Luyken von Infineon gelungen, eine für Molekülfilme hervorragend geeignete Devicestruktur zu fertigen. Diese besteht aus einer planaren beliebig dotierbaren Siliziumelektrode und einer gegenüberliegenden, ebenfalls planaren Goldelektrode. Dabei kann der Abstand der beiden Elektroden bis hinunter auf wenige Nanometer genau eingestellt werden. Um die Lücke zwischen den beiden Elektroden zu schließen, eignen sich stabförmige Moleküle, bestehend aus einem delokalisierten π -System, die nur an einem Ende schwefelfunktionalisiert sind. Als Zielmoleküle wurden daher Verbindungen (vom Typ **5** aus Abb. 1) angestrebt, deren Länge durch die Anzahl der Diethylbenzolyazetyleneinheiten variiert werden kann. Die Synthese der beiden Verbindungen **34** und **38** mit einer Länge von 1,94 und 2,63 nm ist in Abb. 9 dargestellt. Erneut basiert ihr Aufbau auf Azetylenkopplungsreaktionen. Durch zweifache Iodierung wird aus dem 1,4-Diethylbenzol **31** der Baustein **32** (1,4-Diethyl-2,5-diiodobenzol) erhalten. Nacheinander werden die beiden Iodatome von **32** durch Azetylene substituiert. Einführung von

Phenylazetylen führt zur Verbindung **33**. Substitution des zweiten Iodatoms von **33** mit dem schwefelfunktionalisierten Phenylazetylen führt zur Zielverbindung **34**. Alternativ kann das Iodatom von **33** auch durch ein TMS-geschütztes Azetylen ersetzt werden, welches nach Entschützen das Azetylen **36** zugänglich macht. In Analogie kann dieses um das 1,4-Diethyl-2,5-diiodobenzol **32** verlängert werden und mit dem schwefelfunktionalisierten Phenylazetylen zur stabförmigen Zielverbindung **38** abgeschlossen werden.

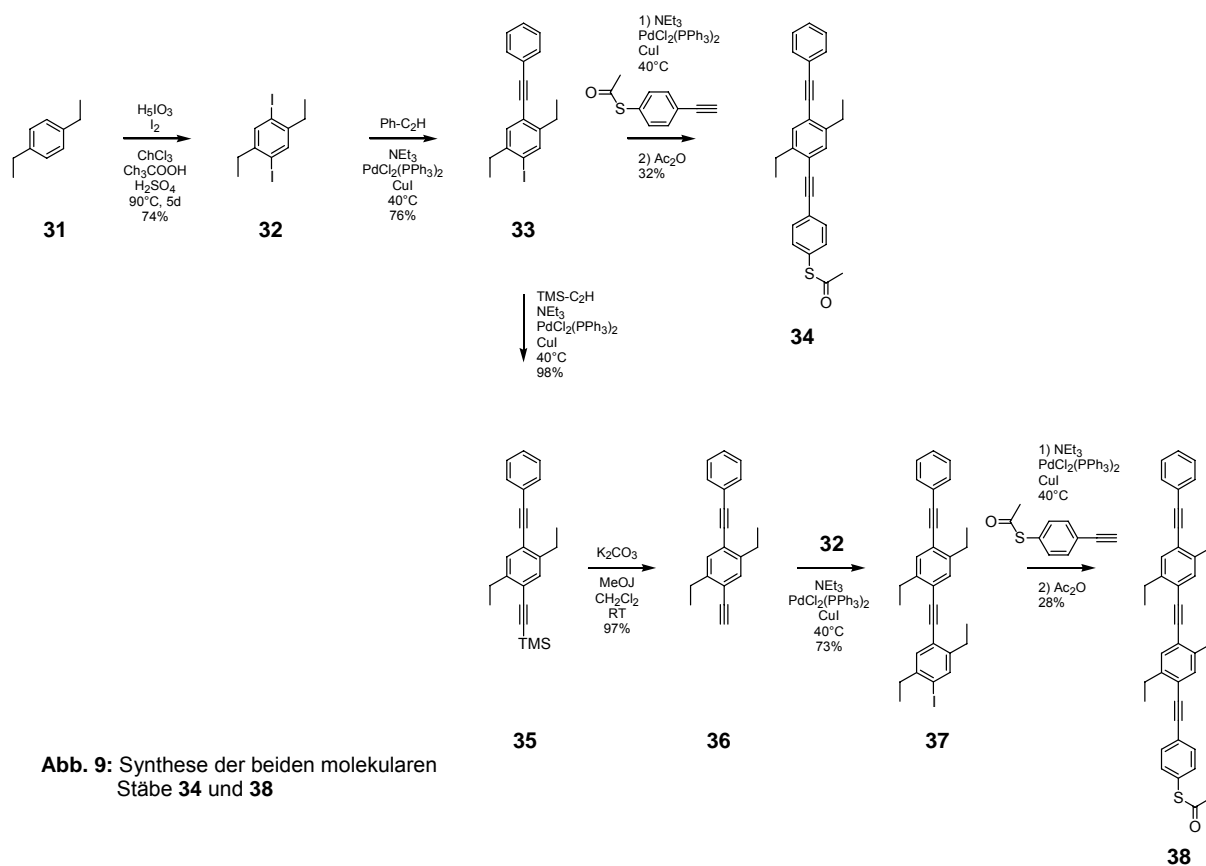
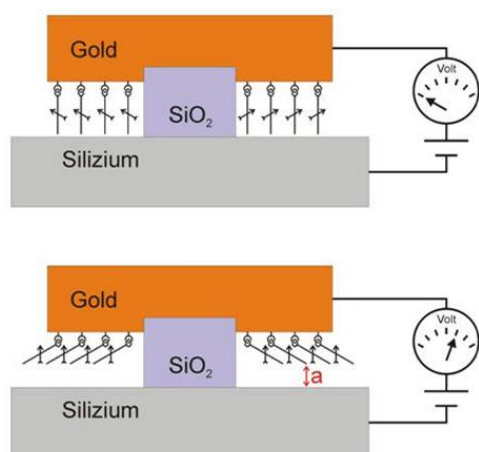


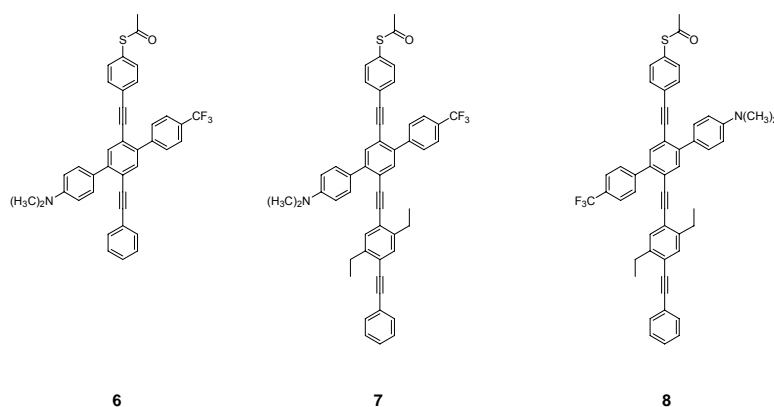
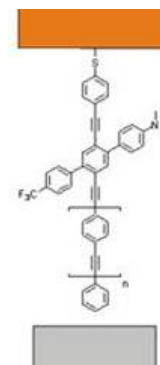
Abb. 9: Synthese der beiden molekularen Stäbe **34** und **38**



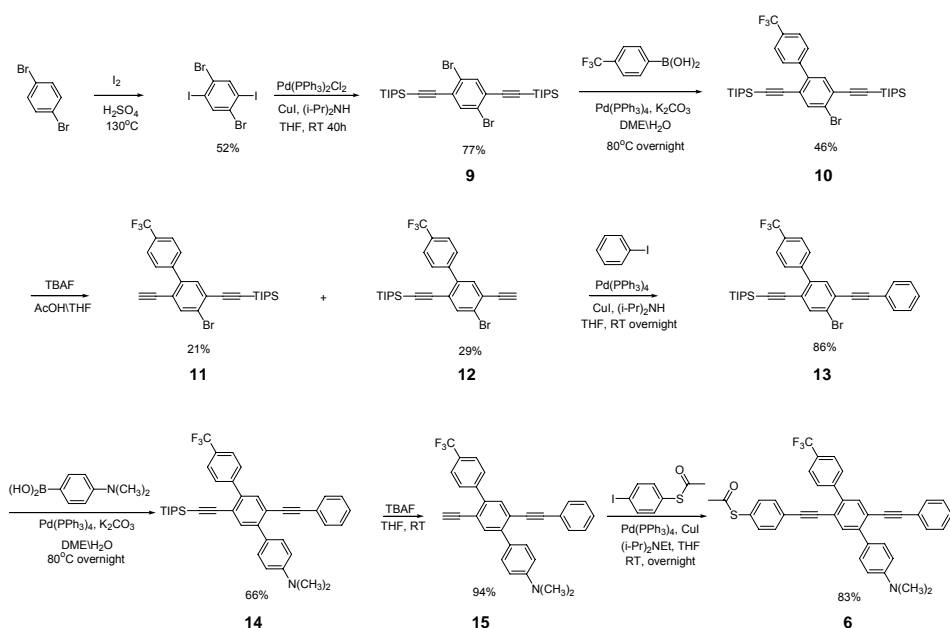
Darüber hinaus wurde ein weiterer Schaltmechanismus postuliert und Experimente entwickelt, die eine genauere Untersuchung der Hypothese erlauben. Ein Film, bestehend aus einem molekularen Stab mit einem zusätzlichen Push-Pull quer zur Stabachse müsste zu einer von der angelegten Spannung abhängigen Stromtransportfähigkeit führen. Das Prinzip ist in der nebenstehenden Grafik schematisch gezeigt. Bei kleinen Spannungen wird das Molekül sich möglichst kompakt im Film packen. Ab einer gewissen elektrischen Feldstärke wird der Vektor des Push-Pull-Systems sich im elektrischen Feld ausrichten, wodurch die Neigung der Moleküle verstärkt wird. Dadurch nimmt der Abstand von der Gegenelektrode zu und der beobachtete Strom, der exponentiell vom Abstand zur Elektrode abhängt, nimmt entsprechend zu. Derartige Experimente verlangen ein stabförmiges Molekül, welches an einem Ende flexibel an die Goldoberfläche gebunden werden kann und zusätzlich durch ein Push-Pull-System quer zur Stabachse funktionalisiert ist.

Derartige Experimente verlangen ein stabförmiges Molekül, welches an einem Ende flexibel an die Goldoberfläche gebunden werden kann und zusätzlich durch ein Push-Pull-System quer zur Stabachse funktionalisiert ist.

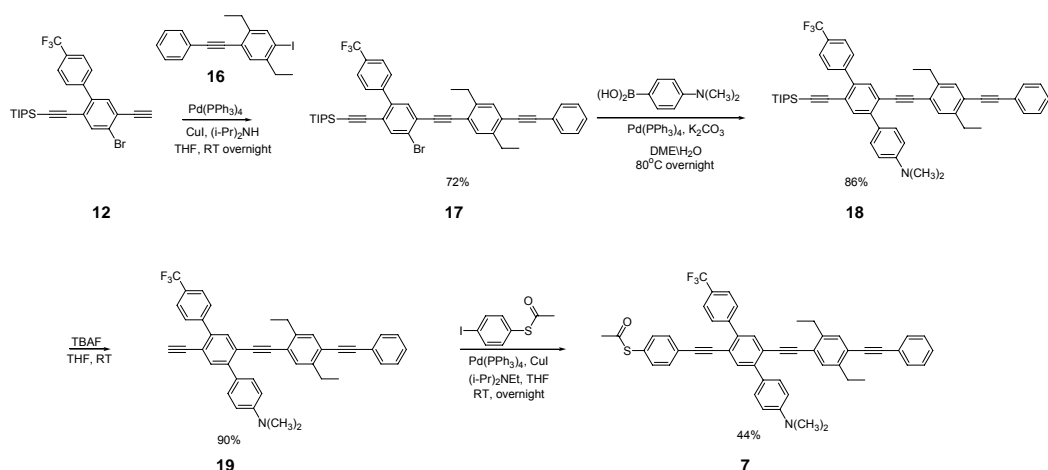
Die in der Grafik rechts dargestellte Molekülfamilie erfüllt in idealer Weise diese Anforderungen. Das Rückgrat des Moleküls besteht aus einer stabförmigen und gut leitfähigen Oligophenylene-ethynyl Struktur. An einem Ende ist der molekulare Stab mit einer Schwefelankergruppe funktionalisiert, was seine Immobilisation an der Goldelektrode ermöglicht. Schließlich ist in einem 60°-Winkel zur Stabachse eine zusätzliche Terphenylstruktur als Push-Pull-System angebracht. Während die Dimethylaminogruppe an einem Ende als Elektronendonator wirkt, zieht die Trifluormethylgruppe am anderen Ende Elektronen aus dem System. Der Oligomeransatz erlaubt die Länge des Stabmoleküls präzise auf die von Infineon gefertigte Spaltbreite abzustimmen. Die Idee eines derartigen Schalters wurde in Zusammenarbeit mit Infineon zur Patentreife ausgearbeitet und angemeldet. Die dazu gefertigten Zielmoleküle **6**, **7** und **8** sind unten dargestellt. Es handelt sich um ein den drei Phenylethynyleinheiten langen Stab **6** und um die beiden vier Phenylethynyleinheiten langen Stäbe **7** und **8**, die eine unterschiedliche Ausrichtung des Push-Pull Vektors aufweisen. Je nach Dotierung der Siliziumelektrode im Silizium-Gold-Elektroden Setup kann die eine oder die entgegengesetzte Ausrichtung des Vektors erforderlich sein. Die Synthesestrategie wurde darauf ausgerichtet, dass beide Verbindungen zugänglich sind. Während das Stabmolekül **6** eine Länge von ca. 1.95 nm aufweist, sind die beiden molekularen Stäbe **7** und **8** etwa 2.63 nm lang. Die Verfügbarkeit unterschiedlicher Moleküllängen ermöglicht nach Messung des Elektrodenabstandes im Device das geeignete Molekül zu wählen.



Anhand des kurzen molekularen Stabes **6** ist im Folgenden die modulare Synthese beispielhaft dargestellt. Durch Iodierung von 1,4-dibromobenzol und anschließender Substitution der Iodatome durch TIPS-Azetylen konnte der Baustein **9** dargestellt werden. In einer *Suzuki*-Reaktion konnte **9** zum mit *para*-Trifluormethylbenzol funktionalisierten Derivat **10** umgesetzt werden [36]. Vorsichtiges Entschützen von **10** liefert die beiden Azetylderivate **11** und **12**, welche prinzipiell den molekularen Schalter mit dem Push-Pull-Vektor in beide Orientierungen gezielt zugänglich machen. Beispielhaft wird hier die Synthese des Moleküls mit dem Elektronenakzeptor in Richtung des bindenden Schwefelatoms gezeigt. Dazu wird zuerst das freie Azetylen von **12** mit Iodbenzol zu **13** umgesetzt. In einer weiteren *Suzuki*-Kopplung wird Dimethylanilin als Elektronendonator eingeführt und das Derivat **14** mit einer TIPS-geschützten Azetylen-Gruppe gewonnen. Durch Entschützen wird das freie Azetylen **15** gewonnen, welches mit einer *Sonogashira*-Kopplung mit acetylgeschütztem *para*-Iodothiophenol zum Zielmolekül **6** überführt wird.



In analoger Art und Weise kann mit Hilfe der unsymmetrisch funktionalisierten Bausteine **11** und **12** die beiden Stäbe **7** und **8** aufgebaut werden. Auch hier sei stellvertretend für beide Synthesen der Aufbau des Stabes **7** dargestellt.



Der wesentliche Unterschied zur Synthese des kürzeren Stabes **6** liegt in den Reaktionspartnern für den *Sonogashira*-Kopplungsschritt mit dem Azetylen **12**. Für die beiden längeren Stäbe wird das iodierte Derivat **16** verwendet, welches den Stab in einem Schritt um eine ganze Phenyl-Azetylen-Phenyl-Einheit verlängert. Die anschließend folgenden weiteren Aufbauschritte sind analog zur Synthese von **6**. Dabei wird die Modularität der Stabsynthese sehr schön ersichtlich, die es erlaubt, flexibel auf die Bedürfnisse des jeweiligen Devices zu reagieren. Die synthetisierten Stabmoleküle sind gänzlich charakterisiert. Erste Messungen des Schaltverhaltens wurden von Infineon durchgeführt und waren äußerst vielversprechend.

Molekulare Einheiten mit Speicherfunktion

Von besonderem Interesse sind molekulare Filme, die sich zwischen zwei Transportzuständen hin und her schalten lassen. Beispielsweise ist von selbstorganisierten Filmen der Verbindung **6** zwischen zwei Goldelektroden bekannt, dass sie bei tiefen Temperaturen einen NDR-Effekt (ne-

gative differential resistance) zeigen. Die Ursache dieses Phänomens ist bis heute Gegenstand aktueller Forschung. Eine interessante These ist, dass im molekularen Film intermolekulare Wasserstoffbrücken zur Nitrogruppe zu einer parallelen Ausrichtung der Ringebenen der π -Systeme als für den Stromtransport günstige Anordnung führt. Ab einer gewissen Spannung reduziert eine partielle Ladung auf dem zentralen Aromaten die Stärke dieser Wechselwirkung und die daraus resultierende Verdrehung der benachbarten Ringebenen vermindert die Leitfähigkeit. Dieser postulierte Mechanismus benötigt die Wechselwirkung zwischen verschiedenen Molekülen und es erstaunt daher nicht, dass in Einzelmoleküluntersuchungen vergleichbarer Verbindungen NDR-Effekte weder bei Raumtemperatur noch bei 30 K gefunden wurden [17,37].

Um die Ergebnisse der Einzelmolekülmessungen für die Filmarchitektur zu nutzen, gilt es die zwischenmolekulare Drehung in eine innermolekulare zu überführen. Dazu wurde das Zielmolekül **7** entworfen. Über eine Brücke ist der Partner für die Wasserstoffbrückenbindung als Teil des Moleküls integriert. Schematisch sind die beiden Schaltzustände der Verbindung in der Abb. 10 dargestellt.

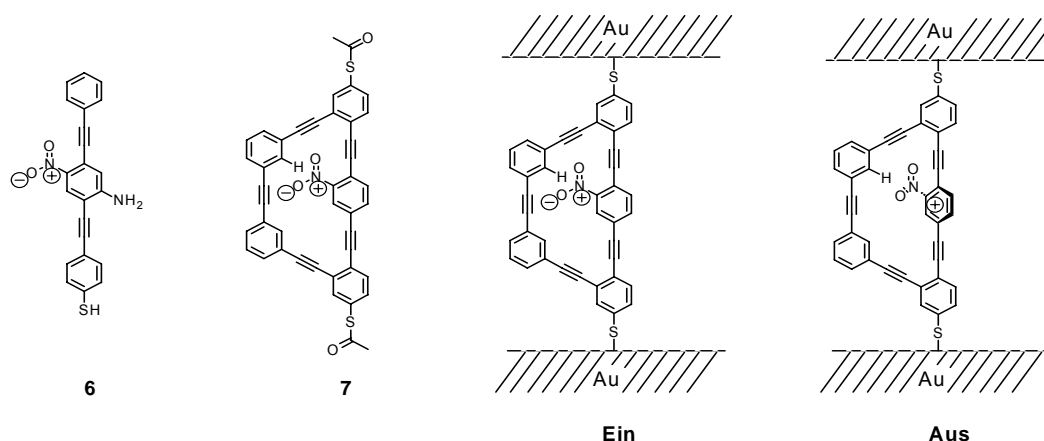


Abb. 10: Synthesestrategie für den Makrozyklus **7** als potentieller molekularer Speicher

Die Synthesestrategie zur Verbindung **7** in Abb. 10 wurde im Laufe des Projekts bis zu den Vorstufen der Zyklisierung **7** und **8** gediehen. Der Erfolg der Syntheseroute hängt entscheidend von den beiden Schlüsselschritten Zyklisierung und Umschützung der terminalen Schwefelgruppen ab. Auch diese Synthese wird im Rahmen der Programmorientierten Förderung der Helmholtz-Gemeinschaft zu Ende geführt werden.

2.1.2 Ergebnisse im Teilprojekt Oxidische Nanostrukturen

Im Zeitraum des Vorhabens wurden resistive Schichten aus SZO (SrZrO_3) und BST ($\text{Ba}_{70}\text{Sr}_{30}\text{TiO}_3$) hergestellt und bezüglich der Wechselwirkung zwischen Dotierung (Chrom, Mangan, Eisen, Lanthan), Dotierungsgrad (zwischen 0 und 2%) und Schaltverhalten untersucht. Die Schichten wurden mittels Chemical Solution Deposition (CSD) und Pulsed Laser Deposition (PLD) hergestellt und die Schichtdicken zwischen 10 und 300 nm variiert.

Herstellung resistiver Schichten mittels CSD

Zunächst wurden Proben verschiedener Schichtdicken und Dotierungen mittels Chemical Solution Deposition (CSD) hergestellt. Hierbei wurde die Herstellung des Schichtmaterials SrZrO_3 optimiert. Basierend auf Erfahrungen am IWE 2 des Forschungszentrums Jülich bei der Herstellung von BST ($(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$), wurde die Propionat-Route gewählt [38]. Hierzu wird als Zirkonprecursor Zr-tetra-n-Butoxid (stabilisiert mit 2 äquivalenten Acetylaceton) und als Strontiumprecursor Sr-Propionat gelöst in Propionsäure benutzt. Diese Precursoren wurden vermischt und in einer Lösung von Propionsäure und 1-Butanol (1:1,5) auf eine Molarität von 0,1 mol/l bzw. 0,3 mol/l verdünnt. Die Molarität hat Einfluß auf die Schichtdicke sowie auf die Mikrostruktur und Korngröße der Schicht. Als Substrate wurden Silizium-Wafer verwendet, welche mit $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ -Schichten als Haftschiicht und Diffusionsbarriere sowie mit einer Pt-Unterelektrode versehen sind. Der CSD-Prozess ist als Flussdiagramm in Abb. 11 schematisch dargestellt.

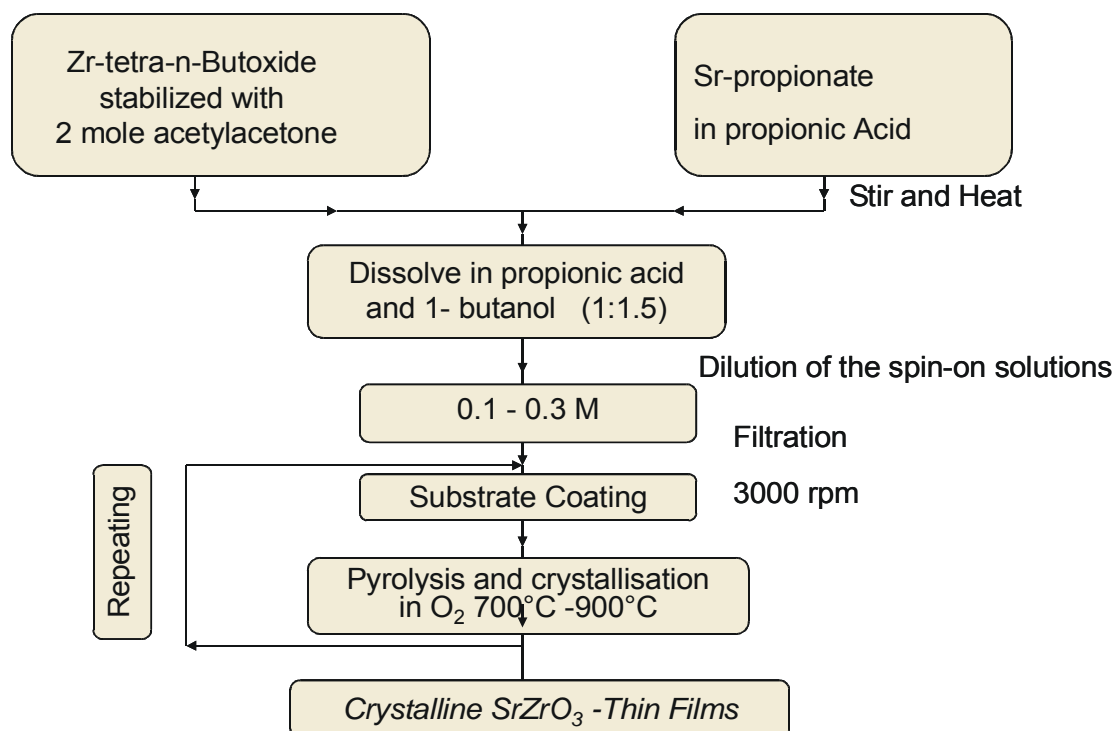


Abb. 11: Flussdiagramm des verwendeten CSD-Prozesses bei der Herstellung von SrZrO_3

Mit der 0,1 molaren Lösung wurde pro Coating jeweils circa 9 nm und mit der 0,3 molaren Lösung circa 30 nm abgeschieden. Die Schichtdicken wurden mittels Profilometrie (Dektak Veeco Instruments) gemessen und es wurden SrZrO_3 -Schichten zwischen 50 und 300 nm hergestellt. Als Beispiel wird in Abb. 12 eine SEM-Aufnahme einer 120 nm dicken SrZrO_3 -Schicht gezeigt. Die

Molarität des Precursors betrug 0,3 mol/l und die Pyrolysetemperatur war 900°C. Zur elektrischen Charakterisierung der dünnen Schichten wurden diese als Metall/Isolator/Metall-Strukturen kontaktiert. Während die Platin-Schicht des Substrates als Bottomelektrode diente, wurden in Schichtenmasken-Technik Pt-Top-Kontakte der Größe 100x100 μm^2 bis 1x1 mm^2 aufgebracht. Die Perowskit-Struktur des so hergestellten SrZrO₃-Films wurde mittels XRD verifiziert und mittels

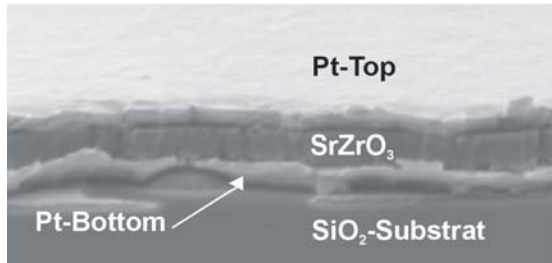


Abb. 12: Querschnitt einer mittels CSD abgeschiedenen 120 nm dicken SrZrO₃-Schicht

Impedanzmessungen die Dielektrizitätskonstante zu $\epsilon_r = 29$ bei 10 kHz bestimmt (Landolt-Börnstein: $\epsilon_r = 26,5$ bei 1 MHz). In einer Schichtserie von SrZrO₃ wurde die Cr-Dotierung von 0,2% bis 2% variiert. Die Chromdotierung wurde verwendet, da Ladungstransferprozesse über Donator- und Akzeptor-Niveaus (Cr⁺³ und Cr⁺⁴) in der Literatur als mögliche Erklärung für den resistiven Memory-Effekt beschrieben werden. Die Untersuchungen des Schaltverhaltens resistiver CSD-Schichten zeigten keine nach-

weisbare Korrelation zwischen Dotierungsgrad, Schichtdicke und elektrischen Parametern. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde der Schwerpunkt der Untersuchungen auf PLD-Schichten verlagert, obwohl diese hinsichtlich der Materialzusammensetzung weniger flexibel sind.

Herstellung resistiver Schichten mittels PLD

Zur Reproduzierung von Literaturdaten wurden auch epitaktische SZO-Schichtsysteme mittels Pulsed Laser Deposition (PLD) hergestellt. Hierbei wurde auf SrTiO₃-Substraten zunächst eine SrRuO₃-Schicht als Bottomelektrode und danach eine mit 0,2% Cr dotierte SrZrO₃-Schicht als Dielektrikum abgeschieden. Die hergestellten SrZrO₃-Schichtdicken betragen 30, 60, 100 und 120 nm. Metall/Isolator/Metall (MIM)-Strukturen werden durch Aufspütern von Pt-Topelektroden erhalten. Mittels Strukturierung durch optische Lithographie wurden Padgrößen zwischen 0,09 mm^2 und 100 μm^2 hergestellt. Die Untersuchungen des Schaltverhaltens ergaben resistives Schalten in einem relevanten Prozentsatz von untersuchten Pads. Der höchste Anteil schaltender Pads (50%) wurde in einer mit PLD hergestellten 60 nm dicken SZO-Schicht, dotiert mit 0,2% Cr, ermittelt (siehe Abschnitt „Bistabiles Widerstandsschalten“ auf der folgenden Seite).

Zudem erschien eine Fokussierung auf die Ursachen des resistiven Schalteffektes notwendig, da der Mechanismus über die Skalierbarkeit und ggf. deren Grenzen entscheidet. Zur Klärung, ob das resistive Schaltverhalten ein defektbedingter Effekt ist oder auch in defektfreien Kristallbereichen auftritt, wurden weitergehende Untersuchungen durchgeführt. Die mittels conductive-AFM ermittelte lokale Leitfähigkeit von undotiertem, epitaktischem BST weist auf gut leitfähige Pfade in einer hochhohmigen Matrix hin, deren Dichte und Fläche proportional zur elektrochemischen Formierungsspannung zunehmen (siehe Abb. 13):

Desweiteren wurde der Einfluss des Sauerstoff- und des Argonpartialdrucks auf die I(U)-Kennlinie einer 100 nm dünnen BST-Schicht untersucht (Abb. 14), die ebenfalls resistives Schalten zeigt. Der Leckstrom wird mit steigendem Sauerstoffpartialdruck kleiner, während unabhängig vom Partialdruck in Argonatmosphäre jeweils der höhere Leckstrom gemessen wird. Dies weist auf eine Beteiligung von Sauerstofffehlstellen im Leitungsmechanismus hin. Je größer die Anzahl der Sauerstofffehlstellen, desto höher der Leckstrom. Inwieweit das Vorhandensein von leitfähigen

gen Pfaden und die Konzentration von Sauerstofffehlstellen direkt das resistive Schaltverhalten beeinflussen, konnte im Rahmen des Verbundprojekts nicht geklärt werden. Falls eine Korrelation nachgewiesen werden könnte, wären Arbeiten zur definierten Einstellung der Defektdichte notwendig.

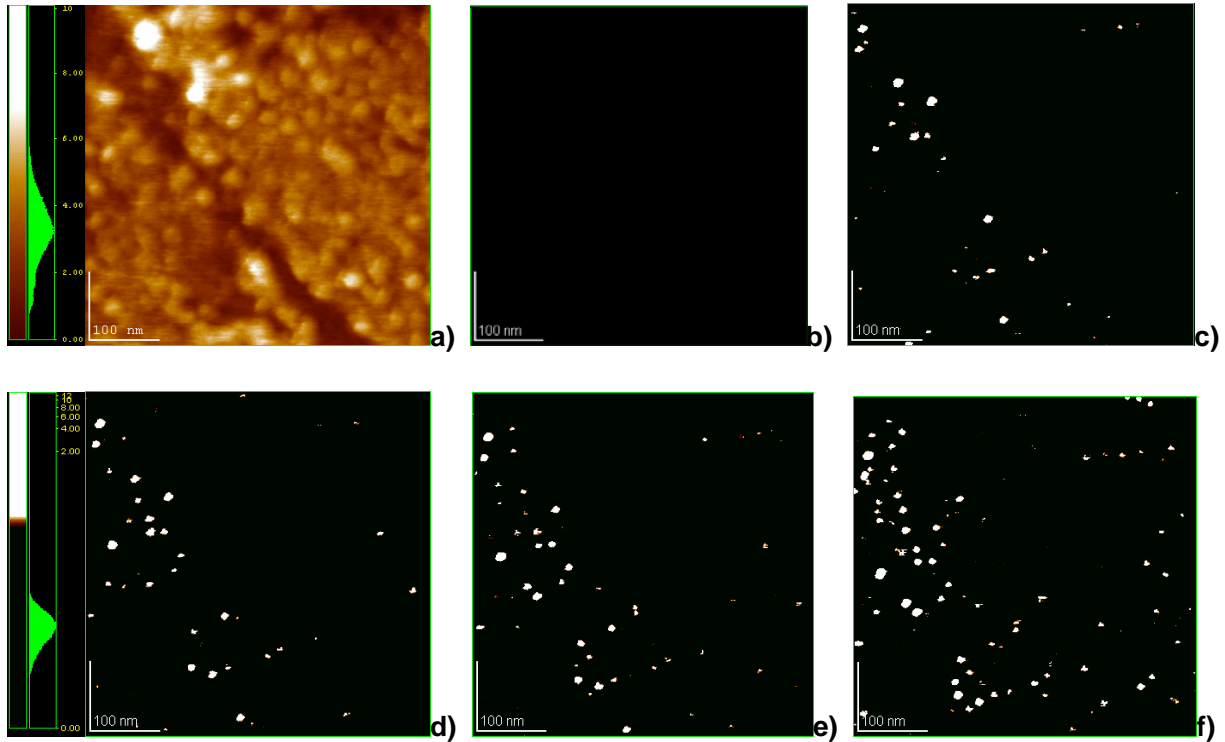


Abb. 13: Topographie (a) und AFM-Messungen einer epitaxialen BST-Schicht (10 nm) mit leitfähiger Spitze, Formierungsspannungen: b) 0,7 V, c) 1,6 V, d) 1,8 V, e) 2,0 V, f) 2,4 V.

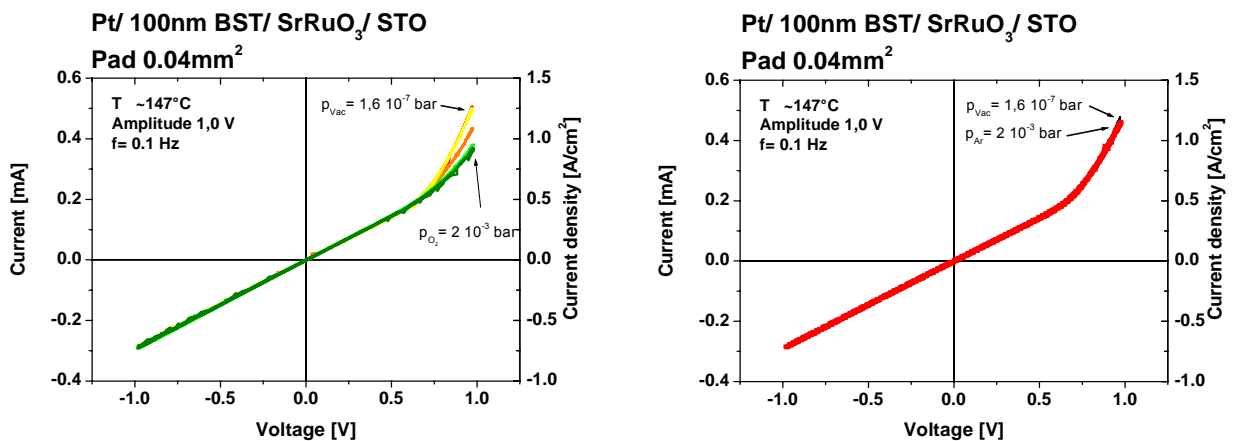


Abb. 14: I/V-Kennlinien einer epitaxialen BST-Schicht (100 nm) in Abhängigkeit vom O_2^- (a) bzw. Ar-Partialdruck (b).

Bistabiles Widerstandsschalten

Erste I(V)-Kurven wurden mittels eines Elektrometers Keithley 6517A gemessen. Die Kontaktierung der Platin-Kontakte (Pads) erfolgte über Wolfram-Messsonden, die mittels Sondenhalter PH100 genau justiert werden konnten. Mit diesem Messaufbau konnte ein Schalten des Widerstandes beobachtet werden. Die andauernde Belastung durch große Felder führte jedoch nach

einigen Schaltzyklen oft zu Kurzschlüssen. Die Ausbeute der schaltenden Pads war bei den PLD-Schichten deutlich höher als bei den CSD-Schichten.

Da das Keithley-Elektrometer Messungen nur im mHz-Bereich zulässt, wurde das Messen von $I(V)$ -Schleifen im Bereich von 1 Hz bis 10 MHz erst mit der Fertigstellung eines Hochfrequenz-Messplatzes ermöglicht. Erste Messungen an SrZrO_3 zeigen ein mit Literaturdaten von A. Beck et al. vergleichbares Widerstandsschalten. In Abb. 15 ist eine erste Messung an einer 30 nm dicken mit 0,2% Cr-dotierten SrZrO_3 -Schicht gezeigt. Die Pad-Größe betrug $0,04 \text{ mm}^2$. Es wurden Spannungsschleifen mit einer Maximalspannung von 1,45 V bei verschiedenen Frequenzen durchlaufen und der Strom gemessen.

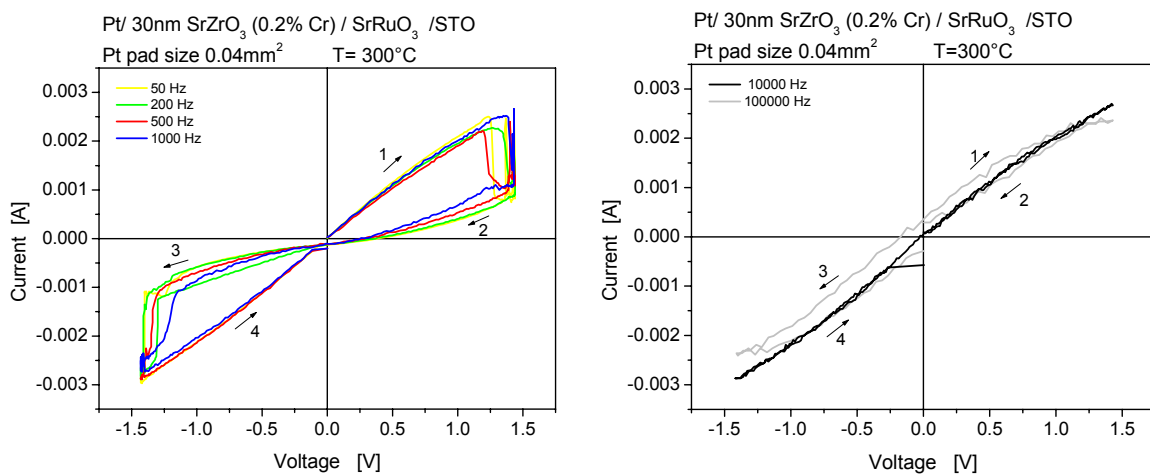


Abb. 15: $I(V)$ -Kurven an 30 nm SrZrO_3 (0.2% Cr) bei verschiedenen Frequenzen

Bei Frequenzen zwischen 50 Hz und 1000 Hz schaltet der Widerstand zwischen zwei Werten R_{High} und R_{Low} . Dieses Schalten wurde bei höheren Frequenzen $>10 \text{ kHz}$ nicht mehr beobachtet. Bei den höheren Frequenzen bleibt die Schicht ausschließlich hochleitend (R_{Low}). Das $R_{\text{High}}/R_{\text{Low}}$ Verhältnis beträgt für Frequenzen zwischen 50 Hz und 1 kHz ca. 4. Diese Frequenzabhängigkeit wurde in Abhängigkeit von Temperatur, Pad-Größe und Schichtdicke an den hergestellten Proben-Serien untersucht. Das Ergebnis dieser Optimierungsarbeiten ist in Abb. 16a zu sehen.

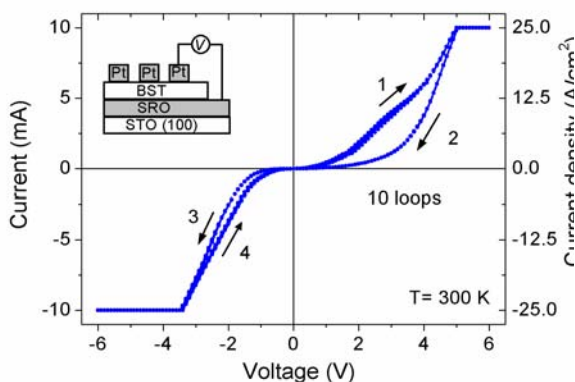


Abb. 16a: $I(V)$ -Kennlinien, 37 nm BST(0.2%Cr), Amplitude=6V, $\Delta V/\Delta t = 0.1 \text{ V/s}$

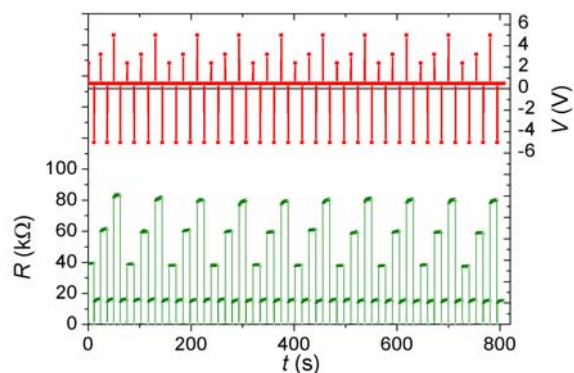


Abb. 16b: Multilevel-Switching, write pulse: 2.4V, 3.2V, 5V, 200ms, erase pulse: -5V, 200ms, read: 0.5V, 10s

Sie zeigt hysteretische I(V)-Kurven einer quasistatischen Messung an einer mit 0.2% Cr dotierten BST Schicht (37 nm Schichtdicke, PLD). Die hohe Stabilität und Reproduzierbarkeit macht das Schalten im Puls-Modus und darüber hinaus die Speicherung von mehr als einem Bit pro Speicherbaustein möglich; Multilevel-Switching ist dargestellt in Abb. 16b. Durch Schreibpulse von 2.4 V bzw. 3.3 V, und 5V und einen Löschpuls von -5 V konnten vier stabile äquidistante Widerstandsniveaus eingestellt werden, korrespondierend zur Hysterese im vierten Quadranten der I(V)-Kurve [39]. Mit vier Niveaus, wobei hier durchaus mehr Einstellungen möglich sind, können 2 Bit in einem einfachen Kondensator gespeichert und hierdurch eine hohe virtuelle Integrationsdichte erhalten werden.

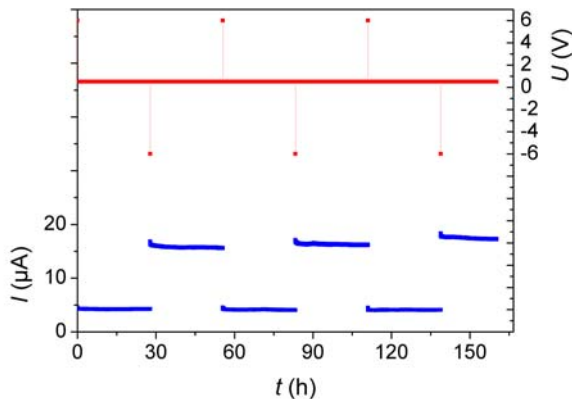


Abb. 17a: Pulsmodus mit Speicherzeiten 10^5 s, write/erase pulse: ± 6 V, 200 ms, read pulse: 0.5 V, 200ms (repeated every 10 s)

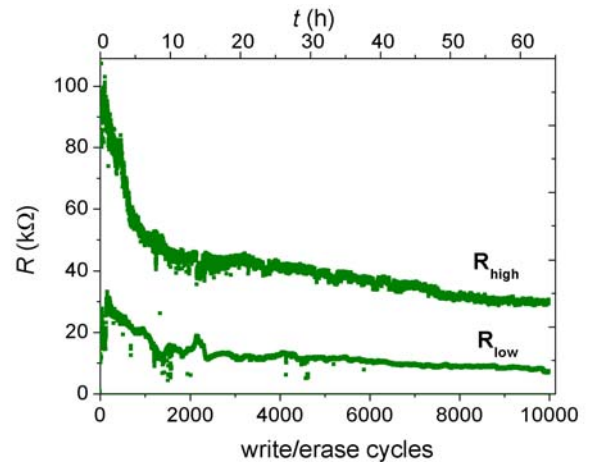


Abb. 17b: Fatigue-Messung, $R_{high}/R_{low} \sim 3,5$

Die Zuverlässigkeit von resistiven Schichten für den Einsatz als Speicherbaustein wurde mit geeigneten Folgen von Schreib- und Leseimpulsen über 7 Tage an Luft und bei Raumtemperatur, mit Auslesezeiten von jeweils 10^5 s getestet. Hierbei bleiben beide Stromniveaus I_{on} und I_{off} über circa 28 h stabil (Abb. 17a). Abb. 17b zeigt die typische Abnahme der beiden Widerstandsniveaus R_{high} und R_{low} in den ersten 10 h und die anschließende Stabilisierung auf niedrigerem Widerstandsniveau, wobei das R_{high}/R_{low} -Verhältnis nahezu konstant bleibt.

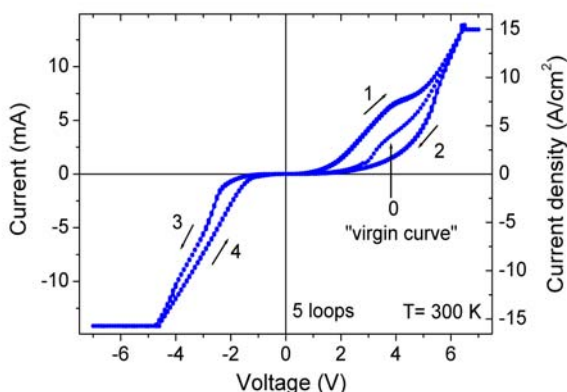


Abb. 18a: I(V)-Kennlinien, Pt/BST(0.2%Mn)/SRO – MIM-Struktur

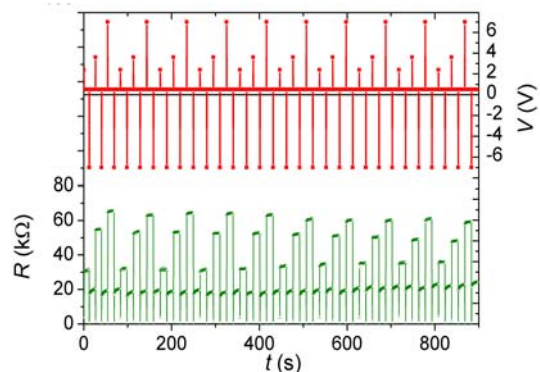


Abb. 18b: Multilevel-Switching (2-Bit), write pulses: 2.4 V, 3.6 V, 7 V, 200 ms, erase pulse: -7 V, 200 ms, read: 0.5 V, 10 s

Desweiteren wurde der Einfluss verschiedener Dotierungsmaterialien auf das resistive Schaltverhalten von $(Ba,Sr)TiO_3$ (BST) untersucht. Neben Chrom-dotiertem BST wurden mit Mangan, Ei-

sen und Lanthan dotierte bzw. undotierte BST-Schichten mittels PLD hergestellt. Abb. 18a zeigt typische hysteretische $I(V)$ -Kurven einer quasistatischen Messung an einer epitaktischen 36 nm dicken mit 0.2% Mangan dotierten BST Schicht. Bei einer Padgröße von 0.09 mm^2 war der Strom auf 10 mA begrenzt, um die Probe vor Zerstörung zu schützen. Das „Widerstandsschalten“ ist über mehrere Schleifen zwischen +7 V und -7 V bei Raumtemperatur sehr stabil. Die Neukurve, die beim ersten Anlegen von Spannung entsteht, befindet sich zwischen den hoch- und niederohmigen Kurvenästen. Bei wiederholtem Durchlaufen der $I(V)$ -Kurve wird ein stabiles Widerstandsschalten gemessen, wobei sich die Kurvenäste im Ursprung schneiden. Das in Abb. 18b gezeigte Multilevel-Schalten im Puls-Modus demonstriert die Möglichkeit der Datenspeicherung von zwei Bit analog zum Chrom dotierten BST. Durch das Anlegen von Schreibpulsen von 2.4 V, 3.6 V, und 7V und einem Löschpuls von -7 V konnten vier stabile äquidistante Widerstandsniveaus eingestellt werden. In einer Dauerbetriebsmessung wurde der 1-Bit Schreib/Lösch-Vorgang in Puls-Modus über 10^4 mal wiederholt. Abb. 18c zeigt die typische Abnahme der beiden Widerstandsniveaus R_{high} und R_{low} . Die beiden Niveaus stabilisieren sich, analog zum Chrom dotierten BST, nach etwa 10 Stunden.

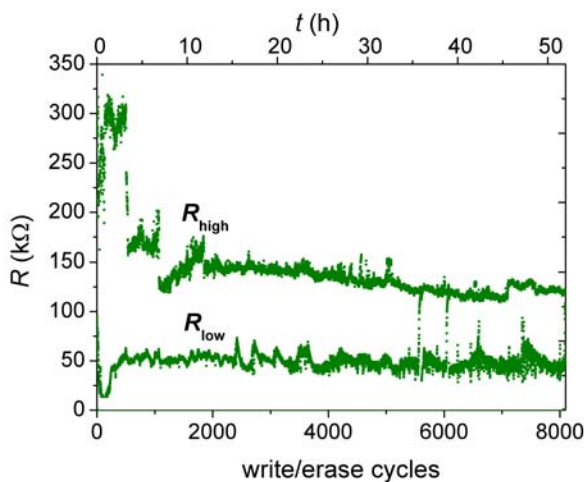


Abb. 18c: Fatigue-Messung über 10^4 Schaltvorgänge, write/erase pulse: $\pm 7 \text{ V}$, 200 ms, read: 0.5 V , 10 s

Während das Mn-dotierte BST ähnliche oder sogar bessere Schalteigenschaften als das Cr-dotierte BST zeigt, wurde an Fe- und La-dotiertem bzw. undotiertem BST kein stabiles Schalten beobachtet. Die Abbildungen 19-21 zeigen typische Messungen im Puls-Modus an Fe- bzw. undotiertem, bzw. La-dotiertem BST. Die $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$ -Verhältnisse sind kleiner als 1,3 und in $I(V)$ -Kennlinien wurden keine Hysteresen beobachtet. Hierbei wurde gefunden, dass bei Fe-dotiertem und undotiertem BST die Leckströme deutlich größer sind als bei Mn- oder Cr-dotiertem BST, während die Leckströme beim Donator dotierten

BST(La) deutlich kleiner sind. Dies kann mit einer deutlich kleineren Sauerstofffehlstellenkonzentration im Donator-dotierten BST erklärt werden.

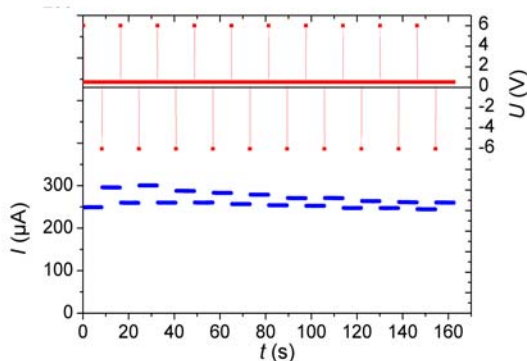


Abb. 19: Pt/ BST(0.2%Fe)/ SRO, write/erase pulse: $\pm 6 \text{ V}$, 200 ms, read: 0.5 V , 10 s

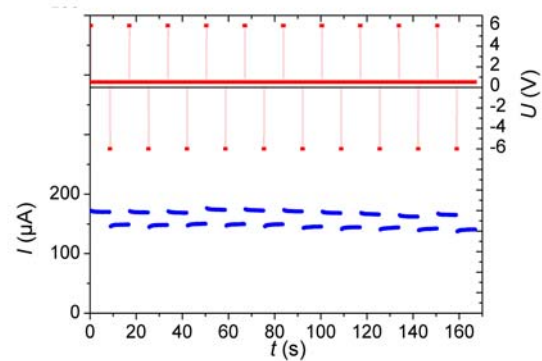


Abb. 20: Pt/ BST/ SRO, write/erase pulse: $\pm 6 \text{ V}$, 200 ms, read: 0.5 V , 10 s

Abschließend ist zum Screening der Dotiermaterialien für dünne oxidische Schichten zu bemerken, dass sowohl Cr-dotierte als auch Mn-dotierte BST-Schichten resistives Schalten mit $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$ -Verhältnissen von 5 und größer zeigen und somit die ursprünglichen Projektanforderungen weit übersteigen. Darüber hinaus haben diese Materialien bereits erste Langzeittests bestanden und sollten somit als mögliche zukünftige Speicherbausteine weiter untersucht werden. Darüber hinaus eignen sich diese dotierten BST-Schichten nicht nur für bistabiles Schalten, sondern ein stabiles Multilevel-Schalten ist ebenfalls möglich, was das Speichern von mehr als einem Bit pro Speicherplatz erlaubt.

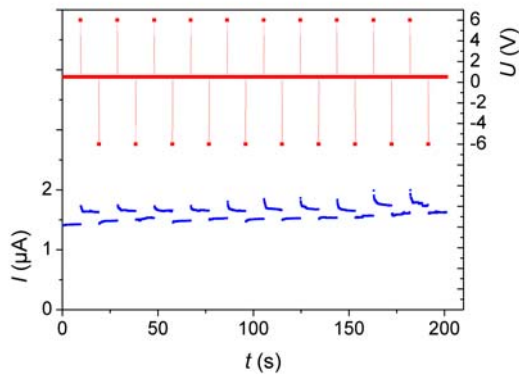


Abb. 21: Pt/ BST(0.2%La)/ SRO, write/erase pulse: \pm 6 V, 200 ms, read: 0.5 V, 10 s

Dotierstoff [0.2 %]	Schichtdicke	gemessene Pads	$R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$	Pads schalten
Cr	44 nm	60	~ 5	40 %
Mn	36 nm	25	4-8	60 %
Fe	40 nm	30	< 1.2	-
undoped	47 nm	25	< 1.2	-
La	46 nm	15	< 1.3	-

Tabelle 1: Screening der Dotiermaterialien in BST

Selbstorganisierte Nanostrukturen

Oxidische Nanostrukturen konnten mittels Chemical Solution Deposition (CSD) durch deutliches Herabsetzen der Konzentration der Precursurlösungen und Erhöhung der Abscheidetemperatur hergestellt werden. Die Nanostrukturen entstehen bevorzugt an Korngrenzen des als Substrat

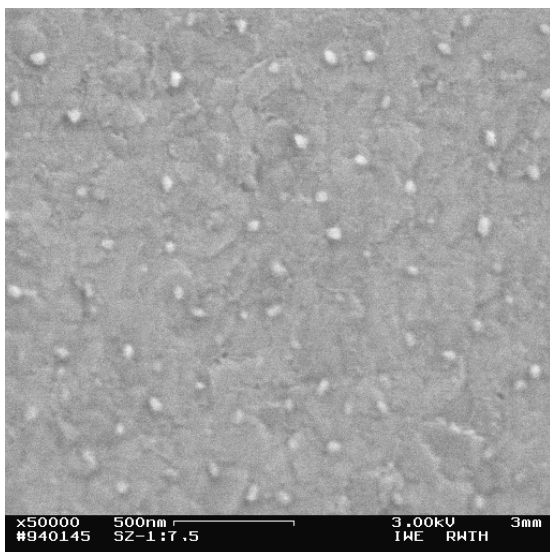


Abb. 22: Mittels CSD hergestellte SrZrO_3 -Nanostrukturen Durchmesser ca. 50 nm, Herstellung: 0.012 m SrZrO_3 -Lsg. auf Pt/TiO₂/SiO₂/Si-Wafer abgeschieden Temperatur 850°C

verwendeten Pt und sind von relativ einheitlicher Größe (Abb. 22). Ebenso ist es gelungen, mittels Gasphasenabscheidung (Pulsed Laser Deposition = PLD) oxidische Nanostrukturen herzustellen. Hierbei wurde gezielt ausgenutzt, dass bei Abscheidung eines Materials mit der Gitterkonstanten a auf einem Substrat mit der Gitterkonstanten a_s eine Verspannungsenergie auftritt, die durch plastische Relaxation abgebaut werden kann. Dies kann zur Bildung von Inselstrukturen führen, deren Größe, Habitus und Periodizität von der Verspannungsenergie und den Depositionsparametern, wie Pulsfrequenz, Energiedichte, Temperatur und Sauerstoffpartialdruck abhängt. Zunächst wurde das System $\text{SrZrO}_3/\text{SrRuO}_3$ mit einer Gitterfehlانpassung von 4,8% im Hinblick auf die Erzeugung von Verspannungen durch Heteroepitaxie ausgewählt.

Durch systematische Variationen wurden die Parameter zur Abscheidung von SrZrO_3 -Inselstrukturen auf der SrRuO_3 -Schicht, die als Bottomelektrode dienen kann, ermittelt. Es können gleichförmige Nanostrukturen mit Durchmessern von 50–100 nm gezielt hergestellt werden (Abb. 23 und 24). In gleicher Weise wurde das epitaktische Wachstum von SrRuO_3 auf LaAlO_3 untersucht. Auch hier sollte die Gitterfehlanspannung von ca. 3,6 % zu Inselwachstum führen [40,41].

Die Arbeiten auf dem Gebiet der selbstorganisierten oxidischen Nanostrukturen mittels PLD waren im Projektrahmen soweit fortgeschritten, dass gezieltes epitaktisches Wachstum von wellenförmigen, leitenden SRO (SrRuO_3)-Bahnen auf terrassenförmigen STO (SrTiO_3)-Substraten möglich war. Darüber hinaus wurden die so strukturiert hergestellten Leiterbahnen als Template ge-

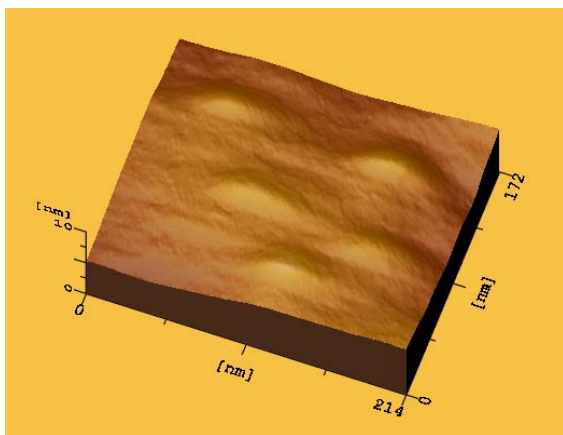


Abb. 23: AFM-Aufnahme (3D-Darstellung) von SrZrO_3 -Inselstrukturen, Durchmesser ca. 50 nm, Höhe 1 nm

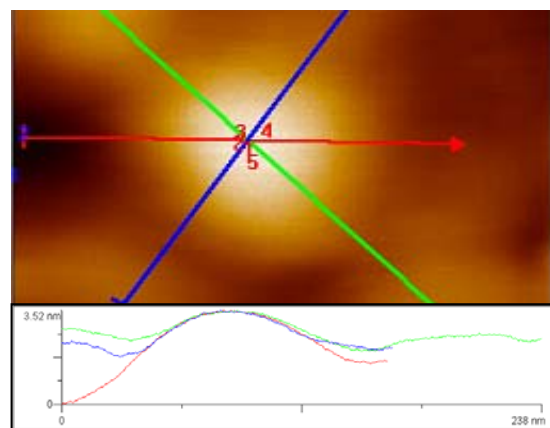


Abb. 24: AFM-Aufnahme (250 x250 nm) und Höhenprofil einer SrZrO_3 -Inselstruktur, Durchmesser ca. 80 nm, Höhe 1,5 nm

nutzt, um anschließend SZO, das prinzipiell für resistives Schalten geeignet ist, ebenfalls in ein-dimensionalen Strukturen epitaktisch abzuscheiden. Die bei dieser Heteroepitaxie bestehende Gitterfehlanspannung von 4,5% erzeugt Gitterverspannungen, die teils durch periodische Versetzungen an der SZO/SRO-Grenzfläche und teils durch die Ausbildung von periodischen Inselstrukturen an der SZO-Oberfläche abgebaut werden (Abb. 25). Die morphologische Entwicklung der so hergestellten selbstorganisierten Strukturen wurde geklärt und mit Leitfähigkeitsmessungen korreliert [42,43]. Um eine Nutzung der periodischen SZO-Inselstrukturen als resistiv schaltbare Nanodots zu ermöglichen, wären weitere Optimierungsarbeiten dahingehend notwendig, voneinander isolierte Nanodots definiert herzustellen.

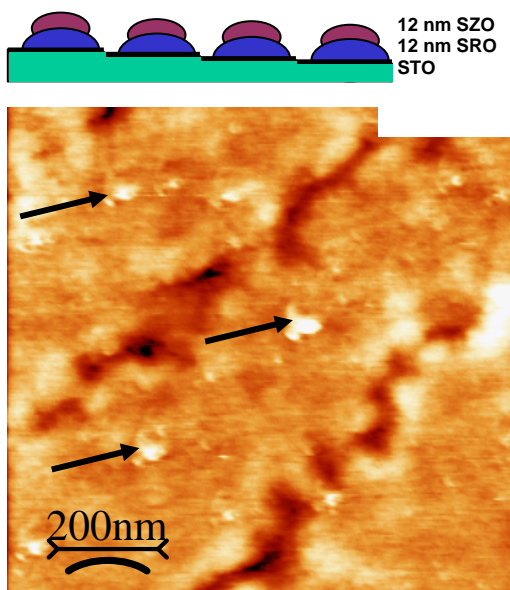


Abb. 25: AFM-Aufnahme von periodischen Inselstrukturen an der Oberfläche von heteroepitaktischen SZO/SRO-Schichten auf einem terrassenförmigen STO-Substrat

Die bei dieser Heteroepitaxie bestehende Gitterfehlanspannung von 4,5% erzeugt Gitterverspannungen, die teils durch periodische Versetzungen an der SZO/SRO-Grenzfläche und teils durch die Ausbildung von periodischen Inselstrukturen an der SZO-Oberfläche abgebaut werden (Abb. 25). Die morphologische Entwicklung der so hergestellten selbstorganisierten Strukturen wurde geklärt und mit Leitfähigkeitsmessungen korreliert [42,43]. Um eine Nutzung der periodischen SZO-Inselstrukturen als resistiv schaltbare Nanodots zu ermöglichen, wären weitere Optimierungsarbeiten dahingehend notwendig, voneinander isolierte Nanodots definiert herzustellen.

Template-basierte oxidische Nanostrukturen

Zur Herstellung von template-basierten Nanostrukturen werden zunächst periodische Kreismuster auf platinieren Siliziumwafern mittels Elektronenstrahl-lithographie hergestellt. Nach Bedampfen mit Titan, lift-off und Oxidation erhält man periodisch ange-

ordnete TiO_2 -Nanostrukturen, die als bevorzugte Nukleationspunkte für die Abscheidung von Perowskiten dienen können. Zur Erzeugung von Strukturen $< 100\text{nm}$ wurden die einzelnen Prozessschritte optimiert und insbesondere verschiedene zur Verfügung stehenden Lacke und Lackkombinationen auf ihr Lift-Off-Verhalten untersucht. Die besten Ergebnisse wurden bei Verwendung eines Zweilagensesists bestehend aus einer Bottom-PMMA/MAA-Schicht und einer Top-PMMA-Schicht erhalten, der zu negativen Lackkanten führt. Hierdurch wird beim Lift-Off durch das nicht konforme Aufliegen der Titanschicht auf der Lackmaske ein schonendes Abreißen des Titans von den Strukturzwischenräumen ermöglicht (Abb. 27). Aufgrund dieser Verbesserungen und einer optimierten Einstellung der einzelnen Prozessierungsschritte wurden Strukturgrößen $< 25\text{ nm}$ möglich [44].

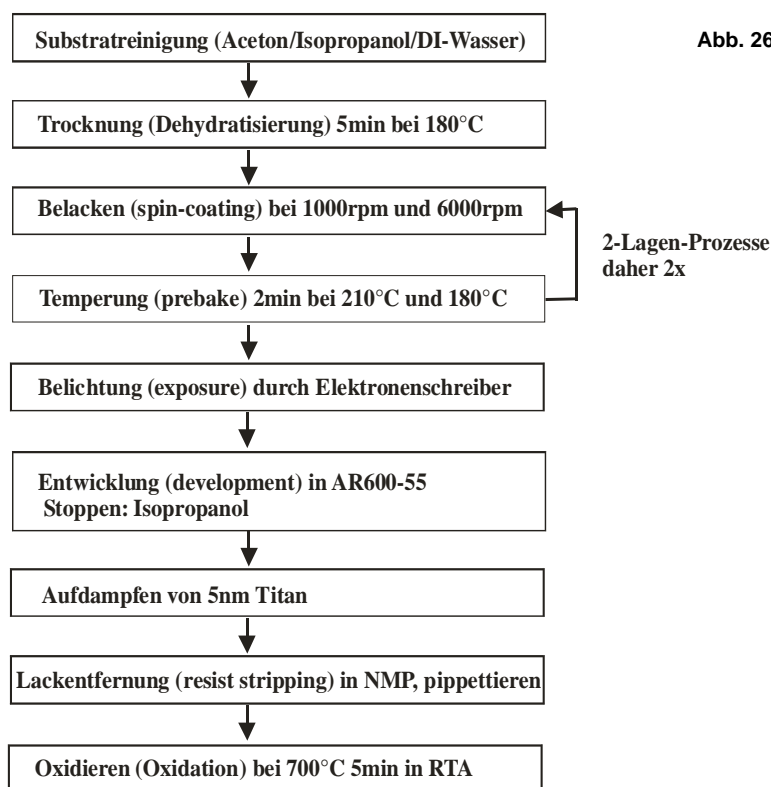


Abb. 26: Prinzipieller Fertigungsablauf zur Herstellung eines TiO_2 -Nanostrukturtemplates ausgehend von platinieren Siliziumwafern.

Aufgrund dieser Verbesserungen und einer optimierten Einstellung der einzelnen Prozessierungsschritte wurden Strukturgrößen $< 50\text{ nm}$ möglich.

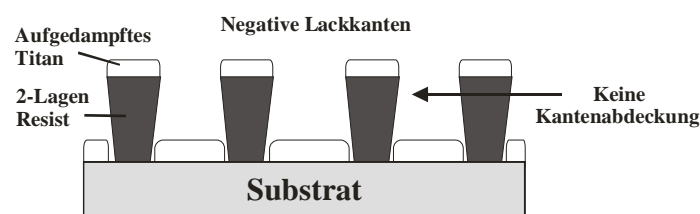


Abb. 27: Negative Lackkanten der Zweilagensesist-Processierung.

In Abb. 28 sind 30 nm Titan-Dotstrukturen mit einem Abstand von 100 nm bzw. 40 nm -Leiterbahnen mit einem Abstand von 60 nm auf platinieren Si-Wafern gezeigt. Beim templa-

te-basierten Abscheiden oxidischer Nanostrukturen werden zunächst kleinste Titanstrukturen hergestellt, welche als Kristallisationskeime dienen. Die Titanstrukturen wurden in einer RTA-Anlage (Rapid Thermal Anneal) unter Sauerstoffatmosphäre zu TiO_2 -Nanostrukturen oxidiert. Mit Hilfe des CSD Verfahrens wird bei Verwendung einer verdünnten (0,05 mol/l) Perowskitlösung und 100 nm kleinen Titankeimen in einem Abstand von 150 nm ein optimales Wachstumsverhalten beobachtet.

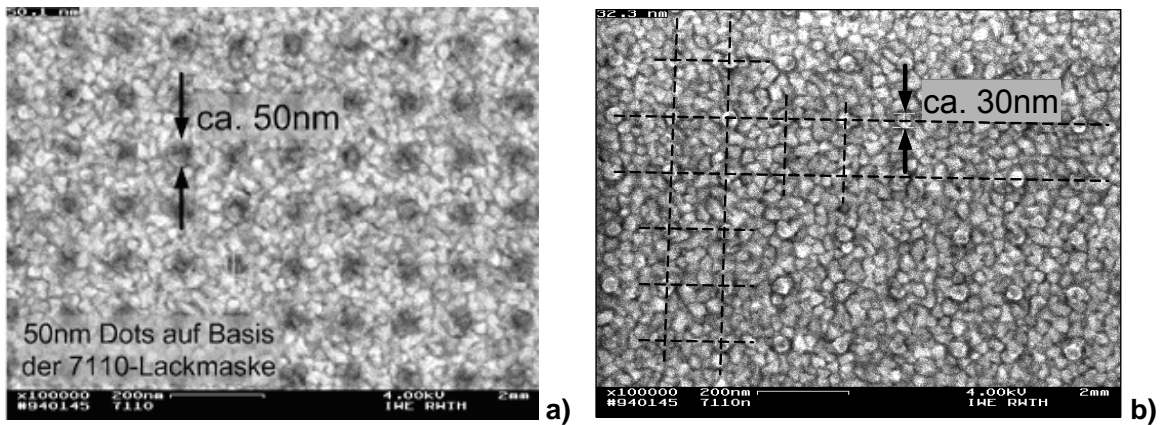


Abb. 28: Mit Zweilag-Resist-Prozessierung hergestellte Titanstrukturen (a-b)

Die Abscheidung erfolgte in Form von Anhäufungen von Körnern, jedoch bevorzugt an den Stellen der Kristallisationskeime. Nach Optimierung des Prozesses wurden unter Verwendung eines Templates mit 100 nm-Titan-Dotstrukturen überwiegend Perowskiteinkristallstrukturen von ca. 130 nm Durchmesser abgeschieden. Diese Arbeiten zeigen, dass es möglich ist, perowskitische Nanostrukturen mit lateralen Abmessungen < 50 nm und vertikalen Abmessungen < 30 nm templatebasiert herzustellen (Abb. 29) [45].

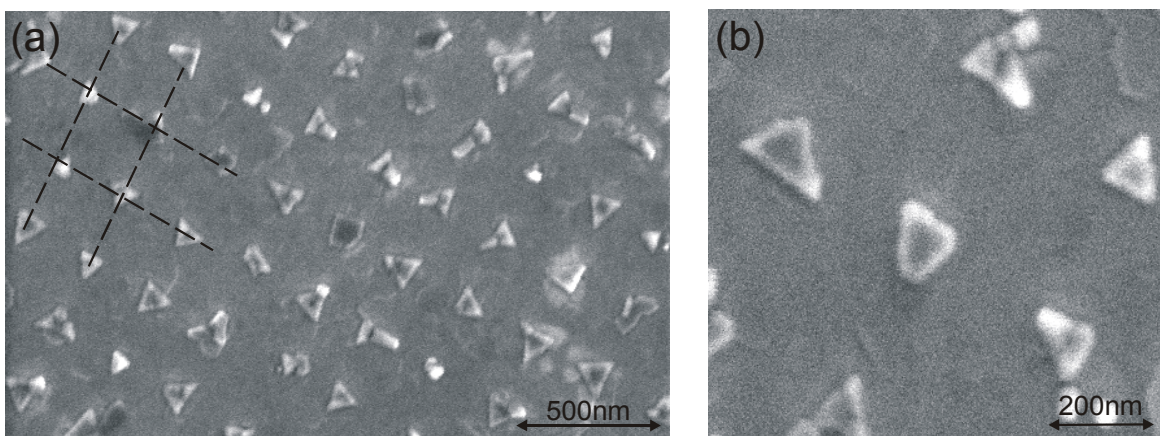


Abb. 29: Perowskite auf Titanoxid-Keimstrukturen. Die Grundlage für dieses Ergebnis bildeten 100 nm kleine Titankeime mit einem periodischen Abstand von 150 nm.

Als vorteilhaft kann gegenüber der selbstorganisierten Abscheidung von oxidischen Nanostrukturen die strukturierte Anordnung der Dots gelten. In Abb. 29b erkennt man, dass Kristallwachstum an den vordefinierten Stellen stattfindet, oft Einkristalle entstehen und keine zusätzliche Nukleation stattfindet.

Einbettung von Nanostrukturen in eine dielektrische Isolationsmatrix

Die Einbettung von Nanostrukturen in eine dielektrische Isolationsmatrix ist für die spätere Adressierung und die Qualität der Speicherbausteine von großer Bedeutung.

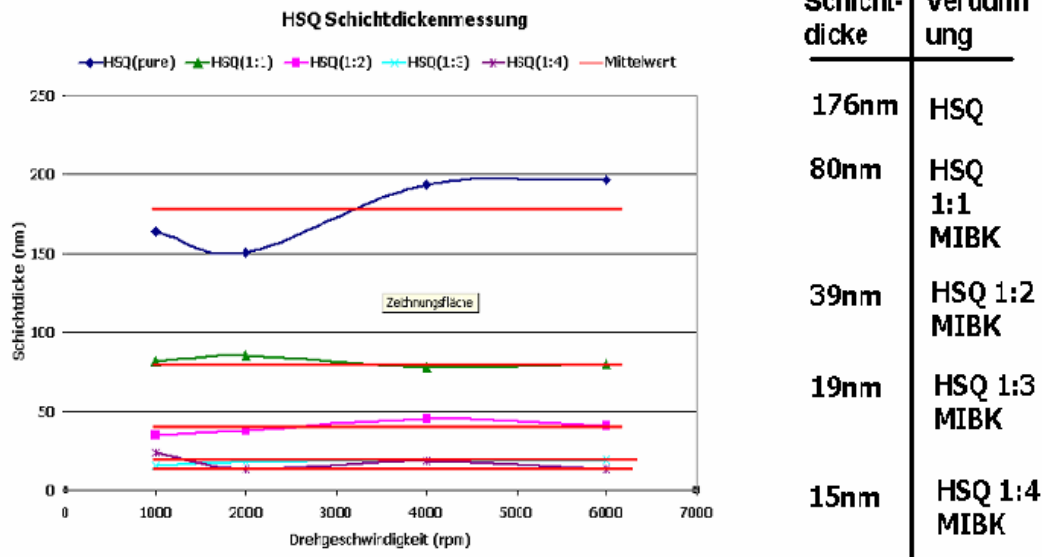


Abb. 30: Graphische Darstellung der Schichtdicke in Abhängigkeit von der Drehgeschwindigkeit des Spin-On Verfahrens. Tabelle: Mittelwerte der Schichtdicke für unterschiedliche Verdünnungen.

Das Material, welches für die Einbettung verwendet wird, sollte eine möglichst hohe Dielektrizitätskonstante und gute Benetzungseigenschaften aufweisen. Nach neuesten Erkenntnissen werden diese Anforderungen, insbesondere für die Einbettung von Strukturen im Nanometerbereich, erfolgreich von HSQ (Hydrogen Silsesquioxan) erfüllt. HSQ zeigt perfekte Benetzungseigenschaften und eine durch Lösungsmittel einstellbare Viskosität.

Mit Hilfe eines Spin-On Verfahrens aufgeschleuderte HSQ-Schichten weisen je nach Verdünnung (Abb. 30) unterschiedliche Schichtdicken auf. Die Dielektrizitätskonstante einer bei 450°C für 60 min getemperten Schicht liegt bei $\epsilon_R = 11$. Auf diese Weise kann die Schichtdicke der dielektrischen Isolationsmatrix in geeigneter Weise auf die Größe der einzubettenden Nanostrukturen abgestimmt werden. Abb. 31 zeigt solchermaßen eingebettete BST-Punkte in eine HSQ-Isolationsmatrix. Zu erkennen sind die extrem glatte Oberfläche und die perfekten Benetzungseigenschaften von HSQ. Die Oberflächenrauigkeit von HSQ ist so gering, dass verschiedenste Verfahren zur vertikalen Skalierung, d.h. zur Freilegung der Kornoberseite der Perowskit-Nanodots, verwendet werden können. Ein hierfür in besonderer Weise geeignetes Verfahren ist das Reaktive Ion Beam Etching (RIBE), da hier im Gegensatz zum Chemical-Mechanical Polishing (CMP) die Endpunktsbestimmung durch geeignete Kontrollparameter nanometergenau durchgeführt werden kann. Mit Hilfe eines eingebauten Massenspektrometers in der RIBE-Anlage wurde die Ätzrate für HSQ genau bestimmt.

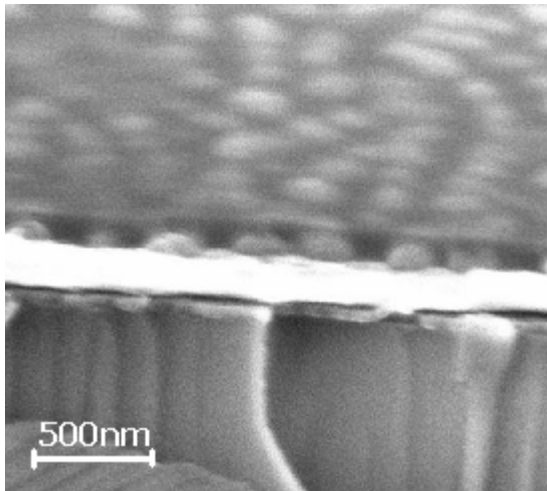


Abb. 31: Selbstorganisierte BST-Punkte auf platinierter Substratoberfläche eingebettet in eine HSQ Isolationsmatrix.

Somit sind die Kontrollparameter Ätzrate und Signal des Massenspektrometers gegeben, um eine Freilegung der Perowskit Strukturen mit der Genauigkeit von wenigen Nanometern zu gewährleisten. Da die Schichtdicke der HSQ-Isolationsmatrix durch die Verdünnung eingestellt werden kann, ist es bei bekannter Ätzrate möglich, definierte Schichtdicken im Nanometerbereich (<10nm) mit RIBE herzustellen. Damit stehen die Parameter zur vertikalen Strukturierung zur Verfügung.

Integration von Perowskitschichten

Im Hinblick auf die Herstellung eines resistiv schaltenden Demonstrators wurde das Konzept der Integration von dünnen Perowskit-Schichten in eine Speichermatrix verfolgt. Hierfür wurden von Infineon Pt-Bottomelektroden mit Dicken von 20 bis 80 nm mit Ti-Haftschichten auf Si/SiO₂-Substraten aufgebracht und strukturiert. Das Design des Demonstrators enthält zahlreiche Besonderheiten. Es sind sowohl unterschiedliche Matrixgrößen von 1x1 bis hin zu 60x60 integriert, als auch unterschiedliche Leiterbahnbreiten in den einzelnen Matrizen. Ein Überblick über den AutoCAD-File, welcher für die Herstellung der optischen Chrom-Maske genutzt wurde, wird in Abb. 32 gegeben. Zentriert erkennbar ist die 60x60-Matrix und jeweils links und rechts daneben unterschiedlich große Matrizenanordnungen. Der grüne Layer beinhaltet sämtliche Strukturen für die Top-Elektroden, rot beinhaltet Informationen für die Bottom-Elektroden.

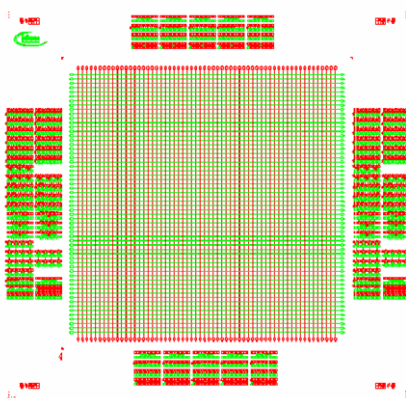


Abb. 32: AutoCAD-File des integrierten Crossbar-Arrays mit unterschiedlichen Matrix-Anordnungen

Auf den mit strukturierten Ti/Pt-Bottomelektroden versehenen Substraten wurden sowohl Cr-dotierte als auch undotierte BST-Schichten mittels PLD (pulsed Laser Deposition) aufgebracht. Nach dem Aufputtern von 200 nm Pt wurden diese Schichten im Folgenden mit optischem Photolack beschichtet. Mit Hilfe einer Chrom-Maske und optischer Lithographie wurde das positive Abbild der Top-Elektroden in den Photolack strukturiert. Mit Hilfe von reaktivem Ionenstrahl-Ätzen (RIBE) wurden die Top-Elektroden, den Photolack als Hartmaske nutzend, freigelegt. Im nächsten Schritt wurden Kontaktfenster über den Bottom- und Topoelektroden

ebenfalls mittels optischen Photolacks als Hartmaske und reaktivem Ionenstrahl-Ätzen freigelegt. Während dieses letzten RIBE-Schrittes ist eine direkte Kontrolle bezüglich der BST-Ätzrate über ein Massenspektrometer möglich. Durch diese Vorgehensweise waren die zu schaltenden BST-Schichtbereiche zwischen den Elektroden zu keiner Zeit chemischen Substanzen ausgesetzt.

Die erste Charakterisierung der so hergestellten Proben wurde mit einem automatischen Wafer-Stepper bei Infineon vorgenommen. So war es möglich, knapp zweitausend Messungen vorzunehmen. Von diesen zahlreichen Messungen zeigten ungefähr 10% der Pads resistives Schalten bereits bei Durchfahren der ersten zwei Schaltzyklen. Das Schaltverhalten der so hergestellten Demonstratoren ist vergleichbar mit den eingehend charakterisierten einfachen MIM-Strukturen mit SRO-Bottomelektroden (siehe oben), auch wenn die Ausbeute deutlich geringer ist. Dies kann sowohl auf das deutlich komplexere Herstellungsverfahren als auch auf die Pt-Bottomelektroden zurückgeführt werden. Bereits in früheren Versuchen konnte gezeigt werden, dass die Ausbeute an schaltenden Proben auf Pt-Bottomelektroden deutlich geringer ist als auf SRO, da hier kein epitaktisches Abscheiden von BST möglich ist. Pt-Bottomelektroden sind jedoch durch die angestrebte Integration bedingt.

Deutliches resistives Schalten konnte an verschiedenen Proben mit der Schichtfolge SiO₂/40nmTi/80nmPt/150nmBST/200nmPt realisiert werden (Abb. 33). Hierbei wurden Speichergrößen von 1 Bit bis 4 kBit entsprechend 0,25 μm² – 225 μm² erfolgreich hergestellt und integriert.

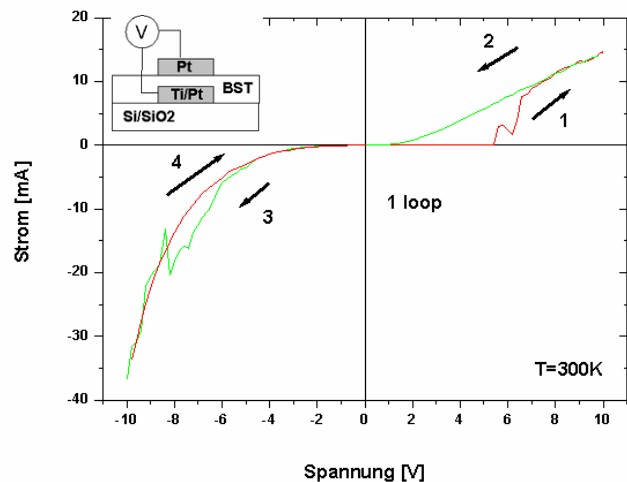
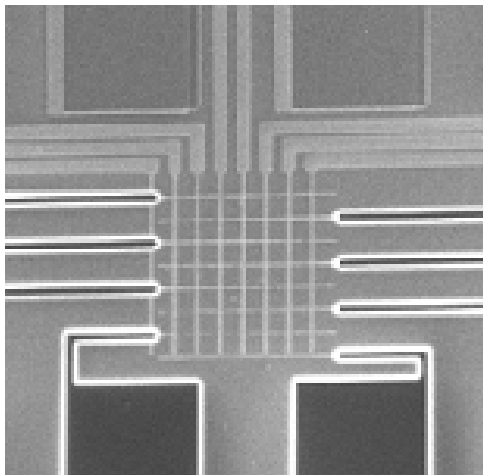


Abb. 33: Speicherzellen-Matrix, basierend auf BST-Schichten (links) und gemessene I(V)-Kennlinie (rechts)

Modellierung resistiver Schichten

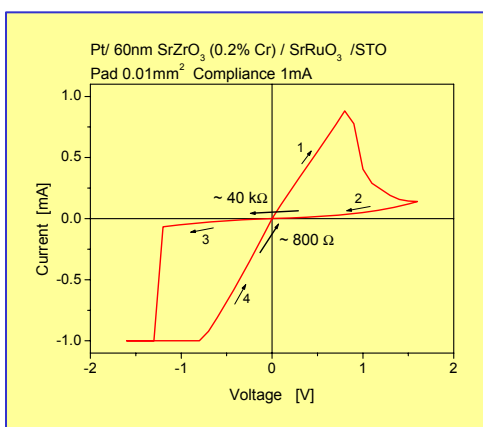


Abb. 34a

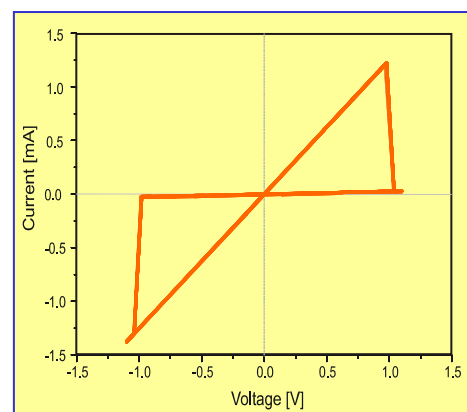


Abb. 34b

Die experimentellen Daten der I(V)-Kurven (Abb. 34a) wurden verwendet, um ein Modell in der Modellierungssprache SpectreHDL zu entwickeln, welches das physikalische Verhalten resistiver Schichten widerspiegelt (Abb. 34b). Aus diesem Modell wurde eine elektrische Komponente generiert, die im Schaltungsentwurf verwendet werden kann.

Schaltungsdesign: Memory und Decoder

Resistive Speicher können realisiert werden, indem man Felder aus aktiven Elementen verwendet oder passive crossbar-arrays. Crossbar-Architekturen (Abb. 35a) enthalten in jeder Kreuzung ein Speicherelement, das dem oben beschriebenen Modell entspricht. Ein Decoder wird verwendet, um auf einzelne Speicherzellen zuzugreifen, womit sich die Anzahl der Leitungen, die für einen Zugriff auf das Speicherfeld notwendig sind, drastisch verringert ($O(\log N)$). Der Decoder wird mit RDL (Resistor-Diode Logic) realisiert (Abb. 35b).

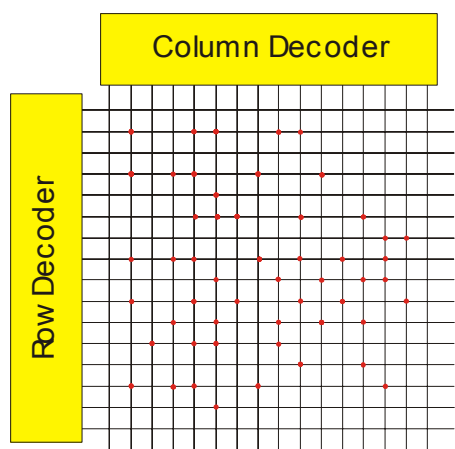


Abb. 35a: Speicherfeld mit Decoder

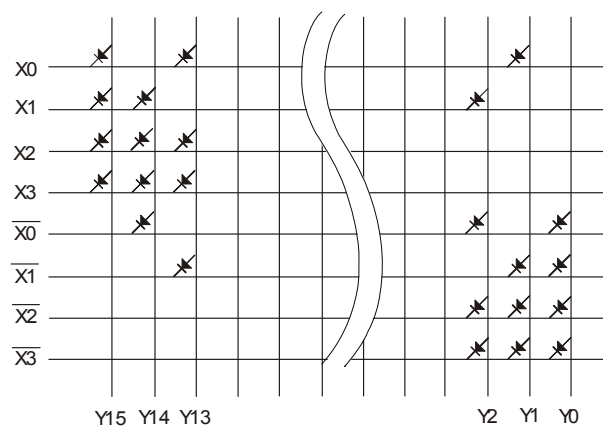


Abb. 35b: Adressdecoder

Bei Verwendung eines resistiven Elementes in einer aktiven Speicherzelle ist das Design der Speicherzelle mit einer FRAM Zelle mit Driven-Plateline-Architektur vergleichbar [46]. Um eine "1" in die Zelle zu schreiben, wird die Bitline (BL) auf VDD gesetzt und die Plateline (PL) auf GND; danach wird die Wordline (WL) gepulst, um den Zugriffstransistor zu aktivieren (Abb. 36a). Die gleiche Prozedur wird verwendet um eine "0" zu schreiben jedoch mit vertauschten Spannungsniveaus von BL und PL (Abb. 36b).

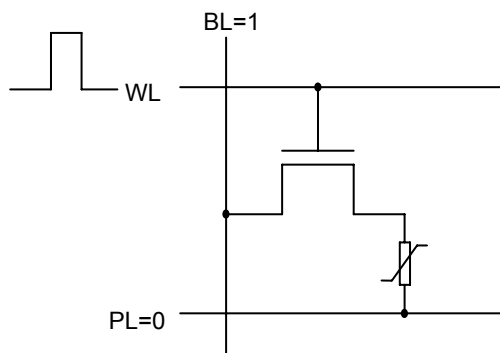


Abb. 36a: Write "1"

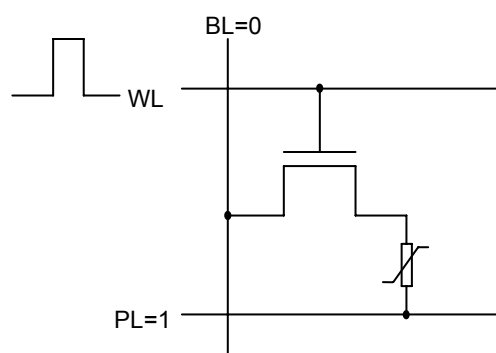


Abb. 36b: Write "0"

Die Bedingungen für den Spannungsabfall an R_h leiten sich aus dem in Abb. 37 gezeigten Ersatzschaltbild mit parasitären Widerständen der Treiber, Leitungen und des Zugriffstransistors ab.

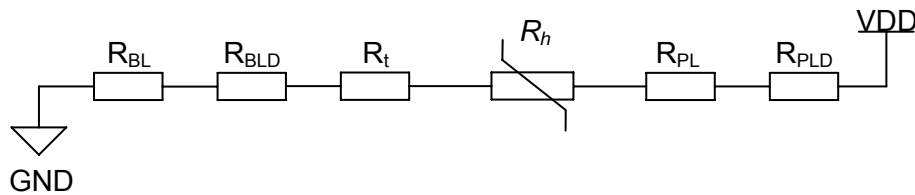


Abb. 37: Ersatzschaltbild der Speicherzelle mit R_{BL} : Bitline Resistance, R_{BLD} : Bitline driver output resistance, R_{PL} : Palteline Resistance, R_{PLD} : Plateline driver resistance, R_t : Access Transistor Resistance $\in \{R_{ton}, R_{toff}\}$, R_h : Resistive Element Resistance $\in \{R_{on}, R_{off}\}$

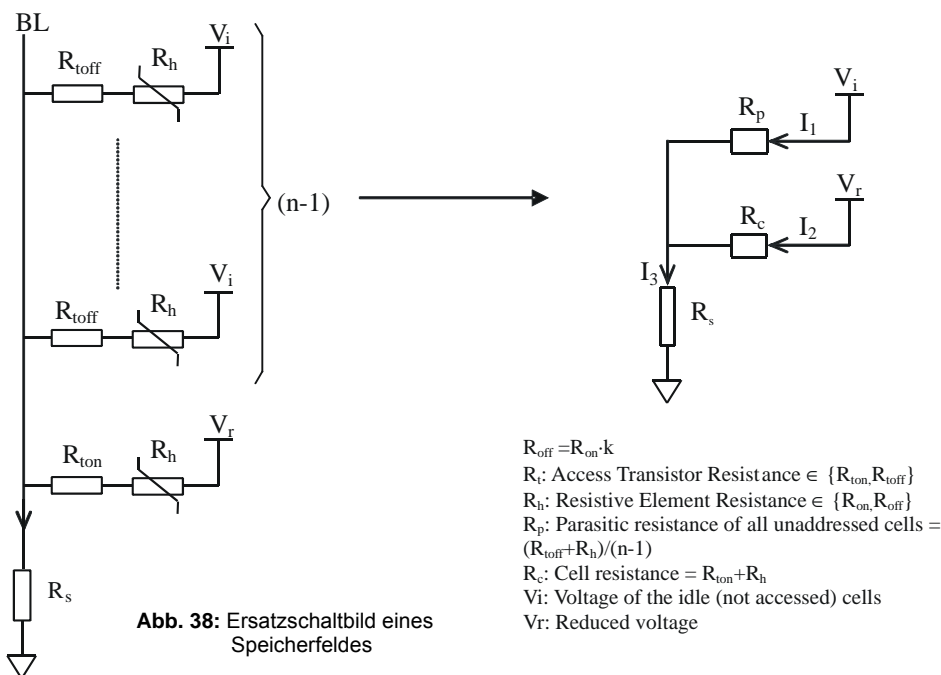
Der Spannungsabfall an R_h muss die folgende Bedingung erfüllen um vom Zustand "0" zu "1" umschalten zu können:

$$\frac{R_{off}}{R_{off} + R_{ton} + R_{BL} + R_{BLD} + R_{PL} + R_{PLD}} \cdot VDD > V_{1sw}$$

und

$$\frac{R_{on}}{R_{on} + R_{ton} + R_{BL} + R_{BLD} + R_{PL} + R_{PLD}} \cdot VDD > V_{0sw}$$

um vom Zustand "1" zu "0" umzuschalten. Für zukünftige CMOS-Technologien werden immer kleinere Spannungen verwendet, was bedeutet, dass resistive Materialien mit niedriger Schwellenspannung gebraucht werden. Andererseits bedeutet die Reduzierung der Spannung, dass die Realisierung nicht-destruktiven Lesens schwieriger wird.



Zur Detektion der Zellinformation können "Voltage-Sensing" oder "Current-Sensing" eingesetzt werden wobei gilt, dass der Spannungsabfall über dem resistiven Element die Umschaltspan-

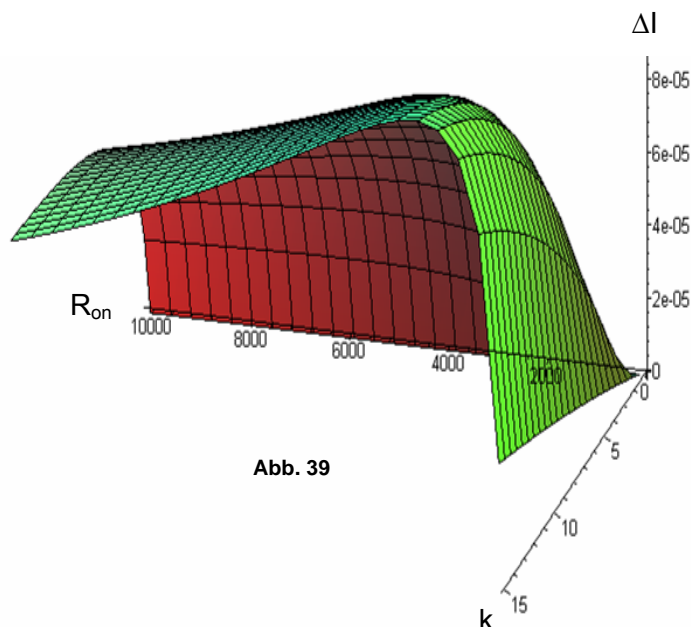
nung nicht erreichen darf, da sonst die Leseoperation destruktiv wirkt. Dies kann verhindert werden, indem eine reduzierte Spannung zum Lesen verwendet wird. Liegt ein großer Leckstrom z.B. infolge eines großen Speicherfeldes vor, sollte der Leckstrom von den benachbarten Zellen gegebenenfalls kompensiert werden. Das Ersatzschaltbild eines Speicherfeldes, in dem auf eine Zelle zugegriffen wird und alle anderen Zellen "Idle" sind, ist in Abb. 38 zu sehen.

Der Strom i_3 , der durch R_s fließt ist
$$i_3 = \frac{V_I R_c + V_p R_p}{R_p R_c + R_p R_s + R_s R_c}$$

Entscheidend ist es, die Differenz zwischen beiden Strömen, dem worst-case im Fall des Lesens einer „1“ bei niedrigem Leckstrom und des Lesens einer „0“ bei hohem Leckstrom zu maximieren, um einen möglichst großen Störabstand zu erhalten. Wenn man berücksichtigt, dass der Off-Widerstand des Transistors viel größer als der On-Widerstand ist, kann die Differenz beiden Ströme wie folgt ausgedrückt werden:

$$\Delta I = \frac{(k-1) \cdot R_{on} \cdot V_p}{(R_{ton} + R_{on} \cdot k + R_s)(R_{ton} + R_{on} + R_s)} \quad \text{mit einem Maximum bei} \quad R_{on} = \frac{R_s + R_{ton}}{\sqrt{k}}$$

Die Werte der Parameter R_{ton} , R_{on} und k sind meistens Konstanten, die von der verwendeten Technologie abhängen. Allerdings ist der Wert von R_s durch den Entwurf steuerbar. Das bedeutet, dass für eine bestimmte CMOS-Technologie mit bekanntem Wert von R_{ton} und einer bekannten Resistive-Element-Technologie der Sense-Amplifier auf den Eingangswiderstand $R_s = R_{on} \sqrt{k} - R_{ton}$ optimiert werden kann. Dieser Wert liefert die maximale Differenz zwischen einem "1" und einem "0" Zustand. Abb. 39 zeigt einen 3D-Graphen mit den Parametern $k=1..15$, $R_{on}=1..10000$ Ohm, $R_{ton}=7000$ Ohm and $R_s=500$ Ohm.



Passive Speicherfelder zeichnen sich im Gegensatz zu aktiven Speichern durch die Abwesenheit des Zugriffstransistors aus (Abb. 40). Die Abwesenheit des Zugriffstransistors führt dazu, dass nicht jede Speicherzelle von den benachbarten Zellen abgeschirmt werden kann. Die Leitungswiderstände verursachen Spannungsabfälle, die unerwünschte Strompfade in den nicht angespro-

chenen Zellen bewirken, was neue Herausforderungen für den Entwurf des Speichers mit sich bringt.

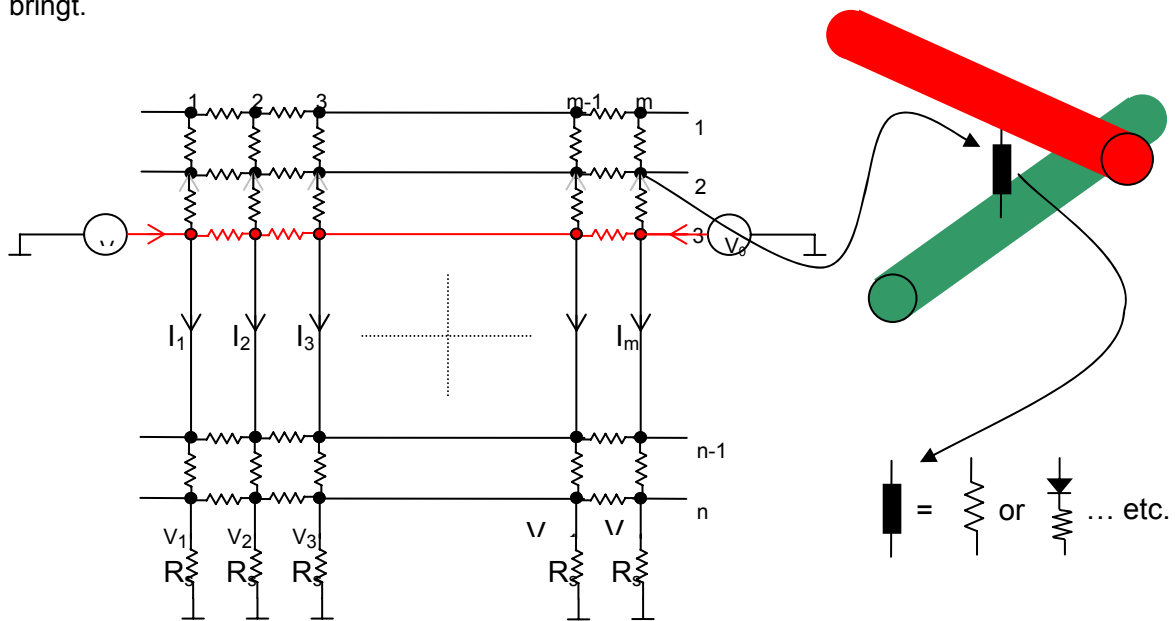


Abb. 40: Design eines passiven Speicherfelds

Beim Lesen einer Zeile des passiven Speichers nimmt das Spannungsniveau für die Zellen zur Feldmitte hin ab (Abb. 41). Kompensationsmethoden sind dafür bereits bekannt, funktionieren aber nur für kleine Speicherfelder und vernachlässigen zumeist Leitungswiderstände. Um die degradierten Niveaus lesen zu können, ist es von großer Bedeutung, eine zuverlässige Referenzspannung zu haben. Eine entsprechende Methode wurde am FZJ entwickelt.

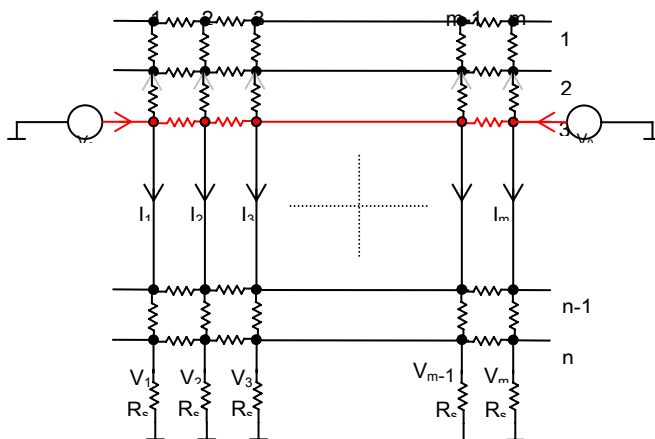


Abb. 41: Output voltage of a row from 64x16 bit array
 $R_{on}=10\text{ k}\Omega$, $R_{off}=20\text{ k}\Omega$, $R_n=R_v=R_s=10\text{ }\Omega$

Passive Speicherfelder Komponenten

Passive Kreuzpunktfelder sind vertikal und horizontal verlaufende Leiterbahnen, die an ihren Kreuzpunkten resistive bistable Elemente umfassen. Diese simple Struktur ist bis in den Nanometerbereich skalierbar. In realen passiven Feldern ist der Widerstand der Leiterbahnen nicht zu vernachlässigen und muss in den Simulationen berücksichtigt werden. Um die Analyse der Spei-

cherfelder anschaulicher zu machen, wird eine andere Darstellungsform (Abb. 42) verwendet, in der die parasitären Elemente implizit enthalten sind.

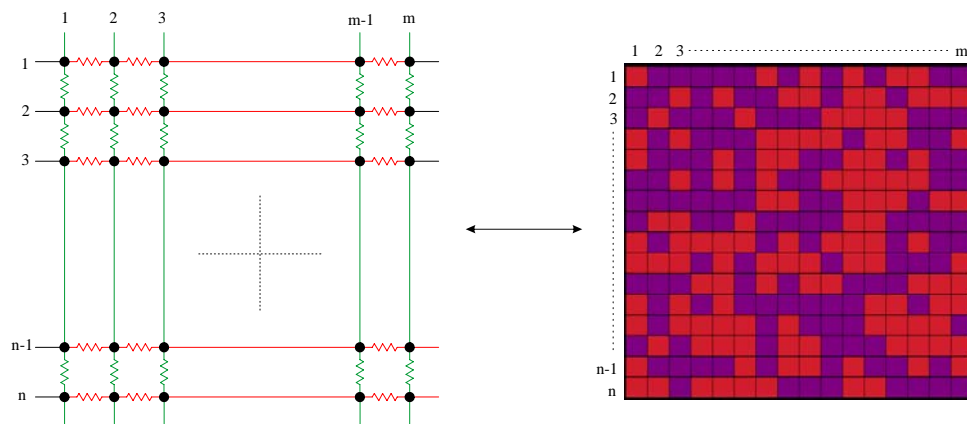


Abb. 42: Elektrisches (links) bzw. grafisches (rechts) Ersatzschaltbild eines passiven Kreuzpunkt-Speicherfelds

Damit ein Speicherfeld fehlerfrei funktioniert, muss es schreibbar und lesbar sein. Das Speicherfeld ist schreibbar, wenn der Spannungsabfall an den selektierten Zellen die Umschaltspannung nicht unterschreitet und wenn die Störspannung an den nicht selektierten Zellen eine bestimmte vordefinierte Störschwelle nicht überschreiten. Das Speicherfeld ist lesbar, wenn die Störspannung an allen Zellen unterhalb einer vordefinierten Schwelle liegt und der Spannungsabfall an den Sense-Widerständen detektierbar ist.

Optimierungsprozedur

Das Ziel der Optimierung ist es, die optimalen Feldgrößen zu berechnen, bei denen das Speicherfeld bei gegebenen Parametern fehlerfrei funktioniert. Die verwendeten Parameter sind R_{on} and R_{off} der resistiven Elemente, R_v und R_h der leitenden Bahnen, die minimal erforderliche Umschaltspannung (V_{thmin}) und die maximal erlaubte Störspannung ($V_{distmax}$). Die Optimierung wird für Lesen und Schreiben getrennt durchgeführt. Die Schnittmenge beider Optimierungen stellt das endgültige Ergebnis dar. Die Optimierung startet mit der Simulation eines 8x8-Speicherfeldes und es wird untersucht, ob die vorgegebenen Bedingungen verletzt werden. Wenn keine Bedingung verletzt wird, wird die Breite des Feldes mit Faktor 2 multipliziert und eine neue Simulation durchgeführt. Diese Prozedur wird so oft wiederholt, bis eine Verletzung stattfindet. An diesem Punkt ist die maximal erlaubte Feldbreite bereits überschritten. Als nächstes wird die maximale Breite unter Verwendung von sukzessiver Approximation gesucht, wie Abb. 43 zeigt.

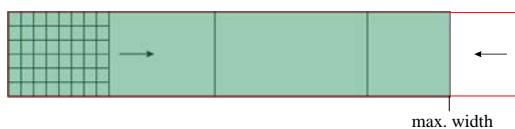


Abb. 43



Abb. 44

Das maximale Feld wird in eine vordefinierte Anzahl von Feldern aufgeteilt (Abb. 44). Jedes Feld stellt ein Subfeld dar, das die gleiche Höhe wie das Originalfeld hat. Alle Subfelder funktionieren fehlerfrei, weil deren Breiten die maximale Breite unterschreiten.

Der nächste Schritt ist, die optimale Höhe der Subfelder zu berechnen. Hier wird ähnlich wie zuvor die sukzessive Approximation verwendet, wie Abb. 45 zeigt.

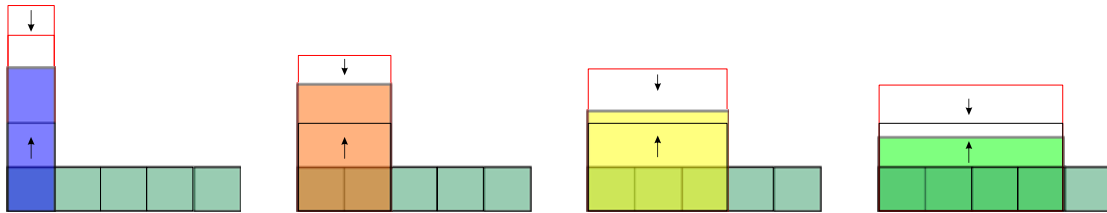


Abb. 45

Die Kombination der Optimierungsergebnisse von allen Subfeldern ist in Abb. 46 dargestellt. Die Fläche unter den oberen Grenzen der Felderhöhen ergibt immer eine gültige Feldgröße unter Verwendung der vorgegebenen Parameter.

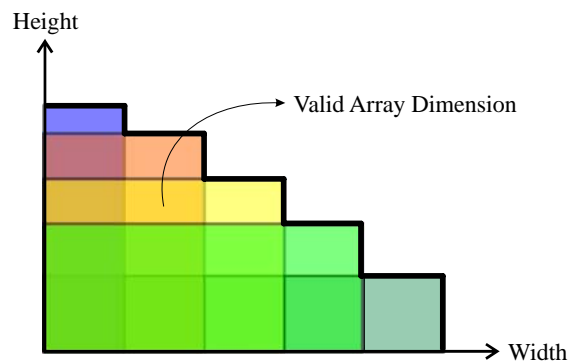


Abb. 46

Optimierung der Schreiboperation unter Verwendung des VDD/3-Schemas

Das Schreiben unter Verwendung eines VDD/3-Schemas ist in Abbildung 47 dargestellt. Mehrere Zellen können gleichzeitig beschrieben werden. Die Bedingungen für Schreibbarkeit sind, dass der Spannungsabfall an selektierten Zellen höher als eine vordefinierte minimale Schwellenspannung (V_{1min}) ist und der Spannungsabfall an nicht selektierten Zellen eine vordefinierte Störspannung ($V_{distmax}$) nicht überschreiten darf. Diese Bedingungen sind in Abbildung 48 zu sehen. Eine Schreiboptimierung eines Speicherfelds mit den Parametern: $R_{on} = 10 \text{ k}\Omega$, $R_{off} = 20 \text{ k}\Omega$, $R_h = 10 \text{ }\Omega$, $R_v = 10 \text{ }\Omega$, $V_{distmax} = 1.2 \text{ V}$, $V_{1min} = 2.4 \text{ V}$ und Interleaving Factor = 5, ist in Abb. 51 links oben dargestellt.

Optimierung der Leseoperation

Lesen wird durchgeführt, indem eine Spannung an einer Zeile im Speicherfeld angelegt wird und die Spannungen an den Sense-Widerständen bewertet werden. Eine neue Methode für die Generierung von lokalen Referenzen wurde verwendet. Dafür werden dedizierte Zellen im Speicherfeld eingebettet. Die Anzahl der Sense-Verstärker wird durch das Multiplexen der Ausgänge des Feldes reduziert (Abbildung 49).

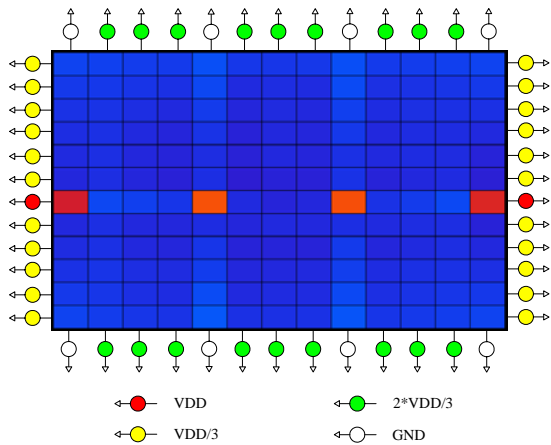


Abb. 47

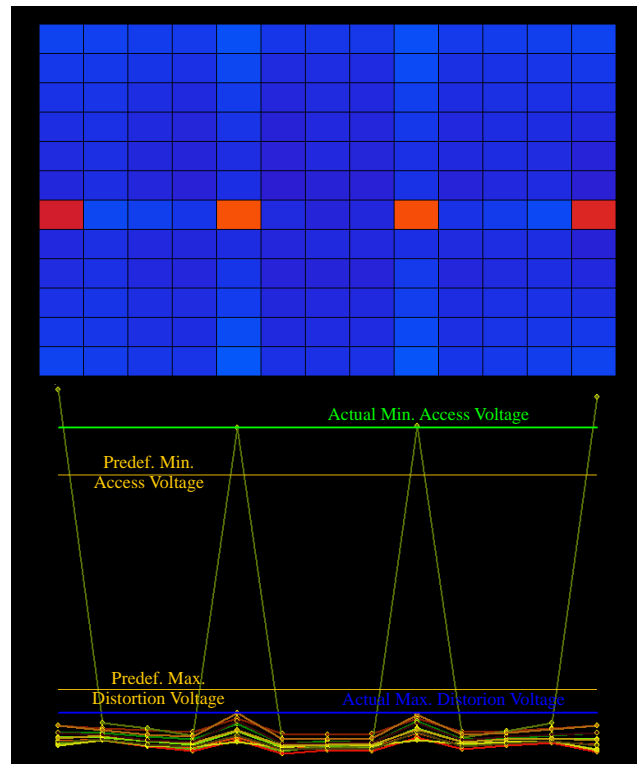


Abb. 48

Eine notwendige Bedingung für eine fehlerfreie Leseoperation ist, dass das Minimum der Spannungsdifferenz zwischen den lokalen Referenzen und der Ausgangsspannung der korrespondierenden Speicherzellen über einer Detektionsschwelle V_{Smin} liegt. Abb. 50 zeigt die Leseausgangsspannungen zweier unterschiedlicher Zeilen und die korrespondierenden lokalen Referenzen.

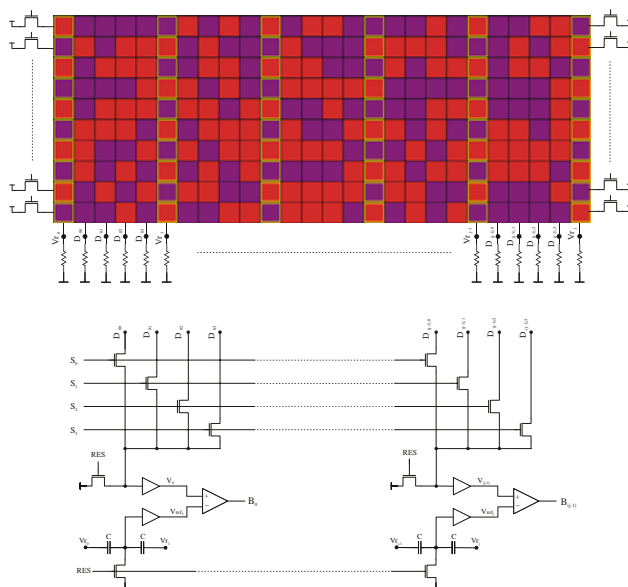


Abb. 49

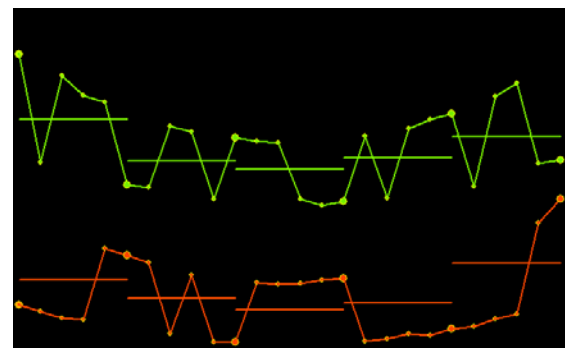


Abb. 50

Eine zweite Bedingung ist, dass die Störspannung an allen Zellen eine bestimmte vordefinierte Schwelle (V_{distmax}) nicht überschreiten darf. Diese Schwelle ist die gleiche Störschwelle, die beim Schreiben verwendet wurde. Das Ergebnis einer Leseoptimierung unter Verwendung der gleichen Parameter, die für die Schreiboptimierung verwendet wurden, wobei $V_{\text{Smin}} = 20 \text{ mV}$ gilt, ist in Abb. 51 rechts oben zu sehen.

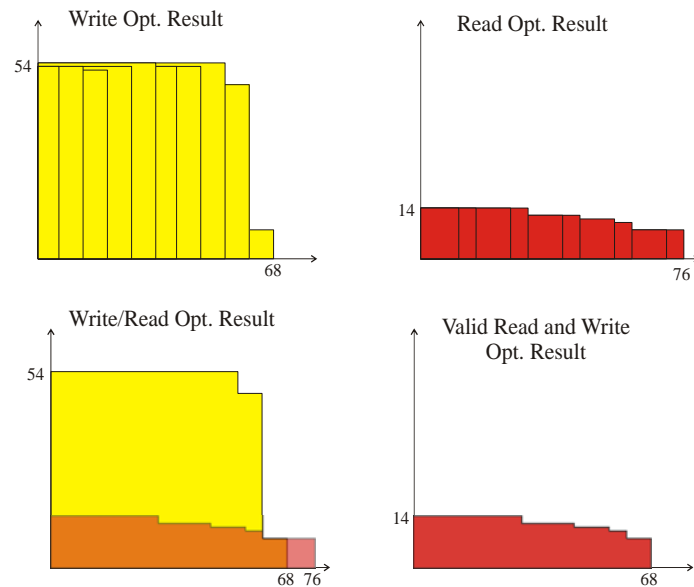


Abb. 51: Getrennte Optimierung der Schreib- (li oben) und Leseoperation (re oben), sowie Gesamtoptimierung (unten)

Die Schnittmenge der beiden Optimierungen Abb. 51 oben liefert das endgültige Resultat der Optimierung für die Größe von passiven Speicherfeldern (Abb. 51 rechts unten).

2.1.3 Ergebnisse im Teilprojekt Demonstratorherstellung und Devicecharakterisierung

Vorbereitende Arbeiten zur Herstellung ebener strukturierter Bottomelektroden aus Gold

Als Bottomelektrode für die unterste Kontaktierungsebene molekularer Schichten sollte (111)-orientiertes Gold zum Einsatz kommen, da sich Alkanthiole auf Au(111) hochgeordnet abscheiden. Diese Molekülschichten sind nur wenige Nanometer dick, so dass die Goldschicht eine äußerst geringe Rauigkeit aufweisen muss, um die Ordnung der Molekülschicht nicht zu zerstören. Aus umfangreichen Voruntersuchungen haben sich zwei alternative Zugänge zu ausreichend glatten Goldflächen ergeben: Epitaktisches Wachstum auf Glimmer oder template stripped Verfahren auf Si/SiO₂-Wafeln. Während das erste Verfahren für das grundlegende Verständnis der Prozesse geeignet ist, die zur Filmbildung und zur Ausbildung der elektronischen Eigenschaften der molekularen Schichten führen, basiert das zweite Verfahren auf Materialien, die mit herkömmlichen Halbleiterprozessen kompatibel sind.

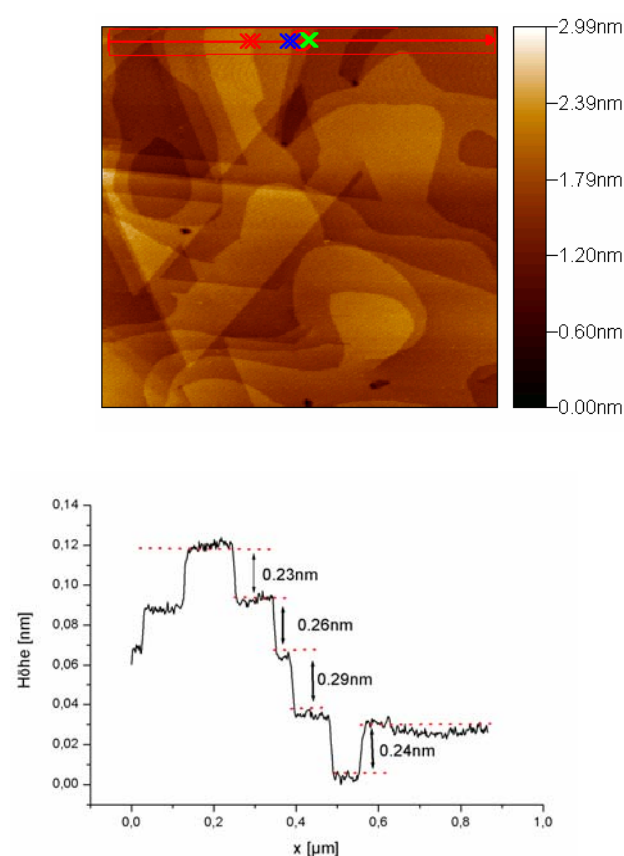


Abb. 52: STM-Aufnahme ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) und Profil einer Goldschicht mit atomaren Terrassen und einer Rauigkeit $< 0,3 \text{ nm}$.

Bei der Verwendung von Glimmer als Substrat wird ausgenutzt, dass er ausgezeichnete Spaltflächen aufweist, wodurch sich sehr reine und äußerst flache Oberflächen herstellen lassen. Diese Oberfläche wird im Vakuum ausgeheizt, um alle restlichen Adsorbate von der Oberfläche zu desorbieren. Anschließend wird eine 200 nm-Goldschicht bei 400°C in zwei Schritten mit Raten von 50Å/s bzw. 0.5Å/s aufgedampft, um eine geringe Rauigkeit zu erhalten. Im Anschluss an den Depositionsprozess werden die Schichten bei 400°C im Vakuum getempert und danach langsam abgekühlt. Die Oberfläche dieser Goldschichten wurde mit Hilfe von XRD und STM charakterisiert. XRD Messungen bestätigen die (111)-Orientierung der Goldschichten. In Abb. 52 sind einzelne Terrassen von 100 nm auf der Goldoberfläche zu erkennen, die durch Stufen mit einer Höhe von ca. 0.25 nm getrennt sind, die mit der Stufenhöhe eines (111) orientierten Goldsubstrates (0.24 nm) korrespondiert. Die Rauigkeit der nach dem oben beschriebenen Rezept hergestellten Schichten ist mit 0.2-0.3 nm auf

1 μm^2 und ungefähr 0.4 nm auf 25 μm^2 sehr gering [47] und liegt im Bereich der besten von anderen Forschungsgruppen hergestellten Goldschichten [48]. Auf den optimierten Goldschichten wurden SAM-Schichten aus Dodekanthiol unter Verwendung einer 1 mmol Lösung in Ethanol aufgebracht und mit STM charakterisiert (Abb. 53a). Deutlich sichtbar sind die Terrassen der zugrunde liegenden Goldschicht. Die Terrassen zeigen viele Löcher, die charakteristisch für Al-

kanthiolschichten auf (111)-Gold sind. In der eingefügten Vergrößerung sind Einzelmoleküle sichtbar, die sich in der hexagonalen $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R 30^\circ$ Struktur relativ zur (111)-Goldoberfläche anordnen [49,50].

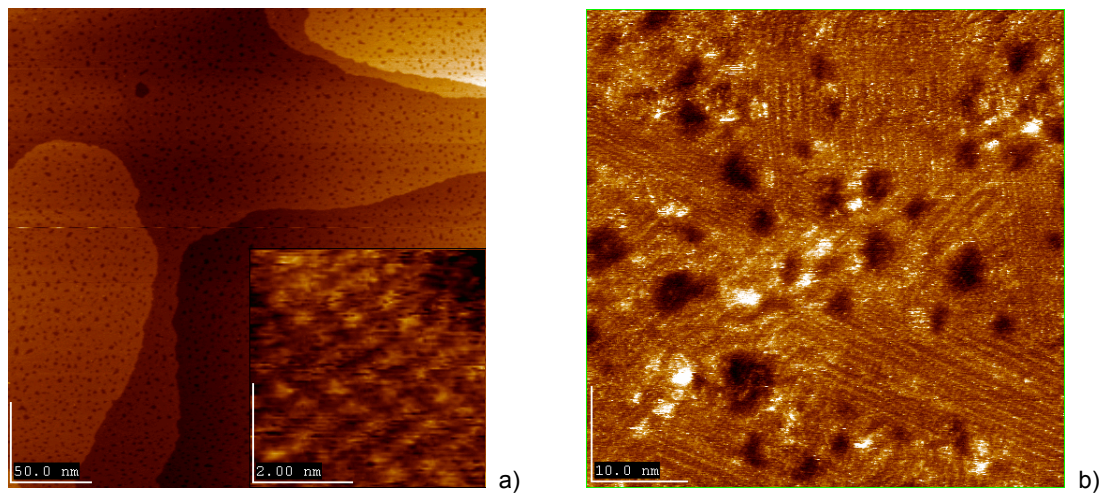


Abb. 53: a) 300x300 nm² STM- Aufnahme einer SAM Schicht aus Dodekanthiol. Eingefügt ist eine 4x4nm² Aufnahme derselben Schicht, b) 50x50 nm² große STM-Aufnahme einer SAM Schicht aus Dodekanthiol mit eingelagerten Oktandithiolen.

Durch nachträgliches Eintauchen der Dodekanthiolschicht in eine 1 mmol Lösung aus Oktandithiol wurden gezielt Dithiolmoleküle in die SAM eingebaut. Abb. 53b zeigt eine STM-Aufnahme einer solchen Schicht. Deutlich sind wieder einzelne Löcher in der Schicht erkennbar. Zudem erkennt man ein Streifenmuster, das in unterschiedlichen Domänen angeordnet ist. Dieses Streifenmuster korrespondiert gut mit dem $c(4 \times 2)$ Übergitter von Alkanthiolen auf Gold, wird also durch die Dodekanthiolschicht erzeugt. Neben den Löchern und den Streifenmustern sieht man einzelne, isolierte Erhebungen in der SAM Schicht. Diese Erhebungen können als Oktandithiole interpretiert werden, die in die Dodekanthiolschicht eingebaut wurden. Damit konnten bekannte Literaturergebnisse gut reproduziert werden. Die Verwendung von Glimmer als Substrat stellt allerdings eine erhebliche Einschränkung dar bei der Integration elektronisch funktionalisierter Moleküle in Halbleiterarchitekturen.

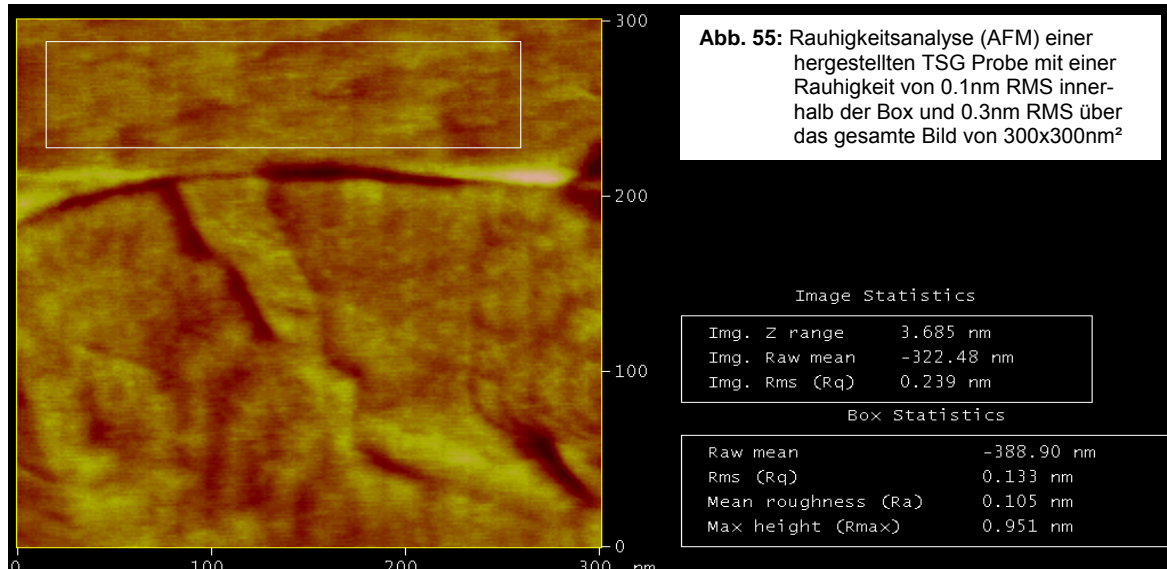


- Eine Goldschicht wird auf thermisch oxidiertem Silizium (100) durch Verdampfen oder Sputtern aufgebracht.
- Ein Trägermaterial (z.B. Si-Wafer) wird mittels eines 2-Komponenten Epoxyklebers auf die Goldschicht aufgeklebt.
- Die Goldschicht wird mit dem Trägermaterial vom Siliziumdioxid abgezogen.
- Vorteil des Verfahrens: Man erhält Goldschichten mit einer übertragenen Rauigkeit des Siliziumdioxids
- Nachteil des Verfahrens: Es ist kein Transfer von *strukturierten* Goldschichten möglich. Durch das Aufkleben des Trägers können Luftbläschen unterhalb der Goldschicht entstehen, was zu größeren Defekten in der Schicht führt.

Abb. 54: Prozessabfolge des TSG-Verfahrens

Um mit einem halbleiterkompatiblen Prozess Goldsubstrate mit Rauigkeiten kleiner 1 nm_{RMS} zu erzeugen, wurde das template stripped Verfahren (TSG, siehe auch Abb. 54) für unsere Bedürfnisse adaptiert. Bei diesem Replica-Verfahren wird das Gold direkt auf ein poliertes Siliziumsub-

strat aufgebracht. Die schlechte Haftung des Goldes auf Silizium erlaubt nach dem Bonden auf einen beliebigen Träger die mechanische Entfernung mit Hilfe einer Pinzette. Die so hergestellten TSG-Proben bilden dann die Rauigkeit des polierten Siliziums ab. In der Tat wurden nach diesem Verfahren sehr geringe Rauigkeiten von minimal 0.1 nm_{RMS} mikroskopisch und 0.3 nm_{RMS} auf einer Fläche von 300x300 nm² erzielt (siehe auch Abb. 55).



Diese Technik eignet sich jedoch nur für kleinere Proben, da das mechanische Abheben einer großen Fläche (wie z.B. eines 6"-Wafers) nicht mehr möglich ist. Vergleiche mit der bestehenden Literatur haben gezeigt, dass die Rauigkeiten unserer Proben dem aktuellen Stand der Technik entsprechen. Zur Herstellung strukturierter Bottomelektroden wurde das TSG-Verfahren um einen Lithographieschritt erweitert.

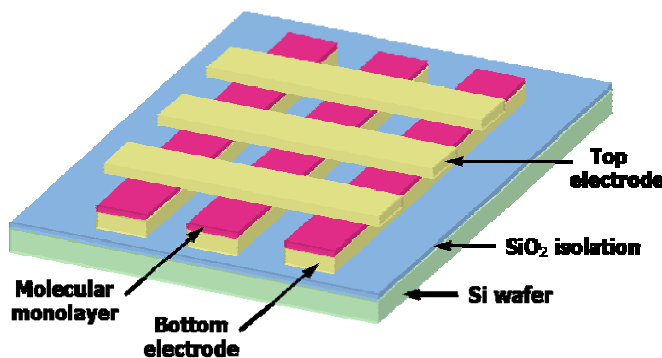


Abb. 56: Schematische Darstellung der geplanten Matrixstruktur mit unteren (Bottom-) und oberen (Top-) Leiterbahnen als Elektroden und dazwischen liegender molekularer Monolage.

Zu diesem Zweck wurden zwei Chrommasken entworfen (und am Maskenzentrum in Dresden hergestellt). Eine der Masken dient zur Definition der unteren (Bottom-) Elektroden, die zweite Maske zur Definition der oberen (Top-) Elektroden. Die Masken beinhalten eine Anzahl orthogonaler Leiterbahnen unterschiedlicher Breite und Länge zur Anfertigung von Matrixstrukturen. Abb. 56 ist eine schematische Darstellung der finalen Matrixstruktur.

Abb. 57 zeigt eine AFM Aufnahme der auf dieser Maske basierten gefertigten Struktur, sowie ein Profil entlang der gezeichneten Linie. Mit Hilfe dieser ersten Maske wurden insgesamt 15 Siliziumwafer nach folgendem Prozessablauf mit Bottomelektroden aus Gold versehen: Zunächst wird das Substrat (Si-Wafer) thermisch oxidiert. Das 50 nm dünne Oxid dient später für die Endpunkterkennung bei der Trockenätzung und als Stressrelaxationsschicht für das anschließend aufgebraute Siliziumnitrid (150 nm). Das mittels PECVD aufgebraute Nitrid wird nach der Lithographie mittels RIE strukturiert. Die Maske wird jedoch nicht entfernt, sondern dient daraufhin als selbstjustierte Maske für die Bedampfung. Nach der nasschemischen Entfernung des verblei-

benden Oxids liegt die ursprüngliche Waferoberfläche wieder frei, und der Wafer wird zunächst mit Gold und dann mit einem Haftvermittler (z.B. Pt/Ti) bedampft. Der anschließende Lift-Off Prozess entfernt die Photomaske. Eine weitere Nitrid-, bzw. Oxidabscheidung sorgt für eine Passivierung. Eine Rückseitenätzung entfernt das thermische Oxid von der Rückseite. Der so prozessierte Wafer wird nun mit Hilfe von Benzocyclobuten auf einen rundum oxidierten Trägerwafer (~1 µm Oxid) gebondet und bei 220°C für 6 h ausgebacken. Der ursprüngliche Substratwafer wird nun in Tetramethylammonium-Hydroxid (TMAH) bei 90°C rückgeätzt, bis die Goldelektroden offen liegen. Zunächst wurden Testwafer prozessiert, um die Einzelschritte zu evaluieren (Abb. 58).

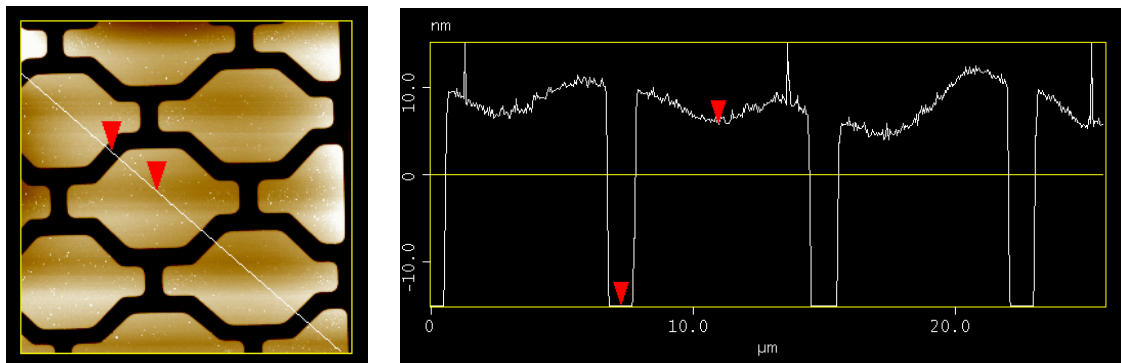


Abb. 57. AFM Übersichts-, sowie Profildarstellung der diskutierten Maske, die in München sowie in Erlangen für Belichtungen eingesetzt wurde.

Die so hergestellten Bottomelektroden, wurden mittels AFM untersucht, um die root-mean-square-Rauhigkeiten zu ermitteln. Ein repräsentatives Bild ist in Abb. 59 zu sehen. Alle untersuchten Proben zeigten sehr gute Werte um 0,4 nm RMS. Sie sind damit ebenso hervorragend wie die bereits präsentierten Werte der Proben aus dem Template-Stripped Verfahren an, allerdings bei voller Kompatibilität zu bestehender Si-Technologie. Der Ausschnitt der hier gezeigten Probe wurde unter Produktionsbedingungen gefertigt.

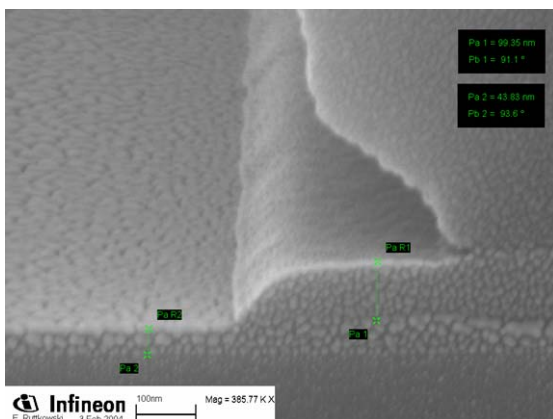


Abb. 58: REM Aufnahme eines Strukturquerschnitts nach dem Trockenätzschritt mit Lackmaske, bei dem 100 nm Nitrid entfernt wurden

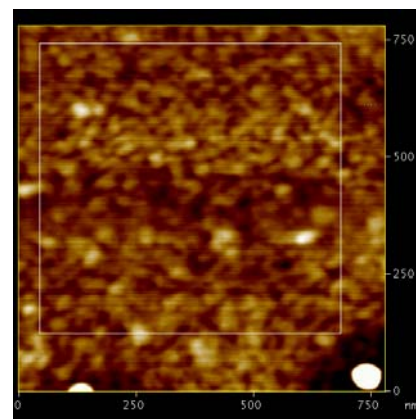


Abb. 59: AFM Bild der Bottomelektrodenoberfläche

Herstellung von Sandwichstrukturen Bottomelektrode-Molekülfilm-Topielektrode

Für erste Untersuchungen zum Aufbau von Sandwichstrukturen aus Bottomelektrode, Molekülfilm und Topielektrode wurde ein kommerziell erhältliches Bisthiol ($\text{HSC}_8\text{H}_{16}\text{SH}$) ausgewählt. Bei guter

Filmbildung sollte es Bottom- und Top-Elektroden elektrisch voneinander isolieren. Weil zu diesem Zeitpunkt an der Präparation der Gold-Bottomelektrode noch gearbeitet wurde, wurde zunächst Galliumarsenid (GaAs [100], hochleitfähig, mit Si dotiert) als Bottomelektrode verwendet. GaAs-Wafer sind - ähnlich wie Si-Wafer - atomar glatt und Thiole bilden auch auf GaAs selbstorganisierte Monolagen aus, so dass es möglich war, Moleküle auf ihre Filmbildung und Funktionalität zu testen (Abb. 60).

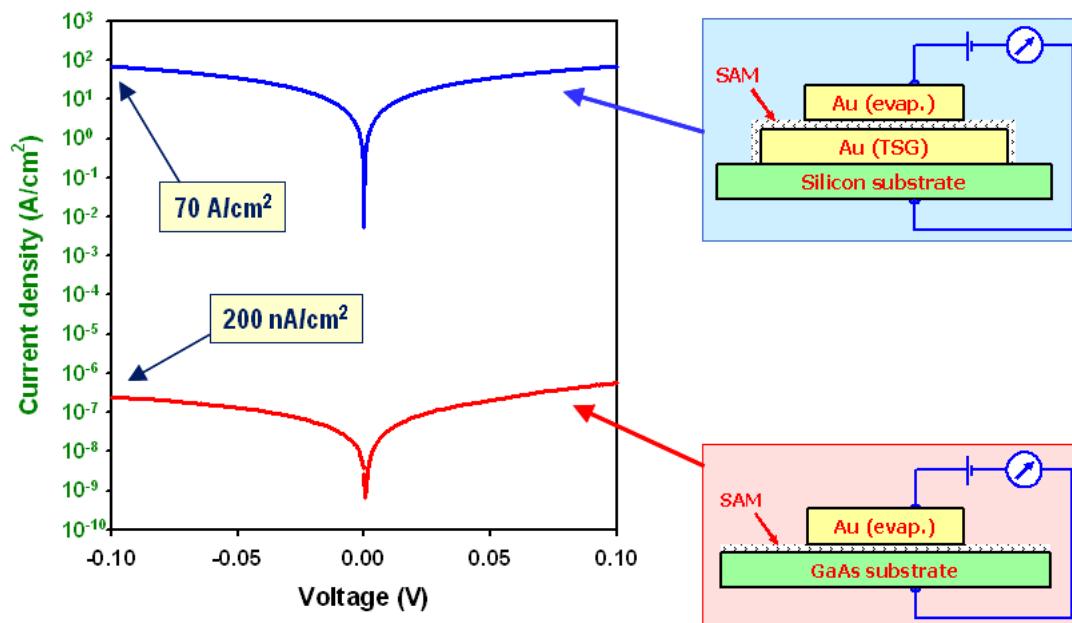


Abb. 60: Vergleich der elektrischen Kennlinien des Aufbaus Gold (TSG) / Octylbisthiol / Gold (verdampft) und GaAs / Octylbisthiol / Gold (verdampft)

Vergleicht man die elektrischen Kennlinien, die man erhält, wenn man als Bottomelektrode eine TSG-Schicht bzw. GaAs verwendet, darauf das Modellthiol aufbringt und für die Top-Elektrode Gold durch eine Schattenmaske verdampft, so erkennt man, dass das Thiol auf GaAs elektrisch wesentlich dichtere Schichten bildet. In Abb. 60 werden die Leckströme der Aufbauten mit TSG-Gold (blaue Kurve) und GaAs (rote Kurve) miteinander verglichen. Es zeigt sich, dass im Falle der TSG-Goldelektrode im Wesentlichen nur Kurzschlüsse gemessen werden (Stromdichte 70 A/cm^2 bei -0.1 V). Im Falle der GaAs-Bottomelektrode zeigt die Octylbisthiol-Monolage das erwartete gute Isolationsverhalten. Die gemessene Stromdichte liegt bei 200 nA/cm^2 bei -0.1 V und ist damit mehr als acht Größenordnungen niedriger als im Falle der TSG-Gold-Bottomelektrode. Eine mögliche Ursache für das Entstehen von Kurzschlüssen zur TSG-Bottomelektrode ist das Eindringen von Goldatomen in die weiche Monolage, wenn die Topoelektroden durch Sputtern oder Verdampfen aufgebracht werden. Ein theoretisch möglicher Ansatz zur Beseitigung der Kurzschlüsse wäre dann eine Schrägbedampfung des Substrates mit dem darauf aufgetragenen SAM durch eine Schattenmaske. Das Substrat wurde dazu um bis zu 60° gekippt. Eine Verbesserung der elektrischen Kennwerte (geringere Leckströme) war jedoch nicht zu verzeichnen. Dieser Ansatz wurde daher nicht weiter verfolgt.

Sandwichstrukturen mit Topoelektroden im Nano-Transfer-Printing-Verfahren

Ein alternativer Ansatz ist das Übertragen von Goldstrukturen in einem Druckprozess ähnlich dem des Mikrokontaktendrucks (μCP). Beim Mikrokontaktendrucken wird ein flexibler Stempel aus

Polydimethylsiloxan mit der zu druckenden Substanz belegt. Bringt man diesen Stempel dann in Kontakt mit dem Substrat, ohne dabei Druck auszuüben, so wird die zu druckende Substanz von den erhabenen Flächen des Stempels auf das Substrat übertragen. Der Übertrag erfolgt nur, wenn die zwischenmolekularen Kräfte zwischen der zu übertragenden Substanz und dem Substrat stärker sind als die zwischenmolekularen Kräfte zwischen der zu übertragenden Substanz und dem Stempel. Das bedeutet aber auch, dass die zu druckende Substanz entsprechend dem Material des Substrates ausgewählt werden muss. Üblicherweise werden Moleküle (wie zum Beispiel Thiole) auf feste Substrate (wie zum Beispiel Goldschichten) gedruckt. In einer kürzlich erschienenen Publikation wurde aber gezeigt, dass dieser Prozess auch umgekehrt werden kann, indem Goldstrukturen auf Thiol-Monolagen gedruckt wurden [51]. Daher wurde eine Maske entworfen, die es ermöglichen sollte, diese und eventuelle alternative Technologien qualitativ zu überprüfen. Mit Hilfe dieser zweiten Maske wurde ein flexibler Stempel aus Polydimethylsiloxan (PDMS) angefertigt, mit dessen Hilfe die oberen (Top-) Elektroden gedruckt wurden. Der Prozessablauf zur Stempelherstellung beinhaltet folgende Schritte:

1. Auf einem Siliziumwafer wird eine 2 bis 4 μm dicke Schicht Polybenzoxacol (PBO) aufgeschleudert und bei 400 °C in einem Vakuumofen gehärtet.
2. Mittels Fotolithografie und Plasmaätzen werden in den Zwischenräumen des Fotolackes Strukturen in die PBO-Schicht in ihrer gesamten Tiefe von bis zu 4 μm geschaffen.
3. In die so geschaffene Reliefvorlage wird das Zweikomponentengemisch PDMS (Sylgard 184) gegossen und bei 60 °C ausgehärtet.
4. Nach dem Trocknen wird der PDMS-Stempel vorsichtig vom PBO-Wafer abgezogen und kann nach seiner Reinigung (Entfernen des Trennmittels) zum Drucken verwendet werden.

Besonderes Augenmerk wurde beim Layout der Maske auf crossbar-Zellen sowie Technologie-Teststrukturen (für REM, AFM und elektrische Messungen) gelegt. Die Strukturgrößen variieren hierbei zwischen 0,5 μm und 10 μm für die Bottomelektroden und zwischen 5 μm und 100 μm für die Topielektroden. Die Hälfte der Chipfläche belegen dabei Einzel-crossbar Zellen, bei denen sich eine Bottoelektroden-Leiterbahn und eine Topielektrode kreuzen. Im restlichen Teil sind auch größere Arrays von bis zu 50x20 Zellen vorhanden, jedoch ohne Ausleseelektronik. Die Zellen werden durch eine direkte Kontaktierung der Pads mit Sondennadeln ausgelesen. Um den

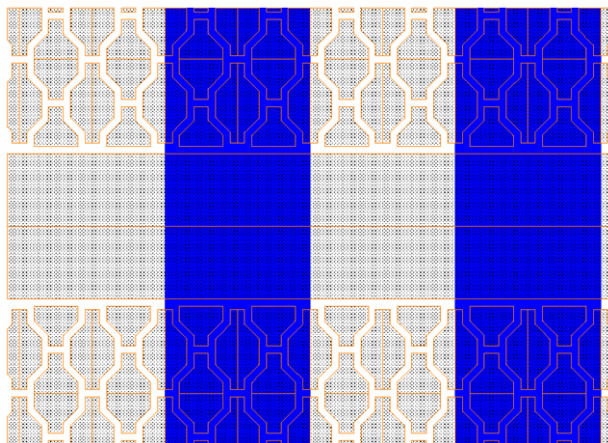


Abb. 61: Detailaufnahme zweier Kreuzungspunkte der gelay-outeten crossbar-Zelle mit support-Strukturen

Druckprozess der Top-Elektroden (vermittelt durch die Molekül-Gold-Bindung) zu ermöglichen, wurden Füllstrukturen um die Bottom-Elektroden platziert (siehe Abb. 61). Diese müssen elektrisch isolierend sein und aus technologischen Gründen (Stress, Lift-Off) möglichst kleine laterale Abmessungen haben. Auf der anderen Seite ist es für den Druckprozess vorteilhaft, wenn ein möglichst großer Flächenanteil mit Füllstrukturen bedeckt ist. In der gelayouteten Maske ergibt sich hierdurch eine Flächenauslastung der Füllstrukturen von 75%.

Die mit den unteren Leiterbahnen versehenen Siliziumwafer wurde in die Thiollösung getaucht, wodurch die unteren Goldleiterbahnen mit einer Thiol-Monolage belegt wurden. Für erste Versuche wurden wieder die Modellthiole $C_8H_{16}(SH)_2$ und $C_{10}H_{20}(SH)_2$ verwendet. Als Lösungsmittel kam Ethanol zum Einsatz. Gleichzeitig wurde der PDMS-Stempel mit einer dünnen Goldschicht belegt, indem er (mit der Reliefseite nach unten) in den Vakuumverdampfer eingespannt und mit einer etwa 20 nm dicken Schicht Gold bedampft wurde. Naturgemäß ist die Haftung dieser Goldschicht auf der Stempeloberfläche relativ schwach, so dass sich die Goldstrukturen beim Auflegen des Stempels auf die Substratoberfläche sehr leicht von den erhabenen Flächen des Stempels auf das Zielsubstrat übertragen lassen. Abb. 62 zeigt drei lichtmikroskopische Aufnahmen einer von uns angefertigten Kreuzungsmatrix in drei verschiedenen Vergrößerungen. Deutlich ist die hohe Qualität der gedruckten Topelektroden zu erkennen.

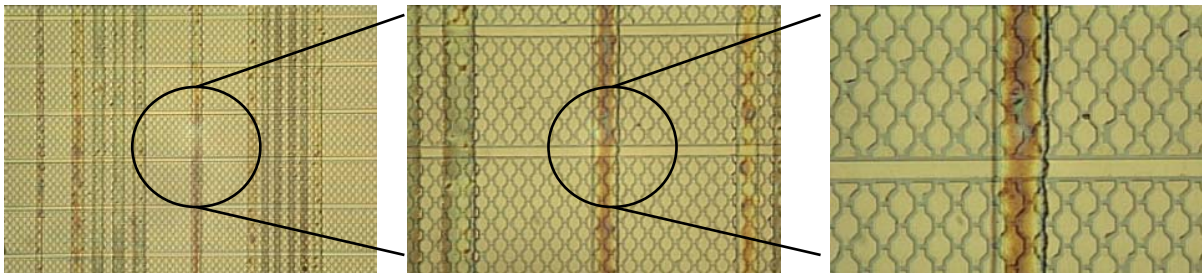


Abb. 62: Lichtmikroskopische Aufnahmen einer gekreuzten Matrix in drei Vergrößerungen. Die unteren Leiterbahnen (~ 5 nm Ti / ~ 10 nm Au) verlaufen horizontal; die oberen (gestempelten) Leiterbahnen (~ 20 nm Au) verlaufen vertikal.

Eine der Herausforderungen bei der Anfertigung dieser Strukturen ist die Justierung der oberen Leiterbahnen in Bezug auf die unteren Leiterbahnen, da das Aufsetzen des Stempels manuell (ohne mechanische oder optische Justierhilfe) erfolgt. Abb. 63 zeigt, dass es dennoch möglich ist, über Entfernungen bis zu einigen Zentimetern auf einige zehn Mikrometer genau zu justieren, wie sich an den beiden verschobenen Kreisen erkennen lässt.

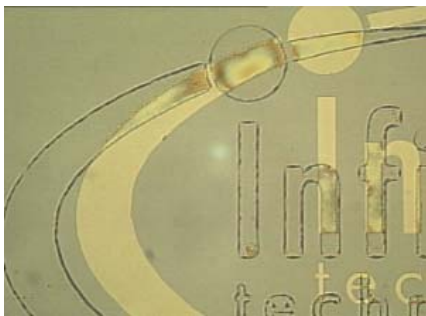


Abb. 63: Lichtmikroskopische Aufnahme von nicht perfekt, aber hinreichend genau justierten Strukturen innerhalb des Substrats

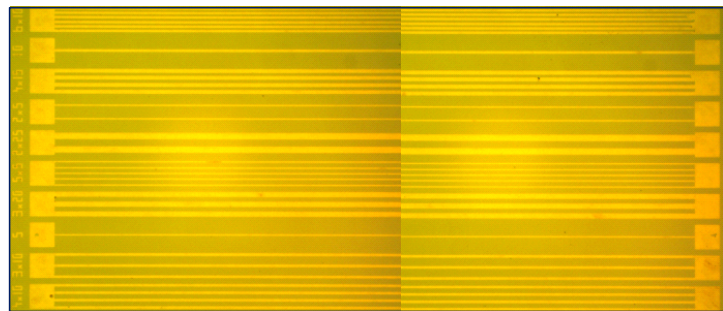
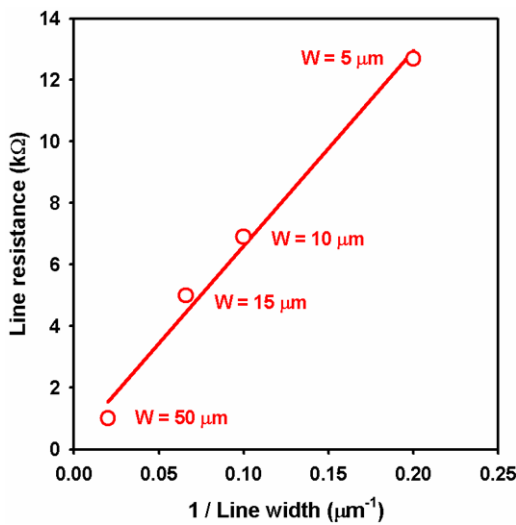


Abb. 64: Lichtmikroskopische Aufnahme von insgesamt 30 gestempelten Leiterbahnen unterschiedlicher Breite

Abbildung 64 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme von insgesamt 30 Leiterbahnen, die durch Stempeln erzeugt wurden. Die hohe Qualität der gestempelten Strukturen (Kantenschärfe, Homogenität) ist deutlich zu erkennen. (Da der zu zeigende Bildausschnitt größer ist, als das Bildfeld unseres Mikroskops, wurde die Abbildung aus zwei Aufnahmen zusammengesetzt; daher die senkrechte Kante etwa in der Mitte der Abbildung.) Die gezeigten Leiterbahnen haben Breiten von $5 \mu\text{m}$, $8 \mu\text{m}$, $10 \mu\text{m}$, $15 \mu\text{m}$, $20 \mu\text{m}$ und $25 \mu\text{m}$. Außerhalb des Bildausschnitts befindet sich außerdem eine $50 \mu\text{m}$ breite Leiterbahn. Um die elektrische Qualität der gestempelten Leiterbahnen zu beurteilen, wurde der elektrische Widerstand von einzelnen Leiterbahnen verschiedener

Breite (aber gleicher Länge) gemessen. Die Meßergebnisse in der folgenden Grafik zeigen, dass der elektrische Widerstand wie erwartet umgekehrt proportional zur Breite der Leiterbahn ist, wie es nach der Theorie für ein homogenes Leiterbahnmateriale zu erwarten ist:



$$R = \frac{\rho L}{tW}$$

(R = Widerstand, ρ = spezifischer Widerstand des Leiterbahnmaterials, L = Länge der Leiterbahn, t = Schichtdicke der Leiterbahn, W = Breite der Leiterbahn)

Damit konnten wir die Literaturergebnisse erfolgreich reproduzieren, indem wir einen zweiten flexiblen Stempel mit einer 20 nm dicken Goldschicht bedampften und diese dann auf die mit dem Modellbisthiol belegte GaAs-Oberfläche aufbrachten (Abb. 65). Die Abmessungen der kleinsten auf der Maske befindlichen Strukturen betragen 5 μm. Diese wurden aufgelöst, wobei prinzipiell aber auch kleinere Strukturen möglich sind. Die Vorteile des Verfahrens liegen vor allem im sanften Aufbringen der Goldlage und der

möglichen Vorstrukturierung der Elektroden. Um die Unterschiede im elektronischen Verhalten zu evaluieren, präparierten wir drei Proben für einen Vergleich. Für die erste Probe wurde Gold auf GaAs verdampft, um einen direkten Kurzschluss zu erzeugen. Für die zweite Probe wurde das Modellbisthiol auf GaAs aufgebracht und die Top-Elektrode durch Verdampfen durch eine Schattenmaske aufgebracht. Für die dritte Probe wurde das Modellbisthiol auf GaAs aufgebracht und die Top-Elektrode durch Drucken übertragen. Der Vergleich der elektrischen Kennlinien in

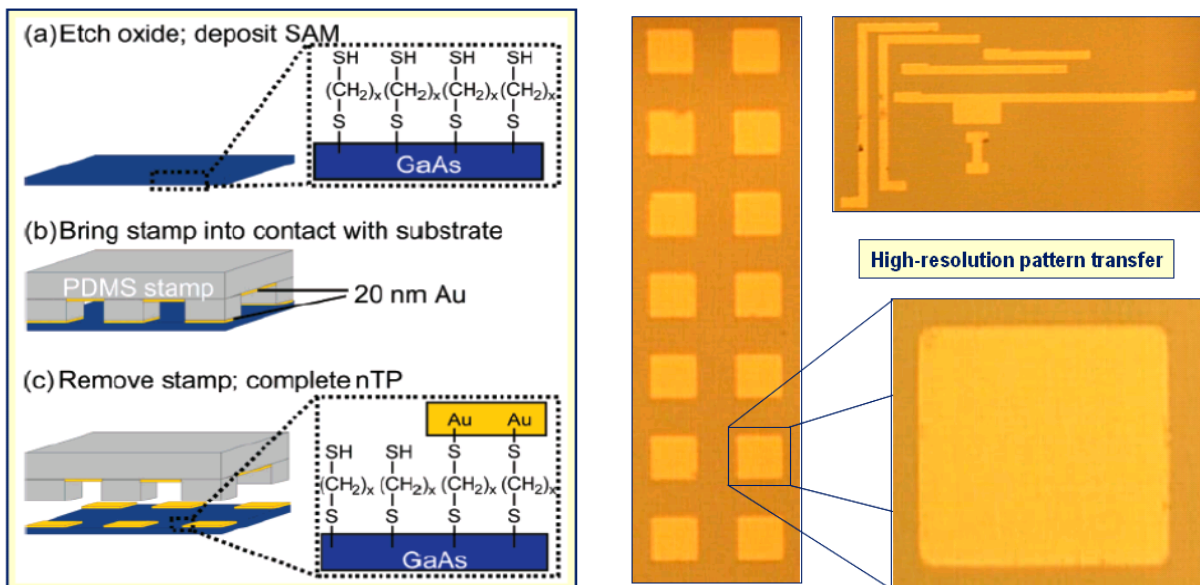
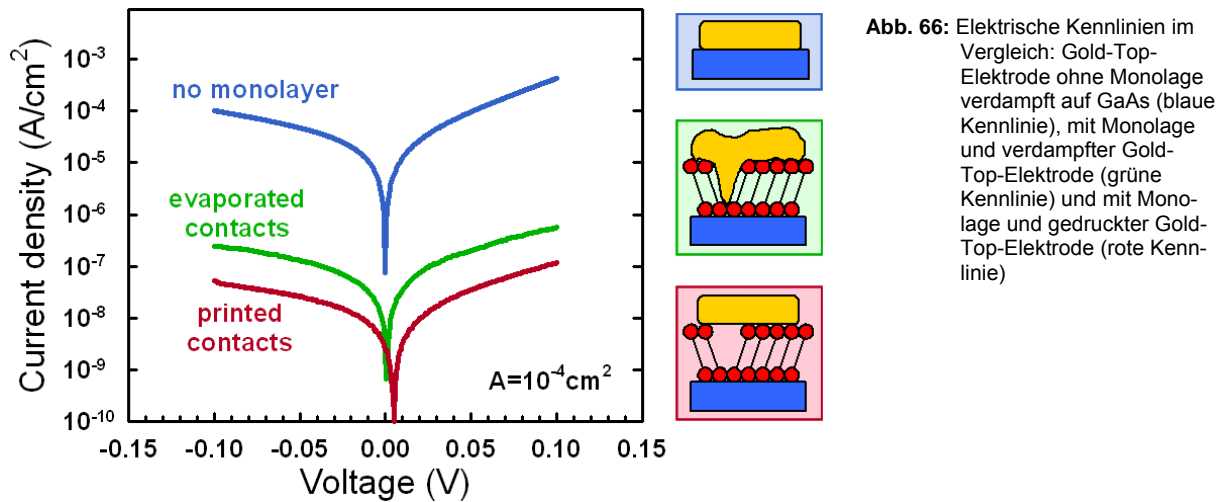


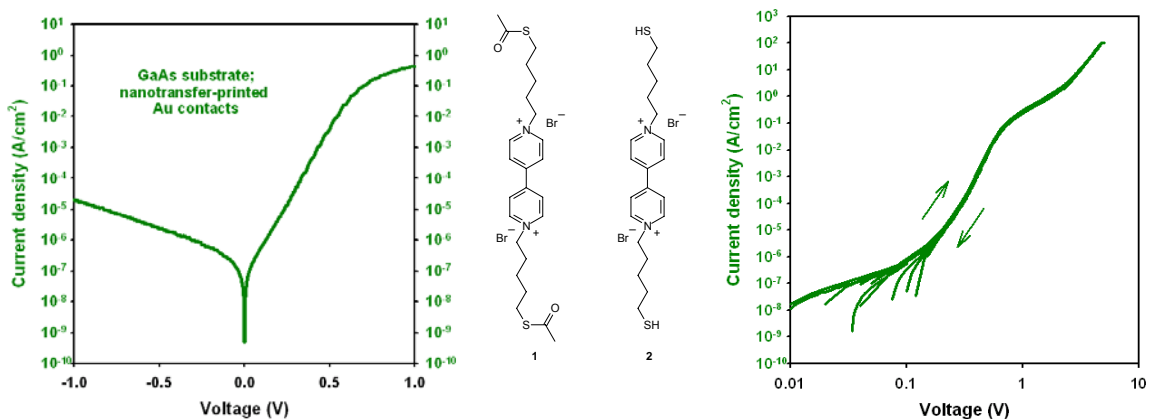
Abb. 65: Druckprozessablauf und gedruckte Gold-Top-Elektroden auf Galliumarsenid / Octylbisthiol

Abb. 66 zeigt, dass im Aufbau Galliumarsenid/Bisthiol/gedruckte Gold-Top-Elektrode Top- und Bottomelektrode um eine Größenordnung besser voneinander isoliert sind, als in dem Aufbau mit der verdampften Top-Elektrode und bestätigt damit den vermuteten Vorteil des Druckprozesses. Die blau, grün und rot umrandeten Felder zeigen schematisch den Probenaufbau. Das blaue Feld zeigt einen Kurzschluss zum GaAs-Substrat. Das grüne Feld veranschaulicht, dass an Fehlstellen in der Monolage beim Aufbringen der Goldelektrode durch Verdampfen noch Leit-

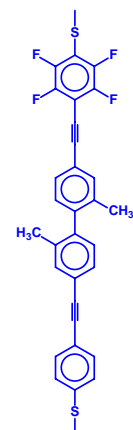
fähigkeitspfade auftreten können. Durch die gedruckten Elektroden (rotes Feld) können selbst Fehlstellen in der Monolage überbrückt werden. Die so hergestellten Schichten zeigen die geringsten Leitfähigkeiten durch die Schicht. Eine elektrische Charakterisierung der im Teilprojekt „Molekulare Schichten“ synthetisierten Paraquatderivate **1** und **2** aus Abb. 67 mit dem oben be-



schriebenen Messaufbau führte allerdings nicht zu reproduzierbaren Ergebnissen. Insbesondere konnte kein Speichereffekt nachgewiesen werden. Als mögliche Ursache wird eine unzureichende Filmbildung auf dem Substrat vermutet. Da inzwischen die ersten elektronisch funktionalisierten Diodenmoleküle zur Verfügung standen, wurden die Systeme mit Paraquatderivaten nicht weiter verfolgt.



Im Gegensatz zum Octylbisthiol-Modellmolekül ist dieses elektrisch funktionale Diodenmolekül (Strukturbild rechts) nicht aus einer einfachen aliphatischen Einheit, sondern aus aromatischen Einheiten aufgebaut, außerdem sind sowohl Anker- als auch Kopfgruppe mit einer (unterschiedlichen) Schutzgruppe versehen. Die Entschützung von Anker- und Kopfgruppe kann so nacheinander erfolgen, so dass die Moleküle innerhalb der Monolage gleich ausgerichtet sind. Die Monolagenbildung wurde auf zwei verschiedenen Substraten und aus zwei verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Als Substrat wurden zum einen Siliziumwafer mit einer dünnen Schicht Gold (abgeschieden durch Sputtern und mit



einer dünnen Haftschrift aus gedampftem Titan unterlegt) und zum anderen GaAs-Wafer verwendet. Die Moleküle wurden zum einen in Ethanol und zum anderen in Tetrahydrofuran (THF) gelöst. Zur Entschützung der Ankergruppe wurde der Lösung Ammoniak zugegeben. Die Monolagenbildung wurde durch Messung des statischen Kontaktwinkels beobachtet. Dazu wurde der Kontaktwinkel zunächst auf jedem der unbehandelten Substrate gemessen, um einen Vergleichswert zu erhalten; dieser betrug jeweils etwa $35^\circ \pm 2^\circ$ sowohl auf den Si/Au-Substraten als auch auf den GaAs-Substraten. Im Anschluss wurden jeweils ein Si/Au-Substrat und ein GaAs-Substrat für mehrere Stunden in die Ethanol-Lösung bzw. in die THF-Lösung eingetaucht. Danach wurden folgende Kontaktwinkel gemessen:

Si/Au-Substrat, Ethanol-Lösung:	$103^\circ \pm 1^\circ$
Si/Au-Substrat, THF-Lösung:	$100^\circ \pm 1^\circ$
GaAs-Substrat, Ethanol-Lösung:	$64^\circ \pm 1^\circ$
GaAs-Substrat, THF -Lösung:	$45^\circ \pm 1^\circ$

Auf den Si/Au-Substraten wurde nach dem Eintauchen in die molekularen Lösungen ein deutlicher Anstieg des Kontaktwinkels (von etwa 35° auf etwa 100°) beobachtet.

Wir interpretieren dieses Ergebnis dahingehend, dass die Diodenmoleküle auf Si/Au-Substraten selbstorganisierende Monolagen bilden, und zwar sowohl bei Verwendung von Ethanol als auch bei Verwendung von THF als Lösungsmittel. Auf den GaAs-Substraten wurde ebenfalls eine Vergrößerung des Kontaktwinkels nach der Behandlung mit den Diodenmolekülen beobachtet, allerdings sind die finalen Kontaktwinkel deutlich kleiner als auf den Si/Au-Substraten. Verursacht wird dieser Unterschied im Kontaktwinkel möglicherweise durch den auf den GaAs-Substraten flacheren Anordnungswinkel zur Substratebene (33°) als auf den Si/Au-Substraten (63°). Dies ist in Abb. 68 schematisch dargestellt.

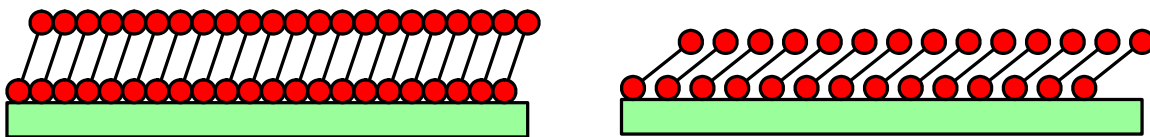


Abb. 68: Schematische Darstellung der möglichen Anordnung der Dithiole auf einem Si/Au-Substrat (links) und auf einem GaAs-Wafer (rechts).

Außerdem ist bei Verwendung von GaAs als Substrat ein deutlicher Unterschied im finalen Kontaktwinkel in Abhängigkeit vom Lösungsmittel erkennbar.

Um die Interpretation der Ergebnisse aus den Kontaktwinkelmessungen zu erhärten, wurden ergänzende Untersuchungen mit Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie an den aufgetragenen molekularen Schichten vorgenommen. Diese oberflächennahen element-spezifischen Analysen erlauben es mit Hilfe eines homogenen Mischungsmodells eine Aussage über die Elementverteilung in den obersten Atomlagen der Probe zu treffen. In Abb. 69 sind die Ergebnisse einer Referenzprobe (H4), die nur in THF eingetaucht war, und einer Probe (C5), auf die eine SAM nach oben beschriebener Methode aus THF aufgebracht wurde, dargestellt. Deutlich ist zu sehen, dass die charakteristischen Elemente des Diodenmoleküls, Schwefel und Fluor, nur auf der C5 Probe auf den Goldstrukturen nachweisbar ist. Auf der Referenzprobe sowie auf den Siliziumbereichen der C5 Probe können diese Elemente nicht nachgewiesen werden.

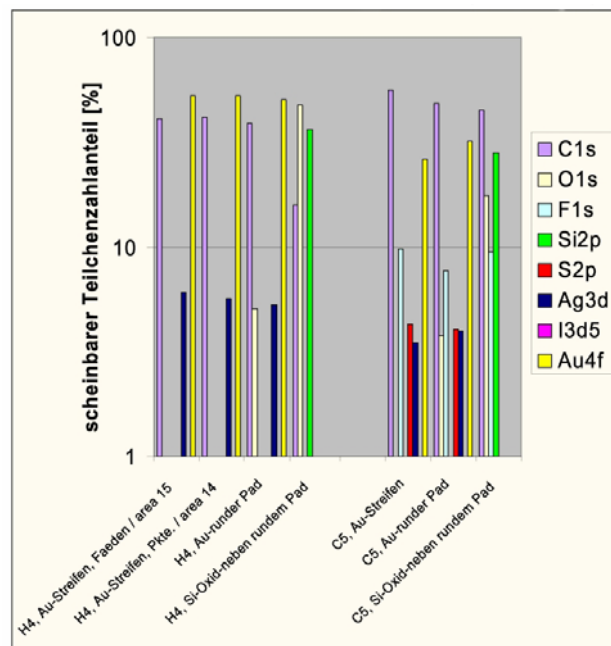


Abb. 69: Röntgen-Photoelektron-Spektroskopie Analyse einer Probe mit und ohne Diodenmolekül

Nach der Verankerung der Moleküle wird das Substrat in eine zweite Lösung getaucht. Diese enthält Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) zum Entschützen der Kopfgruppe der Diodenmoleküle, gelöst in dem bereits vorher verwendeten Lösungsmittel. Durch die Entschützung ändert sich der Charakter der Monolagen-Oberfläche, und dies kann erneut durch eine Änderung des Kontaktwinkels beobachtet werden.

Si/Au-Substrat, Ethanol-Lösung:	$102^\circ \pm 1^\circ$	(vorher $103^\circ \pm 1^\circ$)
Si/Au-Substrat, THF-Lösung:	$55^\circ \pm 1^\circ$	(vorher $100^\circ \pm 1^\circ$)
GaAs-Substrat, Ethanol-Lösung:	$64^\circ \pm 1^\circ$	(vorher $64^\circ \pm 1^\circ$)
GaAs-Substrat, THF-Lösung:	$40^\circ \pm 1^\circ$	(vorher $45^\circ \pm 1^\circ$)

Der Vergleich der nach dem Entschützen gemessenen Kontaktwinkel mit den vor dem Entschützen gemessenen Kontaktwinkeln zeigt, dass es nur bei Verwendung von THF als Lösungsmittel zu einer Änderung des Kontaktwinkels, also zu einer Entschützung der Kopfgruppen kommt. Elektrische Messungen an Diodenmolekül-Schichten konnten im Rahmen des Projekts nicht mehr durchgeführt werden.

CMOS-kompatible Sandwichstrukturen

Parallel zu dem oben vorgestellten System basierend auf dem Nano-Transfer-Printing-Verfahren, wurden Arbeiten an einer neuartigen Elektrodenkonfiguration begonnen. Diese zeichnet sich dadurch aus, dass sie vollständig CMOS kompatibel gefertigt werden kann und die immobilisierten Moleküle keinem Stress durch das Aufbringen einer Topelektrode ausgesetzt werden. Dies bein-

haltet, dass alle Si-Technologie-Schritte vor der Funktionalisierung des Devices mit den Molekülen abgeschlossen sind.

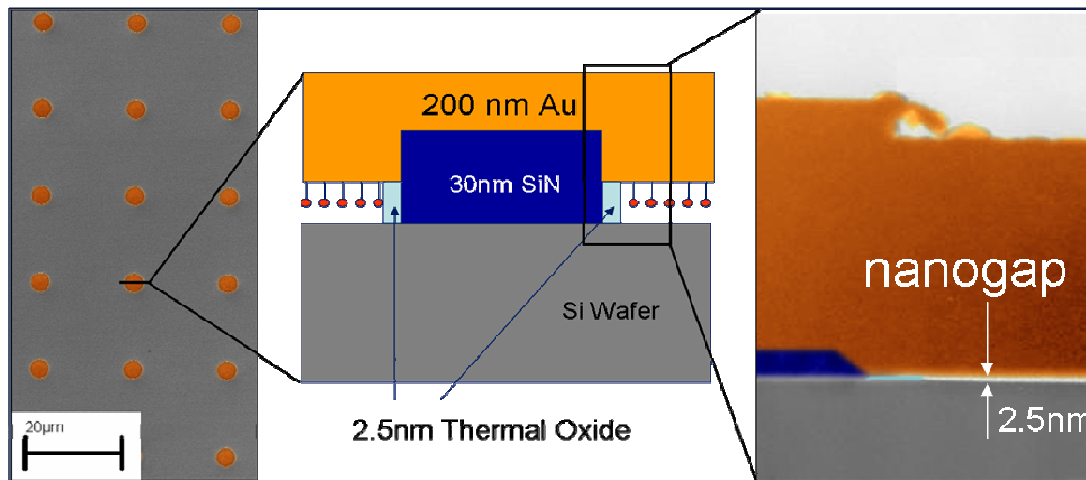


Abb. 70. Links: Rasterelektronenmikroskop Aufnahme in der Draufsicht des im Text beschriebenen Devices. In der Mitte ist schematisch der Querschnitt eines solchen Devices gezeigt. In dem Zoom rechts ist deutlich der 2.5nm hohe Spalt zu sehen.

Es handelt sich hierbei um die in Abb. 70 Mitte schematisch dargestellte Struktur mit einer hoch dotierten Silizium-Bottomelektrode und einer Gold-Topielektrode. Diese werden von einer 2.5 nm dünnen thermischen Siliziumoxidschicht getrennt. Durch eine partielle Entfernung des Oxids entsteht ein in der Höhe genau definierter Spalt, in den die Moleküle eindringen und sich an der Goldelektrode über eine Schwefel-Gold-Kopplung anlagern können. Durch den vertikalen Aufbau der Zelle kann die hervorragende Prozesskontrolle bei der thermischen Oxidation des Siliziums ausgenutzt werden, um den Elektrodenabstand auf wenige Angström genau einzustellen. Ebenfalls wird durch die Verwendung der Unterseite zur Kontaktierung der Moleküle die Rauigkeit der Topielektrode wesentlich verbessert. Der Nitridkern sorgt einerseits für die Unterdrückung der Leckströme, relaxiert aber andererseits auch die Anforderungen an die Homogenität der thermischen Oxid-Abscheidung durch Flächenminimierung.

Im Detail ist die Prozessabfolge in Abb. 71 dargestellt. Beginnend mit einem n-dotierten Siliziumwafer wird zunächst eine 30 nm dicke Nitridschicht und danach eine 100 nm Siliziumoxidschicht abgeschieden. Hiernach wird optische Lithographie verwendet, um die aktiven Gebiete festzulegen. Die belichteten Strukturen werden mit Hilfe einer Nassätzung und der SiO₂-Hartmaske in das Nitrid übertragen. Durch die nasschemische Ätzung kann garantiert werden, dass das Substrat keinen Schaden nimmt. Eine anschließende Borimplantation definiert die unteren Elektroden. Eine nasschemische Ätzung mit gepufferter Flusssäure entfernt das Siliziumoxid. Unmittelbar nach der Entfernung des Oxids wird durch einen Hochtemperaturschritt bei 1020°C ein 2,5 nm dickes thermisches Oxid aufgewachsen. Eine anschließende Lift-Off-Lithographie zusammen mit einer Goldbedampfung definiert die Topielektrode. Die zuvor abgeschiedene Oxidschicht trennt nun die beiden Elektroden voneinander. Durch eine partielle Entfernung dieses Oxidspacers öffnet sich ein Spalt mit wohldefinierten Dimensionen, wie die REM-Aufnahme und das zugehörige TEM-Bild in Abb. 73 zeigen. Im Rahmen des Projekts wurden Wafer mit Oxidschichtdicken von 2.5 nm sowie von 3.5 nm hergestellt. Prinzipiell ist jedoch jegliche Dicke möglich, auch mit anderen Materialien, wenn für die Abscheidung eine ALD Anlage (Atomic Layer

Deposition) zur Verfügung steht. Im abschließenden Schritt wird die 200 bzw. 500 nm dicke Goldtopelektrode aufgedampft und in einem Lift-Off-Prozess strukturiert.

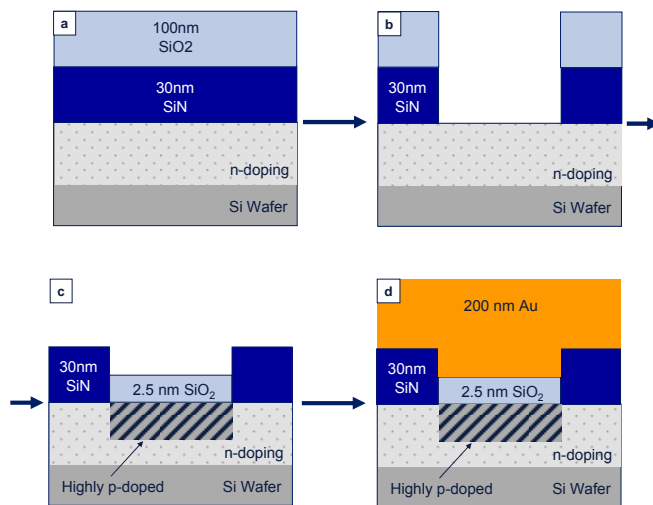


Abb. 71. Schematische Darstellung des Prozessablaufs. a) Nach einer globalen n-Dotierung werden 30nm Nitrid und 100nm Oxid abgeschieden. b) mit Hilfe optischer Lithographie und eines Nassätzprozesses, wird das Oxid und das Nitrid strukturiert. c) eine Bor Implantation definiert die untere Elektrode. Anschließend wird ein 2.5nm dickes thermisches Oxid aufgewachsen. d) senkrecht zur Nitridmaske wird die obere Goldelektrode strukturiert.

Durch die nasschemische Unterätzung der Goldelektrode mit gepufferter Fluss-säure entsteht ein Spalt (siehe Abb. 73 rechts) mit einer durch die Oxiddicke vorgegebenen Höhe. Die aus Lösung abgeschiedenen Moleküle können in diesen Spalt diffundieren und auf der Unterseite der Goldelektrode eine selbstorganisierte molekulare Monolage ausbilden (siehe Schema Abb. 70 Mitte). Wird ein leitfähiges Molekül in den Spalt eingeführt, so verringert sich die Tunnelstrecke zwischen den beiden Elektroden von der ursprünglichen Oxiddicke (hier 2.5 nm) auf wenige Angström. Dies hat durch die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms von der Tunnelstrecke einen starken Anstieg des Devicestroms zur Folge, der elektrisch nachgewiesen werden

kann. Abb. 74 zeigt drei Messungen, die dies bestätigen. Hierbei wurde eine Probe mit einem in Karlsruhe synthetisierten molekularen leitfähigen Stab mit zwei Referenzproben verglichen. Um Effekte auszuschliessen, die aus dem Lösungsmittel, bzw. dem Entschützer herrühren, wurde eine Referenzprobe lediglich in das Lösungsmittel THF eingetaucht, eine andere in eine Lösung

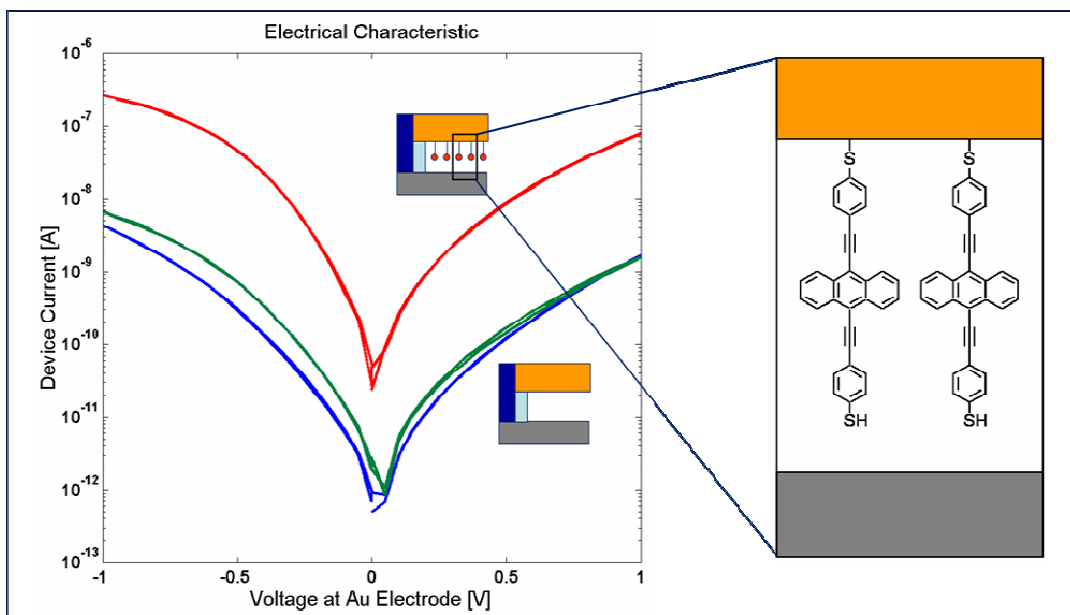


Abb. 72. Elektrische Charakterisierung der Struktur mit (rote Kurve) und ohne (blaue und grüne Kurve) Molekül in dem Spalt. Zur Veranschaulichung ist rechts eine schematische Vergrößerung der Struktur mit Molekül gezeigt.

aus THF und dem Entschützer Ethanolamin. Die Molekülprobe wurde hingegen in eine Lösung aus THF, Enthanolamin und dem Molekül eingetaucht. Nach mehreren Stunden Eintauchzeit, wurden die Proben mit THF gespült und unter Stickstoff getrocknet. Hierbei wurde darauf geachtet, dass alle molekülrelevanten Prozesse in einer Stickstoffatmosphäre stattfanden. Wie erwartet, zeigt nur die Probe mit dem leitfähigen Molekül einen signifikanten Stromanstieg von ca. 1,5 Größenordnungen. Nachdem die prinzipielle Funktionsfähigkeit der Struktur damit am Einzelbauelement bewiesen war, wurde die Integration in einer Matrixanordnung angestrebt.

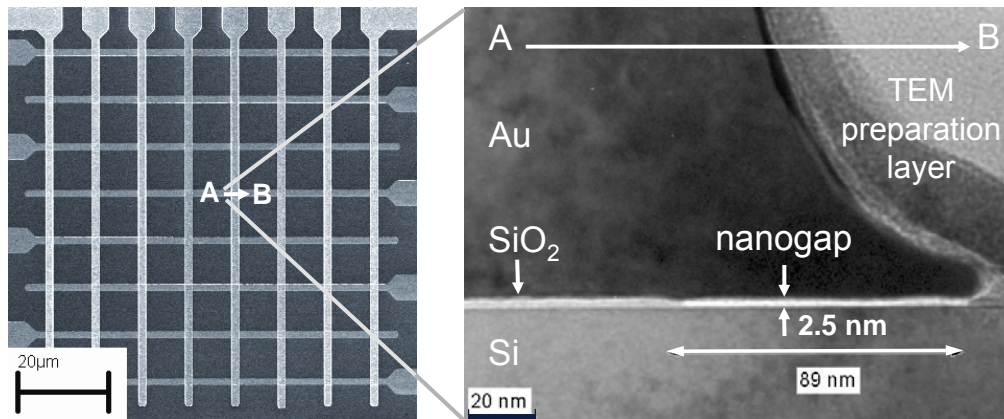


Abb. 73: Links: REM Bild der hergestellten Matrixstruktur.
Rechts: Querschnittbild (TEM) der äußeren Kante einer ausgewählten Zelle.

Die Frage, ob durch die partielle Unterätzung der Goldelektrode Leckströme verursacht werden, spielt eine zentrale Rolle bei der Prozessierung. Diese Leckströme könnten durch angelagerte Partikel oder Ätzrückstände entstehen. Diese Mikrokurzschlüsse würden den Effekt der Moleküle

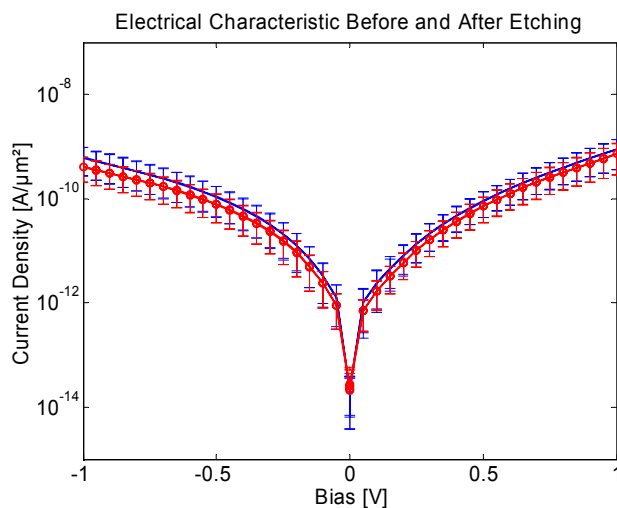


Abb. 74: Elektrische DC Charakteristik vor (rote Kurve) und nach dem Unterätzen (blaue Kurve)

auf die elektrische Charakteristik deutlich verfälschen. Daher wurden die elektrischen DC Charakteristiken von über 140 Bauelementen vor und nach dem Unterätzen verglichen. Das Ergebnis ist in Abb. 74 dargestellt. Es kommt nur zu einer leichten Stromerhöhung durch das Unterätzen. Verglichen mit einem zu erwartenden Stromanstieg von 4 Größenordnungen durch ein Molekül, ist der zusätzliche Leckstrom durch die Unterätzung vernachlässigbar. Ebenfalls ist sehr gut ersichtlich, dass alle untersuchten Bauelemente die gleiche Charakteristik aufweisen. Somit wurde die Machbarkeit einer Integration auf Waferebene ebenfalls nachgewiesen.

Untersuchung der Systemarchitekturen

Abgesehen von den Materialeigenschaften ist es wesentlich zu untersuchen, wie diese molekularen Schalter potentiell in ein Zellenfeld integriert werden können. Daher wurden die beiden Architekturen gegenübergestellt, die für diese Speicherzellen in Frage kommen: Crossbar-Zelle und Transistor-Zelle. Die Größe einer einzelnen Zelle wird im allgemeinen beschrieben durch die minimale Strukturgröße F , die durch die entsprechende Lithographie erzielt werden kann: In einer **Crossbar-Zelle** werden Bündel von schaltbaren Molekülen zwischen gekreuzten metallischen Leitungen angebracht, wie in Abb. 75 gezeigt wird. Jedes einzelne Bündel wird als Speicherzelle verwendet. Da die Moleküle nur an den beiden Enden kontaktiert werden können, führt dies zu Bauelementen mit nur zwei Anschlüssen. Elektronisch führt somit die Crossbar-Zelle zu einer elektrisch passiven Anordnung. Eine Steuerungsfähigkeit (= elektrisch aktive Anordnung) kann erst mit einem Bauelement erzielt werden, das drei Anschlüsse besitzt, zwei für den Stromfluss und eines, das die Steuerungsfunktion übernimmt. Programmieren, Löschen und Lesen erfolgen durch externe CMOS-Schaltungen. Die Auswahl einer speziellen Zelle kann durch die Selektion der entsprechenden unteren und oberen Bitleitungen (Abb. 76a) erfolgen. Der Widerstand und daher die Information über den Zustand der Zelle kann im Prinzip durch Messung des Stromes gewonnen werden. Allerdings treten zusätzlich zum direkten Strom durch die umgebenden Zellen signifikante Leckstrompfade auf, welche den Strom substantiell erhöhen und die Information bei bestimmten Bitverteilungen komplett verfälschen (Abb. 76b). Um eindeutig unterscheidbare Zustände zu erhalten, muss dieser Effekt durch entsprechenden schaltungstechnischen Aufwand kompensiert werden (Virtual Ground Sensing) [52].

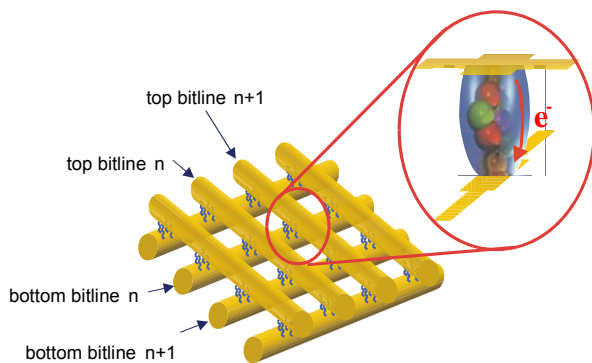


Abb. 75: Crossbar-Zellen Architektur für eine Speicheranordnung mit molekularen Schaltern. Ein Informations-Bit ist gespeichert im Widerstand der Moleküle am Kreuzungspunkt. Die Zellengröße ist $4F^2$.

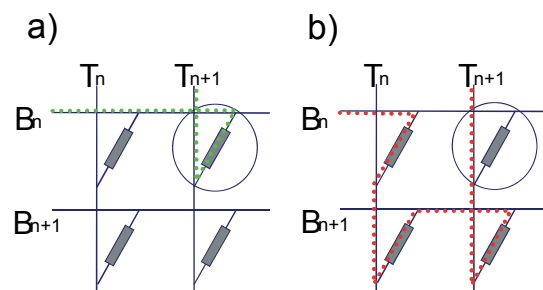
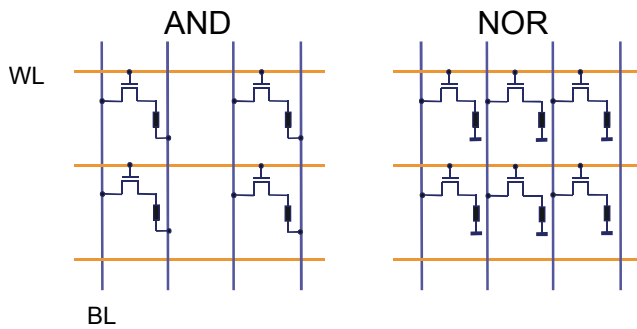


Abb. 76: Auslesevorgang einer Crossbar Zelle a) direkter Strompfad, wenn die untere Bitline B_n und die Top Bitline T_{n+1} ausgewählt werden. b) Einer der Leckstrompfade wenn die selbe Zelle adressiert wird wie in a).

Abgesehen von der Notwendigkeit derartiger Schaltungskonzepte gibt es eine weitere Schwierigkeit für molekulare Crossbar-Zellen: Die oberen Elektroden müssen strukturiert werden: Dies ist technologisch sehr anspruchsvoll, da die Schichtdicke des molekularen Filmes im allgemeinen nur bei 1-2 nm liegt. Der Hauptvorteil der Crossbar-Zelle liegt in der dichten Zellengeometrie, die eine $4F^2$ Zelle erlaubt, wobei zusätzlich die Möglichkeit des Stapelns mehrerer Zellenfelder besteht. Bei der Verwendung von **Transistor-Zellen** kann das Problem des Leckstromes aufgrund der umgebenden Zellen (wie für die Crossbar Zelle beschrieben) vermieden werden (Abb. 77). Dabei wird jedes Bündel von Molekülen durch einen Auswahltransistor adressiert. Daher ist nur die ausgewählte Zelle aktiv, wohingegen alle anderen abgeschaltet sind. Im Gegensatz zur Crossbar-Zelle werden hier für jede einzelne Zelle drei Leitungen benötigt, was im allgemeinen

einen größeren Flächenbedarf nach sich zieht. Dies ist ersichtlich aus Abb. 77, in der links eine AND-Architektur bestehend aus einem Transistor in Verbindung mit einem Widerstand dargestellt ist. Die Komplexität der dritten Anschlussleitung kann jedoch reduziert werden, falls eine „Common Ground Plate“ verwendet wird (NOR-Architektur in Abb. 77 rechts). Bei Verwendung herkömmlicher Planartechnologie ist die Zellengröße typischerweise $6-8F^2$. Bei Anordnung eines speziellen Typus von Vertikaltransistoren können auch hier - allerdings auf Kosten steigender Prozesskomplexität - $4F^2$ Zellen realisiert werden [52].



	Resistor cell	Transistor cell	
		planar	vertical
cell size	$\geq 4F^2$	$\geq 6F^2$	$\geq 4F^2$
access time	reduced	fast (DRAM - like periphery)	
parasitic currents	yes	no	
Multilayering	yes	no	

Abb. 77: Architektur der Transistor-Zelle für Speicherzellen mit schaltbaren Molekülen (dargestellt als Widerstände). In der AND Architektur wird jede Zelle mit zwei Bitleitungen und einer Wortleitungen verbunden: Die NOR Anordnung verwendet einen „Common Ground“ für eine Bitleitung; daher sind nur zwei externe Kontakte notwendig.

Tabelle 2: Vergleich von Crossbar Zelle mit der Transistor Zelle

In Bezug auf die Integration liegt ein wesentlicher Vorteil von Transistorzellen (in der NOR-Anordnung) darin, dass die Top-Elektrode nicht strukturiert werden muss. Im direkten Vergleich der beiden Architekturtypen erscheint die Transistor-Zelle als geeigneter zum Einstieg in Speichersysteme mit funktionellen molekularen Schichten, da die Signalverarbeitung wesentlich robuster ist und geringere Anforderungen an neue Prozesstechnologien gestellt werden. Wenn jedoch geeignete Molekülklassen identifiziert sind und die geeignete Prozesstechnologie zur Verfügung steht, wäre die Crossbar-Architektur - vor allem aufgrund der einfacheren Prozesstechnologie und der Möglichkeit zu Stapeln - sehr attraktiv in Bezug auf ultradichte Speichersysteme (z. B. Video-on-Chip Applikationen). Die Vor- und Nachteile der beiden Architekturen sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Entwurf eines Speicherarrays

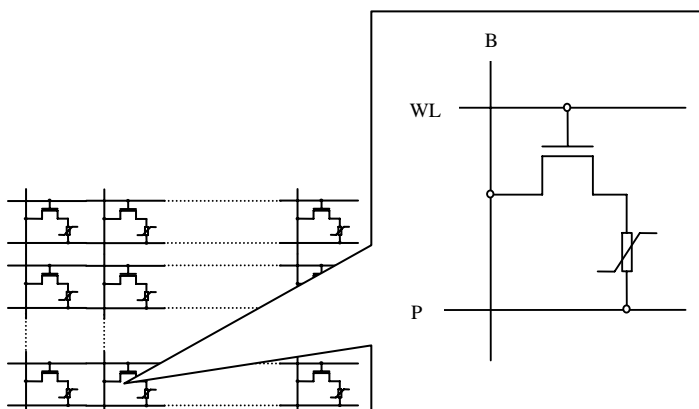


Abb. 78: Zelldesign des RRAM

Basierend auf dem empirischen Zellmodell, welches das physikalische Verhalten resistiver Schichten widerspiegelt, wurde ein Schaltungsentwurf für ein Speicherarray konzipiert. Unter Nutzung konventioneller Architektur wurde ein auf aktiven Zellelementen basierender 1 Mbit-RRAM entworfen. Der Transistor in der Speicherzelle dient als Schalter, der über die Wordline (WL) aktiviert wird (Abb. 78). Mehrere Speicherzellen werden in einer Bank zu-

sammengefasst. Der Speicher besteht hauptsächlich aus den folgenden funktionalen Blöcken (Abb.79).

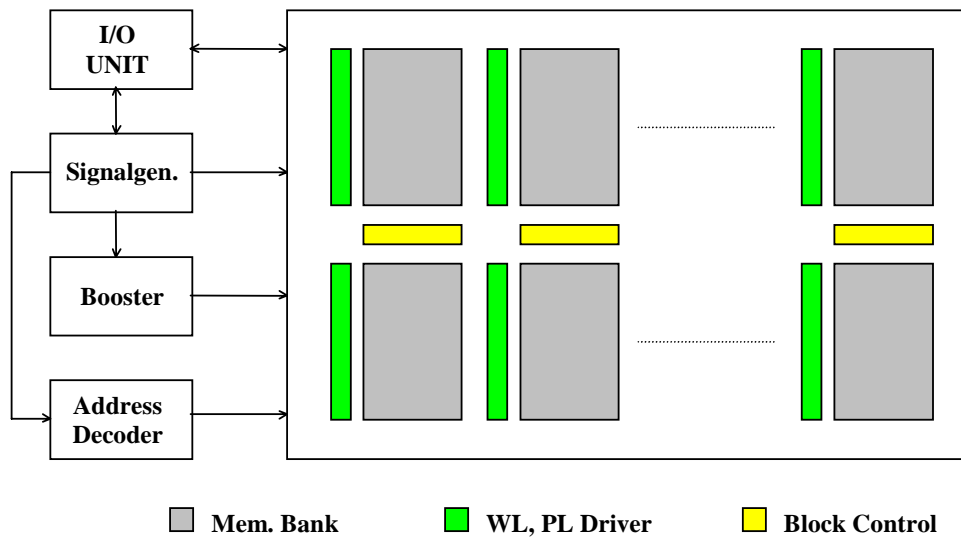


Abb. 79: Speicheraufbau mit funktionalen Blöcken

- Booster:** Der Booster generiert eine höhere Spannung als die Versorgungsspannung, die für die Aktivierung der wordlines gebraucht wird, damit die Zugriffstransistoren (NMOS) positive Spannungen gut leiten können.
- IO-Unit:** Eingangs-/Ausgangseinheit zur Daten- und Adressenverarbeitung. Beim Lesen wird ein Byte ausgegeben und beim Schreiben werden 8 Bytes gleichzeitig gespeichert (flash style)
- Signal-generator:** Hier werden die Steuersequenzen zum Lesen und Schreiben und interne Signale wie *reset* und *clk* generiert.
- WL- und PL-DRIVER:** Steuert und treibt die Word- und Platelines. Word- und Platelines sind stark kapazitiv, deshalb werden starke Treiber gebraucht, um die Dekodersignale zu verstärken.
- Address-Decoder:** Entscheidet welcher Block (eine Kombination von einer oberen und einer unteren Bank), welche Zeile, und welches Byte angesprochen wird.
- Block-Control:** Steuert, treibt und bewertet die bitlines nachdem die vom Decoder gewählt worden sind.

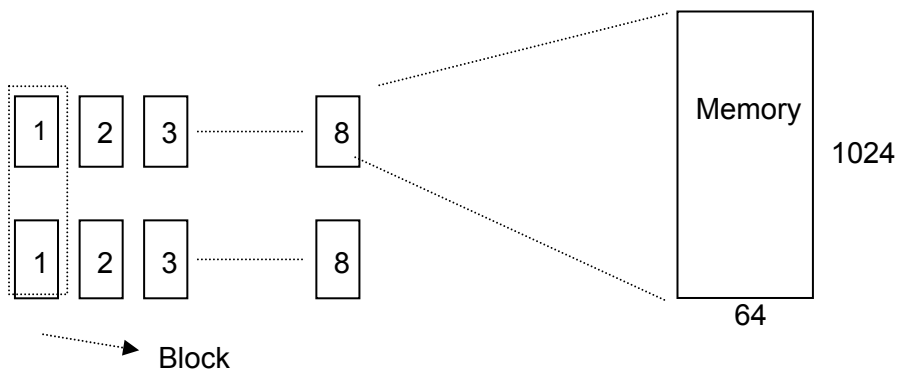


Abb. 80: Speicherorganisation

Der Speicher ist in 16 Banks organisiert (Abb. 80). Jede Bank hat 1024 Zeilen und 64 Spalten (8 Bytes). Eine obere und eine untere Bank sind in einem Block zusammengefasst. Die Bitlines eines Blocks werden von einer Block-Control-Einheit gesteuert und bewertet.

2.2 Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit der Ergebnisse

Ziel dieses Verbundprojektes war es, die Machbarkeit von Speicher- und Schaltelementen zu studieren, die auf molekularen Einheiten basieren. Neben dem Nachweis der prinzipiellen Durchführbarkeit, galt es – wenn möglich – weitergehende Erkenntnisse über Stabilität und Integrierbarkeit molekularer Systeme zu gewinnen. Im Ergebnis lässt sich festhalten, dass für ein Perowskit-System (0.2%Mn-dotiertes Barium-Strontium-Titanat) Leitfähigkeitszustände einzelner Speicherbausteine gezielt reversibel eingestellt und ausgelesen werden konnten. Weiter konnte gezeigt werden, dass über mehrere Tage stabiles Multilevelschalten möglich ist, das zum Speichern von mehr als 1 Bit pro Zelle geeignet ist. Die Frage nach der Realisierung einer ausreichenden Integrationsdichte ist hingegen noch offen. Als erhebliche – und bisher nicht gemeisterte – Herausforderung hat sich die Synthese eines Einzelmoleküls erwiesen, in dem ein Leitfähigkeitszustand reversibel gespeichert werden kann. Die Integration molekularer Funktionen in eine CMOS-kompatible Halbleiterumgebung war – wie erwartet – durch hohe technische Hürden erschwert und gelang letztlich nur durch die Entwicklung einer neuen Devicearchitektur.

Für eine kurzfristige wirtschaftliche Verwertung der Ergebnisse dieses Vorhabens erscheint der Entwicklungsstand der Forschung wie auch der benötigten neuen Devicearchitekturen und Fertigungsverfahren nicht ausreichend weit fortgeschritten. Der voraussichtliche Nutzen des Projekts ist darin zusehen, dass Hinweise darauf erhalten wurden, wie eine deviceorientierte Entwicklung weitergeführt werden könnte, wenn sie angesichts der absehbaren physikalischen Integrationsgrenzen der klassischen Prozesse erneut aufgegriffen werden sollte. Für eine abschliessende Beurteilung der technischen und wirtschaftlichen Erfolgsaussichten beider verfolgter Routen für den Einsatz in einer zukünftigen Nanoelektronik ist es jedenfalls heute noch zu früh.

2.3 Konkurrenzsituation

Die 6th Engineering Foundation Conference on Molecular-Scale Electronics, 15-19 Dec. 2002, Key West, Florida, USA zeigte einen Überblick über das aktuelle Geschehen auf diesem Gebiet. Sehr stimulierend waren die theoretischen Arbeiten zur Erklärung von „NDR“s (Negativem Differentiellem Leitwert), da dieses Verhalten auch zum Aufbau von Speichermodulen verwendet werden kann. Die wahrscheinlichsten Erklärungen basieren auf zwischenmolekularen Wechselwirkungen im Molekülfilm. Durch diese Erkenntnisse wurde von uns ein neues Zielmolekül als mögliche Speichereinheit entworfen, in dem eine zwischenmolekulare Wechselwirkung auf eine molekülinterne Wechselwirkung übertragen werden kann. Ebenso geht aus unseren Beobachtungen der internationalen Aktivitäten hervor, dass sich die Zahl der weltweit operierenden Arbeitsgruppen weiter vergrößert hat. Ein Konsortium unter Leitung von Hewlett Packard stellte Bilder eines 8x8 bit-Demonstrators vor, allerdings ohne eine elektronische Funktionalität zu zeigen. HP hatte früher Rotaxane als Speichermedium verwendet; es ist allerdings unklar, ob dieses Material auch hier verwendet wurde. Eine wissenschaftliche Publikation zu diesem Demonstrator ist uns nicht bekannt. An dieser Situation hat sich auch bis zum Ende des Projektes nichts geändert, so dass wir davon ausgehen, dass die entsprechenden Arbeitsgruppen in Deutschland wissenschaftlich nach wie vor international konkurrenzfähig sind.

2.4 Veröffentlichungen / Literatur

- [1] siehe z.B. Strategic Research Agenda des European Nanoelectronics Initiative Advisory Council, First Edition 2005
- [2] Beispiele sind u.a. die Zeitschriften: Nano Letters, Nanostructured Materials, Nanotechnology.
- [3] A. Aviram, M. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **29**, 277-283 (1974).
- [4] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry – Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim (1995).
- [5] C. Joachim, J. K. Gimzewski, A. Aviram, *Nature*, **408**, 541-548 (2000). *Molecular Electronics: Science and Technology, in Annals of the New York Academy of Science*, Eds.: A. Aviram, M. Ratner (1989). *Molecular Electronics*, Eds.: J. Jortner, M. Ratner, Blackwell: Oxford (1997).
- [6] Beispiele sind: V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 3349-3391 (2000). P. L. Boulas, M. Gómez-Kaifer, L. Echegoyen, *Angew. Chem.*, **110**, 227-258 (1998). F. Vögtle, *Supramolecular Chemistry. Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Eds.: J.L. Atwood, J.E.D. Davis, D.D. MacNicol, F. Vögtle, J.-M. Lehn: Elsevier, Oxford (1996).
- [7] Beispiele sind: S. F. Nelsen, H. Q. Tran, M. A. Nagy, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 298-304 (1998). C. Lambert, G. Nöll, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **37**, 2107-2110 (1998). J. Bonvoisin, J.-P. Launay, M. Van der Auweraer, F. C. de Schryver, *J. Phys. Chem.*, **98**, 5052-5057 (1994).
- [8] Beispiele sind: M. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Radiochem.*, **10**, 247-422 (1967). C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem.*, **30**, 1-71 (1983). N. S. Hush, *Prog. Inorg. Chem.*, **8**, 391-444 (1967). N. S. Hush, *Electrochim. Acta*, **13**, 1005-1023 (1968). N. S. Hush, *Coord. Chem. Rev.*, **64**, 135-157 (1985).
- [9] L. A. Bumm, J. J. Arnold, M. T. Cygan, T. D. Dunbar, T. P. Burgin, L. Jones II, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss, *Science*, **271**, 1705-1707 (1996). S. Datta et al., *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 2530 (1997). C. Joachim, J. K. Gimzewski, R. R. Schlitter, C. Chavy, *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 2102 (1995). M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin, J. M. Tour, *Science*, **278**, 252 (1997). C. Kergueris et al., *Phys. Rev. B*, **59**, 12505 (1999).
- [10] J. Chen, M. A. Reed, A. M. Rawlett, J. M. Tour, *Science*, **286**, 1550 (1999). M. A. Reed, J. Chen, A. M. Rawlett, D. W. Price, J. M. Tour, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3735-3737 (2001).
- [11] T. Xu, I. R. Peterson, M. V. Lakshmikantham, R. M. Metzger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 1749-1752 (2001).
- [12] C. P. Collier, E. W. Wong, M. Belohradsky, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, P. J. Kuekes, R. S. Williams, J. R. Heath, *Science*, **285**, 391-394 (1999).
- [13] C. P. Collier, G. Mattersteig, E. W. Wong, Y. Luo, K. Beverly, J. Sampaio, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, J. R. Heath, *Science*, **289**, 1172-1175 (2000).
- [14] M. Mayor, M. Büschel, K. M. Fromm, J. M. Lehn, J. Daub, *Chem. Eur. J.*, **6**, 1266-1272 (2001).
- [15] M. Mayor, J.-M. Lehn, K. M. Fromm, D. Fenske, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 2370-2372 (1997).
- [16] M. Mayor, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 11231-11232 (1999).
- [17] J. Reichert, R. Ochs, D. Beckmann, H. B. Weber, M. Mayor, H. von Löhneysen, *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002) 176804/1-4
- [18] M. Mayor, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta*, **80**, 2277-2285 (1997).
- [19] A. Beck, J. G. Bednorz, Ch. Gerber, C. Rossel, und D. Widmer, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 139 (2000)
- [20] R. Waser, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 2234 (1989)
- [21] R. Waser, T. Baiatu und K. H. Härdtl, *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 1654, (1990); R. Waser, T. Baiatu und K. H. Härdtl, *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 1654 (1990); T. Baiatu, R. Waser und K. H. Härdtl, *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 1663 (1990).
- [22] zur forschungspolitischen Bedeutung der Kooperation: R. Waser, *Frankfurter Allgemeine Zeitung, Natur und Wissenschaft*, Nr. 208/36 D, 7. Sep. 1994
- [23] O. Lohse, D. Bolten, M. Grossmann, R. Waser, W. Hartner, G. Schindler, MRS Symp. Proc. 493, Ferroelectric Thin Films VI, 1998, pp. 267-278; M. Hoffmann, D. Bolten, U. Hasenkox, O. Lohse, R. Waser, *Integrated Ferroelectrics*, **26**, pp.331-342; M. Grossmann, O. Lohse, D. Bolten, U. Boettger, R. Waser, *Applied Physics Letters*, **76**, No.3, 363-365 (2000).
- [24] *Fast temporal fluctuations in single-molecule junctions*, R. Ochs, D. Secker, M. Elbing, M. Mayor, H. B. Weber, *Faraday Discussions* **131** (2005)
- [25] *Two-dimensional assembly and local redox-activity of molecular hybrid structures in an electrochemical environment*, Z. Li, B. Han, G. Meszaros, I. Pobelov, Th. Wandlowski, A. Blaszczyk, M. Mayor, *Faraday Discussions* **131** (2005)
- [26] A. Ulman, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 1533-1554
- [27] W. Haiss, H. v. Zalinge, S. J. Higgins, D. Bethell, H. Höbenreich, D. J. Schiffrin, R. J. Nichols, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 15294-15295
- [28] Mayor, M.; von Hänisch, C.; Weber, H. B.; Reichert, J.; Beckmann, D.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 1183-1186

-
-
- [29] M. Mayor, H.B. Weber, *Chimia*, 2002, 56, 494-499
- [30] A. Aviram, M.A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* 1974, 29, 277-283
- [31] Deutsche Patentanmeldung Nr. 102 23 697.6
- [32] Weber, H. B.; Reichert, J.; Weigend, F.; Ochs, R.; Beckmann, D.; Mayor, M.; Ahlrichs, R.; von Löhneysen, H.; *Chem. Phys.*, 2002, 281, 113-125
- [33] M. Elbing et al., *Proc.Nat.Acad.Sci. USA* 102(2005) S.8815-20
- [34] J. Chen, M. A. Reed, A. M. Rawlett, J. M. Tour, *Science*, 1999, 286, 1550-1552.
- [35] A. Blaszczyk, M. Elbing, M. Mayor, *Org. Biomol. Chem.*, 2004, 2, 2722-2724.
- [36] *Suzuki Reactions with Stable Organic Radicals – Synthesis of Biphenyls Substituted with Nitronyl-Nitroxide Radicals*, Christophe Stroh, Marcel Mayor, Carsten von Hänisch, *Eur. J. Org. Chem.*, 3697-3703 (2005)
- [37] J. Reichert, H. B. Weber, M. Mayor, *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 82, 4137-4139
- [38] U. Hasenkox et al., *J. Sol-Gel Science Technol.* 12, 67 (1998)
- [39] Oligschlaeger R., Meyer R., Karthäuser S., Dittmann R., and Waser R.; Resistive Switching and Data Reliability of Epitaxial (Ba,Sr)TiO₃ Thin Films, *Appl. Phys. Lett.*, 88, 042901 (2006)
- [40] Vasco E., Dittmann R., Karthäuser S., and Waser R., „Early self-assembled stages in epitaxial SrRuO₃ on La AlO₃“, *Appl. Phys. Lett.* 82, 2497 (2003)
- [41] Vasco E., Dittmann R., Karthäuser S., and Waser R., „Fabrication of stress-induced SrRuO₃ Nanostructures by pulsed laser deposition“, *Appl. Phys. A79*, 1461 (2004)
- [42] Karthäuser S., Vasco E., Dittmann R., and Waser R., „Fabrication of arrays of SrZrO₃ nanowires by pulsed laser deposition“, *Nanotechnology* 15, S122 – S125 (2004)
- [43] Vasco E., Karthäuser S., Dittmann R., He J.-Q., Jia C.-L., Szot K., and Waser R., „SrZrO₃ Nanopatterning Using Self-Organized SrRuO₃ as a Template“, *Adv. Mater.* 17, 281 (2005)
- [44] S. Clemens, F. Peter, S. Kronholz, A. Rüdiger, and R. Waser, Integration of ferroelectric lead titanate islands for direct hysteresis measurement, *Appl. Phys. Lett.*, 87, 142804 (2005)
- [45] S. Clemens et al., Registered Deposition of Nanoscale Ferroelectric Grains by Template Controlled Growth, *Adv. Mat.* 17, 1357 (2005)
- [46] Mustafa, Y. and Waser, R.; Capacitive-Resistive Nondriven Plateline Cell Architecture for RRAM Technology, *AEÜ International Journal of Electronics and Communications* 60, 6 (2006), 459-461
- [47] Lüssem B., Karthäuser S., Haselier H., and Waser R., “The Origin of Faceting of Ultraflat Gold Films Epitaxially Grown on Mica”, *Applied Surface Science* 249, 197 (2005)
- [48] Wagner et al, *Langmuir* 1995,11,3867: 0.2-0.5 nm auf 25µm²
- [49] Lüssem B., L. Müller-Meskamp, Karthäuser S., and Waser R., A New Phase of the c(4x2) Superstructure of Alkanethiols Grown by Vapour Phase Deposition on Gold, *Langmuir* 21, 5256 (2005)
- [50] Müller-Meskamp, L.; Lüssem, B.; Karthäuser, S., and Waser, R.; „Rectangular (3x2√3) Superlattice of a Dodecanethiol Self-Assembled Monolayer on Au(111) observed by UHV-STM“, *J. Phys. Chem. B* 109, 11424 (2005)
- [51] Y.-L. Loo *et al.*, *Nanoletters* 3(7) p. 913 (2003)
- [52] Concepts for hybrid CMOS-molecular memories, R.J. Luyken and F. Hofmann, *Proc. TNT 2002*, Santiago de Compostela, and *Nanotechnology* 2/14 (2003), 273-276