

Untersuchungen zum Betriebsverhalten temperaturregelbarer OFW-Gassensoren

Von der Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der
Ingenieurwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Physiker
Stefan Bender
aus Weilburg

Berichter: Universitätsprofessor Dr. rer. nat. Wilfried Mokwa
 Universitätsprofessor Dr. rer. nat. Dieter Kohl

Tag der mündlichen Prüfung: 04. Juni 2004

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	1
1.1 Massensensitive Gassensoren.....	2
1.1.1 Massensensitive Schwingquarzbaulemente.....	4
1.1.2 Massensensitive OFW-Baulemente.....	4
1.2 Monolithisch integrierbare OFW-Gassensoren	7
 2. Theoretische Grundlagen.....	 9
2.1 Akustische Wellen in Festkörpern	10
2.1.1 Festkörperwellen	10
2.1.2 Oberflächenwellen.....	11
2.1.3 Ausbreitung einer Oberflächenwellenfront	13
2.2 Die piezoelektrisch aktive Dünnschicht	14
2.2.1 Der piezoelektrische Effekt.....	14
2.2.2 Das hexagonale Gitter.....	17
2.3 Die elektro-mechanische Wandlung.....	20
2.3.1 Resonatoren	21
2.3.2 Verzögerungsleitungen	22
2.3.3 Elektrische Beschreibung des Transmissionsverhaltens.....	23
2.3.4 Diffractionserscheinungen und Resonatorgüte	24
2.3.4 Der Substrateinfluss.....	27
2.4 Ad- oder Absorption bzw. Desorption von Gasen	28
2.5 Temperaturstabilität der OFW-Baulemente	30
 3. Herstellung der OFW-Baulemente	 32
3.1 Verwendete Prozessführung	32
3.2 Verwendete Sputteranlage	33
3.3 Der Sputterprozess	35
3.3.1 Der reaktive bzw. nicht reaktive Sputterprozess.....	36
3.3.2 Der HF-Magnetron-Sputterprozess.....	38
3.3.3 Netzwerkanpassung	41
3.3.4 Der DC-Magnetron-Sputterprozess.....	41
3.3.5 Der gepulste DC-Magnetron-Sputterprozess.....	43
3.3.6 Einfluss des Magnetrons auf die Schichtabscheidung.....	44
3.5 Aufbau der integrierten Polysilizium-Widerstandsheizung.....	50
3.5.1 Das Feldoxid	51
3.5.2 Die Polysiliziumschicht	51
3.5.3 Das Planarisierungsoxid	52
3.6 Deposition der piezoelektrisch aktiven Schichten.....	53
3.6.1 Bildung gesputterter Dünnschichten	53
3.6.2 Deposition piezoelektrischer ZnO-Schichten.....	54
3.6.3 Deposition piezoelektrischer AlN-Schichten	55
3.6.4 Herstellung der Elektrodenstruktur.....	57
3.6.5 Aufbau und Verbindungstechnik.....	60

3.7	Die massensensitive Schicht	64
3.7.1	Pyrolytische Gasphasenabscheidung	65
3.7.2	Abscheidung gelöster Polymere	65
3.8	Passivierung des Referenzelementes	69
4.	<i>Charakterisierung der piezoelektrisch aktiven Schicht</i>	72
4.1	Verwendete Untersuchungsmethoden	72
4.1.1	Schichtdickenbestimmung	72
4.1.2	Röntgenbeugung	73
4.1.3	Messung des Schichtstress nach Stoney	76
4.2	Charakterisierung der gesputterten piezoelektrischen Schichten.....	77
4.2.1	Röntgenkristallografische Untersuchungen der ZnO-Schichten	77
4.2.2	Anlagenbedingte Prozessparameter beim AlN-Sputtern	80
4.2.3	Röntgenkristallografische Untersuchungen der AlN-Schichten	81
4.2.4	Bestimmung der D_{33} - Piezokostanten	86
4.3	Diskussion zu den piezoelektrischen Dünnschichten	88
5.	<i>Betriebsverhalten der OFW-Gassensoren</i>	91
5.1	Messplatzaufbau	91
5.2	Kontaktierung der OFW-Bauelemente.....	94
5.2.1	Kontaktierung auf Waferebene	94
5.2.2	Die Kontaktierung im TO-12-Gehäuse	95
5.3	Der Gasmischer - Aufbau.....	96
5.4	Elektrisches Betriebsverhalten der OFW-Bauelemente.....	99
5.4.1	Einschwingverhalten eines OFW-Bauelements	100
5.4.2	Temperatureinfluss auf das Betriebsverhalten	102
5.4.3	Mischerschaltung einer Doppelresonatorschaltung	104
5.4.4	Messungen am Gasmischer	109
5.5	Diskussion der Untersuchungen zum Betriebsverhalten	117
6.	<i>Zusammenfassung und Ausblick</i>	121
	<i>Literaturverzeichnis</i>	124

Abkürzungsverzeichnis

$a_{1,2}$ - eingekoppelte Signalstärke

$a_{1,2,3}$ - Gitterkonstanten des Kristalls

AlN – Aluminiumnitrid

β - Wellenzahl einer Oberflächenwelle

b - Beweglichkeit der Ladungsträger

$b_{1,2}$ - reflektierte Signalstärke

B_0 - Magnetfeld

BW - Bandbreite

BW_{eff} - effektive Bandbreite

c_{ij} - Elastizität

c - Hauptachse des hexagonalen Kristallgitters

$c_{Ads./Des.}$ - Verhältnis zwischen Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit

C - Kapazität

CF - gemittelte Resonanzfrequenz

d_{hkl} - Abstand der Netzebenen im Kristallgitter

d_{ijk} - piezoelektrische Koeffizientenmatrix

$d_{Elektroden}$ - Elektrodenabstand der elektro-mechanischen Wandlerstruktur

d_s - Schiltdicke

D_i - dielektrischer Verschiebungstensor

DC - Gleichspannung

DMM - Digitalmultimeter

ε_{ij}^T - Matrix der Dielektrizitätszahl, bei gegebener mechanischen Spannung

e - Elementarladung

E - elektrisches Feld

E_j - Tensor des elektrischen Feldes

E_0 - atomare Bindungsenergie

Φ - Winkelbezeichnung

ϕ_c - kritischer Winkel, beschreibt das Eindringverhalten einer OFW in den Festkörper

f - Frequenz

f_r - Resonanzfrequenz

$f_{parallel}$ - Parallelresonanz

$f_{seriell}$ - Serienresonanz

FET – Feldeffekttransistor

γ - Anisotropiefaktor

h - Stunde

h_{SiO_2} - Dicke der SiO₂-Dünnschicht

h_{ZnO} - Dicke der ZnO-Dünnschicht

HeNe – Laser - Helium-Neon-Laser

HF - Hochfrequenz

I - Intensität

IDT - Interdigital- bzw. Elektrodenstruktur des elektro-mechanischen Wandlers

j - Stromdichte des Plasmas

k - Boltzmannkonstante

k_{em} - Kopplungsfaktor der elektro-mechanischen Wandlung

k_{eff} - effektiver Kopplungsfaktor der elektro-mechanischen Kopplung

K - Adsorptionsgeschwindigkeit / Desorptionsgeschwindigkeit

$K_{Adsorption}$ - Proportionalitätskonst. (Konz. d. Adsorbats / Konz. d. Trägergases)

λ - Wellenlänge

L - Induktivität

Loss - Übertragungsverluste

LPCVD - Low Pressure Chemical Vapour Deposition

LTO - Low Temperature Oxide

m_e - Elektronenmasse

n - Elektrodenanzahl einer elektro-mechanischen Wandlerstruktur

N_2 - Stickstoffmolekül

σ - Leitfähigkeit

Θ - Winkelbezeichnung

O_2 - Sauerstoffmolekül
OFW – Oberflächenwellen
 Ψ - Winkelbezeichnung
 p - Partialdruck
 P_{abs} - absorbierte Sputterleistung
PID - Proportional – Integral - Differential
PPX - Poly-Para-Xylen
Pt - Platin
 Q - Güte eines Resonators
 ρ - Massendichte
 R - elektrischer Widerstand
REM - Raster Elektronen Mikroskop
 $\mathcal{G}$ - Langmuirsche-Adsorptionsisotherme
 s - Adsorbierte Teilchen pro Zeiteinheit / Desorbierte Teilchen pro Zeiteinheit
 s_{ijkm}^E - elastische Nachgiebigkeit, bei gegebenem elektrischen Feld
 S_{ij} - Matrix zur Beschreibung der Längenänderung
 $s_{11,22}$ - Streuparameter bzw. Reflektionskoeffizient
 $s_{12,21}$ - Streuparameter bzw. Transmissionskoeffizient
 τ - Dämpfung
 t - Zeit
 T_{jk} - mechanischer Spannungstensor
 T - Temperatur
TCD - Temperaturkoeffizient der Dämpfung
TCF - Temperaturkoeffizient der Frequenz
Ti - Titan
 U - elektrische Spannung
 U_{Arc} - Spannung beim Spannungsüberschlagen an der Sputterkathode
 U_{Quelle} - Spannungsquelle
 $U_{Referenz}$ - Spannungsausgang des Referenzelements
 U_{aktiv} - Spannungsausgang des aktiven OFW-Bauelements

$U_{Mischer}$ - Spannungsausgang des Frequenzmischers
 v_{Druck} - Ausbreitungsgeschwindigkeit einer Druckwelle im Festkörper
 ν_e - Stoßfrequenz der Elektronen
 ν_{ph} - Phasengeschwindigkeit
 ν_{Scher} - Ausbreitungsgeschwindigkeit einer Scherwelle im Festkörper
 V_O – Geschwindigkeit einer Oberflächenwelle
 V_F – Geschwindigkeit einer Festkörperwelle
 V - adsorbiertes Volumen
 V_{mon} - adsorbiertes Volumen der ersten Monoschicht
 ω - Winkelgeschwindigkeit
 ω_{ce} - Elektronenzyklotronfrequenz
 W – Überlappung der Elektrodenstruktur eines Oberflächenwellenbauelements
 x_c - Eindringtiefe einer Oberflächenwelle
 x_{ii} - Übergang zwischen dem Fresnel- und dem Fraunhofer-Bereich
 z - Verhältnis zwischen Gleichgewichtsdruck und Dampfdruck d. Adsorbats
 ZnO – Zinkoxid

Einheiten

Å - Angström

μA - Mikroampère

°C – Temperatur in Grad Celsius

cps – counts per second

db - Dezibel

dBm - Dezibel Meter

kHz – Kilohertz

MHz - Megahertz

mbar – Millibar

min - Minuten

Mpa - Megapascal

mW - Milliwatt

μm – Micrometer

nm - Nanometer

ppm – parts per million

s - Sekunde

sccm – Standard Kubikzentimeter

W – Watt

Vorwort und Danksagung

Diese Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik I der Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen in der Zeit vom 15.10.1996 bis zum 14.06.2002 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. rer. nat. W. Mokwa. Inhalt dieser Arbeit ist die Entwicklung und Herstellung eines temperaturgeregelten, massensensitiven OFW-Gassensors auf der Basis der Siliziumtechnologie.

Bedanken möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. rer. nat. W. Mokwa für die interessante Themenstellung sowie für die Anregungen zur Arbeit und die Bereitstellung der zur Anfertigung dieser Arbeit benötigten technischen Mittel.

Für ihre tatkräftige Unterstützung und Diskussionsbereitschaft danke ich allen Mitarbeitern der Lehrstühle des Instituts für Werkstoffe der Elektrotechnik. Mein besonderer Dank gilt Herrn D. Ellersiek und Herrn D. Itzenga, welche im Rahmen ihrer Tätigkeit als wissenschaftliche Hilfskräfte beim Aufbau eines Hochfrequenz-Probermessplatzes geholfen haben. Ferner danke ich Frau D. Borka Vukelic für ihre Unterstützung bei photolithographischen Fragestellungen, Frau G. Wasse für die Anfertigung der verwendeten Raster-Elektronen-Mikroskopaufnahmen.

Den Angestellten der mechanischen wie auch der elektronischen Werkstatt danke ich für die unterstützenden Tätigkeiten zum apparativen Aufbau der Versuchsstände sowie für die Unterstützung beim Aufbau der zur Herstellung der Bauelemente notwendigen Anlagen.

Für die Möglichkeit zur Charakterisierung des Betriebsverhaltens der Gassensoren an einem Gasmischer möchte ich dem Institut für Angewandte Physik der Universität Giessen unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. rer. nat. D. Kohl und besonders Herrn A. Eberheim danken.

Dem Institut für Analytische Chemie der Universität Wien unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. rer. nat. F. L. Dickert und besonders Herrn Dr. P. Pachatz danke ich für die Bereitstellung der massensensitiven Polymerbeschichtungen, ohne welche die gezeigten Untersuchungen nicht möglich gewesen wären.

Der Firma Advanced Energy Industries Colorado danke ich, dass sie mir für den Zeitraum meiner Arbeit eine gepulste Gleichspannungssputterquelle zur Verfügung gestellt hat. Ferner danke ich der Firma Siemens AG München für die Überlassung der für Referenzmessungen notwendigen Quarzsubstrate und natürlich dem BMBF für die zur Verfügung gestellten finanziellen Mittel.

Mein besonderer Dank gilt meiner Frau, meinen Eltern sowie meiner Familie, die meinen Werdegang unterstützt und mir mit Liebe den Rücken gestärkt haben.

1. Einleitung

In den letzten Jahrzehnten stellte sich der Bereich der Gassensorik als ein ständig wachsendes Arbeitsfeld dar. Gerade aus den Bereichen Sicherheit und Umweltschutz sind Gassensoren nicht mehr wegzudenken. Aber auch in den Bereichen der industriellen Fertigung und zur Steigerung der Produkt- und Lebensqualität entsteht ein ständig wachsendes Interesse an intelligenten Systemen wie z.B. an integrierten Gassensoren.

Gerade die Notwendigkeit, toxische und explosive Gase schnell und bereits in geringen Konzentrationen nachzuweisen, erfordert intelligente und empfindliche Systeme. Diese sollen dabei die Fähigkeit besitzen, selbst in stark verunreinigter Umgebung (Mischung aus vielen Gasen) einzelne Gaskomponenten in ihrer Konzentration zu erkennen. Die Anwendung reicht hier von der Kontrolle und Messung von Schadstoffemissionen bis hin zu Früherkennung von Störfällen wie Leckagen oder Schwelbränden.

Aber auch mit dem Wunsch, den meist subjektiven Eindruck der menschlichen Nase durch geeignete Analysesysteme zu unterstützen, wächst das Interesse an einer sensitiven und selektiven Gaserkennung. Anwendungsbereiche sind hier beispielsweise Frühwarnsysteme zum Personenschutz, Bestimmungsmöglichkeiten hinsichtlich der Qualität und des Alters von Nahrungsmitteln sowie Erkennungshilfen bezüglich der Luftgüte in der Automobil- und Gebäudetechnik.

In diesen Applikationsfeldern haben die Gassensoren die Aufgabe, aus der vorliegenden Konzentration eines spezifischen Gases oder Gasgemisches, dem sogenannten Analyt, ein meist elektrisches Signal abzuleiten, welches einer Auswerteeinheit zugeführt werden kann. Diese Signalumwandlung kann auf verschiedenen physikalischen wie chemischen Prinzipien basieren. Anhand dieser unterschiedlichen Funktionsweisen lassen sich die verschiedenen Sensortypen unterscheiden. Eine Zusammenstellung ist in der Tabelle 1.1 gegeben.

Sensortyp	Genutzte physikalische Messgröße
Halbleiter Gassensoren bzw. katalytische Gassensoren	Elektrische Leitfähigkeit (σ)
Feldeffekt Gassensoren	Elektrische Spannung (V)
Organische Halbleiter Gassensoren	Elektrische Leitfähigkeit (σ)
Kapazitive Gassensoren	Elektrische Kapazität (C)
Elektrochemische Gassensoren	Elektrische Spannung (V) oder Strom (I)
Optische Gassensoren	Absorption, Emission, Reflexion, Änderung von Wellenlänge oder Brechungsindex
Massensensitive Gassensoren	Frequenz (f), Dämpfung (db), Phase (φ)

Tabelle 1.1: Verwendete Sensortypen zur Detektion von Gasen.

Wird an den Oberflächen eines Halbleiters (z.B. Zinndioxid) ein Gas adsorbiert, so kann es durch eine reversible chemische Oberflächenreaktion zu einer Änderung der spezifischen Leitfähigkeit kommen. Diesen Effekt macht man sich bei Halbleiter-Gassensoren zu Nutze. Bietet man zusätzlich einen Katalysator wie Platin an, so kann man unter Umständen diesen Effekt verstärken und durch geeignete Materialwahl die Selektivität bzw. Sensitivität der Gassensoren erhöhen. Bei einem organischen Halbleiter-Gassensor verwendet man z.B. Phthalocyanine. Dieses Material ändert ebenfalls seine Leitfähigkeit durch adsorptionsbedingte Oxidationsvorgänge. Ist mit der Adsorption eines Gases jedoch eine starke Veränderung der dielektrischen Materialeigenschaften verbunden, so kann man diese in einem kapazitiven Gassensor nutzen. Bei einem Feldeffekttransistor (FET) als Gassensor besteht das Gate Metall aus einem Katalysatormaterial. Durch die Gasabsorption verschiebt sich das Gatepotential und der Transistor ändert sein elektrisches Verhalten. Um eine große Selektivität zu erreichen, ist die Wahl bzw. Kombination der verwendeten Materialien von entscheidender Bedeutung. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der katalytischen Reaktion am Gate Metall werden FET-Gassensoren meist bei hohen Temperaturen betrieben. Durch ein Erhöhen der Betriebstemperatur der Bauelemente erreicht man darüber hinaus eine Reversibilität der Adsorption und beugt einer Vergiftung des Sensors vor.

Bei einem elektrochemischen Gassensor werden in einem galvanischen Element durch Anwesenheit von Gasen elektrochemische Potentiale verschoben. Das resultierende Signal kann entweder ein Strom I oder eine Spannung U sein. Bei optischen Gassensoren nutzt man die Änderung von optischen Parametern bei Anwesenheit eines Gases. Dies kann durch spektroskopische Untersuchungen des Gases an sich oder durch das Messen optischer Eigenschaften des gasadsorbierenden Materials geschehen.

1.1 Massensensitive Gassensoren

Massensensitive Gassensoren basieren auf der Übertragung akustischer Wellen in Festkörpern. Breitet sich eine Akustische Welle im gesamten Volumen eines Festkörpers aus, so spricht man von einer Festkörperwelle. Als Oberflächenwelle (OFW) bezeichnet man dagegen den Fall, bei dem sich die akustische Welle an der Oberfläche des Festkörpers ausbreitet. Gemäß dieser Differenzierung unterscheidet man in Schwingquarze (Volumenschwinger) und OFW-Bauelemente. Beide Bauelementtypen sind auf der Basis piezoelektrisch aktiver Materialien aufgebaut. Der piezoelektrische Effekt beschreibt den physikalischen Zusammenhang zwischen einem elektrischen Feld und der Dehnung oder Stauchung eines Materials. Dieser Effekt tritt bei Kristallklassen auf, welche kein Symmetriezentrum bezüglich ihrer Kristallstruktur besitzen. Mit einem elektrischen Wechselfeld kann das Material mechanisch zum Schwingen angeregt werden. Diese Schwingung wird bei massensensitiven Gassensoren dadurch beeinflusst, dass Gasteilchen von der Bauelementoberfläche absorbiert und / oder adsorbiert werden. Die damit verbundene Massenzunahme bzw. Änderung der physikalischen Eigenschaften verursacht eine Veränderung des Schwingverhaltens der Bauelemente.

Um eine möglichst hohe Aussagekraft über Gasart und Konzentration des ad- bzw. absorbierten Analytes zu erhalten, ist eine sehr große Selektivität sowie Sensitivität der Bauelemente erforderlich. Ein möglicher Ansatz für diese selektive Ad- oder Absorption ist durch das Schlüssel-Schloss-Prinzip beschrieben. Das Modell dieses Prinzips ist in der Abbildung 1.1 skizziert.

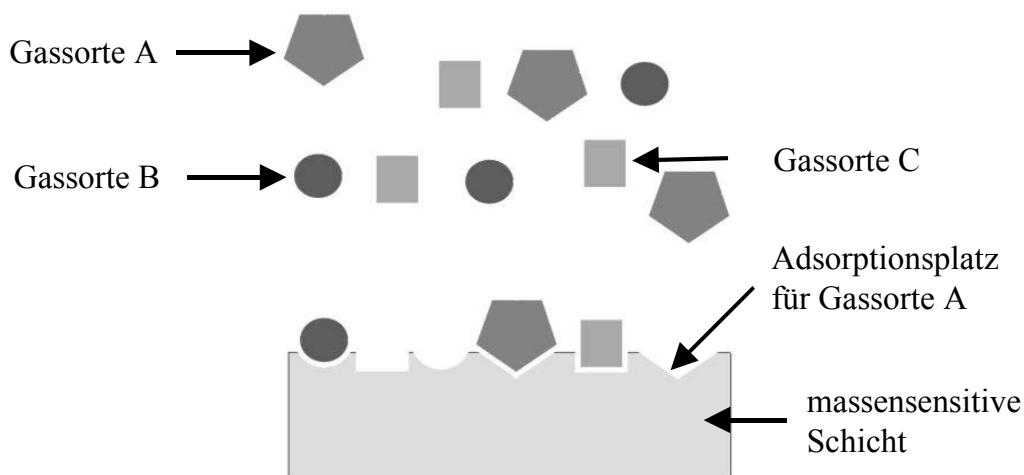


Abbildung 1.1: Schlüssel-Schloss-Prinzip der Gasabsorption, Gasadsorption

Das Schlüssel-Schloss-Prinzip sagt aus, dass in Abhängigkeit der Oberflächenbeschaffenheit einer massensensitiven Schicht bestimmte, in die Oberflächenstruktur passende Gase ad- bzw. absorbiert werden können. Die Qualität der Oberflächenbeschaffenheit wird also durch die Eigenschaft beschrieben, dass jedes Gas wie ein Schlüssel in sein zugehöriges Schloss passt. In der Realität sind die Unterschiede mancher Analyte jedoch so gering, dass zwei unterschiedliche Gasarten denselben Platz auf der Oberfläche einnehmen können. Dieser Effekt wird auch als Querempfindlichkeit beschrieben. Für den Betrieb eines Gassensors müssen die oben beschriebene Sorptionsphänomene darüber hinaus reversibel sein. Das bedeutet, dass in Abhängigkeit der in der Gasphase befindlichen Gasteilchen eine bestimmte Anzahl dieser Teilchen ad- oder absorbiert werden kann. Nimmt die Zahl der Gasteilchen in der Atmosphäre wieder ab, so findet eine Desorption von der Oberfläche statt. Die auf der Oberfläche ad- bzw. absorbierte Zahl der Gasteilchen steht mit dem Partialdruck dieses Analyts im Gleichgewicht. Unter realen Bedingungen gehen Analyte oftmals mit der massensensitiven Schicht stabile, dauerhafte Bindungen ein, was zu einer Vergiftung dieser massensensitiven Schicht führen kann.

Das oben beschriebene Adsorptionsmodell findet bei Schwingquarz- und bei OFW-Gassensoren seine Anwendung. Jedoch basieren die realen Sensoreffekte der Gasab- bzw. adsorption neben einer reinen Massenzunahme auf der Änderung physikalischer Eigenschaften der massensensitiven Schicht. So ist zu berücksichtigen, dass sich durch Chemisorptionen und den damit verbundenen Einbau von Gasmolekülen das mechanische wie elektrische Verhalten der massensensitiven Schicht ändern kann.

Die Untersuchungen zu dieser Arbeit wurden an massensensitiven OFW-Bauelementen durchgeführt. Im Folgenden werden zur Übersicht Schwingquarz- sowie OFW-Bauelemente in ihrer Funktion als Gassensoren skizziert.

1.1.1 Massensensitive Schwingquarzbauelemente

Der prinzipielle Aufbau eines Schwingquarzbauelements ist in der Abbildung 1.2 dargestellt.

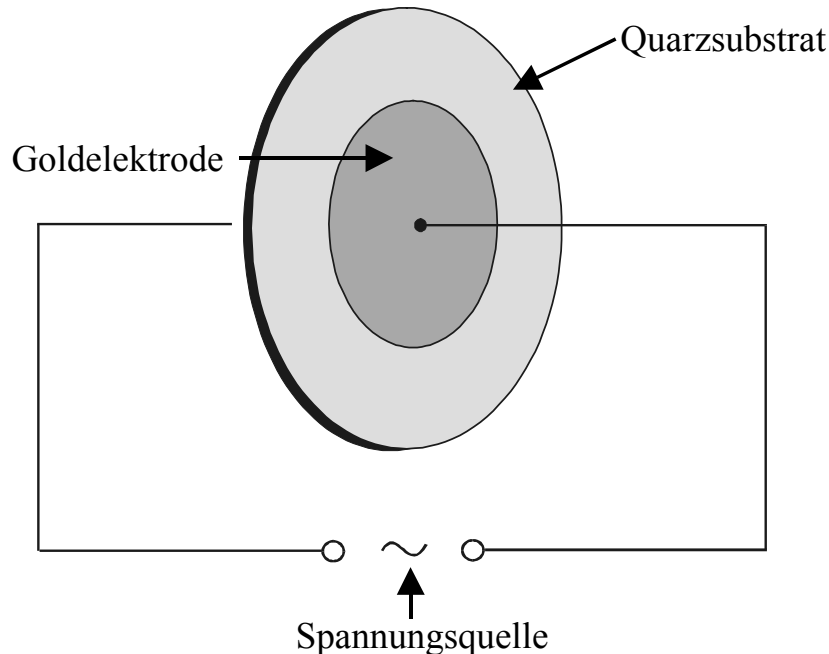


Abbildung 1.2: Prinzipieller Aufbau eines klassischen Schwingquarzbauelements

Das Schwingquarzbauelement besteht aus einem dünnen piezoelektrischen Plättchen, welches auf beiden Seiten mit Elektroden versehen ist. Legt man eine oszillierende Spannung an, so beginnt das Quarzplättchen mechanisch zu schwingen. Beschichtet man nun dieses Quarzplättchen mit einer massensensitiven Schicht, so kann es bei einer Gasadsorption zur Veränderung der mechanischen und elektrischen Eigenschaften der Beschichtung kommen. Diese wiederum beeinflussen das mechanische Schwingverhalten des Bauelements, welches als Messgröße verwendet wird.

1.1.2 Massensensitive OFW-Bauelemente

In der Gassensorik erfahren OFW-Bauelemente als massensensitive Sensoren zunehmendes Interesse. Mathematisch wurden Oberflächenwellen erstmals von Lord Rayleigh beschrieben [Ray85]. Darauf aufbauend entstand die erste technische Anwendung von Oberflächenwellen durch den Gedanken von R.M. White (1965). Er schlug vor, mittels eines elektrisch-mechanischen Wandlers auf einem piezoelektrisch aktiven Substrat eine Oberflächenwelle zu erzeugen, um sie dann wieder mittels eines gegenüberliegenden mechanisch-elektrischen Wandlers in ein elektrisches Signal umzuwandeln [Whi65]. Das Design dieses Wandlers, die

sogenannten Elektrodenstrukturen, sollte die Frequenz der eingekoppelten bzw. detektierten Welle bestimmen. Dieses Prinzip ist in der Abbildung 1.3 schematisch dargestellt.

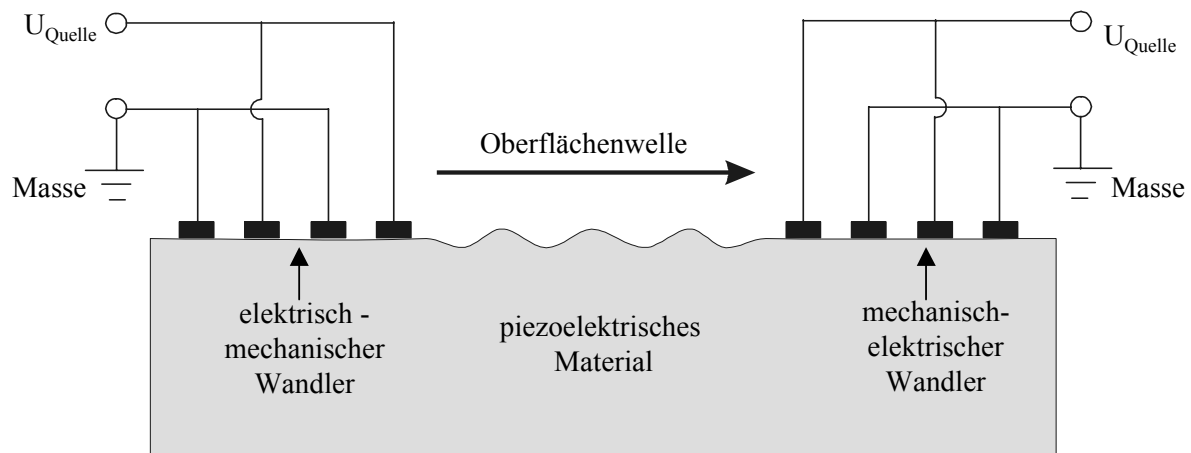


Abbildung 1.3: Funktionsweise eines OFW-Bauelements

Mit dieser Überlegung wurde der Grundstein zur Herstellung von Filterbauelementen mit definierbarem Transmissionsverhalten gelegt. Heute sind OFW-Bauelemente aus der Kommunikationstechnik nicht mehr wegzudenken. Hier finden sie z.B. als Verzögerungsleitungen, als Puls-Kompressionsfilter in der Radartechnik oder als taktstabile Resonatoren Verwendung [Ash85]. Auch heute sind OFW-Bauelemente ein wesentlicher Bestandteil der Analog- und Digitaltechnik. So sind sie beispielsweise im Mobilfunk, in Modems, in Pägern, in Touchscreens, in der Multimedia-Technik (Paralleltonfilter) und in Telemetriesystemen wichtige Bausteine. Auch in den Verfahren der Spreizbandtechnik und in der Signalmodulation spielen OFW-Bauelemente heutzutage eine wesentliche Rolle. Der Frequenzbereich der heute verfügbaren OFW-Bauelemente reicht von einigen hundert Megahertz bis in den Gigahertz-Bereich.

Basierend auf den oben beschriebenen technischen Anwendung von OFW-Bauelementen unterscheidet man Resonatoren von Verzögerungsleitungen. Beide Varianten werden in Kapitel 2.3.1 und 2.3.2 näher beschrieben. Über die Anwendung in der Kommunikationstechnik hinaus finden OFW-Bauelemente heute als Transversalfilter oder Resonatoren verstärkt im Bereich der Sensorik ihre Anwendung. Hier macht man sich zu Nutze, dass eine Beeinflussung der physikalischen Eigenschaften des piezoelektrischen Materials eine Auswirkung auf die Charakteristik der Oberflächenwelle des Filters hat. So lassen sich z.B. durch Deformation der Bauelemente Druck-, Kraft- und Beschleunigungssensoren herstellen. Setzt man die Bauelemente hingegen der Umgebungstemperatur aus, so lassen sich aufgrund der vorliegenden Temperaturkoeffizienten z.B. Temperatur- und Flusssensoren herstellen.

In der Tabelle 1.2 ist eine Übersicht über die Einsatzgebiete von OFW-Bauelementen gegeben.

Einsatzgebiete von OFW - Bauelementen	
Kommunikation	Sensorik
- Modulationsverfahren - Spreizbandtechnik (Modem, Handy) - Multimedia-Technik (Paralleltonfilter) - Telemetriesysteme - Touchscreen	- Telemetriesysteme / Datenübertragung - Messung von physikal. Größen (Druck, Temperatur, Masse) - Identifikationssysteme

Tabelle 1.2: Applikationsfelder von OFW-Bauelementen

In der Abbildung 1.4 ist ein System, bestehend aus zwei OFW-Bauelementen entsprechend der Abbildung 1.3 gegeben. Dabei ist ein OFW-Bauelement unbeschichtet (oben) und ein weiteres mit einem massensensitiven Polymerfilm beschichtet (unten). Betrachtet man den beschichteten Teil des OFW-Bauelements, so können Gasteilchen an dieser Oberfläche adsorbieren bzw. absorbiert werden. Damit ist zum einen eine Zunahme der Masse auf der Oberfläche gegeben, zum anderen zeigen sich gegebenenfalls veränderte physikalische Eigenschaften der Polymerschicht. Damit verbunden ist eine Änderung der Oberflächenwelle.

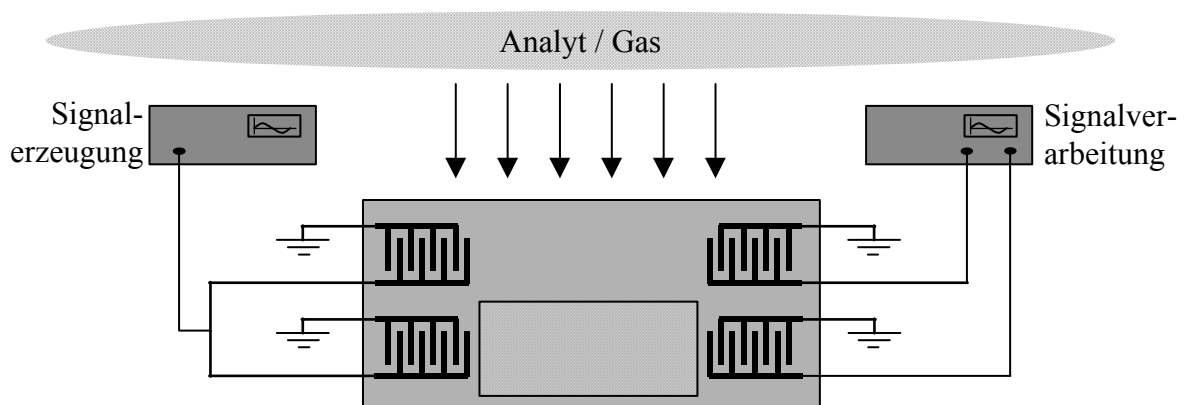


Abbildung 1.4: Funktionsweise eines OFW-Gassensors

Ein Sensorelement entsteht, wenn man das OFW-Bauelement in eine zugehörige Elektronik, bestehend aus der Signalerzeugung und Signalauswertung, integriert.

Mit der Tendenz, immer höhere Anforderungen an Selektivität und Sensitivität der Gassensoren zu stellen, zeigen sich Effekte, welche das Betriebsverhalten der Bauelemente beeinträchtigen, als besonders kritisch. Solche Effekte sind z.B. Querempfindlichkeiten auf andere Analyte (z.B. Querempfindlichkeit auf Luftfeuchte). Diese begrenzen zum Teil wesentlich die Selektivität der Bauelemente. Darüber hinaus beeinflussen Änderungen der Umgebungs- und Bauelementtemperatur das Driftverhalten und die Sensitivität der Bauelemente. Um diese Einflüsse zu reduzieren, werden OFW-Gassensoren üblicherweise mit einem insensitiven Referenzelement gekoppelt. Durch eine Differenzbildung beider Signale kann z.B. eine störende Signaldrift durch eine sich ändernde Umgebungstemperatur verringert werden.

Neben dem beispielsweise durch Temperaturveränderungen gegebenen Driftverhalten, kommt es bei Gassensoren im Allgemeinen zu störenden und die Lebenszeit des Bauelements begrenzenden Langzeiteffekten. Gerade der Einsatz von Gassensoren in korrosiver Umgebung stellt hohe Anforderungen an die Passivierung der Bauelemente, ohne deren Sensitivität dabei entscheidend zu beeinträchtigen.

Üblicherweise werden in OFW-Bauelementen piezoelektrische Materialien wie Siliziumoxid oder Lithiumniobat verwendet. Diese werden als Einkristall z.B. mit Hilfe des Zonenschmelzverfahrens gewonnen und müssen mit teilweise aufwendigen hybriden Aufbautechniken in die entsprechenden elektrischen Schaltungen integriert werden. Die OFW-Bauelemente werden z.B. im Applikationsfeld der Gassensorik üblicherweise in Gehäuse oder direkt auf die zugehörige elektrische Schaltung geklebt und mittels Bonddrähten elektrisch kontaktiert. Mit diesem erhöhten Montageaufwand sind meist hohe Fertigungskosten verbunden, was eine kostengünstige Massenfertigung erschwert. Darüber hinaus sind mit der hybriden Integration gerade bei Bauelementen hoher Betriebsfrequenzen störende parasitäre Effekte wie Bondkapazitäten und -induktivitäten verbunden.

1.2 Monolithisch integrierbare OFW-Gassensoren

In der vorliegenden Arbeit wurden OFW-Gassensoren auf der Basis der Siliziumtechnologie entwickelt und hergestellt. Gerade die Siliziumtechnologie bietet die Möglichkeit einer monolithischen Integration und somit einer wesentlichen Verringerung parasitärer Störgrößen wie Kapazitäten und Induktivitäten. Diese parasitären Störgrößen können z.B. durch die bei hybriden Aufbautechniken notwendige Aufbau- und Verbindungstechnik (z.B. Bonddrähte) hervorgerufen werden. Außerdem besteht bei der monolithischen Integration die Aussicht auf eine kostengünstige Massenproduktion der Bauelemente durch die Integration der Herstellung in den Standard CMOS-Prozess.

Zur Herstellung und Entwicklung der in dieser Arbeit verwendeten OFW-Gassensoren wurden Zinkoxid sowie Aluminiumnitrid als piezoelektrische Dünnschicht abgeschieden. Üblicherweise werden diese Schichten mit einer Hochfrequenz-Spannungsquelle gesputtert. Hierbei ist, neben der teilweise geringen Abscheiderate, die Qualität bzw. die piezoelektrische Ausprägung der abgeschiedenen Schichten oft gering. Somit werden diese piezoelektrischen Schichten oftmals in einem anschließenden Heitzschritt nachbehandelt. Die dazu notwendigen Temperaturen zeigen sich jedoch als wenig CMOS kompatibel. In der vorliegenden Arbeit wurde neben diesem Verfahren erstmals das Sputtern mit gepulster Gleichspannungsquelle für die Abscheidung dieser Schichten angewendet und dem Sputtern mit Hochfrequenz-Spannungsquelle gegenübergestellt.

Aufgrund der teilweise starken pyroelektrischen Eigenschaften piezoelektrischer Materialien haben die Umgebungsbedingungen meist einen erheblichen Einfluss auf das Betriebsverhalten der OFW-Bauelemente. Zur Reduzierung z.B. der Temperatureinflüsse werden üblicherweise bestimmte Kristallschnitte mit kleinen Temperaturkoeffizienten verwendet. Aber auch die bei OFW-Gassensoren ausgenutzten Adsorptionsvorgänge an z.B. massensensitiven Polymer-schichten zeigen meist eine messbare Temperaturabhängigkeit. Hierdurch kann die Sensitivität der Bauelemente unter realen Umgebungsbedingungen teilweise erheblich reduziert werden.

Mit dem Ziel dieses Temperaturverhalten von OFW- Gassensoren zu untersuchen, wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmals temperaturregelbare OFW-Bauelemente auf dieser Basis entwickelt und hergestellt. Durch den verwendeten monolithischen Aufbau konnte eine Polysilizium-Widerstandsheizung integriert werden. Zum Messen der Oberflächentemperatur wurde ein Temperaturwiderstand auf der Oberfläche der Bauelemente vorgesehen. Als massensensitive Schichten wurden verschiedene Polymere abgeschieden und deren Einfluss auf das Betriebsverhalten untersucht. Bei der Detektion einer Komponente aus einem Gasgemisch führen oft Querempfindlichkeiten dazu, dass ein bestimmtes Gas nicht oder nur in einer hohen Konzentration nachweisbar ist. Hier werden üblicherweise Arrays aus unterschiedlichen OFW-Gassensoren zu einem Sensorsystem verknüpft, um eine Art Muster aus den einzelnen Sensorsignalen ableiten zu können. Diese Vorgehensweise ist jedoch meist sehr platzintensiv und aufwendig. Aus diesem Grund wurde in der vorliegenden Arbeit erstmals der Temperatureinfluss auf das gasspezifische Adsorptions- und Desorptionsverhalten verschiedener Polymere untersucht, um daraus eine zusätzliche Aussage für das zu detektierende Gas ableiten zu können.

Neben den ständig wachsenden Anforderungen an die Sensitivität und die Selektivität von OFW-Gassensoren ist deren Langzeitstabilität von besonderem Interesse. Üblicherweise zeigen gerade massensitive OFW-Gassensoren ein Driftverhalten in der Einschwingphase sowie über einen langen Zeitraum. Gerade der Einsatz der Bauelemente in z.B. korrosiver Umgebung macht eine Passivierung der Bauelemente erforderlich. Hierzu wurden verschiedene Beschichtungen und deren Einfluss auf das Betriebsverhalten sowie die Stabilität der Bauelemente untersucht.

2. Theoretische Grundlagen

OFW-Baelemente sind auf der Basis piezoelektrisch aktiver Werkstoffe aufgebaut. Durch das Anlegen eines periodischen Spannungssignals an einen elektro-mechanischen Wandler wird eine Oberflächenwelle erzeugt. Oberflächenwellen können in verschiedenen Moden schwingen und entsprechend ihres Schwingungsmodus für verschiedene Einsatzzwecke verwendet werden. Horizontal verlaufende Oberflächenscherswellen (Schwingung parallel zur Oberfläche) finden z.B. in der Flüssigkeitsanalytik ihre Anwendung. Oberflächenscherswellen-Baelemente werden z.B. zur Bestimmung der Motorenölalterung in den Arbeitsgruppen um Prof. F. L. Dickert am Institut für Analytische Chemie der Universität Wien eingesetzt. Oberflächenwellen, die in einer Ebene senkrecht zur Oberfläche schwingen, werden nach Lord Rayleigh als Rayleigh-Wellen bezeichnet und finden im Bereich der Gassensorik ihre Anwendung.

Üblicherweise werden OFW-Baelemente auf der Basis von piezoelektrischen Einkristallen wie Quartz oder Lithiumniobat hergestellt. In der vorliegenden Arbeit wurden OFW-Baelemente auf der Basis monolithisch abgeschiedener piezoelektrisch aktiver Dünnschichten entwickelt und hergestellt. Dabei wurde auf eine Kompatibilität zur bestehenden Siliziumtechnologie geachtet. Als piezoelektrische Materialien wurden Zinkoxid- (ZnO) und Aluminiumnitridschichten (AlN) abgeschieden. Um den Temperatureinfluss auf das Betriebsverhalten der Bauelemente zu untersuchen, wurde eine Widerstandsheizung monolithisch integriert. Der Schichtaufbau der OFW-Baelemente ist in der Abbildung 2.1 dargestellt.

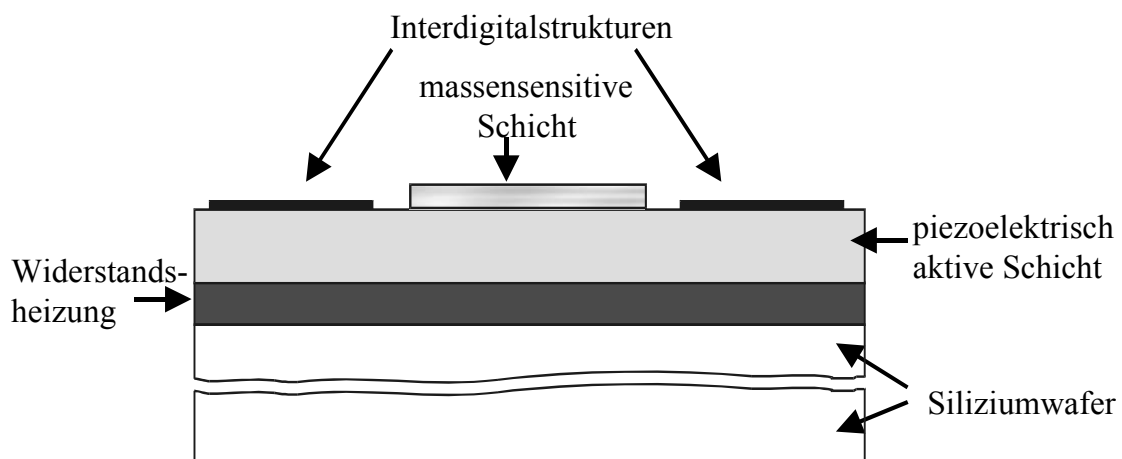


Abbildung 2.1: Monolithischer Aufbau der OFW-Baelemente

Der prinzipielle Aufbau der in dieser Arbeit entwickelten und hergestellten OFW-Baelemente besteht aus einem Siliziumwafer als Basismaterial. Auf diesem wurde eine Widerstandsheizung und anschließend die piezoelektrisch aktive Dünnschicht abgeschieden. Auf der Oberfläche der piezoelektrischen Dünnschicht wurden die elektro-mechanischen

Wandler sowie die massensensitive Schicht abgeschieden. Auf den detaillierten Aufbau dieser Bauelemente wird in Kapitel 3 eingegangen.

Um das Betriebsverhalten der Bauelemente zu beschreiben, werden im folgenden Kapitel 2.1 die Grundlagen von Oberflächen- und Festkörperwellen beschrieben. Im Kapitel 2.2 werden die Grundlagen zum piezoelektrischen Effekt dargestellt. Kapitel 2.3 befasst sich anschließend mit dem Prinzip der elektro-mechanischen Wandlung, bzw. der Erzeugung von Oberflächenwellen auf piezoelektrischen Oberflächen. In Kapitel 2.4 werden die Adsorptions- bzw. Desorptionsvorgänge an den Oberflächen massensensitiver Schichten beschrieben. Kapitel 2.5 geht abschließend auf das Temperaturverhalten der OFW-Gassensoren ein.

2.1 Akustische Wellen in Festkörpern

Zur Beschreibung von akustischen Wellen in OFW-Bauelementen muss in Festkörper- und Oberflächenwellen unterschieden werden. Festkörperwellen beschreiben die akustischen Wellen, welche im gesamten Festkörper übertragen werden. Oberflächenwellen verlaufen in der Ebene der Oberfläche, wie z.B. an einer Grenzfläche zwischen Festkörper und Gas. Bei einem OFW-Bauelement können beide Wellentypen auftreten und tragen somit zum Betriebsverhalten der Bauelemente bei.

2.1.1 Festkörperwellen

Festkörperwellen sind sich ausbreitende Störungen in elastischen Festkörpern und unterscheiden sich in Druckwellen und Scherwellen. Beide Wellentypen unterscheiden sich bzgl. der Bewegungsrichtung, welche auch als Polarisierung bezeichnet wird [Aul73a]. Beide Wellentypen sind in der Abbildung 2.2 dargestellt.

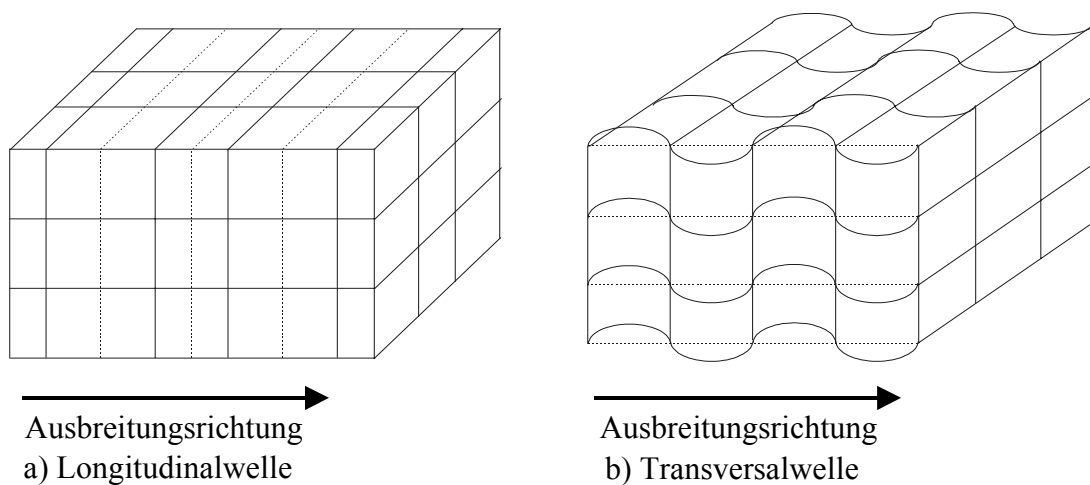


Abbildung 2.2: Akustische Wellen im Festkörper, Druckwelle (a) und Scherwelle (b) [Aul73a]

Eine Druckwelle ist parallel zur Ausbreitungsrichtung polarisiert. Eine Scherwelle ist hingegen senkrecht zur Ausbreitungsrichtung polarisiert. Beide Ausbreitungsgeschwindigkeiten sind gegeben durch:

$$v_{Druck} = \sqrt{c_{11} / \rho} , \quad (2.1)$$

$$v_{Scher} = \sqrt{c_{44} / \rho} . \quad (2.2)$$

Hierbei steht c_{11} für die Elastizität der kubischen Anordnung aus Abbildung 2.2 in Ausbreitungsrichtung und c_{44} für die Elastizität in der dazu senkrecht stehenden Ebene. Die Größe ρ beschreibt dabei die Massendichte des Festkörpers.

Bei einer Scherwelle unterscheidet man weiterhin den Anteil parallel zur Oberfläche (horizontale Scherwelle) von dem Anteil senkrecht zur Oberfläche (vertikale Scherwelle) verlaufender Wellen.

Das Dämpfungsverhalten von Festkörperwellen wird im Wesentlichen bestimmt durch Beugungseffekte an Inhomogenitäten des Materials sowie durch thermische Reibungsverluste der Gitterschwingung. Diese Beugungseffekte werden um so größer, je höher die Frequenz der Festkörperwelle ist. Aus diesem Grund eignen sich besonders Materialien mit hoher Ausbreitungsgeschwindigkeit für die Anwendungen im Hochfrequenzbereich.

2.1.2 Oberflächenwellen

Auch Oberflächenwellen können sich aus den drei Wellenmoden Druck-, vertikale Scher- und horizontale Scherwelle zusammensetzen. Daraus resultieren unterschiedliche Eigenmoden von Oberflächenwellen. Man unterscheidet generell in horizontale Schermoden und einer Überlagerung aus Druck- und vertikalen Scherwellen, den sogenannten Rayleigh-Oberflächenwellen [Ray85]. Diese Eigenmode tritt bei den in dieser Arbeit verwendeten Materialien auf. Die Effekte horizontaler Scherwellen sind dabei von geringer Bedeutung und werden bei den folgenden Betrachtungen vernachlässigt. Die Abbildung 2.3 zeigt die Erzeugung und Ausbreitung dieser Rayleigh-OFW-Eigenmode [Tam63]. Dabei bezeichnet ϕ_c den kritischen Winkel, gegeben durch:

$$\phi_c = \cos^{-1} (V_O / V_F) . \quad (2.3)$$

V_O bzw. V_F bezeichnen jeweils die Wellengeschwindigkeiten für die Oberflächenwelle und Festkörperwelle. Das bedeutet, dass eine Oberflächenwelle nicht über den Winkel ϕ_c hinaus in

den Festkörper eindringt, da akustische Oberflächenwellen sich nicht schneller als mit V_F ausbreiten können.

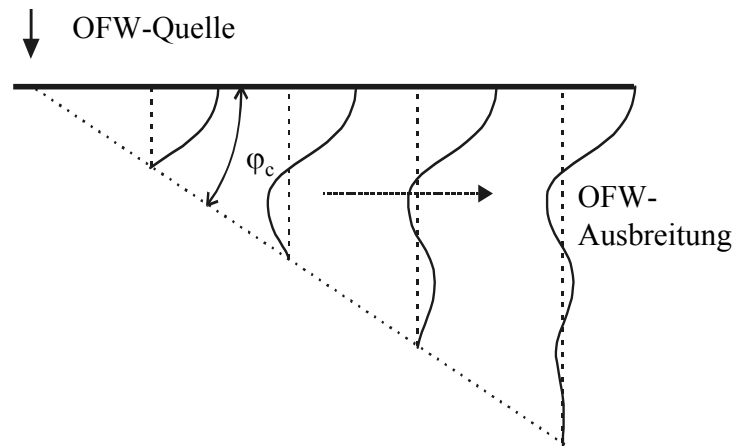


Abbildung 2.3: Erzeugung und Ausbreitung der Rayleigh-Eigenmode [Tam63].

Die Feldverteilung einer solchen Rayleigh Eigenmode ist in der Abbildung 2.4 gegeben. Es ist gut zu erkennen, dass sich die Energiedichte der beiden gekoppelten Wellentypen (Druck- und vertikale Scherwelle) hauptsächlich bis zu einer Eindringtiefe von einer Wellenlänge konzentriert.

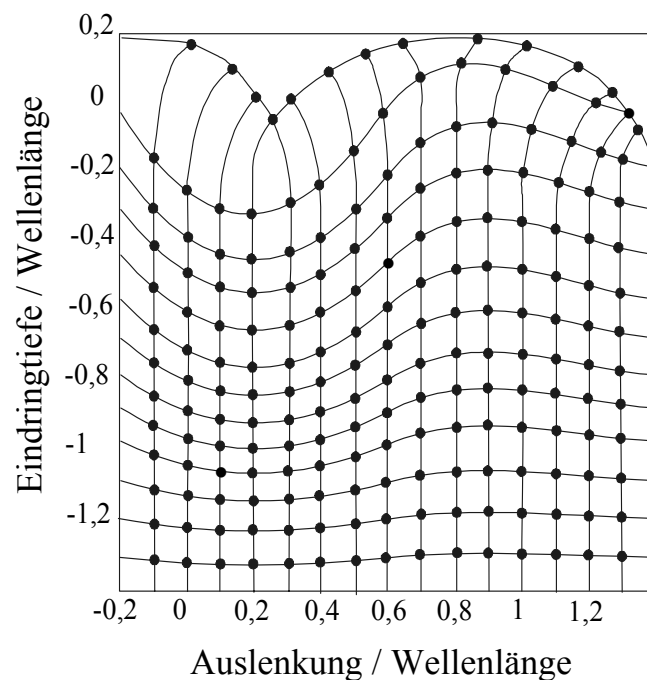


Abbildung 2.4: Feldverteilung einer Rayleigh-Eigenmode

Die Eindringtiefe der Oberflächenwelle ist gegeben durch:

$$x_c = \frac{1}{\beta \sqrt{1 - (V_O / V_F)^2}}. \quad (2.4)$$

Der Wert x_c beschreibt hierbei die Eindringtiefe und β die Wellenzahl der Oberflächenwelle. Ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Rayleigh-Oberflächenwelle V_O kleiner als die der Festkörperwelle, so konzentriert sich die Energie gemäß Gleichung 2.4 an der Festkörperoberfläche.

Betrachtet man nun akustische Wellen in einem piezoelektrisch aktiven Werkstoff, so kommt es neben einer werkstoffspezifischen mechanischen Kopplung zwischen Druck-, vertikalen bzw. horizontalen Scherwellen zu einer Kopplung durch das elektrische Potential ϕ . Dieses Potential ϕ ergibt sich in piezoelektrischen Werkstoffen aus Polarisationen, welche durch eine Deformation verursacht werden.

Die Verluste einer Oberflächenwelle werden wesentlich durch das Verhältnis V_O zu V_F bestimmt (siehe Gleichung 2.4). Hieraus ergibt sich der Verlustanteil, welcher den Oberflächenwellen als Festkörperwelle verloren geht.

2.1.3 Ausbreitung einer Oberflächenwellenfront

Man unterscheidet bei der Ausbreitung einer Oberflächenwelle in zwei Bereiche. Den Fresnel- und den Fraunhofer-Bereich [Kin87]. Der Fresnel Bereich beschreibt jenen Teil, in dem sich die Wellenfront nahezu gerichtet ausbreitet. Als Fraunhofer Bereich bezeichnet man den Teil, in dem sich die akustische Wellenfront kreisförmig ausbreitet. Der Übergang x beider Bereiche wird durch die Gleichung

$$x = (1 + \gamma) W^2 / \lambda \quad (2.5)$$

beschrieben [Kin87]. Hierbei beschreibt W die Überlappung der Elektrodenanordnung, λ die Wellenlänge und γ den Anisotropiefaktor. Für isotrope Materialien ist $\gamma = 0$ und geht für anisotrope Materialien gegen $\gamma = \infty$.

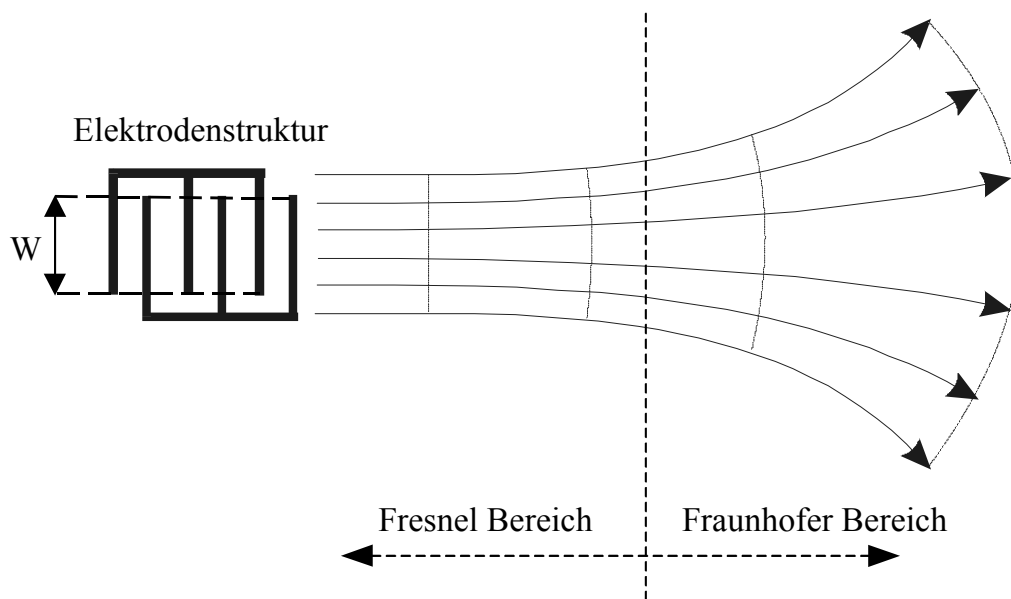


Abbildung 2.5: Fresnel und Fraunhofer Zone einer OFW-Ausbreitung

Der oben beschriebene Beugungseffekt bzw. die Ausbreitung der Oberflächenwellenfront spielen gerade bei Verzögerungsleitungen mit großem Abstand zwischen den gegenüberliegenden Elektrodenanordnungen eine entscheidende Rolle und sind bei der Wahl der Elektrodenstruktur zu berücksichtigen.

2.2 Die piezoelektrisch aktive Dünnschicht

Die in dieser Arbeit verwendeten OFW-Bauelemente sind auf der Basis piezoelektrisch aktivem Zinkoxid und Aluminiumnitrid hergestellt worden. Beide Materialien haben eine hexagonale Gitterstruktur. In den folgenden Kapiteln wird der piezoelektrische Effekt an diesem Gittertyp beschrieben.

2.2.1 Der piezoelektrische Effekt

Der piezoelektrische Effekt tritt bei Festkörpern auf, bei welchen eine kristallische Asymmetrie vorliegt [Aul73b]. Dadurch existieren im Festkörper Dipolmomente, welche sich beim unbelasteten Festkörpergitter im Gleichgewicht befinden und somit gegenseitig aufheben. Legt man nun eine mechanische Druck- oder Zugspannung am Kristall an, so kommt es zu einer Deformation der Gitteranordnung. Dadurch verschieben sich die intrinsischen Dipolmomente und es kommt zu einer Polarisierung der Oberfläche. Dieser Zusammenhang ist in der Abbildung 2.6 am Beispiel einer hexagonalen Gitterstruktur

dargestellt. Zu sehen ist die Projektion auf die (110)-Ebene der Gitterstruktur (siehe Kapitel 2.2.2).

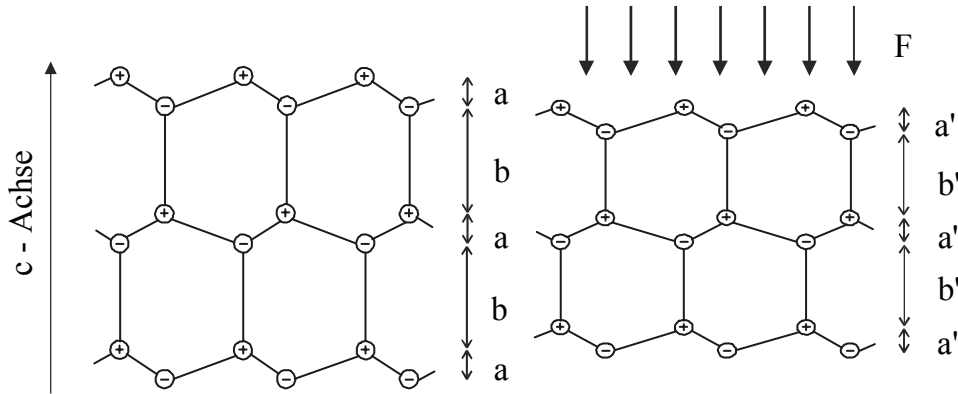


Abbildung 2.6: Hexagonale Gitterstruktur unter Druck- bzw. Zugbelastung

Dieser Zusammenhang wird auch als piezoelektrischer Effekt beschrieben. Normalerweise ruft eine solche mechanische Druck- oder Zugspannung eine Deformation in allen drei Raumrichtungen hervor. Eine mathematische Beschreibung des piezoelektrischen Effekts ist durch die Tensorgleichung

$$D_i = d_{ijk} T_{jk} + \varepsilon_{ij}^T E_j \quad (2.6)$$

gegeben. Dabei bezeichnet D_i den dielektrischen Verschiebungstensor, d_{ijk} die piezoelektrische Koeffizientenmatrix, T_{jk} den mechanischen Spannungstensor, E_j den Tensor des anliegenden elektrischen Feldes und ε_{ij}^T die Matrix der absoluten Dielektrizitätszahl bei konstanter mechanischer Spannung T . Die Indizes ijk stehen für die drei Raumrichtungen im Festkörper. Legt man anstelle einer Druck- oder Zugspannung eine elektrische Spannung an den Kristall an, so richten sich die Dipole im elektrischen Feld aus und es kommt zu einer Deformation des Kristallgitters. Diesen umgekehrten Effekt bezeichnet man als inversen, piezoelektrischen Effekt. Dieser Zusammenhang ist durch die Tensorgleichung

$$S_{ij} = s_{ijk}^E T_{km} + d_{ijk} E_k \quad (2.7)$$

gegeben. Hierbei bezeichnet die Matrix S_{ij} die Längenänderung des Werkstoffs und s_{ijk}^E die elastische Nachgiebigkeit bei konstantem elektrischen Feld E . Die Indizes k und m stehen für die Kraftrichtung und Flächennormale der Beziehung $T_{km} = F_k / A_m$. Die Gleichungen 2.6 und 2.7 beschreiben den linearen Zusammenhang bei Kleinsignalverhalten.

Setzt man eine piezoelektrische Probe einem sinusförmigen elektrischen Wechselfeld aus, so kontrahiert bzw. expandiert das Material bei kleinen Frequenzen in Phase mit dem erregenden elektrischen Feld. Erhöht man die Frequenz, so findet man Resonanzen mit möglichen

Oberwellen für die zugehörigen Schwingungsmoden, welche durch die Geometrie der untersuchten Probe bestimmt werden. Gerade im Bereich hoher Frequenzen treten z.B. aufgrund der vorliegenden Massenträgheit Schwingungsverluste sowie Phasenverschiebungen auf.

Um das Wandlerverhalten in diesem Bereich zu beschreiben, führt man den sogenannten Materialkopplungsfaktor k ein. Dieser ist durch die Beziehung

$$k_{em}^2 = \frac{d^2}{s^E \epsilon^T} \quad (2.8)$$

gegeben. Betrachtet man den Resonanzfall einer Schwingung im piezoelektrischen Material, so lässt sich dieser durch das in Abbildung 2.7 dargestellte Ersatzschaltbild beschreiben.

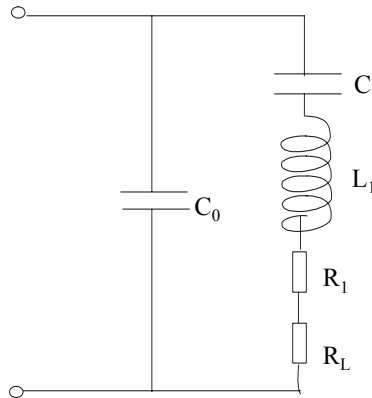


Abbildung 2.7: Ersatzschaltbild eines elektro-mechanischen Wandlers, C_0 = Kapazität der Wandleranordnung, C_1 = Federsteifigkeit, L_1 = Träge Masse, R = Reibungsverluste

Führt man nun den Begriff des effektiven elektromechanischen Kopplungsfaktors

$$k_{em}^2{}_{eff} = \frac{\text{in mechanische umgewandelte elektrische Energie}}{\text{gesamte gespeicherte elektrische Energie}}, \quad (2.9)$$

oder

$$k_{em}^2{}_{eff} = \frac{\text{in elektrische umgewandelte mechanische Energie}}{\text{gesamte gespeicherte mechanische Energie}}. \quad (2.10)$$

ein, so kann man folgenden Zusammenhang aus der Abbildung 2.7 ableiten:

$$k_{em}^2 = \frac{f_{parallel}^2 - f_{seriell}^2}{f_{parallel}^2} \approx 2 \frac{f_{parallel} - f_{seriell}}{f_{seriell}}. \quad (2.11)$$

Somit kann man den effektiven Kopplungsfaktor aus dem Frequenzabstand zwischen Serien- ($f_{seriell}$) und Parallelresonanz ($f_{parallel}$) der untersuchten Probengeometrie bestimmen.

2.2.2 Das hexagonale Gitter

Die in dieser Arbeit verwendeten piezoelektrisch aktiven Dünnschichten Zinkoxid (ZnO) und Aluminiumnitrid (AlN) besitzen beide eine hexagonale Gitterstruktur der Raumgruppe $P6_3mc$ (186) nach Auld [Aul73a]. In der Abbildung 2.8 ist der Aufbau dieser Elementarzelle am Beispiel des Zinkoxid skizziert. Schematisch unterscheidet sich der Aufbau einer Aluminiumnitrid-Gitterzelle darin, dass der Platz der Zinkatome durch Aluminiumatome und der der Sauerstoffatome durch Stickstoffatome besetzt ist.

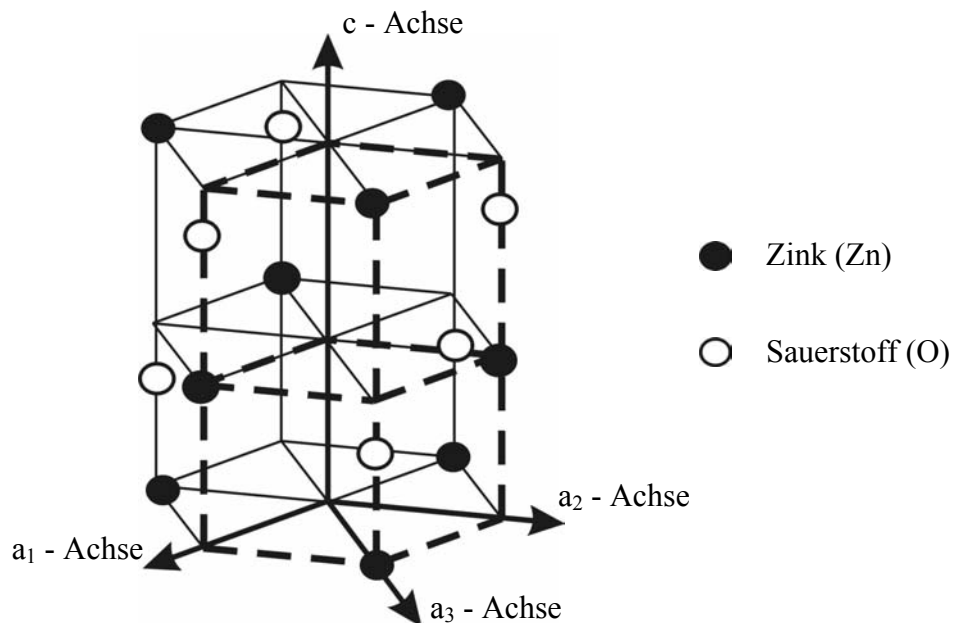


Abbildung 2.8: Elementarzelle eines hexagonalen Gittersystems

Die in der Abbildung 2.8 dargestellte Elementarzelle besitzt eine sechseckige Grundfläche gleicher Kantenlänge. In jeder Ecke dieses Sechsecks befindet sich abwechselnd ein Zink- oder Sauerstoffatom. Die Ebene der Sauerstoffatome ist dabei hinsichtlich der Ebene der Zinkatome entlang der c-Achse parallel verschoben. Somit hat jedes Zinkatom ein Sauerstoffatom als unmittelbaren Nachbarn. Die Gitterkonstanten einer Zinkoxid- bzw. Aluminiumnitrid-Elementarzelle sind in der Tabelle 2.1 zusammengestellt.

Gitterkonstante / Material	Zinkoxid	Aluminiumnitrid
c – Achse	5,206	4,979
a – Achse	3,249	3,111

Tabelle 2.1: Gitterkonstanten einer ZnO- bzw. AlN-Elementarzelle

Aufgrund der vorliegenden Symmetrie kann jeder Punkt der obigen Elementarzelle über die Koordinaten a_1 , a_2 sowie c beschrieben werden. Auf eine Angabe der Koordinate a_3 kann zur vollständigen Beschreibung also verzichtet werden.

In der Abbildung 2.9 sind die vier wichtigsten Netzebenen der hexagonalen Elementarzelle dargestellt. Dies sind die linear unabhängigen Netzebenen mit den Millerschen Indizes $(hkl) = (100)$, (002) , (101) , (110) .

Zur besseren Übersichtlichkeit ist deren Lage im ersten Quadranten dargestellt, also für $a_1 > 0$, $a_2 > 0$ und $c > 0$. Dieser Quadrant, in der Abbildung 2.8 durch gestrichelte Linien herausgehoben, besitzt ein Parallelogramm als Grundfläche.

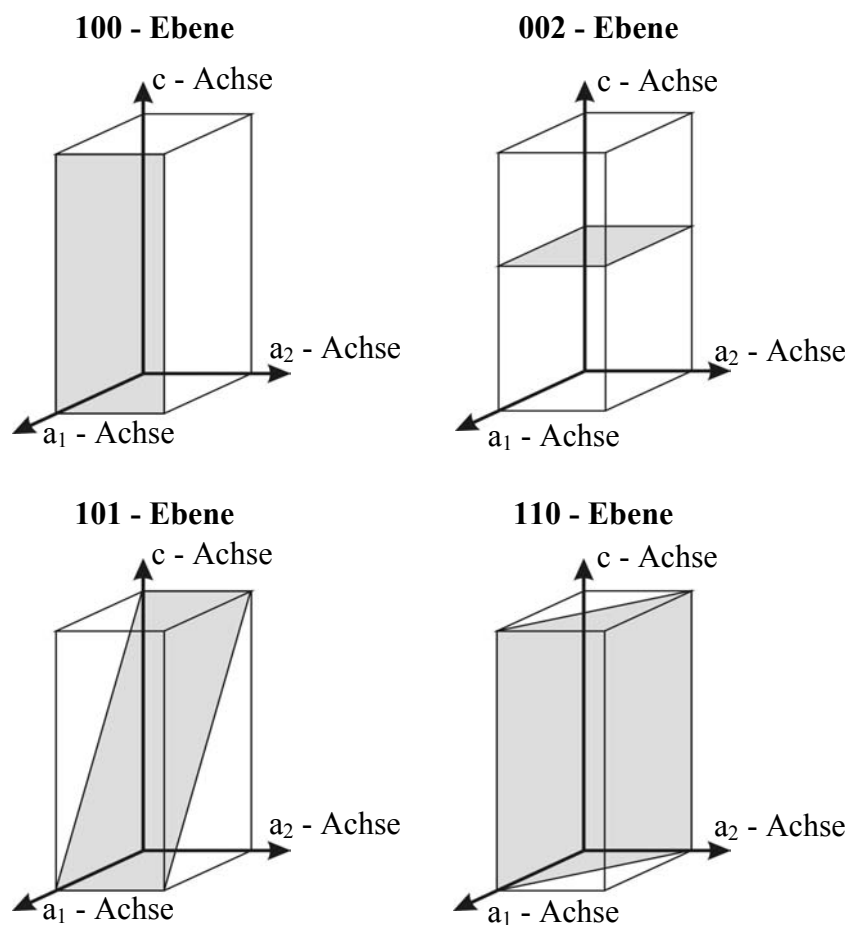


Abbildung 2.9: Netzebenen der hexagonalen Gitterstruktur

In der Tabelle 2.2 sind die in der Abbildung 2.9 dargestellten Netzebenen mit ihren Millerschen Indizes und den Literaturwerten ihrer Netzebenenabstände d_{hkl} aufgelistet.

Millerscher Index (hkl)	Netzebenenabstand d_{hkl}	
	Zinkoxid	Aluminiumnitrid
(100)	2,8143 Å	2,695 Å
(002)	2,6033 Å	2,49 Å
(101)	2,4759 Å	2,371 Å
(110)	1,6247 Å	1,5559 Å

Tabelle 2.2: Netzebenen des hexagonalen Gitters mit den zugehörigen Millerschen Indizes und Literaturwerten für Netzebenenabstände.

Unter Berücksichtigung der Symmetrieeigenschaften einer hexagonalen Gitterstruktur lassen sich nach Schaumburg [Sch94] die Matrizen der Gleichungen 2.6 und 2.7 folgendermaßen darstellen:

$$s_{ij}^T = \begin{pmatrix} s_{11}^E & s_{12}^E & s_{13}^E & 0 & 0 & 0 \\ s_{12}^E & s_{11}^E & s_{13}^E & 0 & 0 & 0 \\ s_{13}^E & s_{13}^E & s_{33}^E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{55}^E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{55}^E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_{66}^E \end{pmatrix}, \text{ wobei } s_{66}^E = 2(s_{11}^E - s_{12}^E), \quad (2.12)$$

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \text{ und} \quad (2.13)$$

$$\varepsilon_{ij}^T = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11}^T & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{11}^T & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33}^T \end{pmatrix}. \quad (2.14)$$

Das piezoelektrische Verhalten des Werkstoffes wird dabei durch die Matrix d_{ij} beschrieben. Hierbei steht d_{15} für den Fall, bei dem ein elektrisches Feld senkrecht zur c-Achse vorliegt (Scherungseffekte). Liegt hingegen ein elektrisches Feld in Richtung der c-Achse an und es

erfolgt eine Längenänderung im Kristallgitter senkrecht zur c -Achse, so ist dieser Zusammenhang durch d_{31} gegeben. Liegen sowohl das elektrische Feld als auch die Längenänderung in Richtung der c -Achse, so beschreibt d_{33} diese Abhängigkeit.

Mit den drei Koeffizienten d_{15} , d_{33} , und d_{31} ist daher jede auftretende geometrische Änderung eines Körpers mit hexagonalem Gitter unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes beschreibbar. Die im Rahmen dieser Arbeit abgeschiedenen piezoelektrischen Schichten wurden hinsichtlich der piezoelektrischen Konstanten d_{33} untersucht. Diese Messungen werden in Kapitel 4.3.1 dargestellt. Frühere Arbeiten haben gezeigt, dass für die Verwendung in OFW-Bauelementen eine Vorzugsorientierung der c -Achse senkrecht zur Oberfläche notwendig ist.

2.3 Die elektro-mechanische Wandlung

Zur Erzeugung akustischer Oberflächenwellen werden auf der Oberfläche piezoelektrischer Materialien Metallelektroden abgeschieden. Man unterscheidet in Metallelektroden des Typs „einfach“ und „zweifach“ [Has00]. Diese beiden Elektrodenanordnungen sind in der Abbildung 2.10 dargestellt.

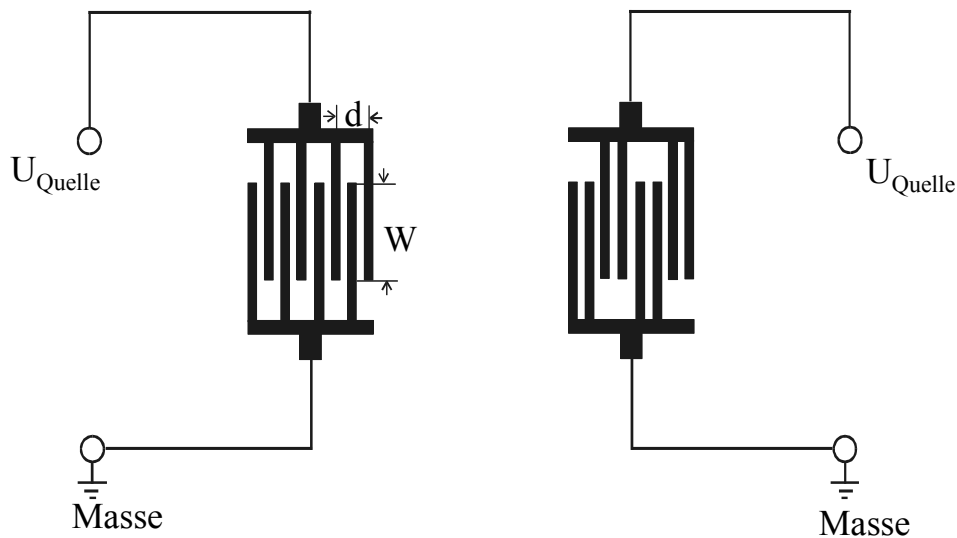


Abbildung 2.10: Layout der Elektrodenanordnung. Typ „einfach“ links, Typ „zweifach“ rechts

Die linke Elektrodenanordnung der Abbildung 2.10 zeigt einen elektro-mechanischen Wandler mit einfacher Elektrodengeometrie. Das bedeutet, dass sich die Elektroden unterschiedlicher Polarität abwechseln. Betrachtet man die linke Struktur, so wird genau dann die optimale Energie in die Oberfläche eingekoppelt, wenn die Wellenlänge λ_0 der einzukoppelnden Frequenz dem Abstand d entspricht. Mit dem Zusammenhang zwischen der Phasengeschwindigkeit, der Wellenlänge und der Frequenz einer Welle ergibt sich die Beziehung

$$f_0 = \frac{v_{ph}}{\lambda_0} = \frac{v_{ph}}{d_{\text{Elektroden}}} . \quad (2.15)$$

Das bedeutet, dass die Frequenz einer in eine piezoelektrisch aktive Schicht eingekoppelten Oberflächenwelle lediglich vom Abstand der Elektroden $d_{\text{Elektroden}}$ abhängt [Coq66]. Die aus der Gleichung 2.15 resultierende Frequenz beschreibt die Resonanz der Elektrodenanordnung. Die Phasengeschwindigkeit ist vom verwendeten Festkörper abhängig und somit nur bedingt wählbar bzw. variierbar.

Betrachtet man nun eine Oberflächenwelle, welche durch das elektrische Feld zwischen zwei Elektroden unterschiedlicher Polarität erzeugt wird, so wird sich diese in beide Richtungen von dieser Quelle mit der Phasengeschwindigkeit v_{ph} ausbreiten. Arbeiten, wie die von Bristol et. al. haben gezeigt, dass mechanische Reflexionen an den Metallelektroden genau dann auftreten, wenn der Abstand zwischen zwei Elektrodenkanten gerade $\lambda/4$ beträgt. Dies ist bei einer Elektrodenstruktur des Typs „einfach“ erfüllt. Bei einer Elektrodenanordnung des Typs „zweifach“, wie sie im rechten Bild der Abbildung 2.10 dargestellt ist, treten wesentlich weniger Reflexionen an den Elektrodenkanten auf. Bei einer „zweifach“ Anordnung ist der Abstand zwischen zwei Elektroden $\lambda/8$. Somit heben sich die mechanischen Reflexionen der Oberflächenwellen an den Elektrodenkanten auf [Bri72]. Reflexionen, wie sie bei Elektroden des Typs „einfach“ auftreten, wirken sich gerade bei elektro-mechanischen Wandlern mit einer großen Anzahl symmetrisch angeordneter Elektroden aus. Die in dem linken Bild der Abbildung 2.10 dargestellte Überlappung der Elektroden W beeinflusst im Wesentlichen die Ausbreitung der Oberflächenwelle. Eine gerichtete Ausbreitung einer planaren Oberflächenwelle ist nur mit der Bedingung $W \gg \lambda_0$ zu erzielen.

Neben den obigen Betrachtungen unterscheidet man OFW-Bauelemente generell in Verzögerungsleitungen und Resonatoren. Beide bestehen aus zwei gegenüberliegenden Elektrodenanordnungen zum Einkoppeln bzw. Auskoppeln einer Oberflächenwelle.

2.3.1 Resonatoren

Als Resonatoren bezeichnet man OFW-Bauelemente mit sehr schmalen Bandpassverhalten. Der prinzipielle Aufbau ist am Beispiel eines Zweitorresonators in der Abbildung 2.11 dargestellt.

Der Zweitorresonator besteht aus zwei gegenüberliegenden Elektrodenanordnungen. In dem dargestellten Fall beschreibt die linke Elektrodenanordnung den elektro-mechanischen und die rechte den mechanisch-elektrischen Wandler. Auf beiden Seiten der Wandler-Elektrodenstrukturen befinden sich symmetrisch angeordnete Reflektoren. An diesen Reflektoren werden die erzeugten Oberflächenwellen reflektiert. Koppelt man genau die Resonanzfrequenz ein, welche durch die Elektrodenanordnung über die Gleichung 2.15 gegeben ist, so bildet sich eine stehende OFW aus. Diese OFW zeichnet sich gerade durch eine sehr hohe Güte aus [Mon94]. Einen Resonator bezeichnet man als Gassensor, wenn durch die Adsorption von Gasen eine Änderung der OFW-Phasengeschwindigkeit hervorgerufen wird. Dies erreicht man über die Beschichtung der Oberfläche mit einem gassensitiven Film. Diese Adsorptionsphänomene werden in dem Kapitel 2.4.1 dargestellt.

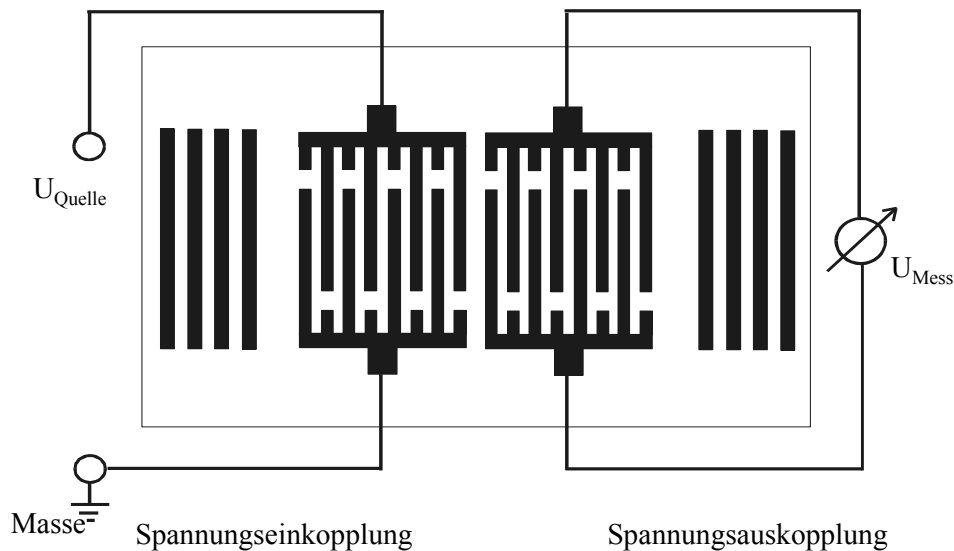


Abbildung 2.11: Layout einer Elektrodenanordnung des Typs Resonator. Dargestellt sind die Elektrodenanordnungen der elektro-mechanischen bzw. mechanisch-elektrischen Wandlung, sowie die Reflektoren auf der linken und rechten Seite.

2.3.2 Verzögerungsleitungen

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zum Betriebsverhalten massensensitiver Gassensoren wurden Verzögerungsleitungen hergestellt und optimiert. Im Gegensatz zu einem Resonator befinden sich bei einer Verzögerungsleitung keine Reflektoren an den Seiten der Wandlerstrukturen. Auch ist zwischen dem elektro-mechanischen und dem mechanisch-elektrischen Wandler ein definierter Abstand vorgesehen. Eine solche Verzögerungsleitung ist in der Abbildung 2.12 dargestellt.

Auch bei einer Verzögerungsleitung ist das Betriebsverhalten gemäß der Gleichung 2.15 über die Elektrodenstruktur gegeben. Die von dem elektro-mechanischen Wandler erzeugte OFW breitet sich von diesem aus und gelangt zu dem mechanisch-elektrischen Wandler. Dort wird sie wieder in ein elektrisches Signal umgewandelt. Kann man erreichen, dass aus einer Gasadsorption eine Änderung der OFW-Phasengeschwindigkeit resultiert, so kann man eine Verzögerungsleitung ebenfalls als Gassensor verwenden. Dies erreicht man durch die Beschichtung mit einem massensensitiven Film.

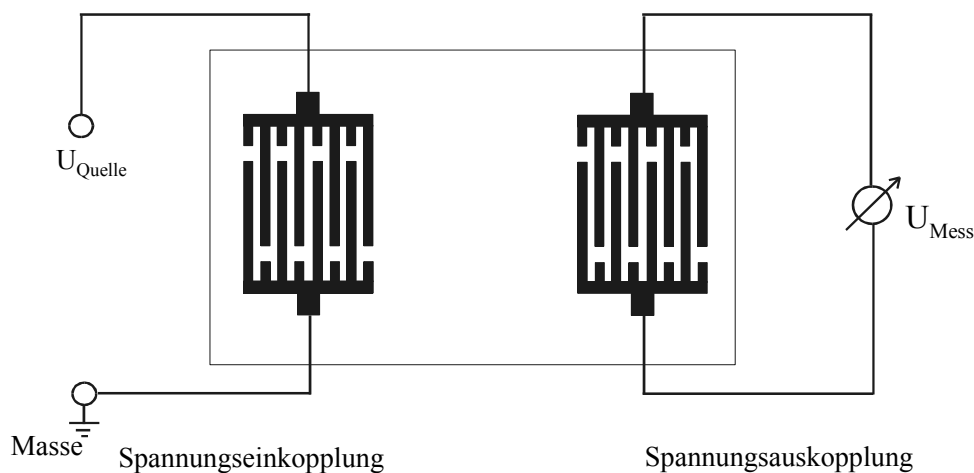


Abbildung 2.12: Layout einer Elektrodenanordnung des Typs Verzögerungsleitung. Dargestellt sind die Elektrodenanordnungen der elektro-mechanischen bzw. mechanisch-elektrischen Wandlung. Die freie Strecke zwischen zwei gegenüberliegenden Elektrodenanordnungen beschreibt die Verzögerungsleitung.

Auch bei einer Verzögerungsleitung ist das Betriebsverhalten gemäß der Gleichung 2.15 über die Elektrodenstruktur gegeben. Die von dem elektro-mechanischen Wandler erzeugte OFW breitet sich von diesem aus und gelangt zu dem mechanisch-elektrischen Wandler. Dort wird sie wieder in ein elektrisches Signal umgewandelt. Kann man erreichen, dass aus einer Gasadsorption eine Änderung der OFW-Phasengeschwindigkeit resultiert, so kann man eine Verzögerungsleitung ebenfalls als Gassensor verwenden. Dies erreicht man durch die Beschichtung mit einem massensensitiven Film.

Bei der Detektion von Gasen stehen bei einer Verzögerungsleitung im Wesentlichen die Betriebsfrequenz sowie die Phasenverschiebung des übertragenen Signals als Messgrößen zur Verfügung. Dabei hängt es im Wesentlichen vom Design des Bauelements ab, welche Messgröße das qualitativ bessere Messsignal liefert. Beide Messsignale können auf eine Änderung der OFW-Phasengeschwindigkeit zurückgeführt werden. Für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen zum Temperaturverhalten der OFW-Bauelemente wurde die Betriebsfrequenz als Messgröße verwendet.

2.3.3 Elektrische Beschreibung des Transmissionsverhaltens

Zur Beschreibung des elektrischen Verhaltens einer elektro-mechanischen Wandlerstruktur wurde das Verfahren der Streuparametermessung verwendet. Dieses Verfahren wird üblicherweise zur elektrischen Charakterisierung hochfrequenter Bauelemente beschrieben. Zur Charakterisierung von hochfrequenten OFW-Bauelementen werden üblicherweise Netzwerk-analysatoren verwendet. Diese Messung der Streuparameter ist in der Abbildung 2.13 dargestellt.

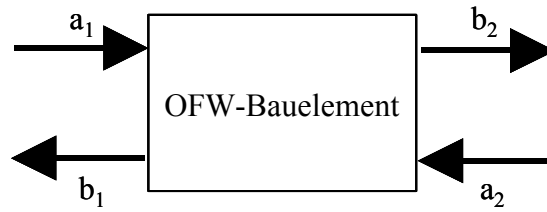


Abbildung 2.13: Darstellung der S-Paramettermessung einer elektro-mechanischen Wandlerstruktur

In der Abbildung 2.13 sind die in das OFW-Bauelement eingekoppelten Signale mit a_i und die reflektierten Signale mit b_i bezeichnet. Dabei sind a_i bzw. b_i normalisierte Größen mit der Einheit dBm. Die Quadrate dieser Größen korrelieren mit der Leistung, so dass $(0 \text{ dBm})^2$ gerade 1 mW ergibt. Kann man von einem linearen Netzwerk ausgehen, so lässt sich der dargestellte Zusammenhang über die Matrix

$$\begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} \\ s_{21} & s_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} \quad (2.16)$$

beschreiben. Hierbei beschreiben die Matrixelemente s_{ij} die vom Netzwerkanalysator bestimmten Streuparameter. Bei symmetrischen Bauelementen bzw. symmetrischer Anordnung der elektro-mechanischen Wandler (siehe Abbildung 2.12) gilt für die Streuparameter $s_{12} = s_{21}$ und $s_{11} = s_{22}$ [Mor85]. Den Streuparameter $s_{12} = s_{21}$ bezeichnet man als Transmissionskoeffizient und den Streuparameter $s_{11} = s_{22}$ bezeichnet man als Reflexionskoeffizient.

2.3.4 Diffraktionserscheinungen und Resonatorgüte

Wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben, lässt sich die Ausbreitung einer Oberflächenwelle in den Fresnel sowie in den Fraunhofer Bereich aufteilen. In den im Folgenden beschriebenen Betrachtungen wird die als Fraunhofer Bereich bezeichnete Zone näher beschrieben. In diesem Bereich breitet sich die Wellenfront einer Oberflächenwellenfront tendenziell kugelförmig aus. Dies führt zu dem in der Abbildung 2.14 schematisch dargestellten Effekt der Diffraktionserscheinung.

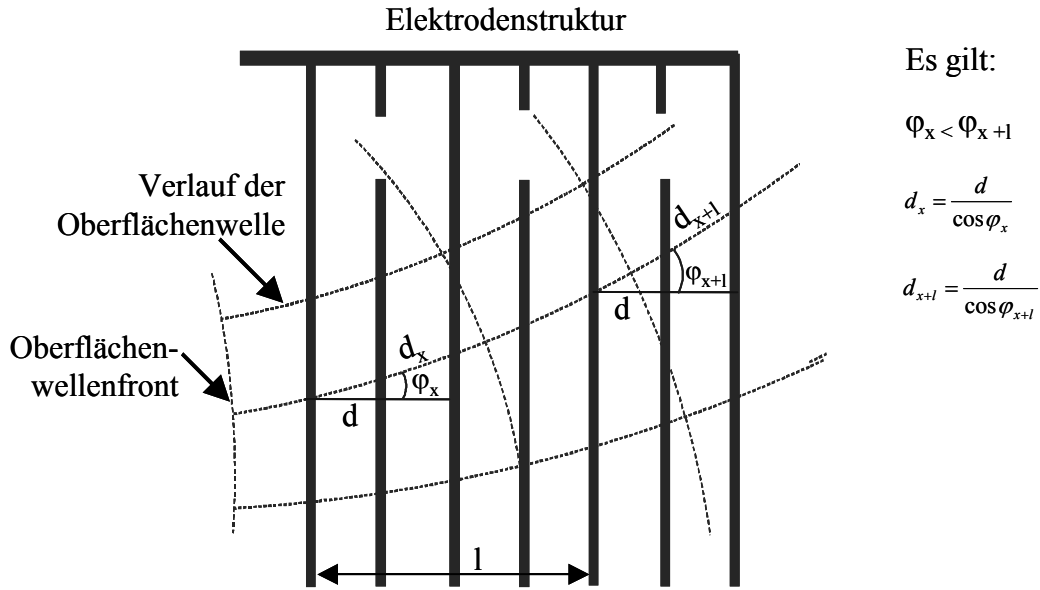


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung der Diffraktionserscheinung am Beispiel einer Elektrodenanordnung des Typs „einfach“.

Die Abbildung 2.14 zeigt den Ausschnitt aus einer Elektrodenanordnung des Typs „einfach“. Dargestellt ist der Verlauf der Oberflächenwelle sowie die senkrecht dazu verlaufende Wellenfront. Betrachtet man den Verlauf einer Oberflächenwellenlinie, so schneidet diese die Elektrode am Ort x im Winkel φ_x . Die Elektrode am Ort $x + l$ wird dagegen durch die kugelförmige OFW-Ausbreitung in einem Winkel von φ_{x+l} geschnitten. Aus diesem Verlauf der Oberflächenwellen-Ausbreitungsrichtung folgt unmittelbar die Beziehung $\varphi_{x+l} > \varphi_x$. Daraus folgt weiterhin, dass sich am Ort x der effektive Abstand zwischen den Elektroden zu d_x und am Ort $x+l$ zu d_{x+l} berechnet. Aus der Gleichung 2.15 folgt weiterhin für die am Ort x bzw. am Ort $x+l$ in ein elektrisches Signal umgewandelte Frequenz folgende Beziehung:

$$\left[f_{0(x)} = \frac{v_{ph}}{d_x} \right] > \left[f_{0(x+l)} = \frac{v_{ph}}{d_{x+l}} \right]. \quad (2.17)$$

Für das Transmissionsverhalten des OFW-Bauelementes bedeutet das, dass ihm Frequenzen mit einer effektiven Bandbreite $BW_{effektiv}$ von

$$BW_{effektiv} = f_{0(x)} - f_{0(x+d*n)} \quad [Hz] \quad (2.18)$$

zugrunde liegen. Die Größe d beschreibt hierbei den Abstand zwischen zwei Elektrodenpaaren, wobei n die Zahl der Elektrodenpaare in einer elektro-mechanischen Wandlerstruktur darstellt. Der Wert v_{ph} beschreibt die Phasengeschwindigkeit der Oberflächenwelle. Dieser

Effekt der Bandverbreiterung des Übertragungsverhaltens einer Oberflächenwelle wird wesentlich durch die Überlappung der Elektroden W (siehe Abbildung 2.10) beschrieben. Bei zu großer Überlappung W und zu großer Anzahl der Elektroden können diese Effekte zu einer störenden Bandverbreiterung führen.

Berücksichtigt man nun die Überlegungen aus Kapitel 2.1.3, so kann man bei anisotropen Festkörpern davon ausgehen, dass die Effekte der Diffraktion in der Zone des Fresnel Bereichs vernachlässigbar sind. Erst bei zu großem Abstand zwischen der elektro-mechanischen und der mechanisch-elektrischen Wandlerstruktur müssen diese Effekte berücksichtigt werden. Bei isotropen Festkörpern ist der Einfluss der Diffraktionserscheinung wesentlich größer, da der Fresnel Bereich vernachlässigbar klein ist. Somit treten diese Effekte bereits bei kleinen Abständen auf.

Üblicherweise werden OFW-Bauelemente zur Detektion von Gasen als frequenzbestimmende Komponente in einer Oszillatorschaltung als Resonator aufgebaut. Wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben, führen Sorptionseffekte des zu detektierenden Gases zu einer Änderung der Resonanzfrequenz. Gerade beim Nachweis kleiner Konzentrationen des zu detektierenden Analytes ist es erforderlich, OFW-Bauelemente mit hoher Güte aufzubauen. Die Güte eines OFW-Bauelements ist gegeben über die Beziehung

$$Q = \frac{f_0}{BW} \quad (2.19)$$

und wird somit über die Bandbreite des OFW-Bauelements bestimmt [Col66]. Aus der Gleichung 2.19 kann man ableiten, dass die Güte des OFW-Bauelements um so kleiner ist, je größer die Bandbreite der Resonanzfrequenz. Hat ein OFW-Bauelement z.B. eine recht hohe Bandbreite, wie bei dem in der Abbildung 2.15 dargestellten Übertragungsverhalten, so können Frequenzen von etwa 321 MHz bis 329 MHz übertragen werden.

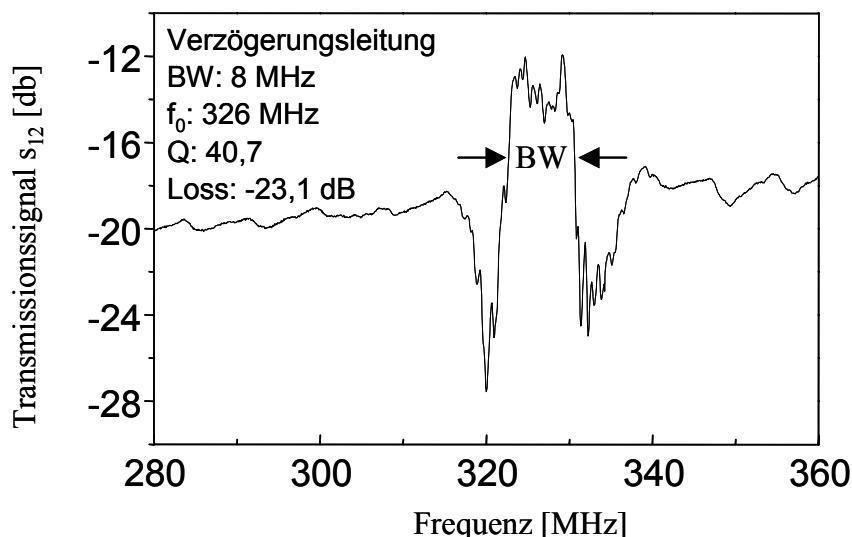


Abbildung 2.15: Bandbreite am Beispiel eines OFW-Bandpasses. Die Betriebsfrequenz dieses Bauelements beträgt etwa $f_0 = 325$ MHz und die Bandbreite $BW = 8$ MHz.

Würde die Sorption eines Gases eine Frequenzänderung von wenigen Hz hervorrufen, so würde dieses Signal im Grundrauschen untergehen. Die Bandbreite eines OFW-Bauelements kann gemäß der Gleichung 2.20

$$BW = \frac{v_{ph}}{n * d} \quad (2.20)$$

verringert werden, indem man einen elektro-mechanischen Wandler aus möglichst vielen Elektrodenpaaren aufbaut.

2.3.4 Der Substrateinfluss

Früherere Arbeiten wie die von Venema [Ven81] haben gezeigt, dass das Transmissionsverhalten von monolithisch aufgebauten OFW-Bauelementen nicht nur von der Elektrodengeometrie abhängt. Über den in der Gleichung 2.15 dargestellten Zusammenhang zwischen Elektrodenabstand und Betriebsfrequenz hinaus ist die Phasengeschwindigkeit der OFW von den Dickenverhältnissen der einzelnen Schichten monolithisch aufgebauter OFW-Bauelemente abhängig. Dieser Zusammenhang wurde in Arbeiten wie der von Visser [Vis89] gezeigt.

Visser stellte darüber hinaus den Einfluss der Schichtdickenverhältnisse auf die Kopplungskonstante k dar. Dieser Zusammenhang ist in der Abbildung 2.16 am Beispiel der von Visser untersuchten OFW-Bauelemente dargestellt. Bei den von Visser verwendeten Bauelementen befinden sich die elektro-mechanischen Wandlerstrukturen zwischen der piezoelektrischen Schicht und einer SiO_2 -Schicht.

Der linke Teil der Abbildung 2.16 zeigt den Zusammenhang zwischen der Kopplungskonstanten k und der normierten Dicke einer ZnO -Schicht. Dargestellt ist dieser Zusammenhang für das Schichtdickenverhältnis $h_{\text{ZnO}} / h_{\text{SiO}_2} = 0,1$ und $h_{\text{ZnO}} / h_{\text{SiO}_2} = 0,35$. Zu erkennen ist, dass der Wert der elektro-mechanischen Kopplung deutlich von den Dickenverhältnissen beeinflusst wird. Der größere Wert bzgl. der elektro-mechanischen Kopplung zeigt sich in dem Verhältnis $h_{\text{ZnO}} / h_{\text{SiO}_2} = 0,35$.

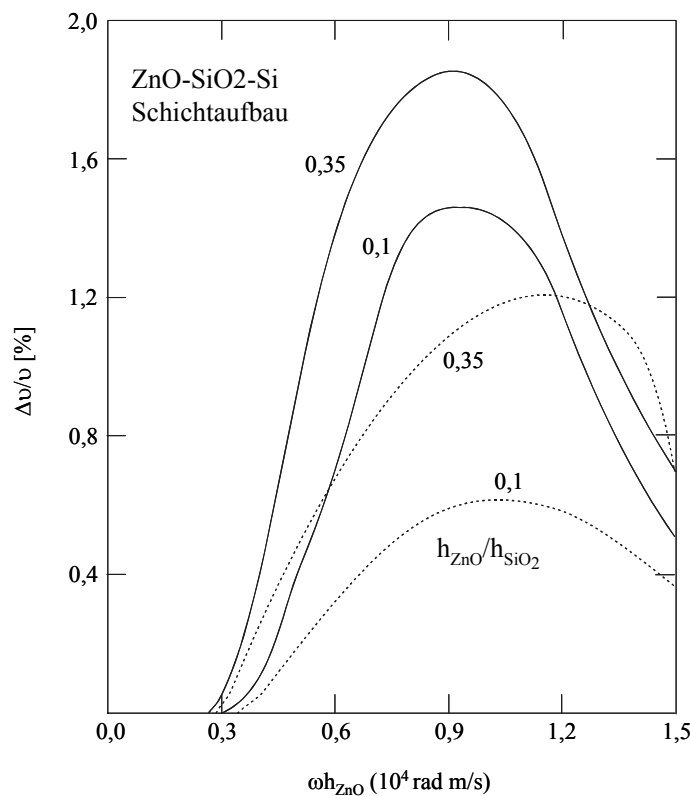


Abbildung 2.16: Zusammenhang zwischen der Kopplungskonstanten k bei einer Rayleigh-Welle erster (durchgezogen) bzw. zweiter Ordnung (gestrichelt). Der linke Teil zeigt diesen Zusammenhang für ZnO bei den Verhältnissen $h_{\text{ZnO}}/h_{\text{SiO}_2} = 0,1$ und $h_{\text{ZnO}}/h_{\text{SiO}_2} = 0,35$ [Vis89].

2.4 Ad- oder Absorption bzw. Desorption von Gasen

Um einem OFW-Bauelement sensitive Eigenschaften zu geben, ist eine sogenannte massensensitive Beschichtung der Oberfläche notwendig. Dieser Aufbau wurde bereits in der Abbildung 2.1 skizziert. Die gassensitiven Eigenschaften eines OFW-Bauelements beruhen auf Sorptionseffekten an Oberflächen und damit verbundenen Änderungen der physikalischen Eigenschaften der Oberflächenschicht. Wie in der Einleitung dieser Arbeit beschrieben, beeinflussen diese Änderungen das Übertragungsverhalten eines OFW-Bauelements. Im Folgenden werden diese Effekte beschrieben.

Die Gassensitivität der OFW-Bauelemente beruht auf der Eigenschaft, dass Gasmoleküle aus der Atmosphäre an die Oberfläche gelangen und dort Bindungen eingehen. Diesen Vorgang nennt man Adsorption. Hierbei wird zwischen der Physisorption einerseits und der Chemisorption andererseits unterschieden.

Die Physisorption, auch physikalische Adsorption genannt, wird durch Dispersionseffekte und Dipolwechselwirkungen bestimmt. Bei Dispersionseffekten handelt es sich um die Wechselwirkung induzierter Dipole, während man als Dipolwechselwirkung die

Wechselwirkung vorhandener Dipole bezeichnet. Bindungen auf der Basis von Dipolwechselwirkungen werden durch Van-der-Waals-Kräfte beschrieben.

Die bei der Physisorption frei werdende Energie liegt im Bereich der Kondensationsenthalpie von Gasen und somit in der Größenordnung von 20 kJ/mol. Diese Energie reicht nicht aus, um Bindungen aufzubrechen. Das führt dazu, dass physisorbierte Teilchen ihre Energie in Form von Wärme abgeben und bei Zimmertemperatur nach einer sehr kurzen Verweildauer ($\ll 1$ s) wieder desorbieren. Diese Verweildauer ist proportional zu $e^{-(E_0/kT)}$, wobei E_0 für die Bindungsenergie, k für die Boltzmannkonstante und T für die Temperatur steht.

Bei der Chemisorption liegt meist eine exotherme, chemische Reaktion vor, bei der wesentlich größere Energien frei werden als bei der Physisorption. Die frei werdenden Energien liegen hier in einer Größenordnung von etwa 200 kJ/mol. Diese Energie reicht aus, um Bindungen aufzubrechen. Somit können die Gasteilchen eine chemische (kovalente) Bindung mit der Oberfläche eingehen. Diese Bindungen sind gegenüber der Physisorption deutlich stabiler.

Die Wahrscheinlichkeit, mit welcher diese Adsorptionen stattfinden, ergibt sich aus dem Quotienten s

$$s = \frac{\text{Adsorbierte Teilchen pro Zeiteinheit}}{\text{Auftreffende Teilchen pro Zeiteinheit}} \quad (2.21)$$

Mit zunehmender Bedeckung der Oberfläche nimmt die Adsorptionswahrscheinlichkeit ab. Das liegt daran, dass die Gasteilchen über die Oberfläche wandern, bis sie einen unbesetzten Platz finden. Darüber hinaus verkleinert sich die Adsorptionswahrscheinlichkeit mit zunehmender Temperatur. Steigt die Temperatur, so können die Gasteilchen keine Energie abgeben und werden teilweise direkt desorbiert. Andere nehmen thermische Energie auf und überwinden so die zur Desorption notwendigen Aktivierungsenergien. Die Lage des sich einstellenden Gleichgewichts zwischen Adsorption und Desorption ist also einerseits von der Oberflächenbeschaffenheit der massensensitiven Schicht und andererseits von der Häufigkeit der auf die Oberfläche auftreffenden Teilchen ($\approx$ dem Partialdruck des Adsorbats) abhängig.

Wie oben beschrieben, bildet sich zwischen den adsorbierten und desorbierten Gasteilchen ein dynamisches Gleichgewicht aus. Eine Beschreibung der Partial- bzw. Gesamt-druckabhängigkeit wird hierbei durch die verschiedenen Modelle für Adsorptionsisotherme gegeben.

Die Langmuirsche-Adsorptionsisotherme basiert auf der Annahme, dass alle Adsorptionsplätze äquivalent sind und die Adsorptionswahrscheinlichkeit nicht vom Besetzungsgrad der Nachbarplätze abhängt. Eine mathematische Beschreibung des dynamischen Gleichgewichts ist durch die Gleichung 2.22

$$\vartheta = K \cdot p / (1 + K \cdot p) \quad (2.22)$$

gegeben, wobei K = Adsorptionsgeschwindigkeit / Desorptionsgeschwindigkeit, ϑ die Langmuirsche-Adsorptionsisotherme und p der Partialdruck der adsorbierten Gasart ist.

Ist die Adsorption zusätzlich mit einer Dissoziation verbunden, so ist die Adsorption nicht mehr nur druckabhängig, sondern auch von der Wahrscheinlichkeit abhängig, freie

Bindungsplätze zu finden. Die Desorption ist proportional zur Wahrscheinlichkeit, mit der sich die adsorbierten Gasatome auf der Oberfläche begegnen.

Die Adsorptionsisotherme errechnet sich somit durch

$$\vartheta = (K \cdot p)^{1/2} / \left(1 + (K \cdot p)^{1/2} \right). \quad (2.23)$$

Die Langmuirsche-Adsorptionsisotherme zeigt eine Sättigung der massensensitiven Schicht bei sehr hohen Partialdrücken und nähert sich dem Wert 1.

Berücksichtigt man den Effekt, dass eine adsorbierte Schicht von Gasteilchen als Basis für eine weitere Adsorption dienen kann, so zeigt sie auch bei hohen Partialdrücken keine Sättigung. Diese weiteren Sorptionen basieren meist auf der Physisorption. Eine Beschreibung dieses Effekts ist durch die BET-Isotherme (benannt nach S. Brunauer, P. Emmett und E. Teller) gegeben.

$$V / V_{mon} = c z / [(1 - z)(1 - (1 - c)z)] \quad (2.24)$$

Hierbei bezeichnet V das gesamte adsorbierte Volumen, V_{mon} das Volumen der ersten adsorbierten Monoschicht, c das Verhältnis zwischen Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit sowie z das Verhältnis aus Gleichgewichtsdruck und Dampfdruck der adsorbierten Substanz.

2.5 Temperaturstabilität der OFW-Bauelemente

Bei der Betrachtung von Temperatureffekten soll im Folgenden in zwei Bereiche unterschieden werden. Der erste Bereich beschreibt den Temperatureinfluss auf das Übertragungsverhalten einer Oberflächenwelle. Dabei kann eine Temperaturerhöhung zu einer Frequenzänderung der OFW führen. Dieser Zusammenhang wird über den Temperaturkoeffizienten der Betriebsfrequenz TCF, wie in der Gleichung 2.25 vereinfacht dargestellt, beschrieben.

$$TCF = f_r^{-1} \frac{\partial f_r}{\partial T}. \quad (2.25)$$

Dabei bezeichnet f_r die Resonanzfrequenz des OFW-Bauelements und T die Temperatur. Oftmals wird die Temperaturabhängigkeit bei OFW-Bauelementen jedoch über die Verzögerungszeit beschrieben. Dieser Zusammenhang ergibt sich analog zur Gleichung 2.25 aus:

$$TCD = \tau^{-1} \frac{\partial \tau}{\partial T}. \quad (2.26)$$

Die aus den Gleichungen 2.25 und 2.26 resultierenden Temperaturkoeffizienten TCF und TCD können durch den Schichtaufbau der OFW-Bauelemente, durch die Materialeigenschaften der piezoelektrischen Schicht sowie der massensensitiven Schicht hervorgerufen werden.

Der zweite Temperatureffekt beschreibt den Einfluss der Temperatur auf die Adsorption bzw. Desorption von Gasen an den sensitiven Oberflächen. Von einem Gleichgewichtszustand spricht man bei Sorptionseffekten, wenn in einem Zeitintervall gleich viele Teilchen von der Oberfläche desorbiert wie adsorbiert werden. Dabei ist dieses Gleichgewicht im Wesentlichen von den Partialdrücken der vorliegenden Gase abhängig (siehe Kapitel 2.4.1). Führt man nun eine Proportionalitätskonstante $K_{\text{Adsorption}}$ ein, so ergibt sich nach Butler [But96]

$$K_{\text{Adsorption}} = \frac{\text{Konzentration der adsorbierten Komponente}}{\text{Konzentration des Trägergases}} \approx e^{\frac{E_a}{RT}}. \quad (2.27)$$

Hierbei beschreibt E_a die Bindungsenergie des adsorbierten Gases und R die ideale Gaskonstante. Bindungen an sensitiven Oberflächen können dabei als Physisorptionen mit einer Bindungsenergie kleiner 40 kJ/mol oder als Chemisorptionen mit einer Bindungsenergie von etwa 80 kJ/mol vorkommen. Physisorptionen können z.B. durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen hervorgerufen werden. Diese kommen z.B. bei polaren Gasen wie z.B. Alkoholen häufig vor. Chemisorptionen bezeichnen deutlich stabilere Bindungsarten wie z.B. die π - π Orbitalbindung. Für die Verwendbarkeit in einem massensensitiven OFW-Gassensor müssen die vorliegenden Bindungseffekte jedoch reversibel sein.

3. Herstellung der OFW-Bauelemente

In diesem Kapitel wird der Aufbau und die Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten OFW-Bauelemente beschrieben. Für die Untersuchungen in dieser Arbeit wurden Zweitorresonatoren sowie Verzögerungsleitungen auf Siliziumbasis hergestellt.

Die piezoelektrisch aktiven Dünnschichten sowie die Metallisierung der Interdigitalstruktur wurden mittels eines Sputterprozesses hergestellt. Für das Betriebsverhalten der OFW-Bauelemente sind die Qualität bzw. die physikalischen Eigenschaften der piezoelektrisch aktiven Schicht wie beispielsweise die piezoelektrische Kopplungskonstante von entscheidender Bedeutung. Diese hängen stark von der Prozessführung sowie von der Art und Beschaffenheit des darunter liegenden Substrates ab. Darüber hinaus ist ein großer Einfluss der elektromechanischen Wandlerstruktur auf das Betriebsverhalten der Bauelemente gegeben. Diese wurden ebenfalls in einem Sputterprozess hergestellt und hängen somit in ihren Materialeigenschaften wie z.B. dem spezifischen Widerstand von den verwendeten Sputterparametern ab.

3.1 Verwendete Prozessführung

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Sputterprozess handelt es sich um einen plasma-gesteuerten Prozess. Die Beschaffenheit und Eigenschaften dieses Plasmas werden im wesentlichen von dem verwendeten Prozessgas, der Spannungsquelle zur Plasmaerzeugung sowie der Anlagengeometrie, bestimmt.

Unter der reaktiven Prozessführung versteht man das Sputtern mit einem Prozessgasgemisch aus Inertgas (z.B. Argon) und einer reaktiven Gaskomponente (z.B. Sauerstoff). Der Sauerstoff reagiert dabei während des Abscheideprozesses mit dem Targetmaterial zur Bildung dielektrischer oder piezoelektrischer Dünnschichten. Unter einer nichtreaktiven Prozessführung versteht man das Sputtern mit Inertgas als alleinige Gaskomponente. Dieses Verfahren kommt vorwiegend bei der Abscheidung metallischer Dünnschichten zur Anwendung.

Darüber hinaus werden Sputterprozesse hinsichtlich der zur Plasmaerzeugung verwendeten Spannungsquelle, der sogenannten Entladungsart, unterschieden. Diese hat einen wesentlichen Einfluss auf den in der Prozesskammer vorliegenden Potentialverlauf. In dieser Arbeit wurden Hochfrequenz-, gepulste Gleichspannungs- und Gleichspannungs-Magnetron-Sputterprozesse eingesetzt.

Eine Zusammenstellung der in dieser Arbeit verwendeten Sputterprozesse ist in der Tabelle 3.1 gegeben. Zur Beschreibung der in dieser Arbeit verwendeten Sputterprozesse und der dabei ausgenutzten Effekte wird eine Unterscheidung gemäß des verwendeten Prozessgases in reaktives bzw. nicht reaktives Sputtern vorgenommen.

Entladungsart	Hochfrequenz	gepulste Gleichspannung	Gleichspannung
Prozessgase			
Argon mit reaktiver Gaskomponente	X	X	
Argon ohne reaktive Gaskomponente			X

Tabelle 3.1: Kombinationsmöglichkeiten der Prozessführung, dargestellt sind die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Sputtervarianten.

3.2 Verwendete Sputteranlage

Bei der in dieser Arbeit verwendeten Sputteranlage handelt es sich um eine Nordiko 2550 des Typs „Bottom to Top“ (Target unten, Substrat oben). Der prinzipielle Aufbau dieser Anlage ist in der Abbildung 3.1 dargestellt.

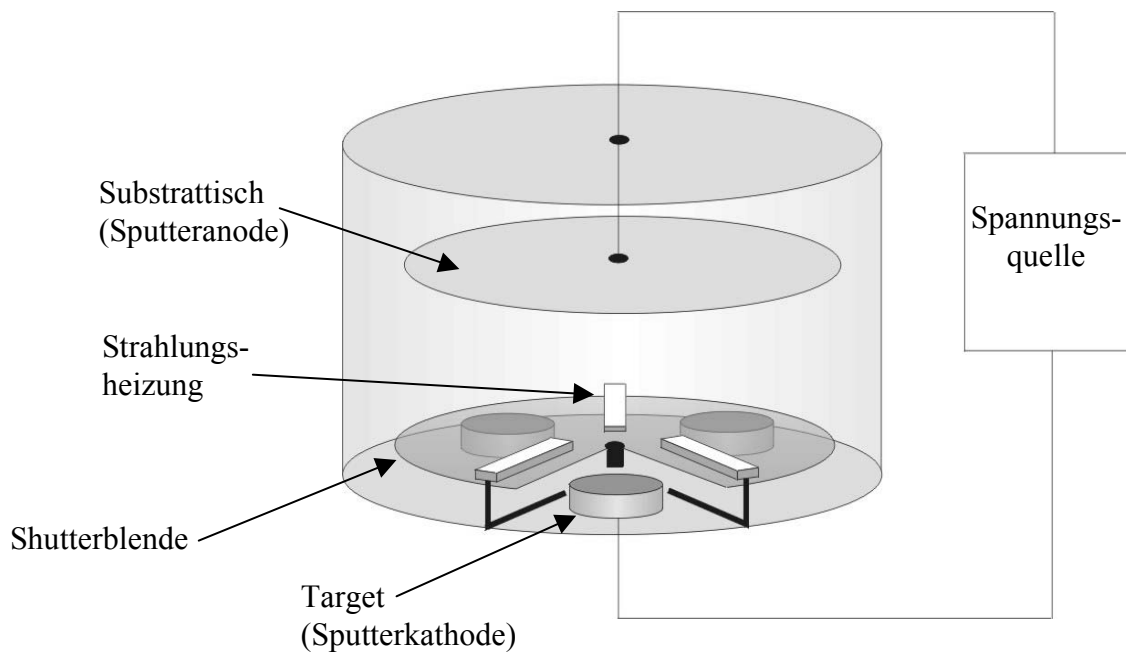


Abbildung 3.1: Prinzipieller Aufbau der Sputteranlage

Die Substrate werden an der Unterseite des Substrattisches hängend befestigt. Um eine größere Homogenität der Schichtdicken zu erreichen, rotiert der Substrattisch während der Abscheidung. Die Rotation hat auch zur Folge, dass mehrere Substrate in einem Prozessdurchlauf beschichtet werden können. Die Shutterblende dient zur Abdeckung der im Prozess nicht verwendeten Targets. Außerdem kann das aktive Target durch die Shutterblende vor dem Prozessstart abgedeckt und rückgesputtert (gereinigt) werden, ohne die Substrate dabei zu verunreinigen bzw. zu besputtern.

In der Prozesskammer der verwendeten Sputteranlage können drei unterschiedliche Targets, die sogenannten Sputterkathoden, montiert werden. Die Sputteranode besteht aus dem Substrattisch, der Sputterblende sowie dem gesamten Prozesskammergehäuse. Bezüglich der Sputterelektroden (Anode und Kathode) handelt es sich folglich um einen asymmetrischen Aufbau.

Die Sputteranlage ist mit einer Strahlungsheizung und mit DC-, pulsed DC- sowie HF-Sputterquellen ausgestattet. Darüber hinaus wurde die Anlage hinsichtlich der Reproduzierbarkeit und Stabilität der Filmabscheidung optimiert. Alle Targets sind mit einem Magnetron ausgestattet. Dieses befindet sich auf der Targetrückseite und erzeugt ein Magnetfeld auf der Targetoberfläche. Dieses Magnetfeld induziert eine zusätzliche Energiekomponente ins Plasma und erhöht z.B. die Abscheiderate.

Die Heizung der Prozesskammer besteht aus drei Heizstrahlern, welche jeweils zwischen den Targets, also um 120° versetzt, angeordnet sind. Es handelt sich um eine dreikanal, Thyristor-gesteuerte Strahlungsheizung. Hierdurch kann die Temperatur in drei Zonen der Prozesskammer unabhängig geregelt und nahezu ein beliebiges Temperaturprofil eingestellt werden.

Die in der Abbildung 3.1 dargestellte Bottom-to-Top-Anordnung hat den Vorteil, dass eine Kontamination der Substratoberfläche durch eventuell herabfallende Partikel weitestgehend vermieden wird.

3.3 Der Sputterprozess

In einem elektrisch neutralen Gas ist immer ein gewisser Anteil elektrisch geladener Gasteilchen vorhanden. Die geladenen Teilchen können durch ein elektrisches Feld beschleunigt werden. In Abhängigkeit des Gasdruckes und somit auch der freien Weglänge, der Welleneindringtiefe sowie des Streuquerschnittes werden nun lawinenartig Gasteilchen durch elastische Stöße angeregt oder ionisiert. Ein Plasma kann so durch Anlegen einer Hochspannung gezündet werden.

Der Sputterprozess (Kathodenzerstäubung) basiert auf dem Effekt, dass die im Plasma erzeugten Ionen in Richtung der Sputterkathode (Target) beschleunigt werden und dort durch Impulsübertragung Atome herauschlagen (zerstäuben). Zur Erzeugung eines Plasmas können verschiedene Spannungsquellen verwendet werden. In dieser Arbeit wurden Hochfrequenz-, Gleichspannungs- sowie gepulste Gleichspannungsquellen verwendet (siehe Tabelle 3.1). Mit der Wahl der Spannungsquelle wird der zeitliche Verlauf der Raumladungsverteilung während des Prozesses beeinflusst. Dieser hat einen wesentlichen Einfluss auf die Energieverteilung der Plasmateilchen und somit auch auf die Qualität und Eigenschaften der gesputterten Schichten.

Im Plasma stellt sich ein Gleichgewicht zwischen erzeugten und rekombinierten Ladungsträgern ein. Die zugrunde liegenden Verlustmechanismen, welche bei der Sputteranwendung fast zu gleichen Anteilen auftreten, sind die Rekombination der Ladungsträger sowie die Diffusion zu den Prozesswänden und Elektroden. Die Rekombination der Ladungsträger im Plasma zeigt sich als Leuchterscheinung und ist in seiner Farbe und Intensität vom Prozessgas (Ionisierungsenergien) und vom Prozessgasdruck abhängig [Mos78].

Die frei wählbaren Prozessparameter und die gegebene Geometrie der Prozesskammer haben einen großen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften der deponierten Dünnschichten (Stress, Piezokonstante, Temperaturkoeffizient, spezifische Leitfähigkeit, usw.). Der Einfluss der Geometrie wird dabei im Wesentlichen durch die Anordnung der Sputteranoden und Sputterkathoden bzw. durch die Prozesskammer und des sich daraus ergebenden Raumladungspotentials bestimmt.

Je nach Prozessgasdruck und der damit gegebenen Stoßwahrscheinlichkeit der Gasteilchen kann man von einem isothermen oder nichtisothermen Plasma ausgehen. Von einem isothermen Plasma spricht man, wenn eine homogene Temperaturverteilung im Plasma vorliegt. Bei einem Niederdruckplasma können unterschiedliche Temperaturen für Elektronen, Ionen und das Gas angenommen werden. Bei diesen Plasmen gelten die Gesetze des thermodynamischen Gleichgewichts nur teilweise oder gar nicht mehr (die Grenze liegt bei etwa 10mTorr).

3.3.1 Der reaktive bzw. nicht reaktive Sputterprozess

Der nicht reaktive Sputterprozess wurde im Rahmen dieser Arbeit zur Metallisierung der Interdigitalstruktur verwendet. Als Sputterquelle diente hier eine Gleichspannungsquelle. Die Targets liegen hierbei in metallischer Form vor. Bei diesem Prozess werden Inertgasteilchen (Argon) im elektrischen Hochspannungsfeld ionisiert und in Richtung des zu sputternden Kathodenmaterials (Target) beschleunigt. Dort regen sie ihrerseits Teilchen an oder schlagen diese aus dem Festkörper heraus (Kathodenzerstäubung). Diese energetisch angeregten Teilchen kondensieren auf den zur Verfügung stehenden Oberflächen (Substrat) und können dort kovalente Bindungen eingehen.

Durch diesen Ladungstransport stellt sich, im Falle eines Gleichgewichts, ein konstanter Kathodenstrom sowie eine konstante Plasma-Brennspannung ein. Unter der Brennspannung versteht man die sich einstellende Potentialdifferenz zwischen der Kathode und der Anode bei gegebenem Plasmastrom. Diese Parameter werden über die Plasmaquelle eingestellt. Die elektrische Impedanz wird durch das Plasma selbst vorgegeben.

Zur Abscheidung piezoelektrisch aktiver Schichten wie AlN und ZnO wurden reaktive Sputterprozesse verwendet. Dabei ist die Wahl sowie die Zusammensetzung des Prozessgases entscheidend für die Stöchiometrie der deponierten Schichten. Als Reaktivgaskomponenten kamen hier N₂ und O₂ mit variierten Partialdrücken zum Einsatz. Die verwendeten Sputterquellen waren hier Hochfrequenzspannungsquellen sowie gepulste Gleichspannungsquellen. Das Target kann als Metall (z.B. Al), Isolator oder Halbleiter (z.B. ZnO) vorliegen. Das Prozessgas setzt sich aus dem Inertgas Argon und einer reaktiven Komponente (O₂ oder N₂) zusammen. Diese reaktive Gaskomponente wird im elektrischen Feld ebenfalls energetisch angeregt, ionisiert und auf die Sputterkathode beschleunigt. Sie geht hierbei auf der Kathodenoberfläche, auf dem Weg zum Substrat oder auf der Substratoberfläche feste, kovalente Bindungen mit dem Kathodenmaterial ein. Die gewünschte Stöchiometrie wird über das Partialdruckverhältnis zwischen Inertgas und Reaktivgas eingestellt. Eine Kondensation erfolgt ebenfalls auf der Substratoberfläche unter Bildung kovalenter Bindungen.

Dadurch, dass die reaktive Gaskomponente Bindungen auch auf der Targetoberfläche eingeht, entstehen dort elektrisch isolierende Oxid- oder Nitrid-Schichten. Diesen Effekt bezeichnet man auch als „Vergiftung“ der Targetoberfläche. Diese Isolationsschicht wirkt wie ein Flächenkondensator, wodurch die Ladungsträger aus dem Plasma nicht mehr ungehindert abgeleitet werden können. Aus diesem Grund baut sich eine hohe Oberflächenspannung auf, welche im Extremfall zu unkontrolliertem „Arcing“ führen kann. Als Arcing bezeichnet man Spannungsdurchschläge und damit verbundene Potentialeinbrüche auf der Targetoberfläche. Spannungsdurchschläge entstehen, wenn die Oberflächenspannung der Kathode die Durchbruchfeldstärke übersteigt. Es kommt zu unkontrollierten, lokalen Entladungen. An diesen Stellen der Targetoberfläche verdampft die isolierende Schicht, sowie das darunter liegende Material und der Prozess wird instabil. Ein Beispiel für die Auswirkung dieses „Arcing“-Effekts auf die Plasma-Brennspannung ist in der Abbildung 3.2 dargestellt.

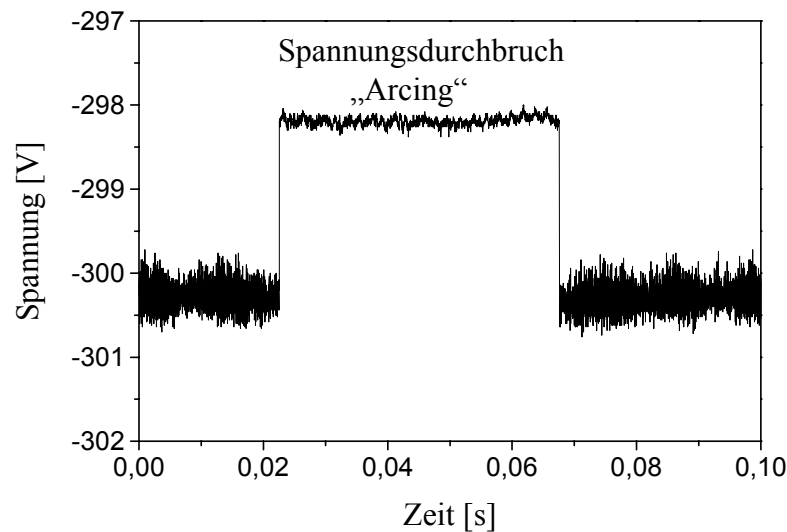


Abbildung 3.2: Der Effekt des „Arcing“ auf die Plasma-Brennspannung bei einer DC-Einkopplung von $U = -300V$

In der Abbildung 3.2 ist ein DC-Kathodenpotential von $U = -300V$ gegeben. Durch einen Spannungsdurchbruch bricht das Potential über einen Zeitraum von $t = 0,05\text{ s}$ auf einen Wert von $U_{\text{Arc}} = -298\text{ V}$ zusammen.

Dieser Effekt kann durch die Verwendung geringer Partialdrücke der reaktiven Gaskomponente oder durch den Einsatz einer anderen Gasentladungsart des Plasmas (gepulste Gleichspannung oder Hochfrequenz) vermieden werden.

Neben der Unterscheidung in reaktive und nicht reaktive Prozesse unterscheidet man Sputterprozesse auch hinsichtlich der Plasmaquelle (siehe Tabelle 3.1). Diese hat einen wesentlichen Einfluss auf den Gasentladungsmechanismus im Plasma, welcher seinerseits die Qualität und Eigenschaften der gesputterten Schichten beeinflusst. Da die Abscheidung der gesputterten Schichten im Wesentlichen von der Raumladungsverteilung und den Stromdichten im Plasma beeinflusst wird, kann dieser Zusammenhang über die Elektrodenpotentiale und den zugehörigen Kathodenstrom beschrieben werden.

Im Folgenden werden die drei in dieser Arbeit verwendeten Verfahren (HF-, DC- sowie gepulste DC-Magnetron-Sputterprozesse) hinsichtlich ihrer Plasmaeigenschaften und den daraus resultierenden Einflüssen auf die Wahl der Prozessparameter beschrieben.

3.3.2 Der HF-Magnetron-Sputterprozess

Unter der HF-Einkopplung versteht man das Anlegen einer sinusförmigen Wechselspannung an die Sputterkathode (Target) und an das Substrat (Anode). Die Anode liegt in der verwendeten Anordnung auf Masse. In dieser Arbeit wurde ein HF-Generator des Typs AEI RF 30S (Advanced Energy Industries) mit einer Arbeitsfrequenz von 13,56 MHz eingesetzt. Diese Quelle hat eine Ausgangsimpedanz von 50 Ohm. Da jedoch am Quellenausgang keine Leistungsanpassung vorgenommen wird, muss bei einer HF-Spannungsquelle ein zusätzliches Anpassnetzwerk verwendet werden.

Bei einer Feldfrequenz von 13,56 MHz können die trägen Gasionen den schnellen Richtungsänderungen des elektrischen Feldes nicht mehr folgen. Die Plasmafrequenz liegt für das verwendete Inertgas Argon bei etwa $\omega = 3$ MHz. Somit folgen lediglich die freien Elektronen dem elektrischen Wechselfeld, jedoch mit einer Phasenverschiebung von fast 90° (induktives Verhalten). Das elektrische Verhalten des Plasmas muss daher über einen realen wie komplexen Anteil beschrieben werden. Erst dadurch, dass die Elektronen mit anderen Plasmateilchen zusammenstoßen, weicht deren Phasenverschiebung wesentlich von 90° ab. Somit ändert sich die Betrachtung vom rein induktiven Fall in Richtung eines ohmschen Verhaltens und die Elektronen können Energie aus dem Hochfrequenzfeld aufnehmen. Durch weitere elastische Stöße nehmen die Elektronen immer mehr Energie aus dem elektrischen Feld auf, bis sie hinreichend angeregt sind, um Gasteilchen ionisieren zu können.

Mit der wachsenden Zahl an ionisierten Gasteilchen steigt auch die Anzahl der Rekombinationen im Plasma. Außerdem diffundieren die geladenen Teilchen zur Kathode bzw. Anode, wo sie sich ebenfalls entladen. Normalerweise ist der Diffusionskoeffizient der Elektronen D_e viel größer als der Diffusionskoeffizient der Ionen D_i . Die hohe Beweglichkeit der Elektronen führt im elektrischen Feld zu einer Ladungstrennung im Plasma. Hierdurch entstehen wiederum Coulombkräfte zwischen den Elektronen und den positiven Ionenrümpfen bis gerade diese Kräfte, verursacht durch das äußere Feld, kompensiert werden. Hierdurch stellt sich eine gemeinsame Diffusion mit dem Diffusionskoeffizienten $D_a = D_e = D_i$ ein. Die sich in diesem Falle einstellende, einheitliche Diffusionsgeschwindigkeit v_D im Plasma bezeichnet man als ambipolare Diffusion. Ein solches Plasma nennt man auch Lorentz-Plasma.

Betrachtet man die in der Abbildung 3.1 dargestellte Anordnung der Elektroden so wird klar, dass es sich bei der Einkopplung der elektrischen HF-Leistung um einen kapazitiven Aufbau handelt. Dadurch kommt es je nach der Targetbeschaffenheit zu einer mehr ohmschen (metallische Kathode) oder kapazitiven (isolierende Kathode) Ladungsübertragung in das Plasma. Besteht das Target jedoch aus einem Halbleiter oder Isolatormaterial, so ist von einer rein kapazitiven Einkopplung auszugehen. In diesem Fall stellt sich aufgrund der unsymmetrischen Elektrodenanordnung (vgl. Abbildung 3.1) eine Gleichspannung an der Sputterkathode relativ zur Sputteranode ein. Dieses sich einstellende Potential wird auch als Schwimmpotential bezeichnet, da es sich in Abhängigkeit der Sputterparameter einstellt. Das Aufladen der Sputterkathode erklärt sich durch die wesentlich größere Beweglichkeit der Elektronen im Vergleich zu den schwereren Ionen [Köh85]. Ein anliegendes elektrisches Hochfrequenzfeld induziert somit eine Ladungstrennung in der Nähe der Kathodenoberfläche. Die gleiche Überlegung gilt für das Verhalten an der Anodenoberfläche. In Abhängigkeit der Prozessgasparameter stellen sich somit die in der Abbildung 3.3 dargestellten Schichtkapazitäten C_{Kathode} und C_{Anode} an den Elektrodenoberflächen ein. Diese zeigen sich

jeweils durch ein sogenanntes Dunkelfeld. Als Dunkelfeld bezeichnet man den Abstand von der Kathode, über den das sich einstellende Schwimmpotential abfällt. In diesem Raum zeigt das Plasma keine Leuchterscheinung.

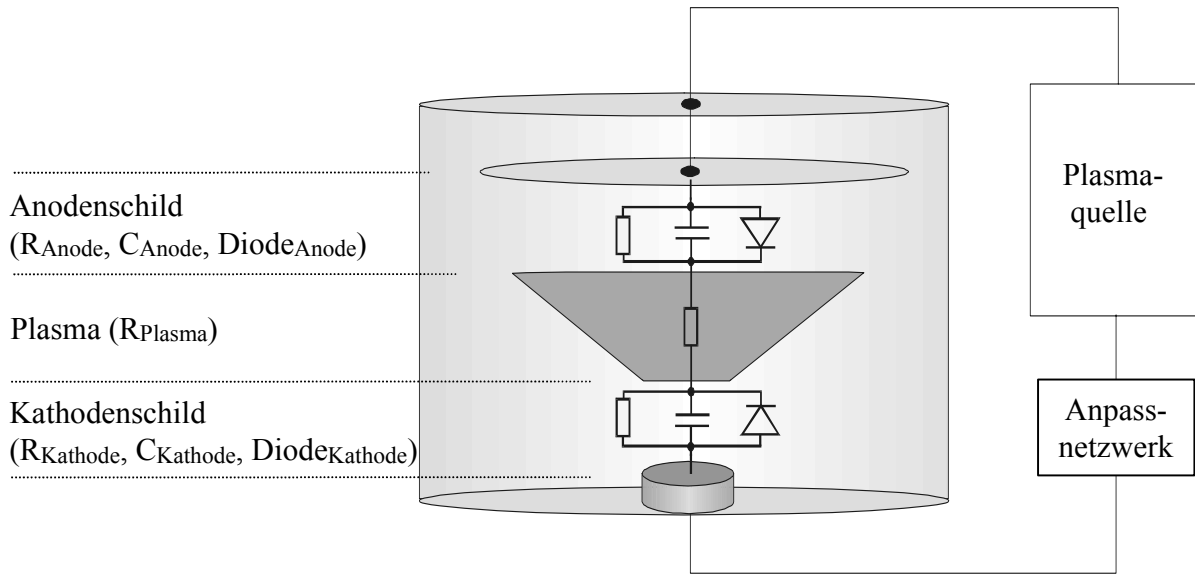


Abbildung 3.3: Schichtkapazitäten an den Elektrodenoberflächen

Die Abbildung 3.3 zeigt auch das elektrische Modell der oben beschriebenen Hochfrequenzentladung. Die Elektrodenschilde bestehen hierbei aus den Schildkapazitäten (C_{Anode} und $C_{Kathode}$), den Leitfähigkeiten (R_{Anode} , $R_{Kathode}$) sowie der Diodencharakteristik ($Diode_{Anode}$ und $Diode_{Kathode}$). Die Dioden beschreiben die sich einstellende Schildspannung, bedingt durch die oben beschriebene Ladungstrennung. Der Plasmabereich wird durch den Plasmawiderstand R_{Plasma} beschrieben. Die Größe der Schildkapazitäten ist von der Wahl der Prozessparameter (Druck und Gaszusammensetzung) sowie von der gegebenen Elektrodengeometrie abhängig. Die Schwimmspannung an der Sputterkathode kann aus der Gleichung 3.1 errechnet werden, wenn man die ohmschen Verluste bei einem Target aus einem Isolator- oder Halbleitermaterial vernachlässigt.

$$U_{Gleich} = \frac{C_{Kathode} - C_{Anode}}{C_{Kathode} + C_{Anode}} U_{Wechsel} \quad (3.1)$$

Dieser Effekt kann auch dadurch erreicht werden, dass man zur galvanischen Entkopplung einen Trennkondensator in die Zuleitung zur Sputterkathode einbaut. Hierdurch wird ebenfalls verhindert, dass die entstehenden Oberflächenladungen abfließen. Somit stellt sich ebenfalls ein Schwimmpotential auf der Sputterkathode ein.

In der Abbildung 3.4 ist das symmetrische, bipolare Spannungssignal (13,56 MHz), welches am Ausgang der HF-Quelle anliegt (gestrichelte Linie), dem der Kathode (durchgezogene Linie) gegenübergestellt. Dieser Potentialverlauf wurde während der HF-Entladung eines ZnO-Sputterprozesses aufgezeichnet.

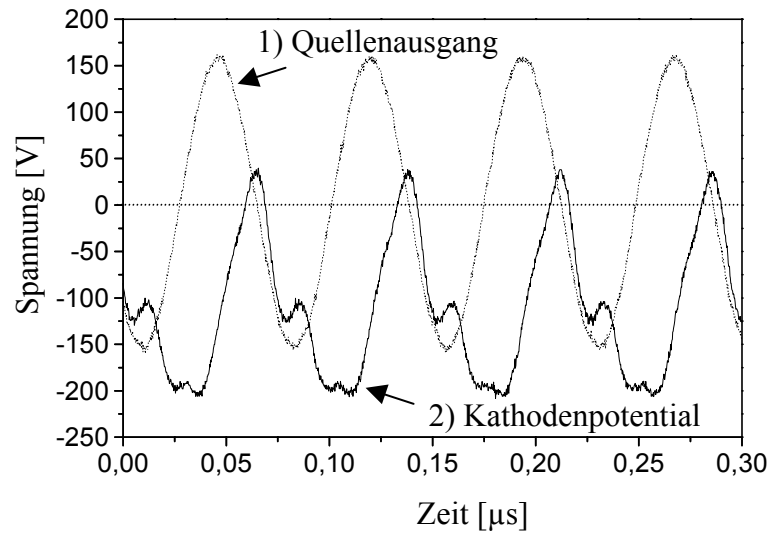


Abbildung 3.4: Kathodenpotential bei bipolarer HF-Plasmaanregung: 1) am Quellenausgang, 2) an der Kathode

Neben einer Phasenverschiebung der Kathodenspannung zum Quellenausgang, welche vom kapazitiven Verhalten der Kathode sowie vom Trennkondensator verursacht wird, ist das negative Schwimmpotential von etwa $U_{\text{Schwimm}} = -100 \text{ V}$ zu erkennen. Bei genauerer Betrachtung scheint sich das Potential an der Kathode aus der Überlagerung zweier Potentialverläufe zusammen zu setzen. Nach obiger Betrachtung handelt es sich hierbei um die generell kapazitive Einkopplung (Target, Trennkondensator), sowie um das plasmabedingte Potential, welches durch die Schichtkapazität C_{Kathode} aus Gleichung 3.1 verursacht wird. Diese Schichtkapazität verursacht eine Aufladung der Targetoberfläche. Darüber hinaus wird eine Asymmetrie im Potentialverlauf (spitzer Berg, breites Tal) durch die asymmetrische Elektrodenanordnung hervorgerufen.

Die kleinere Amplitude der Kathodenspannung erklärt sich durch die Plasmaleitfähigkeit [Lit54] und die damit verbundenen Verluste der Kathodenladung.

3.3.3 Netzwerkanpassung

Der Ladungstransport im Sputterprozess wird gemäß der Abbildung 3.3 von zwei Vorgängen beeinflusst. Einerseits werden die Elektronen im elektrischen Hochfrequenzfeld beschleunigt und können zur Leitfähigkeit $\sigma_{\text{Elektronen}}$ im Plasma beitragen. Andererseits werden die geladenen Teilchen im Schwimmpotential der Kathode beschleunigt, woraus die Leitfähigkeit σ_{Ionen} resultiert. Beide Effekte lassen sich allgemein aus der Beweglichkeit b der geladenen Plasmateilchen und der damit verbundenen Leitfähigkeit σ errechnen. Dieser Zusammenhang ist in der Gleichung 3.2 dargestellt.

$$\sigma = e n b \quad (3.2)$$

Die Größe e beschreibt hierbei die Elementarladung und n die Anzahl der Elektronen bzw. Ladungen. Daraus errechnet sich die Plasmastromdichte j in Abhängigkeit des elektrischen Feldes E gemäß der Gleichung 3.3 zu:

$$j = \sigma E. \quad (3.3)$$

Anhand dieser Betrachtung wird klar, dass die Wahl der Prozessparameter direkt das Impedanzverhalten von Plasma und Elektrodengrenzfläche beeinflusst (siehe Abbildung 3.3). Darüber hinaus stellen alle coaxialen Zuleitungen zur Kathode bzw. Anode weitere Impedanzen dar. Hieraus resultiert ein komplexer Lastwiderstand der Anordnung, welcher an den Ausgang der HF-Quelle (50Ω) angeschlossen ist. Diese mehr oder weniger große, von den Prozessparametern abhängige, elektrische Fehlanpassung verursacht Reflexionen der einzukoppelnden Wechselspannung. Zur Kompensation dieser Fehlanpassung wurde ein L-Netzwerk, bestehend aus zwei verstellbaren Induktivitäten und einer Kapazität in die Zuleitung geschaltet [Roo83]. In diesem Anpassnetzwerk wird in Abhängigkeit der zu drehenden Phasenlage eine Wirkleistung verbraucht, welche dem Plasma verloren geht.

3.3.4 Der DC-Magnetron-Sputterprozess

Bei der DC-Einkopplung legt man ein negatives Gleichspannungspotential an die Sputterkathode an. In dieser Arbeit wurden Gleichspannungsquellen des Typs AEI (Advanced Energy Industries) MDX 5K und MDX 10K verwendet. Beide Typen unterscheiden sich lediglich hinsichtlich der maximal möglichen Ausgangsleistung von 5 kWatt bzw. 10 kWatt. Bei dieser Entladungsart lösen sich Elektronen aus der Oberfläche der negativ geladenen Kathode und werden im angrenzenden Raumladungspotential stark beschleunigt. Nach bereits kurzer Beschleunigungsstrecke, dem Astonischen Dunkelraum, haben die Elektronen genügend Energie, um Atome anzuregen. Noch weiter entfernt von der Kathodenoberfläche haben die Elektronen sogar genügend Energie, um Gasatome zu ionisieren. Hierbei werden

weitere Elektronen erzeugt. Dieser Bereich an der Kathodenoberfläche wird als „Crookescher Dunkelraum“ bezeichnet.

Die so freigesetzten Elektronen werden nun ihrerseits im Feld von der Kathode weg beschleunigt und tragen zur weiteren Ionisierung bei. Die erzeugten Ionen werden hingegen in Richtung Kathode beschleunigt und erzeugen dort sekundär Elektronen durch elastische Stöße oder zerstäuben die Kathodenoberfläche.

Steigt die Spannung an der Kathode an, so wird der Strom sehr groß und es erfolgt ein Durchbruch. Es bildet sich im Bereich der Kathodenoberfläche eine positive Raumladungszone aus, wodurch die Elektronen stark beschleunigt werden. Dadurch ist die Elektronendichte n_e in dieser Region fast Null. Da es deswegen in diesem Bereich zu keiner Rekombination der Gasionen kommt (Photoemission), nennt man diesen Bereich auch generell Dunkelraum oder Kathodenschild. Die Schilddicke d_s wird durch die Gleichung 3.4 bestimmt und gibt die Strecke an, welche die γ Elektronen benötigen, um Gasatome ionisieren zu können.

$$d_s = \frac{1}{\alpha p} \ln \left(1 + \frac{1}{\gamma} \right) \quad (3.4)$$

Hierbei beschreibt α den primären (Gas abhängigen) und γ den sekundären (Gas und Target abhängigen) Townsendschen Ionisierungskoeffizienten. Die Variable p beschreibt den anliegenden Prozessgasdruck.

Aufgrund der Tatsache, dass d_s wesentlich größer als die freie Weglänge der Elektronen ist, besitzen die Elektronen beim Erreichen des Abstandes d_s eine Energieverteilung. Aus der Gleichung 3.4 kann entnommen werden, dass die Schilddicke d_s mit zunehmendem Druck p kleiner wird, wobei sie mit steigendem α und gleichzeitig sinkendem γ zunimmt.

Ist der Punkt des Durchbruchs erreicht, so reichen die aus der Kathode austretenden Sekundärelektronen aus, die Gasentladung zu erhalten. Zusammen mit den Rekombinationen im Plasma und an den Elektroden stellt sich nun ein Gleichgewicht ein.

Beim DC-Sputterprozess spricht man auch von einer anomalen Entladung, da sowohl die Stromdichte als auch die Schilddicke vom Spannungsabfall in direkter Nähe der Kathodenoberfläche (Dunkelraum) abhängig sind. Aus diesem Grund wird hier die meiste Energie an die Teilchen übertragen. Diese Zusammenhänge werden in Little [Lit54] und Davis [Dav63] eingehender beschrieben.

Neben der obigen Betrachtung des Kathodenschildes treten zwei Bereiche (negative Glühzone, Faradayscher Dunkelraum) in einem DC-Plasma auf. Die negative Glühzone beschreibt den quasineutralen Bereich des Plasmas zwischen Kathode und Anode. Hier wird der größte Teil der Ladungsträger erzeugt. In diesem Bereich liegt wegen des Elektronenbeschusses aus dem Kathodenschild, welche sich aus energiereichen und energiearmen Sekundärelektronen sowie thermisch angeregten Elektronen zusammensetzen, keine Homogenität vor. Dies lässt sich dadurch erklären, dass sich die Elektronen des Kathodenschildes energetisch unterscheiden und unterschiedlich tief in die Glühzone eindringen [Cha80].

Gegen die Anode (Substrat, Prozesskammergehäuse) kann sich eine negative Raumladung, der sogenannte Faradaysche Dunkelraum (Anodenschild), in Abhängigkeit des Elektrodenabstandes und der Gaszusammensetzung bzw. des Druckes ausbilden [Weh70]. Dieser kann jedoch nicht wesentlich größer werden als das Ionisierungspotential des

Prozessgases. Hier schließt sich letztendlich der Stromkreis hinsichtlich des Ladungstransportes im Plasma. Die resultierende Stromdichte im Plasma wird durch die Gleichungen 3.2 und 3.3 beschrieben.

Der sich einstellende Gleichspannungswert U_{Kathode} ergibt sich gemäß des Zusammenhangs $P = U^2 / R$ aus der gewählten Sputterleistung und der Leitfähigkeit des Plasmas aus Gleichung 3.2.

3.3.5 Der gepulste DC-Magnetron-Sputterprozess

Unter der gepulsten DC-Entladung versteht man eine DC-Einkopplung mit periodisch wechselnder Polarität. Der Spannungsverlauf entspricht einem Rechteckpotential. Dieser Potentialverlauf ist in der Abbildung 3.5 dargestellt. Als Sputterquelle wurde eine „pulsed DC“-Quelle pinnacle plus des Herstellers AEI (Advanced Energy Industries) verwendet.

Bei der gepulsten DC-Entladung hängt es von der Arbeitsfrequenz sowie vom zeitlichen Verhältnis des Umkehrzykluses (duty cycle) zum Sputterzyklus (sputter cycle) und von der Targetbeschaffenheit ab, ob die Entladungsart mehr der einer DC-Einkopplung oder der einer HF-Einkopplung gleicht. Der Übergang wird hierbei durch die Plasmafrequenz der Gasionen beschrieben. Beide Mechanismen wurden in den Kapiteln 3.3.3. und 3.3.4. bereits diskutiert.

Unter dem Sputterzyklus versteht man das Zeitintervall, in dem es an der Targetoberfläche durch Ionenbeschuss zur Kathodenzerstäubung kommt (≈ -300 V in der Abbildung 3.5). Unter dem Begriff Umkehrzyklus versteht man den Zeitintervall, in dem ein positives Potential an die Kathode gelegt wird. Dadurch wird die positive Oberflächenladung der Kathode, welche sich im Sputterzyklus aufgebaut hat, durch das Plasma entladen. Aufgrund der viel größeren Beweglichkeit der Elektronen kann der Umkehrzyklus wesentlich kürzer als der Sputterzyklus gewählt werden [Sch01].

Der Verlauf dieses rechteckförmigen Kathodenpotentials ist in der Abbildung 3.5 dargestellt.

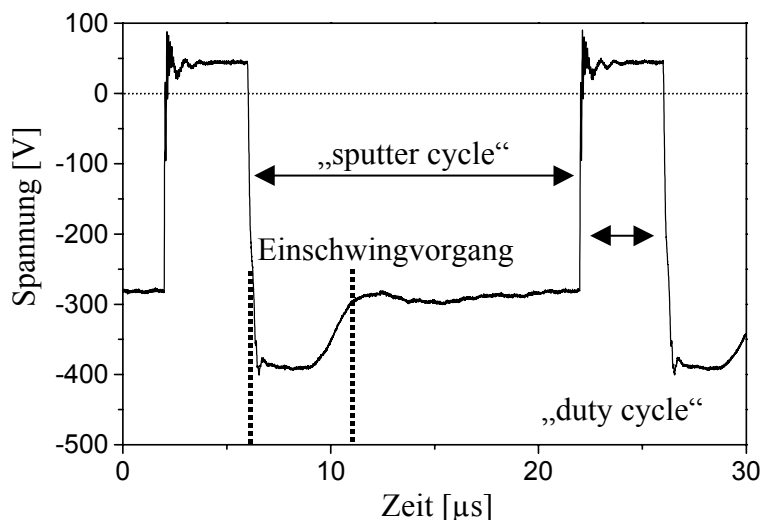


Abbildung 3.5: Kathodenpotential bei gepulster Gleichspannungseinkopplung

Dieser wurde bei einem reaktiven Sputterprozess mit einem metallischen Target aufgenommen und zeigt alle wesentlichen Plasmazyklen der gepulsten Gasentladung. Der in der Abbildung 3.5 dargestellte Einschwingvorgang (a) am Anfang des Sputterzyklus (von einer Spannung $U_1 = -400$ V auf eine Spannung von $U_2 = -300$ V) resultiert aus einem geringen Partialdruck der reaktiven Gaskomponente. Nach einem Zeitintervall von etwa $5 \mu\text{s}$ (b) trat eine Vergiftung der Targetoberfläche ein. In der ständig steigenden Vergiftung der Targetoberfläche ist auch der leicht steigende Potentialverlauf (c) während des gesamten Sputterpulses begründet. Mit steigender Vergiftung sinkt die Leitfähigkeit des Targets. Dadurch wird die aus der Rekombination mit positiven Plasmaionen resultierende Oberflächenladung von der Kathode schlechter abgeleitet.

Der Überschwinger am Anfang des Umkehrpulses (d) resultiert aus dem Schaltvorgang und dem leicht kapazitiven Verhalten des Quellenausgangs. Außerdem kann auch das Target als Kapazität wirken und in den Schaltvorgängen Resonanzen hervorrufen (s. oben).

Die Restwelligkeit des Potentials resultiert aus dem lastabhängigen Ausgangsrauschen der gepulsten Gleichspannungsquelle.

Die Vorteile dieser Entladungsart liegen darin, dass während des relativ langen Umkehrpulses ein negatives Anodenschildpotential am Substrat anliegt und das Substrat mit Ionen beschossen wird. Der damit verbundene Energieeintrag kann zu einer Vermehrung kovalenter Bindungen sowie zur verstärkten Ausbildung einer Vorzugsorientierung der Kristallite führen. Aufgrund des rechteckigen Potentialverlaufs erreicht man außerdem konstante Raumladungspotentiale während der Zeitintervalle $t_{\text{sputtercycle}}$ und $t_{\text{dutycycle}}$.

3.3.6 Einfluss des Magnetrons auf die Schichtabscheidung

Üblicherweise wird dem Plasma bei Sputterprozessen über die in den Kapiteln 3.3.3 bis 3.3.5 beschriebene Einkopplung elektrischer Energie ein zusätzlicher magnetischer Energieeintrag zugeführt. In der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Sputtergeometrie wurden ringförmige Permanentmagnete verwendet, welche auf der Targetrückseite befestigt waren. Dieser Permanentmagnet wird auch als Magnetron bezeichnet. Dieses Magnetron erzeugt in der Nähe der Targetoberfläche ein, bezüglich der Flächennormalen rotationssymmetrisches, Magnetfeld, wodurch die Energieverteilung sowie die Dichteverteilung der geladenen Teilchen in Targetnähe beeinflusst werden. Im Folgenden wird am Beispiel der HF-Entladung der Einfluss des Magnetronfeldes auf die in das Plasma eingekoppelte Energie beschrieben. Dieser Zusammenhang kann jedoch gleichermaßen auf die in Kapitel 3.3.3 beschriebene Gleichspannungs- sowie die in Kapitel 3.3.4 beschriebene gepulste Gleichspannungsentladung übertragen werden. Um den Einfluss des Magnetronfeldes auf die Leistungseinkopplung in das Sputterplasma darzustellen, wird die Prozessführung ohne Magnetronfeld derjenigen mit Magnetronfeld gegenübergestellt.

Für den HF-Sputterprozess ohne Magnetronfeld ergibt sich ein großer Einfluss des Prozessgasdruckes auf die vom Plasma absorbierte Wirkleistung P_{abs} . Dieses beschreibt genau jene Leistung, welche die Elektronen im gesamten Plasmavolumen aufnehmen. Diese Leistungsaufnahme wird durch die absorbierte Leistung pro Volumeneinheit P_{abs}/V (W/m^3) beschrieben [Jan92]. Die Abhängigkeit der absorbierten Leistung von z.B. der eingekoppelten Feldstärke und deren Frequenz ist in der Gleichung 3.5 dargestellt.

$$\frac{P_{abs}}{V} = \frac{e^2 n_e}{m_e \omega} \frac{\frac{\nu_e}{\omega}}{1 + \left(\frac{\nu_e}{\omega}\right)^2} E^2 \quad (3.5)$$

Hierbei ist e die Elementarladung, n_e die Dichte der Elektronen, m_e die Elektronenmasse, V die Volumeneinheit [m^3], E die effektive Feldstärke, ν_e die Stoßfrequenz [Hz] der Elektronen und $f = \omega / 2 \cdot \pi$ die Anregungsfrequenz des Plasmas (hier 13,56MHz).

Die genauere Betrachtung der Gleichung 3.5 zeigt, dass sich ein Maximum für die absorbierte HF-Leistung bei $\nu/\omega = 1$ ergibt. Diese ist bei der Wahl des Prozessgasdruckes zu berücksichtigen. Diese Existenz eines Maximums der Leistungsabsorption erklärt sich aus der Tatsache, dass für kleine Stoßfrequenzen ($\nu/\omega < 1$), d.h. bei niedrigem Prozessgasdruck, $P_{abs} \approx \nu/\omega^2$ gilt. Das bedeutet wiederum, dass die ins Plasma eingekoppelte Leistung mit der Stoßfrequenz und somit dem Prozessgasdruck abnimmt. Für große Stoßfrequenzen ($\nu/\omega > 1$) gilt $P_{abs} \approx 1/\nu$, wonach die eingekoppelte Leistung mit steigendem Prozessgasdruck ebenfalls abnimmt.

Legt man ein zusätzliches statisches Magnetfeld B_0 an (Magnetronfeld), so besitzt das Plasma neben der oben beschriebenen Elektronenstoßfrequenz ν_e auch die Elektronenzyklotronfrequenz ω_{ce} . Die Zyklotronfrequenz der Elektronen wird beschrieben durch die Winkelgeschwindigkeit, mit der die Elektronen eine Drehbewegung um die magnetischen Feldlinien des Magnetrons ausführen [Sput 01a]. Durch diesen Effekt erweitert sich die Gleichung 3.5 zu folgender Gleichung:

$$\frac{P_{abs}}{V} = \frac{e^2 n_e}{m_e \omega} \frac{\frac{\nu}{\omega}}{\left(1 - \frac{\omega_{ce}}{\omega}\right)^2 + \left(\frac{\nu}{\omega}\right)^2} E^2. \quad (3.6)$$

Hierdurch kann in Abhängigkeit der Magnetfeldstärke B_0 bereits bei kleineren Stoßfrequenzen ν_e und somit bei kleineren Prozessgasdrücken hinreichend Wirkleistung in das Plasma eingekoppelt werden. Physikalisch erklärt sich dieser Zusammenhang daraus, dass die Elektronen nun mit den Feldvektoren um die vorhandenen Magnetfeldlinien rotieren und so zusätzlich Energie aufnehmen können [Nol90].

Neben dem oben beschriebenen Einfluss auf die Verteilung der Energiedichte, wirkt sich das Magnetronfeld auch auf die Dichteverteilung der geladenen Plasmateilchen aus.

Diese Effekte sind bei der Wahl der Prozessparameter, wie beispielsweise hinsichtlich des Elektrodenabstandes zu berücksichtigen, um möglichst homogene Schichten abzuschneiden. Die Effekte eines Magnetronfeldes sind in der Abbildung 3.6 dargestellt. Der linke Teil der Abbildung zeigt einen Schnitt durch die Mitte des Targets. Der rechte Teil skizziert die Ansicht einer Targetkante.

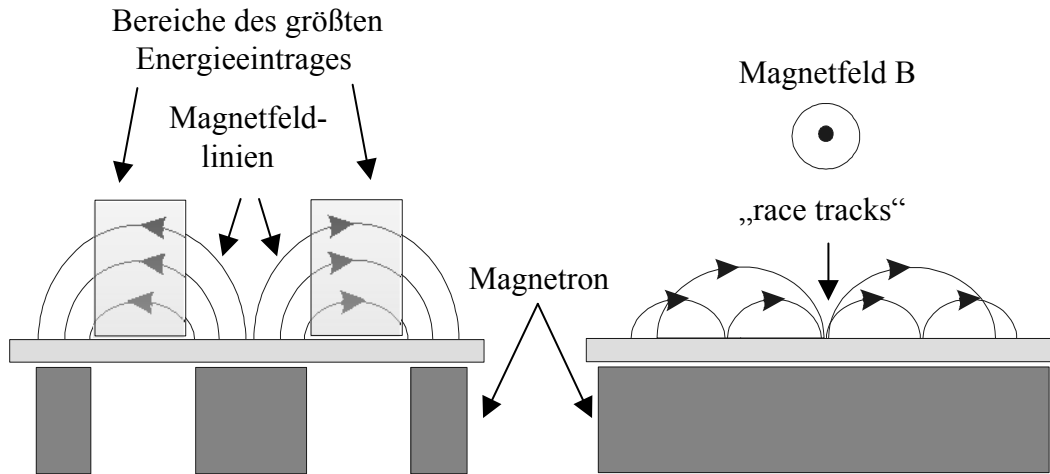


Abbildung 3.6: Wirkungsweise eines planaren Magnetrons

Durch das Anlegen eines Magnetfeldes wird den beschleunigten, geladenen Teilchen zusätzliche Energie in Form von Rotationsbewegung um die Feldlinien zugeführt. Hierdurch kommt es jedoch zu einer inhomogenen Plasmadichte in der Nähe der Kathodenoberfläche. Dies führt wiederum zu einem ungleichmäßigen Zerstäuben des Targets. Dafür verantwortlich sind zwei Effekte, welche in der Abbildung 3.6 skizziert sind [Tho68, Sev86].

Aufgrund des rotationssymmetrischen Aufbaus des Magnetrons verlaufen dessen Feldlinien, wie im linken Bild dargestellt, von innen nach außen. Sie beschreiben kreisförmige Bahnen in der Ebene senkrecht zur Targetoberfläche. Die Komponente der magnetischen Energieeinkopplung wird durch das Kreuzprodukt zwischen dem Vektor der Ladungsträger-Bewegungsrichtung und dem Magnetfeldvektor beschrieben. Da das elektrische Feld senkrecht zur Kathodenoberfläche steht, ist der größte Energiebeitrag des Magnetfeldes gegeben, wenn dessen Feldlinien senkrecht zur Bewegungsrichtung stehen. Diese Bereiche großen Energieeintrages sind im linken Bild der Abbildung grau unterlegt. Sichtbar ist dieser Effekt durch ein scheinbar ringförmiges Plasma auf der Targetoberfläche. Dieser Ring zeigt sich auch in der Abnutzung des Targets.

Im rechten Bild der Abbildung 3.6 sind die Bewegungsbahnen der Plasmaionen in der Nähe der Targetoberfläche dargestellt. Diese sich bildenden „race tracks“ lassen sich folgendermaßen erklären:

In dem magnetischen Feld des Magnetrons erfahren die auf das Target beschleunigten Plasmaionen eine Kraft. Dieser Zusammenhang wird durch die Lorentzgleichung 3.7 beschrieben.

$$\frac{dv}{dt} = -\frac{e_0}{m} (E + v_0 + B_0) \quad (3.7)$$

Die magnetische Kraftkomponente führt zu einer Rotationsbewegung der Plasmaionen um die magnetischen Feldlinien mit der Cyclotronfrequenz ω_{ci} . Die gesamte Bewegung der

Plasmaionen beschreibt also eine Helix. Der Radius dieser Bewegungsbahnen nimmt mit zunehmendem Abstand zur Kathodenoberfläche und mit schwächer werdendem Magnetfeld zu. Aufgrund der Inhomogenität des Magnetfeldes in der Nähe der Targetoberfläche kommt es zu einem ortsabhängigen Bewegungsradius der Plasmaionen (siehe rechter Teil der Abbildung 3.6). Mit dieser inhomogenen Magnetfeldverteilung ist somit auch eine inhomogene Verteilung der Plasmadichte in der Nähe der Targetoberfläche verbunden. Diesen Effekt bezeichnet man auch als Bildung von „race tracks“ auf der Targetoberfläche.

In den Bereichen der größten Plasmadichte wird mehr Materie aus der Targetoberfläche zerstäubt, als in den Bereichen mit kleiner Plasmadichte. Dies kann bei einer nicht optimalen Prozessführung zu Inhomogenitäten bzgl. der auf den Substraten abgeschiedenen Schichtdicke führen. Da in der verwendeten Anordnung das Magnetronfeld von einem Permanentmagneten erzeugt wird, ist eine Optimierung dieser Schichtdickeninhomogenitäten nur über die Prozessparameter wie dem Substratabstand zum Target, dem Prozessgasdruck sowie der Anordnung der Sputterblendegeometrie möglich.

3.4 Monolithischer Aufbau der OFW-Bauelemente

Die in dieser Arbeit verwendeten Sensor-Bauelemente wurden auf der Basis der Siliziumtechnologie entwickelt und hergestellt. Eine Übersicht der dazu verwendeten Prozesse ist ihrer Abfolge nach in der Abbildung 3.7 skizziert. Eine detaillierte Beschreibung der verwendeten Herstellungsprozesse erfolgt in den folgenden Kapiteln.

1. Schritt

Oxidation der Silizium-
oberfläche



2. Schritt

Polysiliziumabscheidung auf
der oxidierten Waferoberfläche



3. Schritt

Abscheidung des LPCVD-
Oxids zur Passivierung



4. Schritt

Abscheidung der piezo-
elektrisch aktiven Schicht



5. Schritt

Abscheidung der Interdigital-
struktur mittels Lift-Off-Prozess



6. Schritt

Abscheidung der funktionalen /
massensensitiven Polymerschicht



Abbildung 3.7: Verwendeter Prozessablauf zur Herstellung der OFW-Bauelemente

Im ersten Schritt wurde ein n-dotierter (100) Silizium-Wafer des Durchmessers von 100 mm mit einem etwa 500 nm dicken Feldoxid passiviert.

Im zweiten Schritt wurde eine etwa 500 nm dicke dotierte Polysiliziumschicht auf der oxidierten Waferoberfläche monolithisch abgeschieden. Diese dient als Widerstandsheizung im OFW-Bauelement.

Im dritten Schritt wurde zur Isolierung ein 500 nm dickes LPCVD Oxid (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) deponiert.

Im vierten Schritt wurde die piezoelektrisch aktive Schicht abgeschieden. Hierzu wurden Zinkoxid bzw. Aluminiumnitrid Dünnschichten ganzflächig gesputtert. Die Charakterisierung sowie die darauf aufbauende Optimierung der piezoelektrisch aktiven Schichten wird in Kapitel 4 beschrieben.

Im fünften Schritt des Herstellungsprozesses wurden auf der Oberfläche der piezoelektrisch aktiven Schicht die Elektrodenstrukturen (elektro-mechanische Wandler) sowie die Dünnschichtwiderstände zur Ermittlung der Oberflächentemperatur der OFW-Bauelemente abgeschieden. Diese wurden in einem Sputterprozess metallisiert und mittels eines Lift-Off-Prozesses strukturiert. Das Design der IDT-Strukturen bestimmt in Verbindung mit den physikalischen Eigenschaften der darunter liegenden Schichten das Frequenz- und Betriebsverhalten der OFW-Bauelemente (siehe Kapitel 5).

Im sechsten Schritt wurde die massensensitive Schicht aufgebracht. Hierzu wurden verschiedene Polymere auf der Oberfläche abgeschieden. In Abhängigkeit von der Polymerbeschaffenheit werden von diesen Schichten Gase adsorbiert. Wünschenswert ist hierbei ein möglichst selektives Verhalten bzgl. der Gasdetektion. Das Aufbringen dieser massensensitiven Polymerschichten wurde auf komplette Wafer sowie auf vereinzelte und bereits gebundene OFW-Bauelemente in einem Spin-On-Prozess aufgeschleudert.

Die Abbildung 3.8 skizziert einen Querschnitt der Bauelemente, welche mit der Prozessfolge nach Abbildung 3.7 hergestellt wurden. Die integrierte Polysilizium-Widerstandsheizung ist zur elektrischen Isolierung in zwei Oxidschichten eingebettet. Darauf befindet sich die piezoelektrisch aktive Schicht mit den zur Erzeugung von Oberflächenwellen notwendigen Interdigitalstrukturen. Auf bzw. zwischen diesen elektro-mechanischen Wandlerstrukturen ist die abgeschiedene massensensitive Schicht schematisch dargestellt. Im Folgenden werden die verwendeten Prozessschritte ihrer Abfolge nach beschrieben.

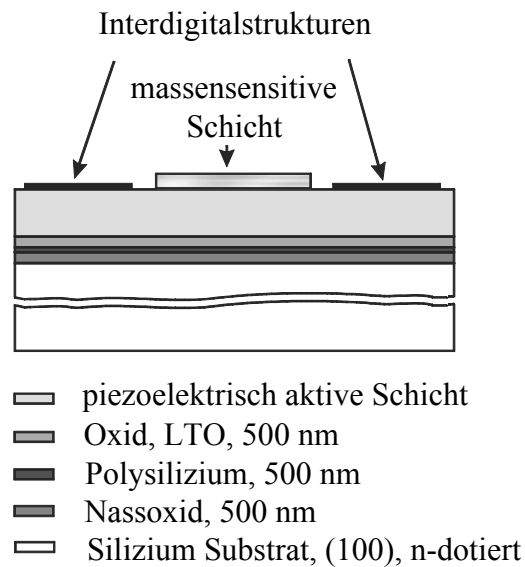


Abbildung 3.8: Skizze des monolithischen Aufbaus am Beispiel einer Verzögerungsleitung.

3.5 Aufbau der integrierten Polysilizium-Widerstandsheizung

Die Schichten für die integrierte Polysilizium-Widerstandsheizung, eine Oxidschicht, eine Polysiliziumschicht sowie eine Planarisierungsoxidschicht, wurden am Zentrum für Mikrotechnologien (ZfM) der Technischen Universität Chemnitz abgeschieden.

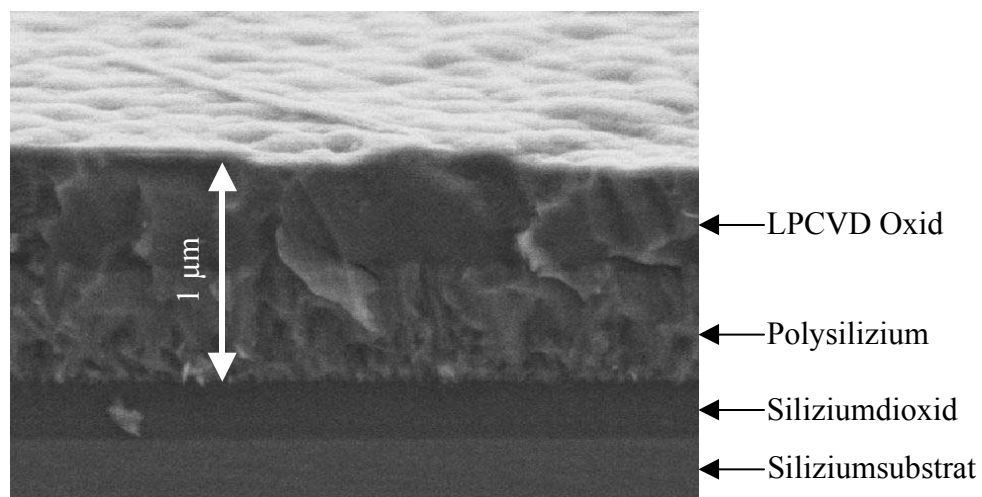


Abbildung 3.9: REM-Aufnahme der Schichten einer integrierten Polysilizium-Widerstandsheizung

Die Abbildung 3.9 zeigt die REM-Aufnahme (Raster-Elektronen-Mikroskop) einer Bruchkante eines 4 Zoll Wafers. Dabei sind die beiden Oxidschichten sowie die integrierte Polysiliziumschicht gut zu erkennen.

3.5.1 Das Feldoxid

Aufbauend auf einem 100 mm, n-dotierten Silizium-Wafer der Kristallorientierung (100) wurde ein etwa 500 nm dickes Feldoxid ganzflächig deponiert. Hierzu wurde der Prozess der Nassoxidation verwendet. Bei einer Temperatur von etwa 1000°C wurden die Silizium-Wafer in einer Wasserdampf-Atmosphäre oxidiert. Unter der chemischen Reaktion aus Gleichung 3.8 entsteht hierbei eine Oxidschicht, welche sich durch einen hohen spezifischen Widerstand ($>5 \cdot 10^{15} \Omega\text{cm}$) und eine hohe Durchbruchfestigkeit ($3 \cdot 10^6 \text{ V/cm}$) auszeichnet [Til80].



3.5.2 Die Polysiliziumschicht

Auf dem Feldoxid wurde die Polysiliziumschicht abgeschieden. Diese wurde in vier Prozessschritten hergestellt: 1. der Abscheidung von reinem Polysilizium, 2. einer thermischen Oxidation der Polysiliziumoberfläche, 3. der Ionenimplantation von Bor sowie 4. einem abschließenden Tempersschritt zum Einbau der Fremdatome in die Polysiliziumschicht. Im ersten Schritt wurde auf dem Feldoxid eine etwa 500 nm dicke Polysiliziumschicht pyrolytisch abgeschieden. Hierzu wurde in einem LPCVD-Prozess (**L**ow-**P**ressure-**C**hemical-**V**apour-**D**eposition) bei einer Temperatur von etwa 600°C und einem Druck von 770 mbar Silan über die oxidierte Waferoberfläche geleitet.



Gemäß der Gleichung 3.9 zersetzt sich Silan bei hohen Temperaturen zu Silizium und Wasserstoff. Die Siliziumatome kondensieren auf der Waferoberfläche und es bildet sich dort eine polykristalline Siliziumschicht [Har84].

Im zweiten Schritt wurde ein etwa 70 nm dickes, thermisches Oxid abgeschieden. Hierzu wurde bei einer Temperatur von etwa 950 °C Sauerstoff über die Polysiliziumoberfläche geleitet und diese oxidiert. Diese Oxidschicht soll während des abschließenden Tempersschritts nach der Ionenimplantation verhindern, dass das verwendete Dotiergas wieder an die Umgebung abgegeben wird (Diffusionssperre) [Lu86].

Im dritten Prozessschritt wurde über die Ionenimplantation von Bor der gewünschte spezifische Schichtwiderstand eingestellt. Da Bor ein Element der dritten Hauptgruppe ist und im Gitter drei Valenzelektronen für Bindungen zur Verfügung stellt, wirkt es im polykristallinen Silizium als Donator. Dadurch erzeugt es Elektronenlöcher im Gitter und

trägt somit zur elektrischen Leitfähigkeit bei. Die Leitfähigkeit des Polysiliziums ist folglich von der gewählten Borkonzentration abhängig.

Im Prozess werden Borionen beschleunigt bzw. energetisch angeregt. Diese schlagen mit hoher Energie auf die Polysiliziumoberfläche. In Abhängigkeit ihrer Energie ergibt sich deren Eindringtiefe ins Polysiliziumgitter [Kau86].

Für die in dieser Arbeit verwendeten Bauelemente wurde ein spezifischer Schichtwiderstand von etwa $\sigma = 2 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$ errechnet. Frühere Arbeiten haben gezeigt [Aul73a], dass dieser Schichtwiderstand bei einer Implantationsenergie von etwa $E_{\text{lon}} = 100 \text{ keV}$ und einer Bor-Konzentration von etwa $C_{\text{Bor}} = 6 \cdot 10^{14} \text{ Teilchen / cm}^2$ erreicht wird.

In einem abschließenden vierten Prozessschritt wurden die Polysiliziumschichten thermisch aktiviert. Dies bedeutet, dass bei einer Temperatur von etwa 1000°C die implantierten Bor-Atome ins Gitter des Polysiliziums eingebaut werden. Dieser Tempersschritt wurde in Stickstoffatmosphäre über einen Zeitraum von 30 Minuten durchgeführt.

3.5.3 Das Planarisierungsoxid

Auf der oben beschriebenen Polysiliziumschicht wurde zur elektrischen Isolierung und Planarisierung ein etwa 500 nm dickes Siliziumoxid abgeschieden. Die dazu verwendete Reaktion ist in der Gleichung 3.10 gegeben.



Bei einer Temperatur von 700°C wird gasförmiges TEOS (Tetraethoxy-Silan) in einem LPCVD Reaktor über die Waferoberfläche geleitet und zur Reaktion gebracht [Hup79]. Es bildet sich dabei eine Siliziumdioxidschicht. Die Restprodukte werden abgeführt.

Das auf diese Weise hergestellte Silizium Substrat mit integrierter Widerstandsheizung aus Polysilizium dient als Substrat für die im Folgenden beschriebenen Herstellungsprozesse. Alle beschriebenen Prozesse mit Ausnahme jener, die in Kapitel 3.3 dargestellt sind, wurden im Labor für Mikrostrukturintegration des IWE I Aachen durchgeführt.

3.6 Deposition der piezoelektrisch aktiven Schichten

In diesem Kapitel wird die Herstellung der piezoelektrisch aktiven Schicht beschrieben. Als piezoelektrisch aktive Schichten wurden ZnO (Zinkoxid) bzw. AlN (Aluminiumnitrid) mittels eines reaktiven Magnetron-Sputterprozesses abgeschieden. Wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, ist für die Anwendung dieser Schichten in einem OFW-Bauelement eine (002)-Vorzugsorientierung notwendig (c-Achse des Kristallgitters senkrecht zur Substratoberfläche, siehe Kapitel 2.2.2). Darüber hinaus wurde die Deposition hinsichtlich der Abscheiderate optimiert.

Die Wahl der abgeschiedenen Dicke der piezoelektrischen Dünnschichten erfolgte unter Berücksichtigung der Überlegungen aus Kapitel 2.3. Hier wurde zwar gezeigt, dass das Betriebsverhalten der Bauelemente im Wesentlichen über das Design der Interdigitalstruktur bestimmt werden kann. Aber auch Dicke und Qualität der piezoelektrischen Schichten haben ihrerseits einen großen Einfluss auf das Transmissionsverhalten der Bauelemente. Eine Charakterisierung der abgeschiedenen Dünnschichten ist in Kapitel 4.2.2 gegeben.

Die ZnO-Schichten wurden in einem reaktiven Hochfrequenz-Magnetron-Sputterprozess abgeschieden. Als Target wurde ein Zinkoxid-Target verwendet. Die AlN-Schichten wurden in einem reaktiven Hochfrequenz Magnetron sowie in einem gepulsten Gleichspannungs-Magnetron-Sputterprozess abgeschieden. Als Target wurde in beiden Fällen ein Aluminium - Target verwendet.

3.6.1 Bildung gesputterter Dünnschichten

Beim Wachstum einer gesputterten Dünnschicht unterscheidet man fünf Stadien: die Nukleation, das Inselwachstum, die Koaleszenz, die Kanalbildung sowie die Agglomeration [Tho75]. Nukleation bezeichnet die Bildung kleinster „Cluster“ unter der Adsorption einzelner Monomere bzw. Atome. Unter Inselwachstum versteht man die Phase, in der Oberflächendiffusionen dominieren und zur „Cluster“-Bildung führen. Diese Inseln wachsen nun unter Adsorption weiterer Monomere bzw. Atome dreidimensional weiter.

Oft ist jedoch die Wachstumsgeschwindigkeit parallel zur Oberfläche größer, wodurch die Inseln sich irgendwann berühren. Diese Phase wird als Koaleszenz bezeichnet. Diese Inseln können sich dann zu größeren Inseln vereinen und es entstehen Körner. Die für die Kornbildung notwendigen Diffusionsvorgänge, Verdampfungs- und Kondensationsphänomene sind in der Verringerung der Oberflächenenergie begründet. Für diese Startphase der Abscheidung piezoelektrisch aktiver Dünnschichten sind Transportphänomene auf der Oberfläche besonders wichtig. Hierunter ist die Möglichkeit zu verstehen, dass sich an der Oberfläche anhaftende Teilchen ordnen und in den wachsenden Festkörper geordnet einbauen können. In diesem Stadium (bis zur Phase der Koaleszenz) ist die Wahl der Sputterparameter von besonderer Bedeutung und hat auf das darauf aufbauende Schichtwachstum einen großen Einfluss.

Dieses Schichtwachstum zeigt sich bei gesputterten ZnO- bzw. AlN-Dünnschichten in einem kolumnaren Wachstum senkrecht zur Oberfläche, ist jedoch nicht gleichzusetzen mit einer texturierten Abscheidung. Der Einfluss der Prozessparameter auf dieses Wachstum bei

gesputterten ZnO-Schichten wurde unter anderem von Krzesinski [Krz86] untersucht und veröffentlicht.

3.6.2 Deposition piezoelektrischer ZnO-Schichten

Die piezoelektrisch aktiven ZnO-Dünnschichten wurden in einem reaktiven HF-Magnetron-Sputterprozess, d.h. unter Zugabe von Sauerstoff, abgeschieden. Hierzu wurde ein ZnO-Target der Reinheit 5N (99,999%) verwendet. Da ZnO die elektrischen Eigenschaften eines Halbleiters besitzt, ist eine rein ohmsche Einkopplung nicht möglich. Deswegen konnten weder DC noch gepulstes DC als Entladungsart eingesetzt werden. Bei diesen Entladungsarten wäre das Auftreten des „Arcing“-Effektes unvermeidbar.

ZnO hat eine hexagonale Gitterstruktur. Für die Anwendung in OFW-Bauelementen ist die Ausrichtung der (002)-Ebenen senkrecht zur Oberfläche von besonderer Bedeutung. Diese Ausrichtung ist jedoch nicht zu verwechseln mit dem unter Kapitel 3.6.1 beschriebenen kolumnaren Wachstum. In den Untersuchungen dieser Arbeit zeigten selbst Schichten ohne erkennbare Vorzugsorientierung kolumnares Wachstum.

Für das Sputtern stark (002)-texturierter ZnO-Dünnschichten wurden die in der Tabelle 3.2 tabellarisch dargestellten, optimierten Prozessparameter gefunden. Das Anlegen einer Biasspannung war aufgrund der Oberflächenladung der Kathoden und dem damit bereits bei sehr niedrigen zusätzlichen DC-Potentialen auftretenden „Arcing“-Effekt nicht möglich (siehe Kapitel 3.3.1).

Entladungsart:	HF
Target:	8“ ZnO-Target
Temperatur:	150°C
Leistung:	500 W
Gas:	80% Ar, 20% O ₂
Druck:	2 · 10 ⁻² mbar
Abscheiderate:	300 nm/h

Tabelle 3.2: Optimierte Prozessparameter zur Abscheidung (002)-texturierter Schichten

Die Abbildung 3.10 zeigt eine Raster-Elektronen-Mikroskop-Aufnahme (REM) der Bruchkante einer etwa 5 µm dicken ZnO Dünnschicht, welche auf einem oxidierten Siliziumwafer abgeschieden wurde. Das kolumnare Wachstum der gesputterten Schicht ist gut zu erkennen.

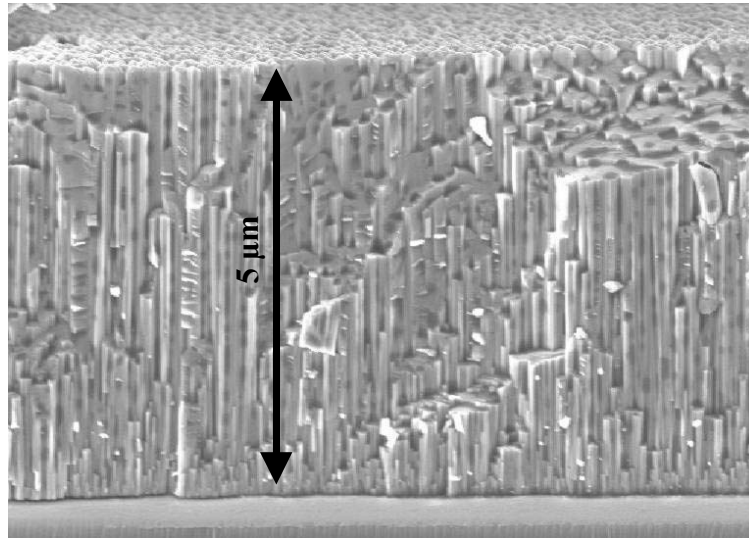


Abbildung 3.10: REM-Aufnahme der Bruchkante einer 5 µm dicken ZnO-Schicht

In einem anschließenden Annealing-Schritt wurden die ZnO-Schichten getempert. Hierzu wurden die Schichten bei einer Temperatur von $T = 450^{\circ}\text{C}$ und einer Argon-Sauerstoffatmosphäre im Verhältnis 4:1 über einen Zeitraum von vier Stunden ausgeheizt.

3.6.3 Deposition piezoelektrischer AlN-Schichten

Für die Deposition piezoelektrisch aktiver AlN-Schichten wurde ein HF- und ein gepulster Gleichspannungs-Magnetron-Sputterprozess verwendet. Als Target wurde ein 200 mm-Aluminiumtarget der Reinheit 5N (99,999%) eingesetzt. Der Prozess wurde reaktiv, d.h. unter Zugabe von Stickstoff, durchgeführt.

Bei Aluminiumnitrid handelt es sich ebenfalls um ein Material mit hexagonaler Gitterstruktur. Daraus resultiert auch hier eine für die OFW-Bauelemente notwendige Vorzugsorientierung der (002)-Netzebenen senkrecht zur Oberfläche des Substrates.

Zur Abscheidung piezoelektrisch aktiver, (002)-orientierter AlN-Schichten wurden die in der Tabelle 3.3 dargestellten, optimierten Prozessparameter gefunden. Auch hier war ein zusätzliches Anlegen einer Biasspannung wegen des Arcing-Effekts nicht möglich. Bereits bei sehr geringen Stickstoff-Partialdrücken wurde die Targetoberfläche hochohmig und eine DC-Einkopplung unmöglich.

Mit der gepulsten DC-Entladung wurden nahezu doppelt so große Abscheideraten erzielt wie bei der HF-Entladung. Bei beiden Entladungsarten wurde ein metallisches Aluminium-Target verwendet.

Entladungsart:	HF	Gepulstes DC
Target:	8“ Al-Target	8“ Al-Target
Temperatur:	200°C	150°C
Leistung:	900 W	800 W, 90 kHz
Gas:	50% Ar, 50% O ₂	50% Ar, 50% N ₂
Druck:	9 10 ⁻³ mbar	7 10 ⁻³ mbar
Abscheiderate:	310 nm/h	600 nm/h

Tabelle 3.3: Optimierte Prozessparameter zur Abscheidung (002)-texturierter AlN-Schichten

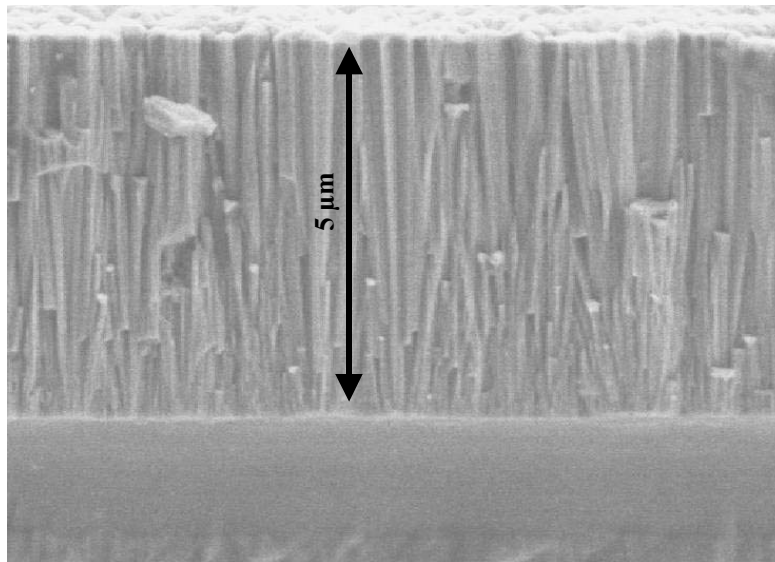


Abbildung 3.11: REM-Aufnahme der Bruchkante einer 5 µm dicken AlN-Schicht

In der Abbildung 3.11 ist die Raster-Elektronen-Mikroskop-Aufnahme (REM) der Bruchkante einer etwa 2 µm dicken AlN-Schicht dargestellt. Diese Schicht ist auf der integrierten Polysilizium-Widerstandsheizung abgeschieden. Das kolumnare Wachstum der gesputterten Schicht ist auch hier gut zu erkennen.

Auch die AlN-Dünnschichten wurden in einem abschließenden Prozessschritt bei einer Temperatur von $T = 450^{\circ}\text{C}$ und über einen Zeitraum von vier Stunden getempert. Als Prozessgas wurde ein Gemisch aus Argon und Stickstoff ebenfalls im Verhältnis von etwa 4:1 Anteilen verwendet.

3.6.4 Herstellung der Elektrodenstruktur

Die Deposition der Interdigitalstruktur sowie des Temperaturwiderstands erfolgte in einem Lift-Off-Prozess. Die Einzelschritte des Prozesses sind in der Abbildung 3.12 skizziert.

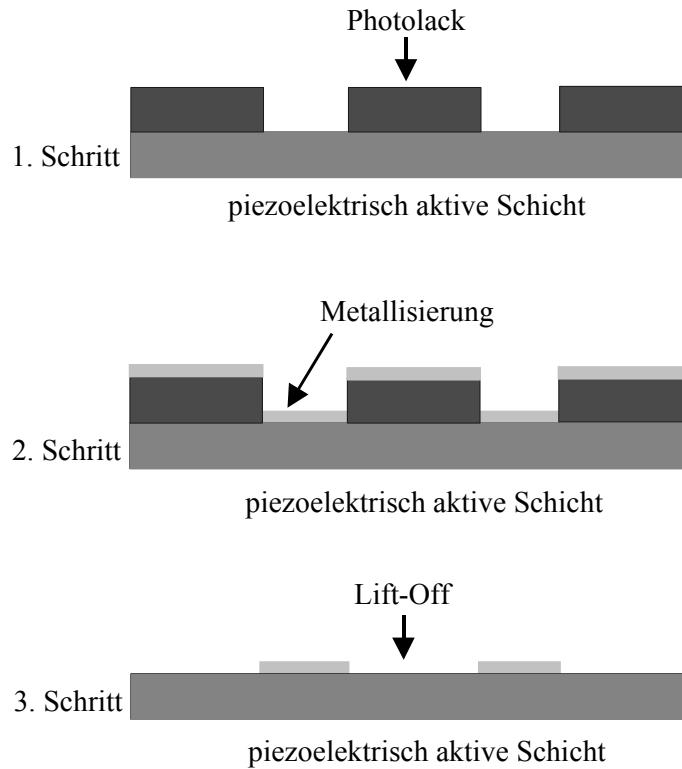


Abbildung 3.12: Strukturierung der elektro-mechanischen Wandler mittels eines Lift-Off-Prozesses

Zur Belichtung wurde der Photolack AZ 5214 mit einer Dicke von $d_{\text{Lack}} = 1,2 \mu\text{m}$ aufgeschleudert. Strukturiert wurde er durch die Belichtung mit einer Negativ-Fotomaske. Der so behandelte Fotolack wurde fünf Minuten bei $T = 90^\circ\text{C}$ ausgeheizt. Anschließend wurde eine Umkehrbelichtung durchgeführt. Der Lack wurde zwei Minuten bei 120°C ausgeheizt und mit dem Entwickler AZ 326 MIF entwickelt. Eine Aufstellung der verwendeten Lithografie-Parameter ist in der Tabelle 3.4 gegeben.

Belichtungszeit:	4,5 s
Umkehrbelichtungszeit:	14,5 s
Entwicklungszeit:	22 s

Tabelle 3.4: Parameter des Lithografie-Prozesses zur Lift-Off-Strukturierung der Elektrodenstruktur

Die Abbildung 3.13 zeigt eine REM-Aufnahme der Bruchkante eines mit Fotolack strukturierten Substrates nach der Metallisierung. In dem dargestellten Fall wurde eine 100 nm dicke Platinschicht als Elektrodenmaterial verwendet. Als Haftvermittler zwischen der piezoelektrisch aktiven Schicht und der Elektrodenmetallisierung dient eine etwa 15 nm dicke Titanschicht.

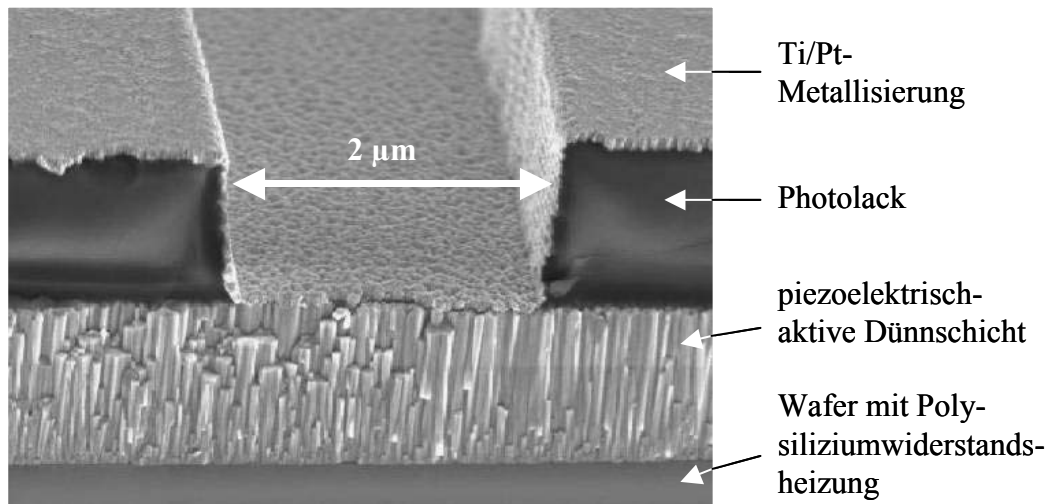


Abbildung 3.13: REM-Aufnahme der Bruchkante eines mit Fotolack strukturierten Substrates, Fingerbreite $d = 2\ \mu\text{m}$

Mit diesem Prozess wurden Strukturgrößen (Breite der IDT) von $d_{\text{IDT}} \geq 1\ \mu\text{m}$ erreicht. Auf der strukturierten Fotolackschicht wurden die Substrate in einem DC-Magnetron-Sputterprozess ganzflächig metallisiert. Als Elektrodenmaterial wurde Platin verwendet. Abschließend wurde der Fotolack und das darauf befindliche Metall mit Aceton entfernt.

Die Abbildung 3.14 zeigt Lichtbild-Mikroskop-Aufnahmen einer Verzögerungsleitung. Der Fingerabstand der dargestellten IDT-Struktur beträgt $d_{\text{Finger}} = 1,5\ \mu\text{m}$.

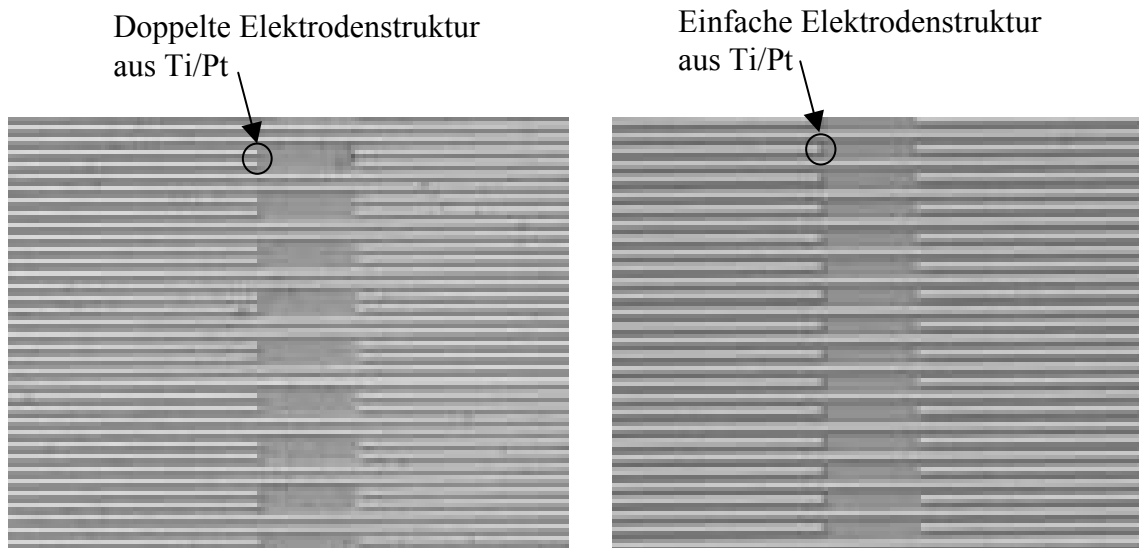


Abbildung 3.14: Lichtbild-Mikroskop-Aufnahme einer OFW-IDT-Struktur des Typs Verzögerungsleitung (linkes Bild), Ausschnittsvergrößerung der IDT-Doppelfinger mit einem Fingerabstand von $d = 1,5 \mu\text{m}$

Die Abbildung 3.15 zeigt die Anordnung eines Temperaturwiderstands zwischen zwei IDT-Strukturen. Dieser dient zum Messen der Betriebstemperatur der Bauelementoberfläche. Der Temperaturwiderstand hat eine Breite von $15 \mu\text{m}$ und zieht sich über die gesamte Länge des Bauelements. Die hellen Flächen dienen als Kontaktierungsflächen der Bauelemente und haben eine Fläche von $F_{\text{Kont}} = 150 \mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$.

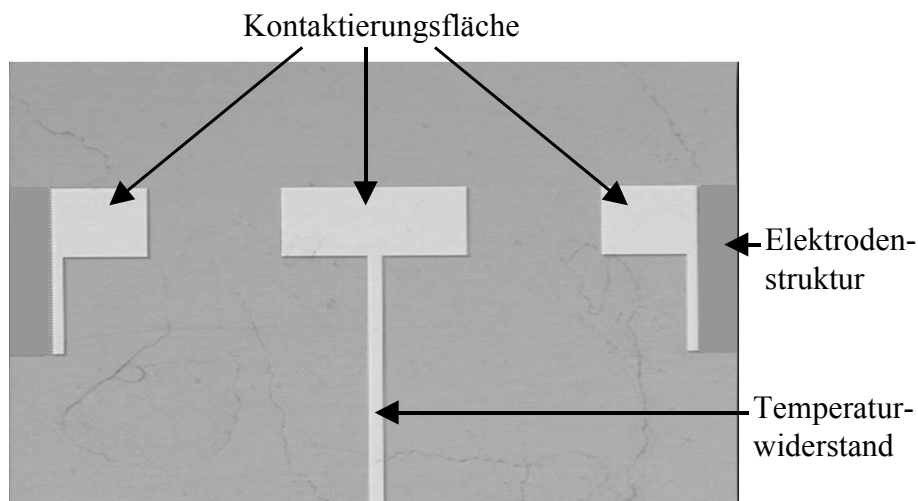


Abbildung 3.15: Lichtbild-Mikroskop-Aufnahme eines Temperaturwiderstands zwischen zwei IDT-Strukturen des Typs Verzögerungsleitung

Mit dem Lift-Off-Prozess konnten OFW-Bauelemente mit Arbeitsfrequenzen von bis zu $f_0 = 700$ MHz hergestellt werden. Hierbei wurde ein minimaler Fingerabstand von $d = 1 \mu\text{m}$ über eine Fingerlänge von $w = 1$ mm erreicht (siehe Kapitel 2-3).

In der Tabelle 3.5 ist eine Übersicht der verwendeten Bauelemente gegeben.

OFW-Bauelemente		
Betriebsfrequenz	Wellenlänge λ_0	Größe
250 MHz	$\lambda = 12 \mu\text{m}$	4 x 6 mm
350 MHz	$\lambda = 8 \mu\text{m}$	3 x 5 mm
450 MHz	$\lambda = 6 \mu\text{m}$	2 x 2 mm
700 MHz	$\lambda = 4 \mu\text{m}$	2 x 2 mm

Tabelle 3.5: Tabellarische Auflistung der hergestellten OFW-Bauelemente

3.6.5 Aufbau und Verbindungstechnik

Für die in Kapitel 4 beschriebenen Untersuchungen zum Betriebsverhalten der OFW-Gassensoren wurden diese in TO-12 Gehäuse geklebt und elektrisch kontaktiert. Wie in der Abbildung 3.7 dargestellt, wurde die Siliziumoxidschicht zur elektrischen Isolierung sowie die piezoelektrisch aktive Dünnschicht ganzflächig auf der Polysiliziumschicht abgeschieden. Zur Kontaktierung der Polysiliziumschicht wurden die darüber liegenden Schichten an den vorgesehenen Kontaktstellen nasschemisch entfernt. Anschließend wurden die Kontaktflächen der Polysiliziumschicht metallisiert und elektrisch kontaktiert. Als Kontaktmetall wurde eine Platinschicht verwendet. Diese Abfolge ist in der Abbildung 3.16 dargestellt.

Im ersten Schritt wurde die LPCVD-Oxidschicht in einem Fenster am Rand der Bauelemente freigelegt und die piezoelektrisch aktive Schicht weggeätzt. Die verwendeten Reagenzien sowie die erreichten Ätzraten sind in der Tabelle 3.6 dargestellt.

	ZnO	AlN
Ätzlösung	Verdünnte H_3PO_4 (0,5 %)	Verdünnte HF (0,1%)
Ätzrate	1 μm / min	0,5 μm / min

Tabelle 3.6: Ätzlösungen und Ätzraten der piezoelektrisch aktiven Schicht

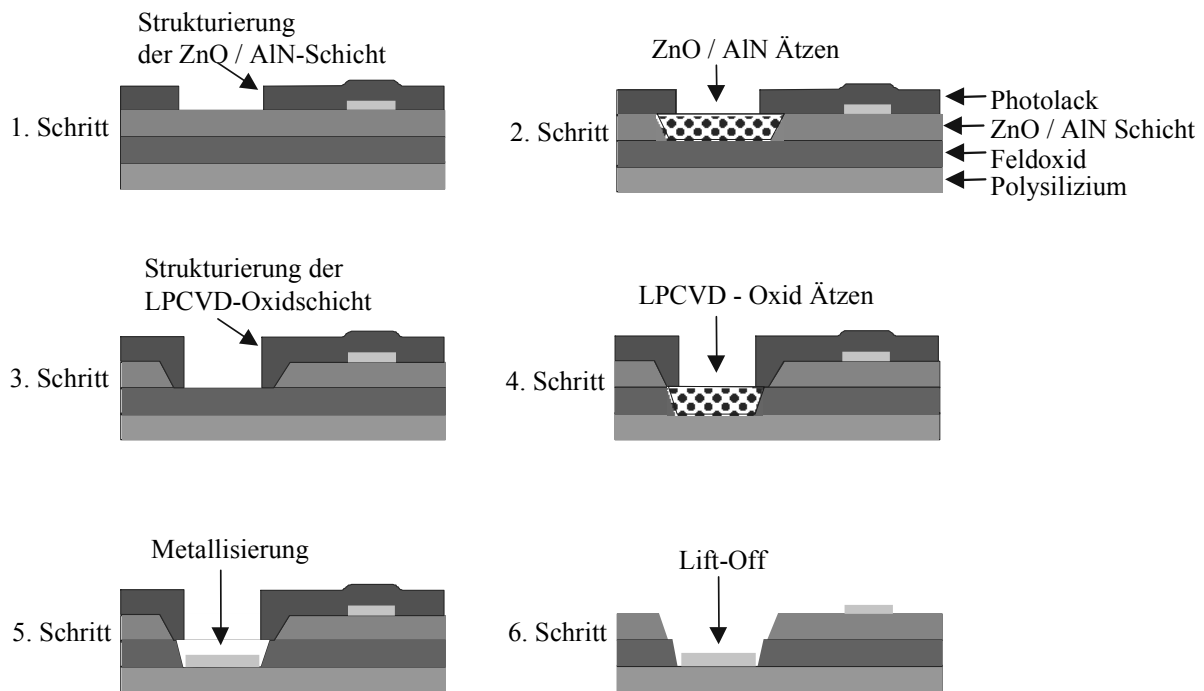


Abbildung 3.16: Kontaktierung der Polysilizium-Widerstandsheizung (oben), Aufsicht auf ein OFW-Bauelement (unten)

Im zweiten Schritt wurde die darunter liegende LPCVD-Oxidschicht mittels Fotolack strukturiert, beschichtet und die Schicht unter den lackfreien Stellen mit einer verdünnten Amoniumfluoridlösung AF 91 nasschemisch weggeätzt. Als Ätzstop dient die unter dem LPCVD-Oxid liegende Polysiliziumschicht. Diese wird von der Amoniumfluoridlösung nur sehr langsam angegriffen. Die eingestellte Ätzrate betrug 70 nm pro Minute. Nun wurde das freiliegende Polysilizium mittels Sputtern metallisiert. Zur Metallisierung wurde eine 200 nm dicke Platinschicht verwendet. Als Haftschicht diente eine etwa 15 nm dicke Titanschicht. Nach dem Ätzschritt bildet sich an der Luft auf dem Polysilizium sofort eine dünne Oxidschicht. Durch einen Rückspalterprozess wurde diese entfernt. Nun wurde eine etwa 100 nm dicke Platinschicht aufgesputtert. Als Haftvermittler wurde zuvor eine etwa 15 nm dicke Titanschicht abgeschieden.

Die Abbildung 3.17 zeigt eine Lichtbildmikroskopaufnahme der Polysilizium Kontaktierung.

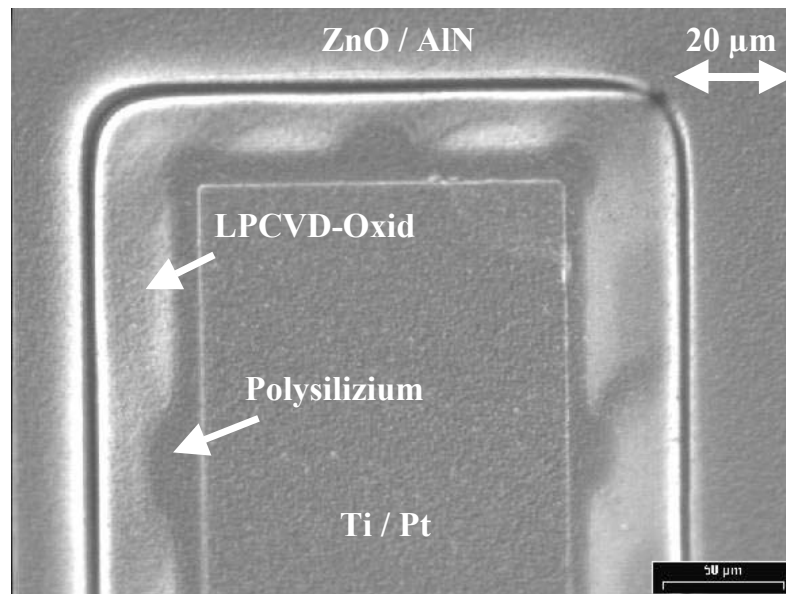


Abbildung 3.17: Lichtbildmikroskopaufnahme der Polysilizium-Kontaktierung

In der Abbildung 3.18 ist eine REM-Aufnahme der Ätzkante dargestellt.

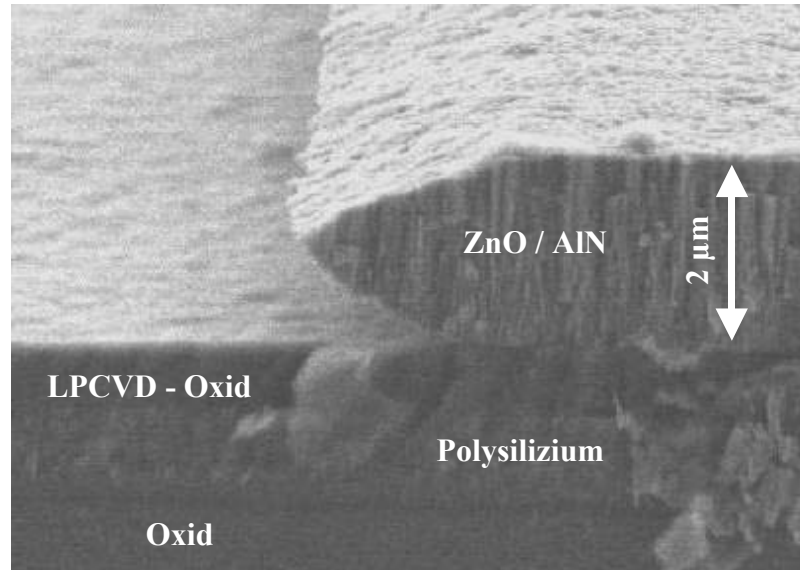


Abbildung 3.18: REM-Aufnahme der Ätzkante eines Kontaktierungsfeldes

In der Abbildung 3.19 ist die Bauelementoberfläche mit den beschriebenen Kontaktierungsflächen schematisch dargestellt.

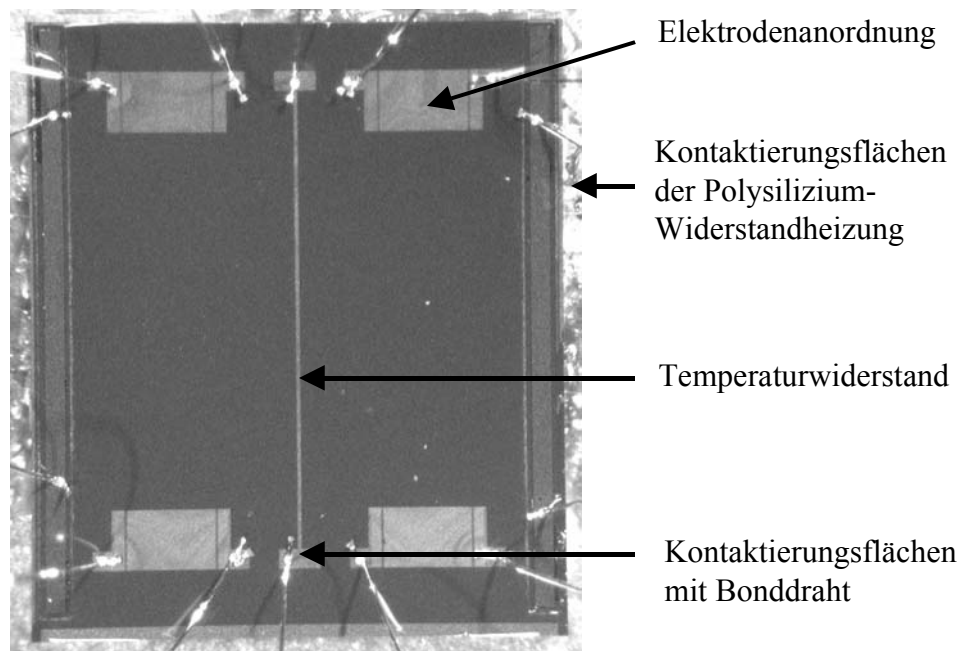


Abbildung 3.19: Lichtbild-Mikroskopaufnahme der OFW-Bauelemente. Gezeigt sind die Kontaktierungsflächen der Polysiliziumwiderstandsheizung sowie die Elektrodenanordnungen und der Temperaturwiderstand.

Zum Messen des Betriebsverhaltens wurden die OFW-Bauelemente, wie in der Abbildung 3.20 dargestellt, in ein TO-12-Gehäuse eingeklebt und gebondet. Die Bauelemente wurden mit einem Acrylatkleber in das Gehäuse geklebt. Als Bonden bezeichnet man das elektrische Kontaktieren des Bauelementes im Gehäuse. Zum Bonden der OFW-Bauelemente stand der Wedge-Wedge-Bonder vom Typ 4526 des Herstellers Kulicke und Soffa zur Verfügung. Beim Bonden wurde ein 25 µm dicker Golddraht verwendet. Die zum Verbinden dieses Golddrahtes mit den Kontaktflächen notwendige Energie wurde mittels Ultraschall eingekoppelt.

Die Abbildung 3.20 zeigt eine Lichtbild-Mikroskopaufnahme eines OFW-Gassensors in einem TO-12-Gehäuses. Bei dem Bauelement handelt es sich um eine doppelte Verzögerungsleitung mit einer Betriebsfrequenz von $f_0 = 250$ MHz. Zur Ermittlung der Oberflächentemperatur befindet sich zwischen den beiden Elektrodenstrukturpaaren der Dünnfilmwiderstand aus Platin. Dieser dient zur Ermittlung der Oberflächentemperatur der Bauelemente. Am oberen und unteren Bauteilrand befinden sich die Kontaktierungsflächen der Polysilizium-Widerstandsheizung. Die Fläche des gesamten OFW-Bauelements beträgt etwa 3 x 4 mm.

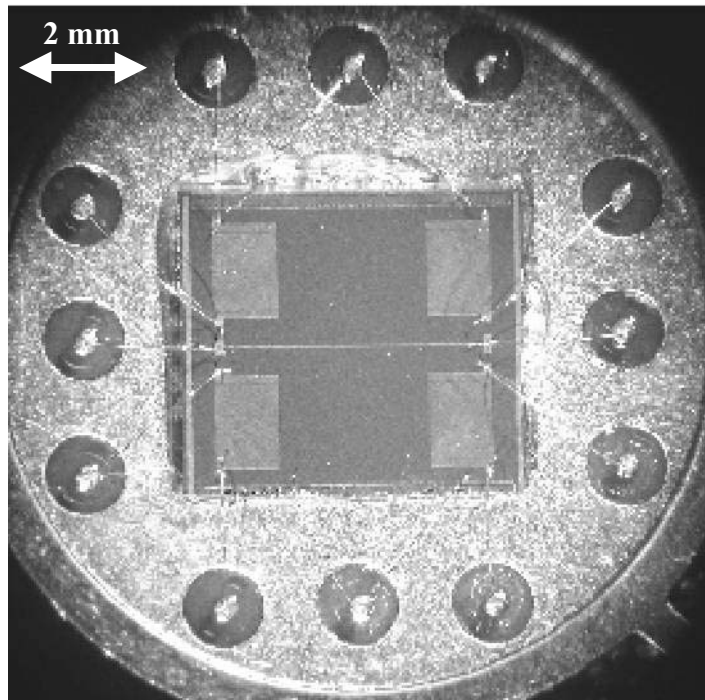


Abbildung 3.20: Lichtbildmikroskopaufnahme eines OFW-Bauelements des Typs doppelte Verzögerungsleitung. Das Bauelement ist in ein TO-18-Gehäuse geklebt und gebondet.

3.7 Die massensensitive Schicht

Zur Charakterisierung des Betriebsverhaltens der OFW-Gassensoren wurden Gase aus der Gruppe der Alkohole, sowie der Aromaten verwendet. Um ein Funktionsmuster bezüglich Selektivität und Sensitivität zu erhalten, wurden die OFW-Bauelemente mit polaren wie unpolaren Polymeren beschichtet. Moleküle werden als polar bezeichnet, wenn sie aufgrund ihrer Struktur Dipole beinhalten. Bei unpolaren Molekülen liegen hingegen keine Dipole vor. Zur Detektion von polaren Gasen (Alkohole) wurden Polyurethane und zur Detektion von Aromaten wie Benzol, Toluol und Xylol wurden sogenannte „Imprinted Polymers“ als massensensitive Schicht hergestellt und abgeschieden. Diese Polymerschichten wurden durch das Aufschleudern von Precursoren aufgebracht. Darüber hinaus wurde Poly-Para-Xylene (PPX) pyrolytisch abgeschieden und hinsichtlich des sensitiven Verhaltens untersucht.

3.7.1 Pyrolytische Gasphasenabscheidung

Pyrolytisch abgeschieden wurden Derivate des unpolaren Polymers Poly-Para-Xylen. Das Reaktionsschema ist am Beispiel des Polymers PPX-N des Herstellers SCS (Special Coating Systems Inc., USA) in der Abbildung 3.21 dargestellt.

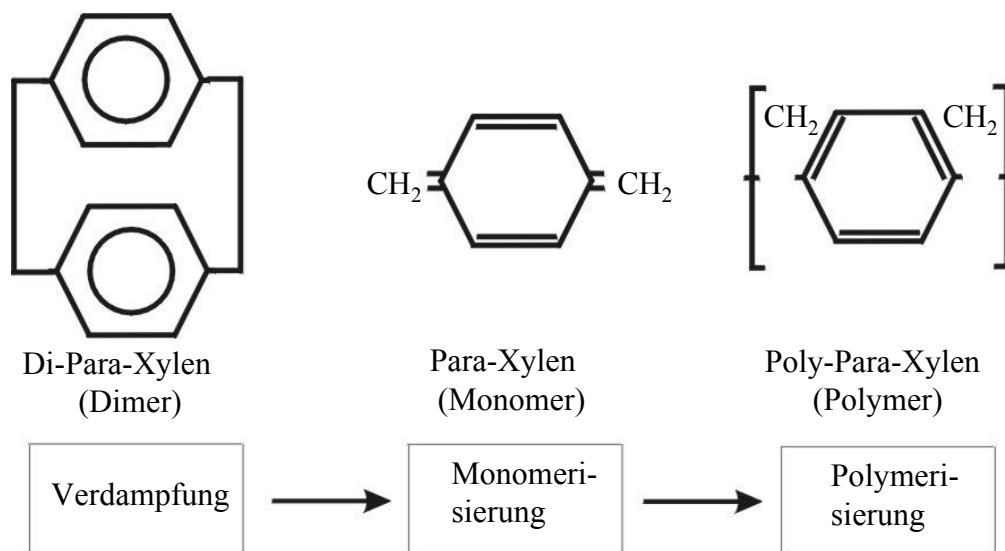


Abbildung 3.21: Prozessablauf der pyrolytischen Gasphasenabscheidung

Die Abscheidungsreaktion basiert auf der pyrolytischen Monomerisierung des Dimers (Di-Para-Xylen) bei einer Temperatur von etwa 650°C . Beim anschließenden Abkühlen polymerisieren die in der Gasphase vorliegenden Monomere (Para-Xylen) an allen zur Verfügung stehenden Oberflächen des Reaktionsraumes. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Para-Xylen C (Parylen C) Schichten verwendet. Parylene C ist ein einfach chloresubstituiertes Derivat.

3.7.2 Abscheidung gelöster Polymere

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten löslichen Polymere wurden auf die OFW-Bauelemente aufgeschleudert. Zur Detektion von polaren Gasen (Alkohole) wurde ein Polyurethan-Polymer abgeschieden, während zur Detektion von Aromaten wie Benzol, Toluol und Xylol unpolare „Imprinted Polymers“ als massensensitive Schichten verwandt wurden. Unter „Imprinted Polymers“ versteht man Polymere, bei welchen das zu detektierende Gas auch als Lösungsmittel beim Aufschleudern verwendet wird. Somit entstehen beim Ausgasen bzw. Aushärten des gelösten Polymers spezifische Löcher im Polymer, welche somit dem Gas entsprechen, das die Polymerschicht selektiv adsorbieren soll.

Um eine homogene Schicht beim Aufschleudern zu erzielen, wurde die komplette Bauteiloberfläche mit dem gelösten Polymer benetzt. Nun wurde, je nach Polymer, die Drehzahl in drei Stufen erhöht (1. Stufe = 200 U/min, 2. Stufe = 1000 U/min, 3. Stufe = 2000 U/min). Hiermit konnten homogene Polymerschichtdicken aufgeschleudert werden. Da eine strukturierte Abscheidung hierbei nicht möglich ist, wurden die OFW-Bauelemente zuerst in die TO-12-Gehäuse geklebt und gebondet. Die TO-12-Gehäuse wurden in eine Vorrichtung eingespannt und diese auf dem Drehtisch der in der Abbildung 3.22 dargestellten Anordnung zentriert befestigt.

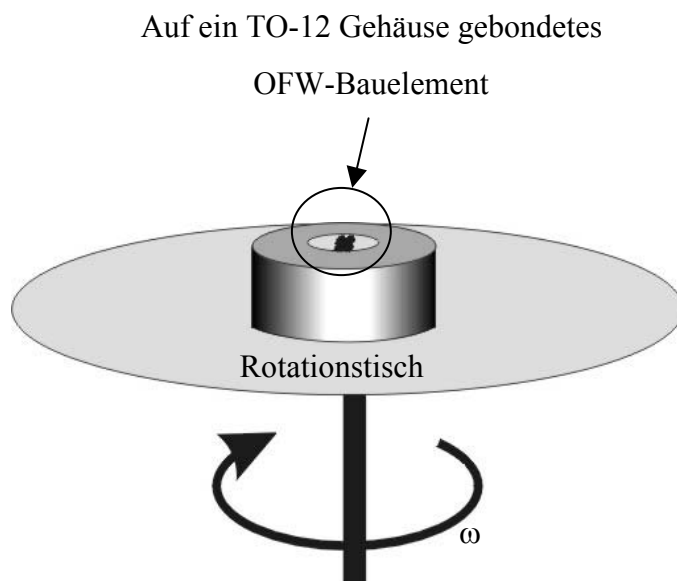


Abbildung 3.22: Aufbau zum Aufschleudern der Polymere

Die in dieser Arbeit verwendeten „Imprinted Polymers“ wurden am Institut für Analytische Chemie der Universität Wien hergestellt und abgeschieden. Als Basismaterial wurde eine Mischung aus Divenylbenzol (DVB) und Methacrylsäure gleicher Anteile verwendet.

Diese Mischung wurde nun mit dem gewünschten Lösungsmittel verdünnt (Benzol, Toluol, p-Xylol).

Nach dem Aufschleudern wurden die Polymerfilme über einen Zeitraum von einer Stunde unter UV-Licht vernetzt bzw. polymerisiert und die verwendeten Lösungsmittel verdampft. Dieser Ablauf ist in der Abbildung 3.23 schematisch dargestellt.

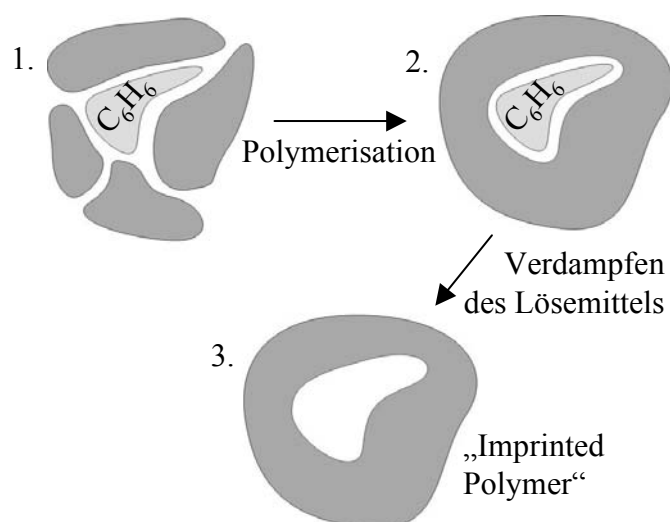


Abbildung 3.23: Prinzip der Erzeugung von „Imprinted Polymers“ [Dic00a].

Zur Detektion polarer Gase (Alkohole) wurde ein polares Polyurethan-Polymer als massensensitive Schicht abgeschieden. Dieses wurde aus einer Mischung von Diphenylmethandiisocyanat (MDI) und Polyethylenglycol 200 (PEG 200) in Pyridin in verschiedenen Mischungsverhältnissen gewonnen. In der Tabelle 3.8 sind die in dieser Arbeit deponierten Polymere mit den verwendeten Abscheidungsverfahren dargestellt.

Polymer	Zusammensetzung	Deposition
PPX-C	monochloriertes PPX-N	Pyrolyse
Polyurethan	100 mg Diphenylmethandiisocyanat, 100 mg Polyethylenglycol 200, 400 mg Pyridin	Aufschleudern
„Imprinted“ Polymere	65 mg Divenylbenzol, 125 mg Styrol, 43 mg Methacrylsäure, 1,1 mg Azobisisobutyronitril verdünnt mit dem Lösungsmittel (Benzol, Toluol, p-Xylol) im Verhältnis 1:10	Aufschleudern

Tabelle 3.7: Darstellung der verwendeten Polymere

Die Abbildung 3.24 zeigt eine Raster-Kraft-Mikroskop-Aufnahme einer 40 nm dicken aufgeschleuderten Polyurethanschicht. Zur Bestimmung der Schichtdicke wurde ein Kratzer bis auf die Tiefe der piezoelektrisch aktiven Schicht über die Oberfläche gezogen. An diesem wurde das in der Abbildung 3.25 dargestellte Tiefenprofil mit einem Rasterkraftmikroskop ermittelt.

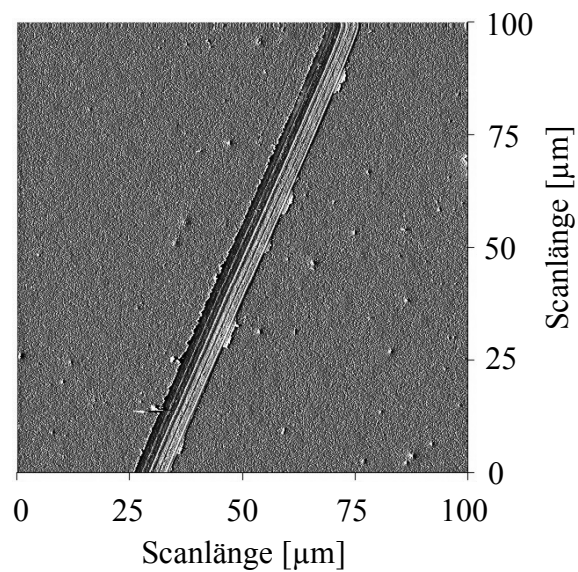


Abbildung 3.24: Atomic-Force-Microscopy-Aufnahme (AFM) einer 40 nm dicken Polymerschicht

Die Abbildung 3.25 zeigt das ermittelte Tiefenprofil des Kratzers aus der Abbildung 3.24. Zu erkennen ist die gute Homogenität der Schichtdicke bzw. der Bedeckung der Oberfläche über eine Scanlänge vom etwa 100 μm . Die starken Schwankungen im Bereich der Vertiefung resultieren aus Unregelmäßigkeiten des Kratzers.

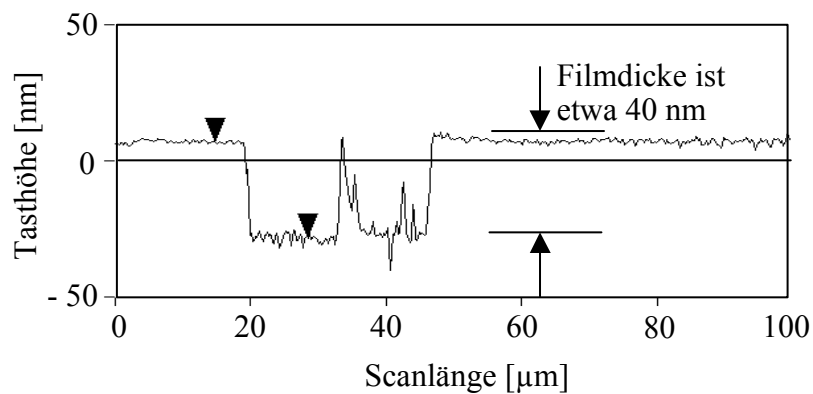


Abbildung 3.25: Dickenmessung einer 40 nm dicken Polymerschicht

3.8 Passivierung des Referenzelementes

Zur Charakterisierung des Betriebsverhaltens der OFW-Gassensoren wurden Bauelemente mit doppelter Verzögerungsleitung hergestellt. Diese bestehen aus zwei identischen Bauelementen, wobei eins als sensitives Bauelement und das andere als Referenz dient (siehe Abbildung 1.4). Diese Anordnung erwies sich für den Einsatz von OFW-Gassensoren unter realen Einsatzbedingungen als sinnvoll. Durch die Bildung eines Differenzsignals einer sensitiven Verzögerungsleitung und eines Referenzelementes konnten parasitäre Effekte, wie z.B. der Einfluss der Temperatur, verringert werden.

Zur Passivierung des Referenzelementes wurden die in der Tabelle 3.9 aufgelisteten Materialien abgeschieden und deren Einfluss auf das Betriebsverhalten der Sensorbauelemente charakterisiert.

Material	Abscheidung
Polymer PPX-C	Pyrolyse
Siliziumoxid	Sputtern
Siliziumnitrid	Sputtern

Tabelle 3.8: Materialien zur Passivierung von OFW-Gassensoren

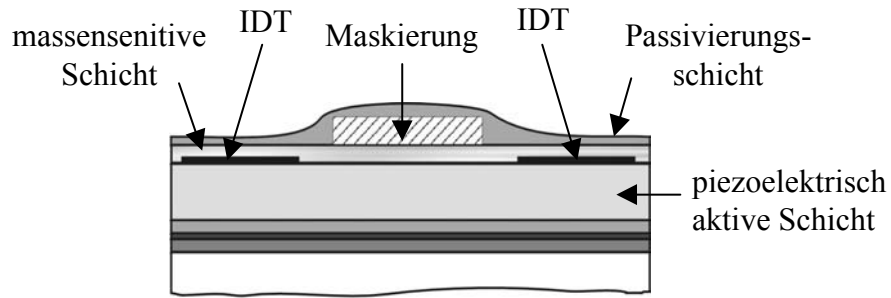
Die Prozessschritte der beiden in dieser Arbeit verwendeten Passivierungsmethoden sind in den Abbildungen 3.26 und 3.27 dargestellt.

Die erste Variante der verwendeten Passivierungen besteht aus einer ganzflächigen Beschichtung der Bauelementoberfläche mit einem möglichst inerten und insensitive Polymer.

Zur Herstellung der sensitiven bzw. aktiven Verzögerungsleitung wurde ein Teilbereich der massensensitiven Beschichtung gemäß der in Abbildung 3.26 dargestellten Prozessschritte freigelegt. Durch diesen Prozess bleiben somit genau die Bereiche der Bauelementoberfläche passiviert, welche keine gassensitiven Eigenschaften zeigen sollen. Die zugehörigen Messungen sind in Kapitel 5.4.4 beschrieben.

Da ein nasschemischer oder ein trockener Ätzprozess bei den meisten massensensitiven Schichten nicht ohne Oberflächenmodifizierung möglich ist, wurden die Bauelemente über eine Schattenmaske strukturiert. Als Schattenmaske wurden dünne adhäsive Polymerfolien verwendet. Diese wurden auf dem Bereich der sensitiven Verzögerungsleitung fixiert. Die Passivierung wurde dann ganzflächig abgeschieden. Mit dem anschließenden Entfernen der Folienmaske wurde der sensitive Bereich der aktiven Verzögerungsleitungen wieder freigelegt.

1. Schritt



2. Schritt

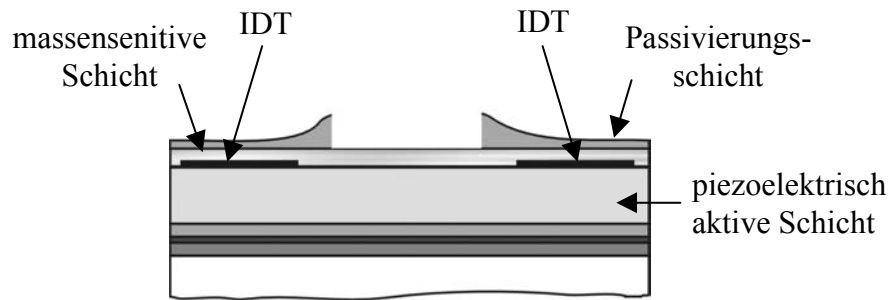


Abbildung 3.26: Prozess zur Passivierung der OFW-Bauelementenoberfläche

Eine zweite Variante der verwendeten Passivierungen der aktiven OFW-Bauelemente ist in der Abbildung 3.27 dargestellt. Diese Passivierung entspricht im Wesentlichen jener, die in Abbildung 3.26 dargestellt ist. Hier ist jedoch ein zusätzlicher dünner Film eines möglichst insensitiven und inerten Polymers zwischen der massensensitiven Schicht und dem piezoelektrisch aktiven Material inklusive der Elektrodenanordnungen aufgebracht worden.

Sensorelement, Typ B

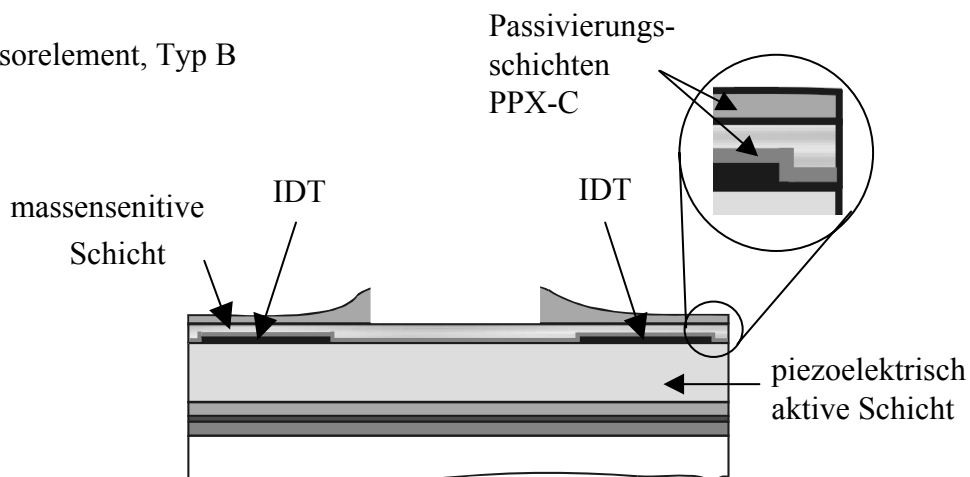


Abbildung 3.27: Prozess zur Passivierung der OFW-Bauelementenoberfläche

Bei der Wahl des verwendeten Polymers zur Passivierung der Bauelementoberfläche war es entscheidend, eine Beschichtung zu finden, welche eine ausreichende Passivierung sicherstellt. Darüber hinaus darf das Transmissionsverhalten der Bauelemente, wie der Referenz-Verzögerungsleitung, nicht wesentlich beeinträchtigt werden. In der Abbildung 3.28 ist die Passivierung einer verwendeten Referenz-Verzögerungsleitung skizziert.

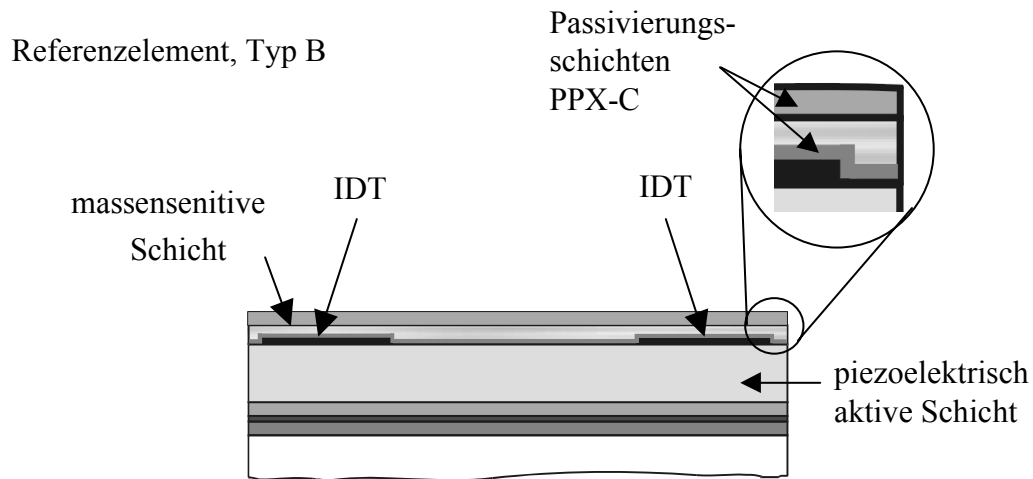


Abbildung 3.28: Referenzbauelement mit kompletter Beschichtung der massensensitiven Schicht.

Neben dem Kriterium, ein möglichst insensitives Verhalten zu zeigen, wurde bei der Wahl der Passivierungsschicht auf Eigenschaften wie z.B. eine möglichst geringe Durchlässigkeit gegenüber Feuchte und den zu messenden Gasen geachtet. Dies ist hinsichtlich der Langzeitstabilität der OFW-Gassensoren von besonderer Bedeutung.

4. Charakterisierung der piezoelektrisch aktiven Schicht

4.1 Verwendete Untersuchungsmethoden

Für eine optimale Übertragung einer Oberflächenwelle sind die Materialeigenschaften von entscheidender Bedeutung. Für den in den elektro-mechanischen Wandlern genutzten piezoelektrischen Effekt polykristalliner Materialien spielt der Grad der (002)-Orientierung eine entscheidende Rolle. Diese notwendige Vorzugsorientierung wurde mit Hilfe von Röntgenbeugung charakterisiert.

Um Verluste durch Reflexions- und Beugungseffekte in der Oberfläche zu vermeiden, müssen die Schichtdicken möglichst homogen abgeschieden werden. Zur Untersuchung der Schichtdicke wurde das Verfahren der Ellipsometrie verwendet. Beide Untersuchungsmethoden werden im Folgenden beschrieben.

Die elektrische und piezoelektrische Charakterisierung der abgeschiedenen Dünnschichten sowie die Beschreibung der dazu verwendeten Untersuchungsmethoden folgen in Kapitel 5.

4.1.1 Schichtdickenbestimmung

Zur Bestimmung der Schichtdicke wurde ein Einwellenlängen-Ellipsometer L116B des Herstellers Gaertner am Lehrstuhl für Lasertechnik (LLT, RWTH Aachen) verwendet. Die Ellipsometrie basiert auf dem Effekt der Polarisation durch Reflexion [Gri88a]. Das Funktionsprinzip der Messung ist in der Abbildung 4.1 gegeben.

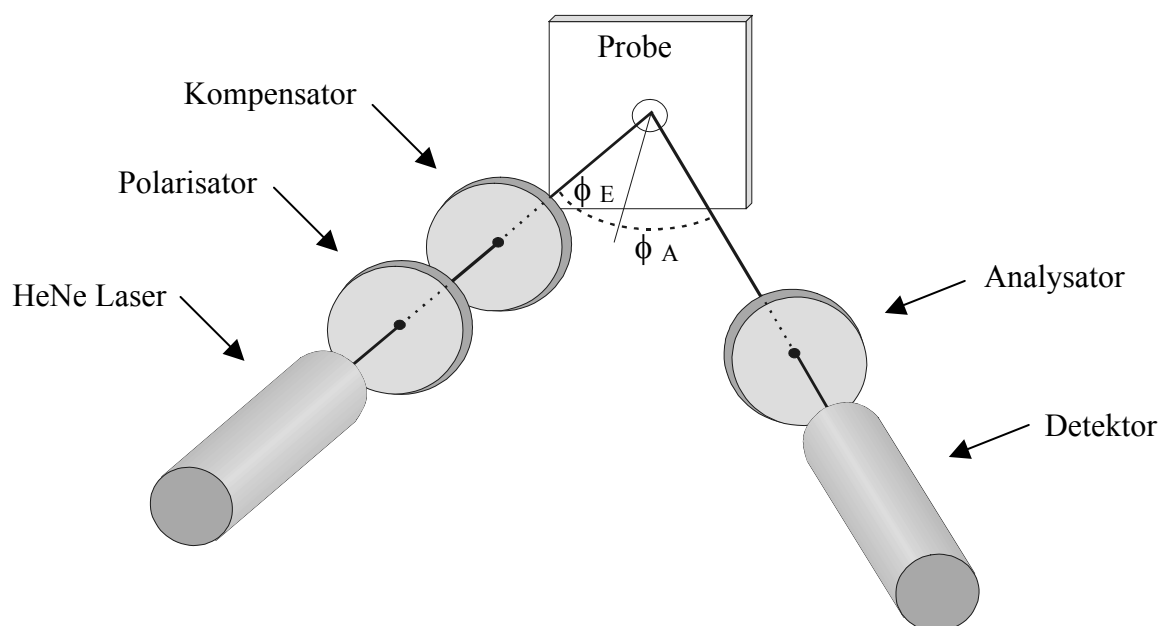


Abbildung 4.1: Funktionsprinzip eines Ellipsometers

Bei dieser Untersuchungsmethode macht man sich die Eigenschaft zu Nutze, dass reflektiertes Licht in seinen Polarisations-eigenschaften durch Reflexion und Beugung verändert wird. Das Ellipsometer arbeitet mit einer Helium-Neon-Laserlichtquelle einer Wellenlänge von $\lambda = 623 \text{ nm}$. In dessen Strahlengang befindet sich ein Polarisator, durch welchen das Licht linear polarisiert wird. Direkt danach befindet sich ein Kompensator, der das Licht zirkular polarisiert. Dieses zirkular polarisierte Licht wird mit einem definierten Einfallswinkel ϕ_E an der zu messenden Schicht reflektiert. Unter gleichem Winkel, dem Ausfallwinkel ϕ_A , wird nun die Polarisation des reflektierten Lichtstrahls bestimmt. Aus der Phasenbeziehung zwischen dem einfallenden und reflektierten Lichtstrahl ψ sowie dem Verhältnis zwischen dem parallel und senkrecht zur Oberfläche reflektierten Licht Δ lässt sich mit Hilfe der Fresnel-formel Dicke und Brechungsindex berechnen [Azz77].

4.1.2 Röntgenbeugung

Im Folgenden werden die Methoden der $\theta/2\theta$ -Goniometermessung sowie das Messprinzip am Vierkreisgoniometer vorgestellt. Diese beiden Verfahren wurden zur Texturuntersuchung verwendet.

Die $\theta/2\theta$ -Goniometermessung

Für eine OFW-Anwendung ist bei den untersuchten hexagonalen Systemen eine (002)-Textur notwendig. Dies bedeutet, dass die (002)-Ebenen der Kristallite möglichst parallel zur Oberfläche liegen sollten (siehe Kapitel 2.2.2).

Zur Charakterisierung der gesputterten AlN- und ZnO-Dünnschichten hinsichtlich dieser Eigenschaft wurde das Verfahren der Röntgenbeugung verwendet. Dieses Verfahren basiert auf der Beugung von Röntgenstrahlen an den Netzebenenscharen (hkl) der einzelnen Kristallite. Fällt Röntgenstrahlung unter dem Winkel θ_E auf die Probenoberfläche, so wird diese an den Netzebenen gebeugt und unter dem Winkel θ_A reflektiert. Liegen die Netzebenen parallel zur Oberfläche und ist die in der Gleichung 4.1 dargestellte Braggsche-Beugungsbedingung erfüllt, so gilt für den gebeugten Röntgenstrahl $\theta = \theta_E = \theta_A$ [Kit96].

$$n\lambda = 2 d \sin \theta \quad (4.1)$$

Aus der Verteilung der gemessenen Röntgenstrahlintensitäten $I(\theta)$ kann auf die verschiedenen Abstände der Netzebenen d_{hkl} geschlossen werden. Es können so diejenigen Netzebenen (hkl) ermittelt werden, welche parallel zur Oberfläche liegen.

Dies kann man sich zu Nutze machen, in dem man in der Messanordnung den Einfallswinkel θ_E des Röntgenstrahls und den Ausfallwinkel θ_A , unter welchen die gebeugte Intensität gemessen wird, mit der Bedingung $\theta = \theta_E = \theta_A$ vorgibt (siehe Abbildung 4.2). In einem solchen Aufbau werden nur Netzebenen registriert, welche parallel zur Oberfläche liegen.

Da die Intensitäten $I(\theta)$ der reflektierten Röntgenstrahlen von der Kristallographie der Probe sowie von dem Winkel θ abhängen, wurden die Intensitäten $I(\theta)$ gegen den Winkel 2θ aufgetragen. Darüber hinaus wurde eine Normierung über eine Kalibrierung an einer

Pulverprobe vorgenommen und mit den Literaturwerten verglichen (siehe Kapitel 4.2.1 und 4.2.3). Die Messungen wurden an Proben gleicher Schichtdicke d durchgeführt. Da der Einfluss des Beugungsvolumens auf die Intensität $I(\theta, d)$ unter allen Messungen konstant gehalten wurde, konnten aus der Betrachtung Rückschlüsse auf die piezoelektrischen Schichteigenschaften gezogen werden. Diese Erkenntnisse wurden für die Optimierung des Sputterprozesses verwendet. Für die Untersuchungen wurde ein Goniometer des Typs Philips PW3010 verwendet. Der prinzipielle Aufbau dieser Anordnung nach Bragg-Brentano-Geometrie ist in der Abbildung 4.2 gegeben.

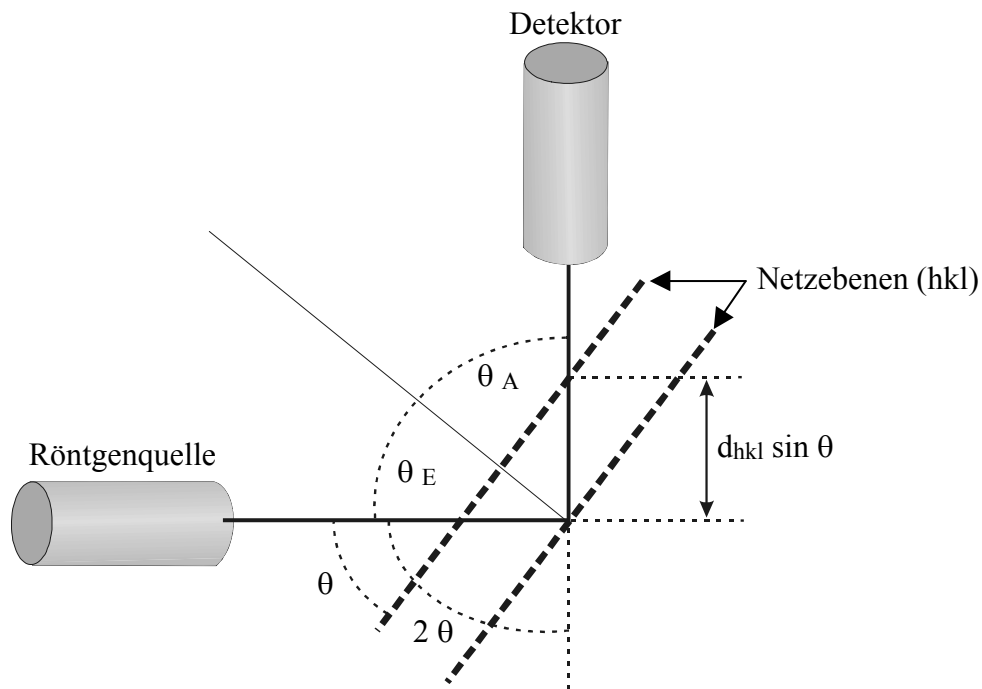


Abbildung 4.2: Prinzipieller Aufbau des $\theta / 2\theta$ -Goniometers

Das Substrat wird um eine senkrecht zum Röntgenstrahl stehende Achse um den Winkel $\theta = \theta_E$ verkippt. Um bei diesem Vorgang die Bedingung $\theta = \theta_E = \theta_A$ zu erfüllen, muss der Detektor simultan um 2θ gekippt werden.

Es werden daher nur die Netzebenen erfasst, welche parallel zur Oberfläche liegen. Daher kann über die Intensitätsverteilung am Detektor auf die Vorzugsorientierung der gemessenen Schichten geschlossen werden.

Als Röntgenquelle wurde eine Kupferröhre mit einer Beschleunigungsspannung von 40kV und einem Röhrenstrom von 35 mA betrieben. Die mittlere Wellenlänge der emittierten K_α -Strahlung beträgt $\lambda_\alpha = 0,154178$ nm. Die im Detektor gemessenen Intensitäten $I(\theta_A)_{hkl}$ entsprechen den Zählraten in Impulse pro Sekunde.

Die Vierkreisgoniometermessung

Zur Messung der räumlichen Orientierungsverteilung der Kristallite in der polykristallinen und piezoelektrisch aktiven Schicht wurde ein Vierkreisgoniometer PTS 3000 des Herstellers Richard Seifert & Co. verwendet. Der prinzipielle Aufbau dieser Anordnung ist in der Abbildung 4.3 gegeben.

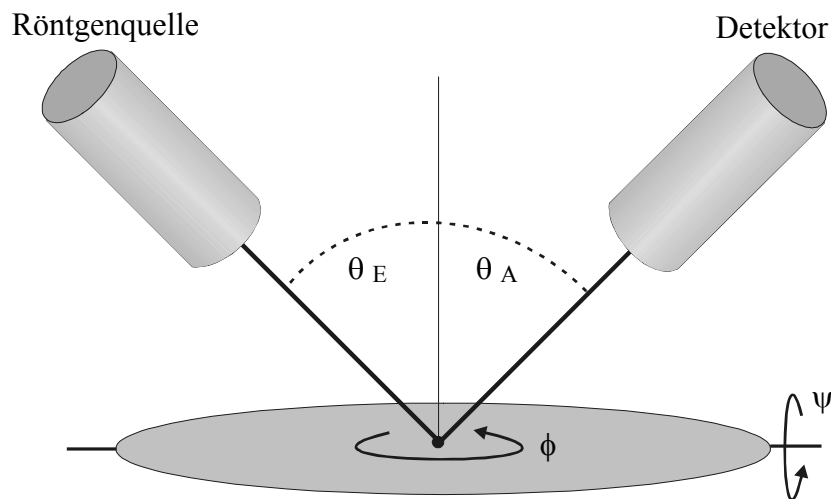


Abbildung 4.3: Prinzipieller Aufbau eines Vierkreisgoniometers

Hierbei wird das Substrat unter einem fest eingestellten Winkel θ um seine Flächennormale gedreht (siehe Gleichung 4.1). Diese Bewegung wird mit dem Rotationswinkel ϕ beschrieben. Darüber hinaus wird das Substrat um den Inklinationswinkel ψ gekippt. Man erhält somit eine Intensitätsverteilung $I(\phi, \psi)_\theta$ für einen gegebenen Winkel θ , d.h. für eine ausgewählte Netzebenenschar (hkl).

Mit dieser Methode wurde die Orientierungsverteilung der Kristallite untersucht. Diese kann mit der unter 4.1.2.1 beschriebenen $\theta/2\theta$ -Goniometermessung nicht vollständig beschrieben werden. Trägt man in einem Polardiagramm die Intensitäten über den Winkeln ϕ und ψ auf, so erhält man eine dreidimensionale Polfigur, welche die räumliche Verteilung einer Netzebenenschar (hkl) beschreibt.

4.1.3 Messung des Schichtstress nach Stoney

Die Messung des Schichtstress gesputterter ZnO- und AlN-Dünnschichten wurde an einem Profilometer des Herstellers Tencor (München, Deutschland) vorgenommen. Es wird dabei der Effekt ausgenutzt, dass abgeschiedene Dünnschichten durch ihre intrinsische Zug- oder Druckspannung zur Verbiegung des Trägermaterials führen können. Ist das Elastizitätsmodul des Trägermaterials sowie dessen Dicke bekannt, so kann aus dessen Verbiegung direkt auf den intrinsischen Stress der abgeschiedenen Dünnschicht geschlossen werden. Mathematisch wird dieser Zusammenhang durch das Stoney'sche Modell beschrieben [Sto09, Tow87].

In der Halbleitertechnik findet die Bending-Plate-Methode breite Anwendung. Hierbei wird die Krümmung eines Siliziumwafers vor und nach der Abscheidung einer Dünnschicht vermessen. Bildet man die Differenz beider Krümmungsradien, so erhält man den Anteil der Substratverbiegung, welcher durch die abgeschiedene Dünnschicht verursacht wird. Da die physikalischen Eigenschaften von Silizium sowie die Substratdicke bekannt sind, kann aus der Substratkrümmung auf den intrinsischen Schichtstress geschlossen werden. Diese Messmethode wird von J. Zhang beschrieben [Zha94].

Der Messaufbau ist in der Abbildung 4.4 schematisch dargestellt.

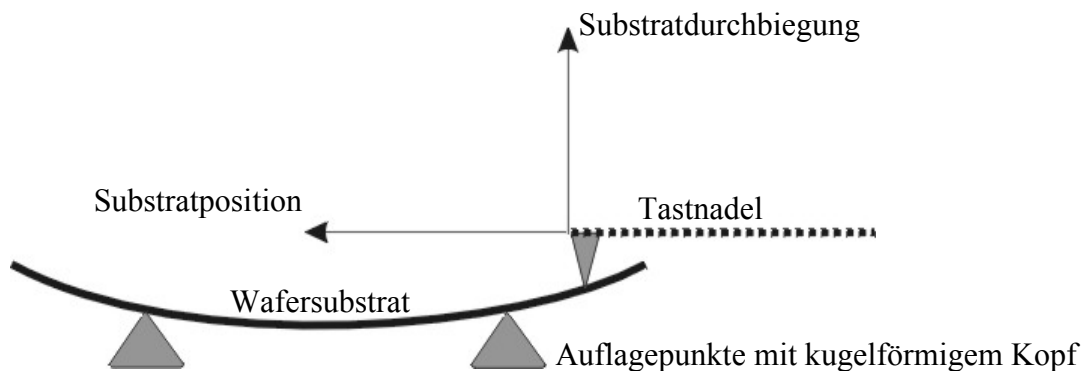


Abbildung 4.4: Schematischer Messaufbau zur Bestimmung des intrinsischen Stresses gesputterter Dünnschichten mittels Profilometer; Schnitt durch einen gebogenen Wafer

Der Siliziumwafer wird hierbei auf drei Auflagepunkten mit kugelförmigem Kopf gelagert. Mit der Tastnadel des Profilometers wird die Substratoberfläche abgefahren und deren Krümmungsradius ermittelt. Führt man diese Messung vor und nach der Dünnschichtabscheidung durch und korreliert beide Messungen, so lässt sich daraus der intrinsische Schichtstress ermitteln.

4.2 Charakterisierung der gesputterten piezoelektrischen Schichten

Zur Prozessoptimierung wurden die gesputterten Dünnschichten hinsichtlich ihrer Textur untersucht. Hierzu wurde die in Kapitel 4.1.2 beschriebene $\theta/2\theta$ -Goniometermessung verwendet. Dabei wurden die Peaklagen sowie die relativen Höhenverhältnisse der einzelnen Peaks zueinander verglichen. Um den Einfluss der gewählten unterschiedlichen Sputter-Prozessparameter vergleichen zu können, wurden die Messungen an Proben gleicher Schichtdicke durchgeführt. Darüber hinaus wurden die Intensitäten gemäß der Gleichung 4.2 normiert, so dass der größte Peak 100 % der Intensität entspricht.

$$i_{hkl}(\theta) = \frac{I_{hkl}(\theta)}{I_{hkl}^{\max}(\theta)} 100\% \quad (4.2)$$

Für die Untersuchungen zur Texturverteilung in der Waferebene wurde da in Kapitel 4.1.2 beschriebene Verfahren der Vierkreisgoniometermessung verwendet.

4.2.1 Röntgenkristallografische Untersuchungen der ZnO-Schichten

Als Referenzmessung wurde eine Messung an einer polykristallinen Pulverprobe hexagonalen Zinkoxids (Hersteller Firma MaTek, Reinheit 3N) durchgeführt. Diese Messung ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Die Intensitätsverteilung entspricht hierbei den Literaturwerten aus der Tabelle 4.1. Die für die OFW-Anwendung relevanten (002)- und (004)-Peaks sind grau unterlegt.

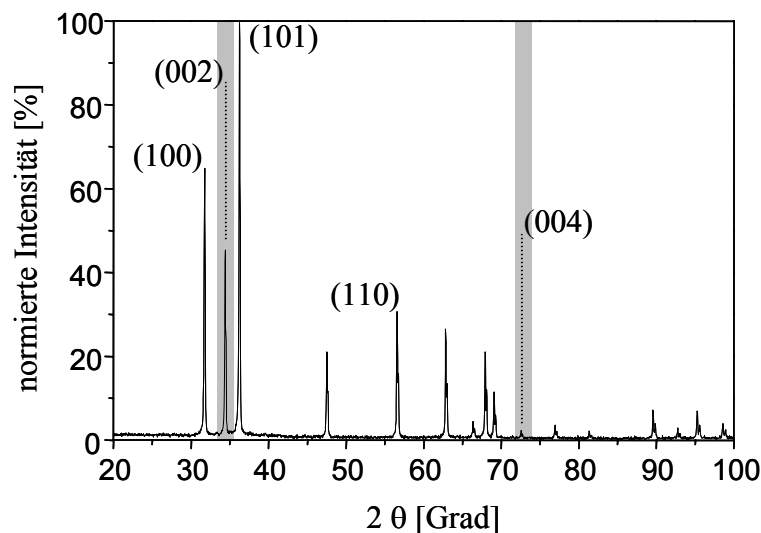


Abbildung 4.5: $\theta/2\theta$ -Goniometermessung an einer Pulverprobe hexagonalen Zinkoxids (ZnO)

In Abbildung 4.5 ist zu erkennen, dass der (101)-Peak des polykristallinen ZnO die größte Intensität zeigt. Die Intensität des (002)-Peaks ist dabei weniger als halb so groß. Den zweitgrößten Peak der Probe liefert die (100)-Netzebene.

In der Tabelle 4.1 ist eine Aufstellung der vier größten Intensitäten aus Abbildung 4.5 gegeben. Hierbei wurden die Intensitäten gemäß der Gleichung 4.2 normiert, so dass der (101)-Peak 100 % der Intensität entspricht.

Normierte Intensität [%]	Winkel 2θ [Grad]	Netzebene (hkl)
100	36,283	(101)
57	31,796	(100)
44	34,451	(002)
32	56,653	(110)

Tabelle 4.1: Peakintensitäten einer polykristallinen, hexagonalen ZnO-Probe, die als Referenz verwendet wurden.

In der Abbildung 4.6 ist die $\theta/2\theta$ -Goniometermessung einer 5 μm dicken ZnO-Schicht dargestellt. Mit dem Parametersatz aus der Tabelle 3.2 konnte der Sputterprozess so weit optimiert werden, dass in der $\theta/2\theta$ -Goniometermessung der Abbildung 4.6 eine Vorzugsorientierung der Kristallite zu Gunsten der (002)-Textur zu erkennen ist. Hier ist lediglich der (002)- sowie der (004)-Peak der ZnO-Schicht sowie der (100)-Peak des Silizium-Wafers zu erkennen.

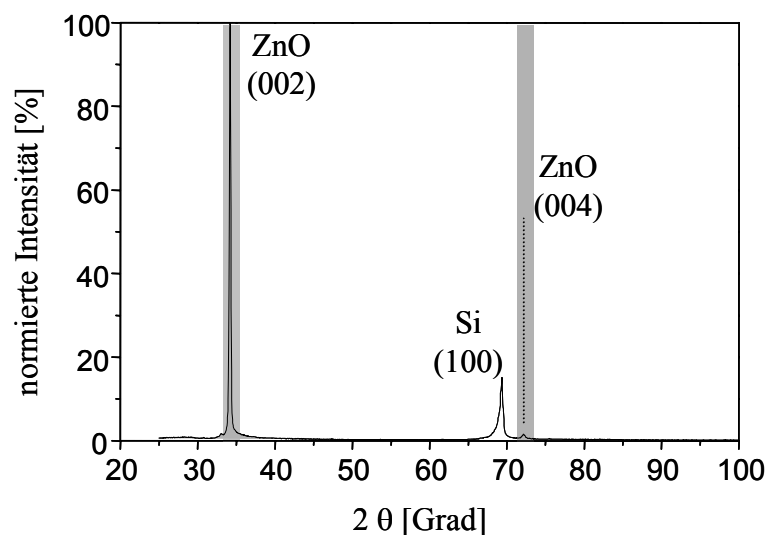


Abbildung 4.6: $\theta/2\theta$ -Goniometermessung an einer 5 μm dicken ZnO-Schicht

Betrachtet man die Lage des (002)-Peaks so fällt auf, dass dieser bei einem Winkel von $2\theta = 34,18^\circ$ liegt. Demgegenüber liegt der Literaturwert gemäß Tabelle 4.1 bei $2\theta_{\text{Lit}} = 34,45^\circ$. Unter Einbezug der Gleichung 4.1 zeigt dies einen Netzebenenabstand von $d_{(002)} = 2,6233 \text{ \AA}$ an, anstelle des in der Literatur ausgewiesenen Wertes von $d_{(002)\text{Lit}} = 2,6033 \text{ \AA}$.

Die ZnO-Schichten wurden in einer Argon-Sauerstoffatmosphäre im Verhältnis 4:1 getempert. Die Peaklage des (002)-Peaks verschiebt sich durch Tempern bei einer Temperatur von $T = 450^\circ\text{C}$ über einem Zeitraum von vier Stunden auf einen Winkel von $2\theta = 34,46^\circ$. Abbildung 4.7 zeigt die gemessenen (002)-Peaks vor und nach dem Tempern.

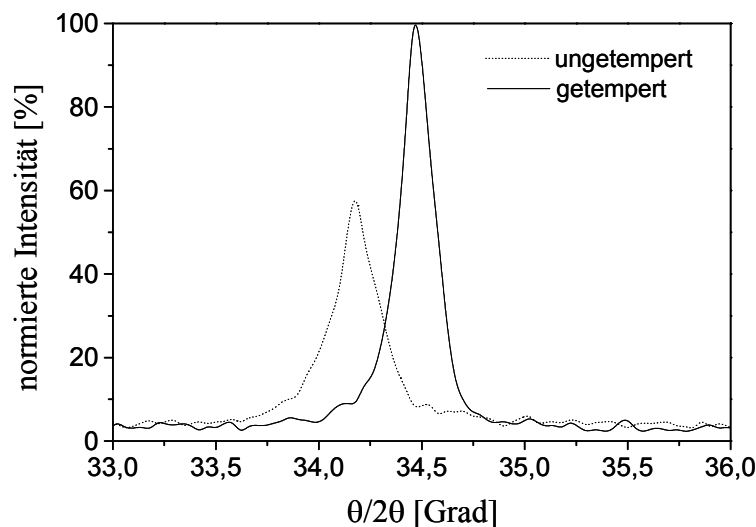


Abbildung 4.7: $\theta/2\theta$ -Goniometermessung an einer ausgeheizten ZnO-Schicht

In der Abbildung 4.7 ist zu erkennen, dass sich die integrale Peakintensität durch das Ausheizen um fast 70 % gesteigert hat. Außerdem verschiebt sich der Peak, was einem Netzebenenabstand $d_{(002)} = 2,6026 \text{ \AA}$ entspricht. Dieser Netzebenenabstand entspricht fast dem Literaturwert. Durch das Tempern verkleinert sich außerdem der Schichtstress von 390 MPa auf 40 MPa, welcher nach dem in Abschnitt 4.1.3 beschriebenen Verfahren ermittelt wurde.

Darüber hinaus wurde die räumliche Verteilung der Kristallite mit Hilfe der Vierkreisgoniometermessung bestimmt. Diese Verteilung ist in der Abbildung 4.8 dargestellt.

Das linke Polardiagramm der Abbildung 4.8 zeigt die Texturmessung für die Netzebenenscharen (002). Hierzu wurde ein Winkel der Goniometerebene von $\theta_E = \theta_{(002)} = 17,23^\circ$ eingestellt (siehe Abbildung 4.3).

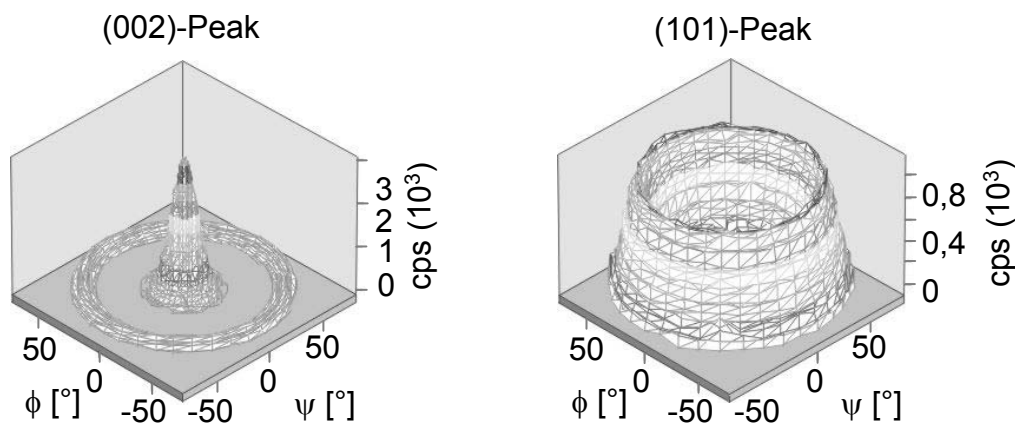


Abbildung 4.8: Vierkreisgoniometermessungen an einer ZnO-Schicht, (002)-Ebene links und (101)-Ebene rechts

Stellt man den Winkel der Goniometerebene von $\theta_E = \theta_{(101)} = 18,14^\circ$ ein, so kann man die räumliche Orientierungsverteilung der Netzebenenschar (101) messen. Aufgrund der zu erkennenden Rotationssymmetrie kann man schließen, dass eine isotrope Orientierungsverteilung in der Substratebene vorliegt.

4.2.2 Analgenbedingte Prozessparameter beim AlN-Sputtern

Im Folgenden wird der im Kapitel 3.3 beschriebene Einfluss der Targetvergiftung auf den AlN HF-Sputterprozess diskutiert. Unter der Targetvergiftung ist das Entstehen eines dünnen AlN-Films auf der Targetoberfläche mit zunehmendem Stickstoff-Partialdruck zu verstehen. Um diesen Effekt zu untersuchen, wurde das Kathodenschwimmpotential (Biasspannung) gegen den prozentualen Anteil der reaktiven Gaskomponente aufgetragen. Der Prozessgasdruck wurde dabei konstant gehalten. Dieser Zusammenhang ist in der Abbildung 4.9 gegeben.

In Abbildung 4.9 ist eine Abnahme der Biasspannung mit zunehmendem Anteil der reaktiven Gaskomponente zu erkennen. Hierbei kann, wie dargestellt, der Kurvenverlauf in drei Bereiche eingeteilt werden. Im ersten Bereich, in welchem sehr geringe Stickstoffkonzentrationen vorliegen, ist eine metallische Targetoberfläche gegeben. Hier können hohe Abscheideraten über einen ungehinderten Ladungstransport durch die Oberfläche erzielt werden.

Der zweite Bereich beschreibt den Zustand, in der die Targetoberfläche gerade noch metallische Eigenschaften besitzt. Unter diesen Bedingungen können oxidische Filme mit hohen Abscheideraten abgeschieden werden.

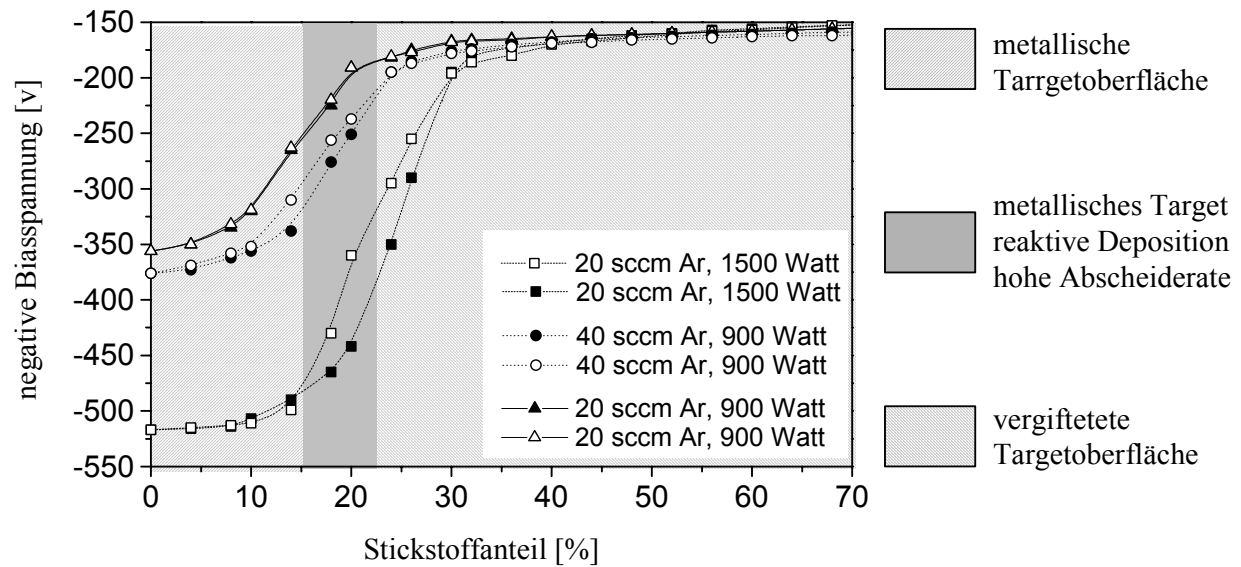


Abbildung 4.9: Abhängigkeit der Biasspannung vom Stickstoff-Partialdruck bei der Abscheidung von AlN-Schichten.

Im dritten Bereich hat sich aufgrund der hohen Stickstoffkonzentration eine isolierende Aluminiumnitridschicht auf der Targetoberfläche gebildet. Damit ist eine Abnahme der Biasspannung verbunden. Dadurch reduziert sich die Beschleunigungsspannung und die Ionen haben weniger Energie zum Zerstäuben des Aluminium-Targets. Darüber hinaus ist die Ionisierungsenergie an einer vergifteten AlN-Targetoberfläche wesentlich größer als bei einer metallischen Oberfläche. Dadurch reduziert sich die Abscheiderate weiter.

Jedoch haben die durchgeführten röntgenkristallographischen Untersuchungen gezeigt, dass die Abscheidung (002)-texturierter AlN-Schichten erst ab einem Stickstoffanteil von 50 % erreicht werden kann. Daher ist die Verringerung des Partialdruckes unterhalb dieses Wertes zur Steigerung der Sputterraten keine sinnvolle Maßnahme im angewendeten Sputterprozess zur Abscheidung piezoelektrischer Schichten.

Bei den im Folgenden untersuchten Schichten handelt es sich daher ausschließlich um Schichten, die bei höheren N_2 -Partialdrücken abgeschieden wurden, um piezoelektrisch aktives Material zu erhalten.

4.2.3 Röntgenkristallografische Untersuchungen der AlN-Schichten

Wie bei der ZnO-Deposition wurden zur Charakterisierung der piezoelektrisch aktiven AlN-Schichten die Verfahren der $\theta/2\theta$ - sowie der Vierkreisgoniometermessung verwendet. Um den Einfluss der Sputter-Prozessparameter auf die Vorzugsorientierung zu untersuchen, wurden auch hier die Messungen an Proben gleicher Schichtdicken durchgeführt und der Einfluss der Schichtdicke auf die Messung eliminiert. Darüber hinaus wurde eine Normierung der Peakintensitäten nach Gleichung 4.2 vorgenommen.

In der Abbildung 4.10 ist eine $\theta/2\theta$ -Goniometermessung einer polykristallinen Aluminiumnitrid-Probe dargestellt. Hierzu wurde eine Pulverprobe der Reinheit 3N (Hersteller MaTek, Jülich, Deutschland) verwendet. Die für die OFW-Anwendung relevanten (002)- und (004)-Peaks sind grau unterlegt.

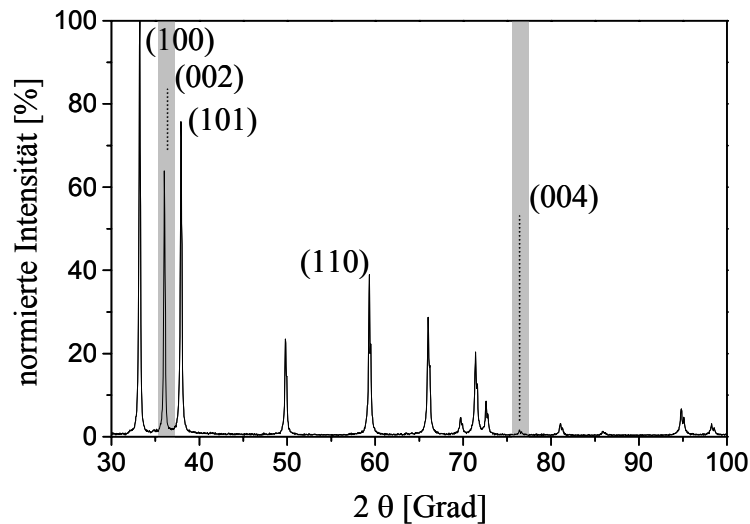


Abbildung 4.10: $\theta/2\theta$ -Goniometermessung an einer Pulverprobe hexagonalen Aluminiumnitrids

Polykristallines AlN hat seinen größten Peak bei einem 2θ -Winkel von $2\theta = 33,24$ Grad. Hierbei handelt es sich um die Netzebenenschar (100). Der für die Anwendung notwendige (002)-Peak besitzt 60% der (100)-Intensität. Die gefundene Verteilung stimmt dabei mit der in der Tabelle 4.2 gegebenen Aufstellung der Literaturwerte überein. In der Tabelle sind die vier größten Peak-Intensitäten des hexagonalen, polykristallinen AlN dargestellt.

Intensität [%]	Winkel 2θ [Grad]	Netzebene (hkl)
100	33,244	(100)
80	37,949	(101)
60	36,071	(002)
40	59,403	(110)

Tabelle 4.2: Peakintensitäten einer polykristallinen, hexagonalen AlN-Probe

Die Abbildung 4.11 zeigt die $\theta/2\theta$ -Goniometermessung einer 5 μm dicken AlN-Schicht, welche mit den in der Tabelle 3.3 dargestellten HF-Sputterprozessparametern abgeschieden wurde. Auch hier sind lediglich der (002)- und der (004)-Peak sowie der des Siliziumsubstrats

zu sehen. Dies bedeutet, dass im Prozess eine starke Orientierung zu Gunsten der (002)-Textur erreicht wurde.

Der (002)-Peak liegt bei einem Winkel von $2\theta = 35,78^\circ$. Der Gleichung 4.1 zufolge bedeutet dies für die Netzebenenscharen einen Abstand von $d_{(002)} = 2,5096 \text{ \AA}$. Aus dem Literaturwert der Tabelle 4.2 errechnet sich jedoch mit Gleichung 4.1 ein Netzebenenabstand von $d_{(002)\text{Lit}} = 2,4900$.

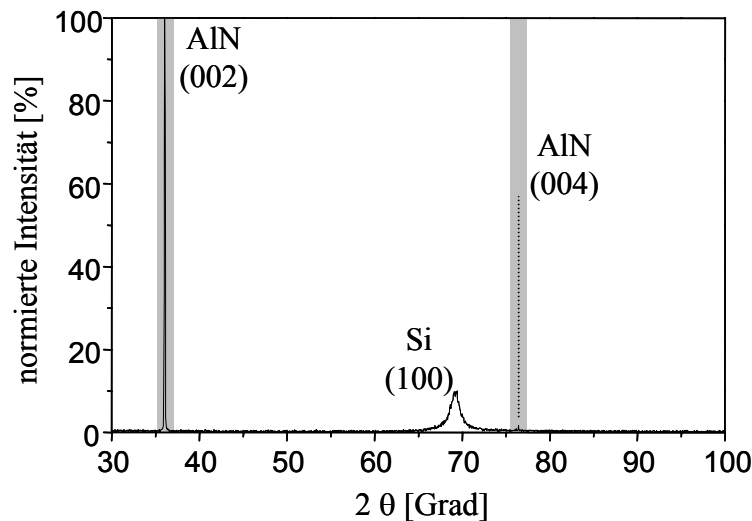


Abbildung 4.11: $\theta/2\theta$ -Goniometermessung an einer $5\mu\text{m}$ dicken AlN-Schicht, HF-Prozess

Zur Optimierung der Vorzugsorientierung wurde auch bei der HF-gesputterten AlN-Probe ein Tempersschritt durchgeführt. Während des Temperns wurde die Probe einer Atmosphäre aus einem Gemisch von Argon und Stickstoff in einem Verhältnis von 4:1 ausgesetzt. Bei einer Temperatur von 450°C über einen Zeitraum von etwa vier Stunden verschob sich die (002)-Peaklage auf einen Winkel von etwa $2\theta = 36,06^\circ$.

Dabei verringerte sich der Schichtstress von 320 MPa auf 20 MPa, welcher nach dem in Abschnitt 4.1.3 beschriebenen Verfahren ermittelt wurde.

Der Literaturwert der (002)-Peaklage beträgt gemäß der Tabelle 4.2 $2\theta = 36,071^\circ$. Die Intensität des (002)-Peaks vergrößert sich durch den Tempersschritt um etwa 25 %. Die (002)-Peaks dieser Messungen sind in der Abbildung 4.12 dargestellt. Die Messungen wurden an einer AlN Schicht mit einer Dicke von $d = 5 \mu\text{m}$ durchgeführt.

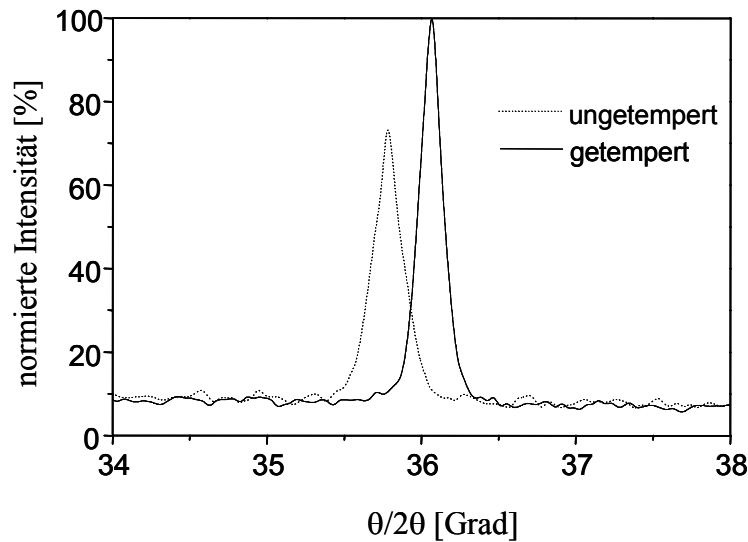


Abbildung 4.12: $\theta/2\theta$ -Goniometermessungen vor und nach der Temperung an einer getemperten AlN-Schicht, welche in einem HF-Sputterprozess abgeschieden wurde.

In Abbildung 4.13 sind die $\theta/2\theta$ -Goniometermessungen einer in einem gepulsten DC-Prozess abgeschiedenen AlN-Schicht dargestellt. Die Dicke der gemessenen AlN-Schicht beträgt $d = 5 \mu\text{m}$. Bei der im gepulsten DC-Prozess abgeschiedenen AlN-Probe liegt der (002)-Peak bei einem Winkel von $2\theta = 36,05^\circ$. Dieser Winkel weicht um nur $0,01^\circ$ vom Literaturwert ab. Auch diese Probe wurden nach der Deposition getempert. Während des Temperns wurde die Probe einer Atmosphäre aus einem Gemisch von Argon und Stickstoff in einem Verhältnis von 4:1 ausgesetzt. Bei einer Temperatur von $T = 450^\circ\text{C}$ und über einen Zeitraum von vier Stunden verschob sich der (002)-Peak auf einen Wert von $2\theta = 36,06^\circ$. Abbildung 4.13 zeigt den Einfluss des Temperschlittes auf die (002)-Peaklage. Vor sowie nach dem Temperschlitt war der Schichtstress aufgrund seiner geringen Intensität mit dem in Abschnitt 4.1.3 beschriebenem Verfahren nicht messbar ($< 10 \text{ Mpa}$).

Bei dem gepulsten DC-Sputterprozess wurde eine Abscheiderate von etwa 600 nm/h erreicht.

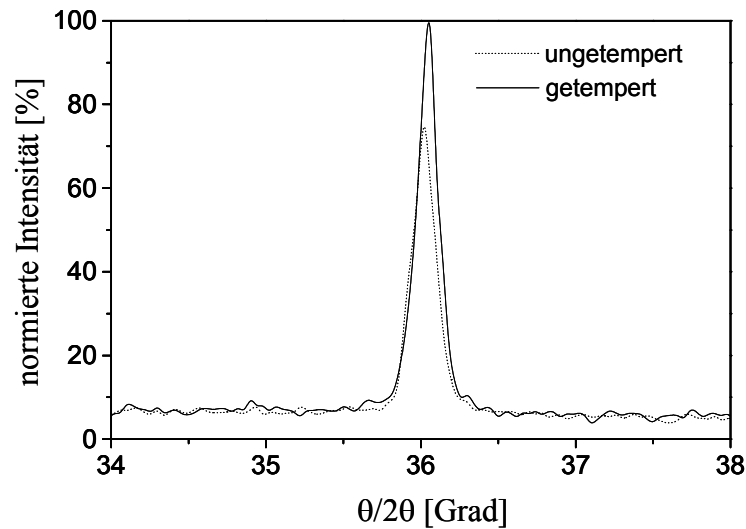


Abbildung 4.13: $\theta/2\theta$ -Goniometermessungen vor und nach der Temperung an einer getemperten AlN-Schicht, welche in einem gepulsten DC-Sputterprozess abgeschieden wurde.

Betrachtet man die räumliche Verteilung der Kristallite mit Hilfe der Vierkreisgoniometermessung, so ist auch bei der AlN-Probe eine Rotationssymmetrie bezüglich der Flächennormalen zu sehen. Es liegt also eine isotrope Orientierungsverteilung in der Substratebene vor.

Im linken Polardiagramm der Abbildung 4.14 ist die Texturmessung für die Netzebenenscharen (002) dargestellt. Der eingestellte Winkel der Goniometerebene beträgt $\theta_E = \theta_{(002)} = 17,23^\circ$.

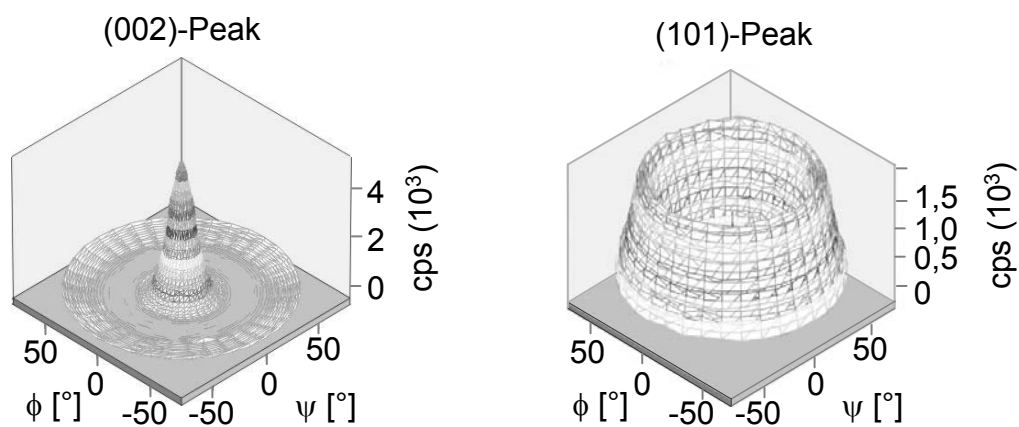


Abbildung 4.14: Vierkreisgoniometermessung an einer AlN-Schicht, (002)-Ebene links und (101)-Ebene rechts

Stellt man den Winkel der Goniometerebene auf einen Wert von $\theta_E = \theta_{(101)} = 18,97^\circ$, so lässt sich die räumliche Orientierungsverteilung der Netzebenenschar (101) messen. Auch hier zeigt sich eine Rotationssymmetrie bzgl. der Flächennormalen.

4.2.4 Bestimmung der D_{33} -Piezokostanten

Zur Charakterisierung der piezoelektrischen Eigenschaften der abgeschiedenen Dünnschichten wurden über die in Kapitel 4.2 dargestellten Texturuntersuchungen hinaus die d_{33} -Piezokostanten bestimmt. Auf eine Betrachtung der anderen Piezokostanten aus Gleichung 2.14 wurde verzichtet. Diese, wie z.B. die Piezokonstante d_{31} , waren mit dem im Folgenden beschriebenen Messverfahren nicht messbar. Eine Betrachtung der Piezokostanten d_{15} spielt für die in dieser Arbeit verwendeten Elektrodenstrukturen keine Rolle. Die Betrachtung der übrigen Piezokostanten entfällt aufgrund der in Kapitel 4.2 gemessenen Rotationssymmetrie der abgeschiedenen Schichten in der Ebene parallel zur Oberfläche.

Zur Bestimmung der Piezokostanten wurde ein Doppelstrahl-Laserinterferometer des Instituts für Werkstoffe, Lehrstuhl II der RWTH Aachen unter Leitung von Prof. R. Waser verwendet. Dieser Messaufbau ist in der Abbildung 4.15 dargestellt.

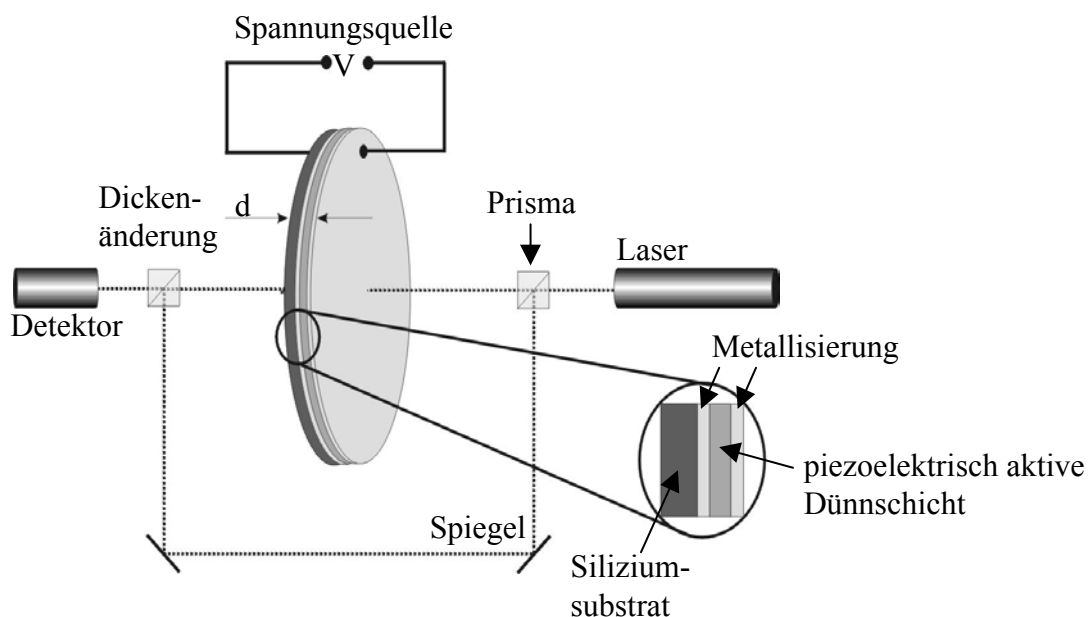


Abbildung 4.15: Messaufbau zur Bestimmung der Piezokostanten d_{33}

Die zur Bestimmung der Piezokostanten d_{33} notwendige Schichtstruktur (Metall/piezoelektrische Schicht/Metall) wurde wie folgt hergestellt. Auf einem Siliziumsubstrat wurde als Bottom-Elektrode Aluminium abgeschieden. Darauf wurde die piezoelektrisch aktive Dünnschicht aufgesputtert. Als Top-Elektrode wurde ebenfalls eine Aluminiumschicht abgeschieden. Legt man nun zwischen Bottom- und Top-Elektrode eine Spannung an, so

ändert sich aufgrund des inversen piezoelektrischen Effekts der mittleren Schicht die Dicke der Anordnung. Diese Dickenänderung wird mit einem Doppelstrahl-Laser-Interferometer vermessen. Bei dieser Messung leitet man kohärentes Licht auf beide Seitenflächen der Probe (siehe Abbildung 4.15) und überlagert die reflektierten Lichtanteile. Aus den unterschiedlichen Laufzeiten beider Lichtwege errechnet sich die Dickenänderung der Probe. Aus dem somit resultierenden Verhältnis zwischen Dickenänderung und Spannung lässt sich die Piezokonstante d_{33} bestimmen [Ger01].

Wie in der Abbildung 4.16 dargestellt, zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen dem angelegten elektrischen Feld (angelegte Spannung [V]) und der Dickenänderung [pm] der Substratanordnung aus Abbildung 4.15. Dargestellt ist die Messung an einer AlN-Dünnschicht, welche in einem gepulsten DC-Sputterprozess abgeschieden wurde.

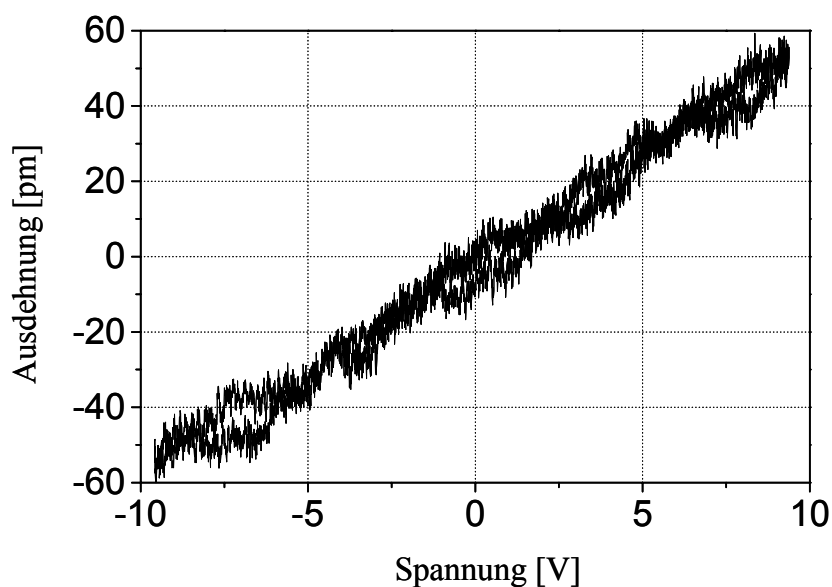


Abbildung 4.16: Messung der Ausdehnung einer piezoelektrisch aktiven AlN-Dünnschicht in Abhängigkeit von der angelegten Spannung zur Ermittlung der Piezokonstanten d_{33} . Die Messung wurde mittels des Messplatzes aus Abbildung 4.15 durchgeführt.

Die sich aus der Messung ergebenden Piezokonstanten d_{33} sind in der Tabelle 4.3 für alle in dieser Arbeit hergestellten piezoelektrisch aktiven Dünnschichten dargestellt.

Material Parameter	ZnO (HF-gesputtert)	AlN (HF-gesputtert)	AlN (gepulstes DC)
d_{33}	1,14 Pa	1,55 Pa	1,98 Pa
e_{33}	0,78 C/m ²	0,95 C/m ²	1,03 C/m ²
v_{ph}	2811 m/s	3234 m/s	3556 m/s

Tabelle 4.3: Zusammenstellung der ermittelten Materialkoeffizienten.

4.3 Diskussion zu den piezoelektrischen Dünnschichten

Herkömmlicherweise werden OFW-Gassensoren auf der Basis von einkristallinen Materialien wie Quarz, Galliumarsenid (GaAs), Lithiumniobat (LiNbO) oder Lithiumtantalat (LiTaO) hybrid aufgebaut [Had00]. Dies erfordert eine meist sehr aufwendige Aufbau- und Verbindungstechnik. Um eine monolithische Integration zu ermöglichen, wurden im Rahmen dieser Arbeit piezoelektrisch aktive Zinkoxid- und Aluminiumnitrid-Dünnschichten auf Siliziumsubstraten abgeschieden. Beide Materialien bieten die Möglichkeit zur CMOS-kompatiblen Prozessierung, wie z.B. Vellekoop am Beispiel des ZnO gezeigt hat [VEL90]. Aluminium wird im CMOS-Prozess ohnehin zur Metallisierung der Leiterbahnen verwendet und ist somit ein CMOS-kompatibler Werkstoff.

Zur Abscheidung piezoelektrischer ZnO- und AlN-Schichten wird üblicherweise der Prozess des Sputterns mit einer Hochfrequenz-Spannungsquelle verwendet. Hierbei ist jedoch zur Optimierung der piezoelektrischen Eigenschaften meist ein anschließendes Ausheizen der gesputterten Dünnschichten notwendig, wie z.B. in den Arbeiten von Barker [Bar97], Wu [Wu91] und Akiyama [Aki01] dargestellt wurde. Barker zeigte, dass durch die geeignete Wahl der Sputterparameter die Gitterkonstanten der abgeschiedenen Schichten beeinflusst werden können. Darüber hinaus wies er nach, dass durch einen anschließenden Tempersschritt eine Änderung der Gitterkonstanten erreicht werden kann. Damit verbunden war auch eine Veränderung des Schichtstress. Barker und Wu erklärten diesen Zusammenhang mit der Erhöhung der Beweglichkeit der Atome durch Zuführen thermischer Energie. Dadurch können in den abgeschiedenen Schichten die Atome ihren energetisch günstigsten Gitterplatz einnehmen und bestehende Fehlstellen im Atomgitter besetzt werden. Da jedoch eine Steigerung der (002)-Ausrichtung erst bei einer Temperatur von 400°C und mehr erreicht wird, ist eine Kompatibilität dieses anschließenden zum CMOS-Prozess unter Umständen nicht mehr gegeben.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit mit einer Hochfrequenzspannungsquelle gesputterten AlN-Schichten zeigte sich nach der Abscheidung ebenfalls eine Abweichung der Gitterkonstanten vom Literaturwert in Höhe von etwa 0,02 Å. Der Schichtstress betrug nach dem Sputtern etwa 500 Mpa und war nach einem anschließenden Tempersschritt weniger als ein Zehntel so groß. Auch bei diesen Messungen zeigte sich ein Zusammenhang zwischen der Änderung der Gitterkonstanten (c-Achse) und dem gemessenen Schichtstress. Bei den mit einer Hochfrequenzspannungsquelle gesputterten ZnO-Schichten wich die Gitterkonstante um etwa 0,02 Å vom Literaturwert ab. Durch den anschließenden Tempersschritt wurde ebenfalls eine Verringerung der Länge der c-Achse festgestellt. Dabei verkleinerte sich der Schichtstress von etwa 600 Mpa auf einen Wert unter 100 MPa.

Neben den piezoelektrischen ZnO- und AlN-Schichten, welche in einem Sputterprozess mit einer Hochfrequenzspannungsquelle gesputtert wurden, wurden in dieser Arbeit erstmalig AlN-Schichten in einem Sputterprozess mit gepulster Gleichspannungsquelle abgeschieden. Bei den mit gepulster Gleichspannungsquelle gesputterten AlN-Schichten wurden bereits bei Raumtemperatur stressarme, polykristalline Schichten mit starker (002)-Vorzugsorientierung erzielt. Selbst ein anschließendes Ausheizen brachte hier kaum eine Änderung der Kristallstruktur und Schichteigenschaften. Die Gitterkonstante entsprach bereits nach dem Sputterprozess nahezu dem Literaturwert. Eine möglich Erklärung für die Qualität der mit gepulster Gleichspannung abgeschiedenen AlN-Schichten liegt in dem rechteckförmigen Potentialverlauf an der Sputterkathode (siehe Abbildung 3.5). Da das Anlagern der Kristallite an die bereits gesputterten Schichten wesentlich vom anliegenden Raumladungspotential beeinflusst wird (siehe Kapitel 3.3), stellt gerade ein über einen gewissen Zeitraum konstantes Potential eine wichtige Grundlage dar. Darüber hinaus kommt es beim Sputtern mit gepulster

Gleichspannungsquelle während des Rücksputterzyklusses durch Ionenbeschuss zu einer Energieeinkopplung in die bereits abgeschiedene Schicht. Diese periodisch zugeführte Energie kann bereits während des Sputterprozesses zum Ausheilen der Schichten führen. Barker [Bar97] erzielte einen ähnlichen, jedoch nicht so stark ausgeprägten Effekt durch die Zuführung thermischer Energie während der Sputterprozesses.

Es kann geschlossen werden, dass bei den mit gepulster Gleichspannungsquelle gesputterten AlN-Schichten bereits nach der Abscheidung eine bessere Schichtqualität (Piezokonstante) vorlag. Dies wurde mit Hilfe einer durchgeführten d_{33} -Messung verifiziert. Hier ergab sich bei den mit gepulster Gleichspannung abgeschiedenen AlN-Dünnschichten ein deutlich größerer Wert als bei den AlN-Schichten, welche mit einer Hochfrequenzspannungsquelle abgeschieden wurden. Aber auch mit einer Phasengeschwindigkeit der Oberflächenwelle von 3560 m/s zeigten die mit einer gepulsten Gleichspannungsquelle abgeschiedenen AlN-Dünnschichten den besseren Wert. Eine hohe Phasengeschwindigkeit ist gerade zur Erzeugung von OFW-Bauelementen hoher Betriebsfrequenzen von Bedeutung.

Um die räumliche Verteilung der Kristallite in den abgeschiedenen ZnO-sowie in den AlN-Dünnschichten zu untersuchen, wurden Vierkreisgoniometermessungen durchgeführt (siehe Kapitel 4.1.2). Hier konnte gezeigt werden, dass die Kristallite in der Ebene parallel zur Oberfläche eine isotrope Verteilung besitzen. Dies bedeutet, dass die physikalischen Eigenschaften der Oberflächenwellen unabhängig von der Ausbreitungsrichtung sind. Um Dispersionseffekte zu vermeiden, ist dies im Design der elektro-mechanischen Wandlerstruktur zu berücksichtigen.

Über die Untersuchungen zur Schichtqualität hinaus wurden die Prozesse hinsichtlich der Abscheiderate optimiert. In der Arbeit von Cremer [Cre99] konnte am Beispiel des Aluminiumoxids gezeigt werden, dass die größten Abscheideraten beim reaktiven Hochfrequenzsputtern dann erreicht werden können, wenn die Sputterkathode metallische Eigenschaften besitzt. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen ergaben, dass sich AlN-Schichten mit der gewünschten (002)-Vorzugsorientierung erst bei einem Stickstoffanteil von 50% im Prozessgas abscheiden lassen. Betrachtet man das Ergebnis aus Abbildung 4.9, so liegt beim Hochfrequenzsputtern bei einem N_2 -Anteil von 50% bereits eine Vergiftung der Kathodenoberfläche vor. Die Vergiftung der Kathodenoberfläche setzte bereits bei einem N_2 -Partialdruck von 15 % ein. Durch die Vergiftung der Kathode bildet sich eine elektrisch isolierende AlN-Schicht an der Kathodenoberfläche, wodurch sich die Abscheiderate auf einen Wert von etwa 310 nm/h reduziert. Gerade in dem in Abbildung 4.9 dargestellten Bereich des N_2 -Partialdrucks zwischen 10% und 30% zeigte sich beim Hochfrequenzsputtern eine starke Abhängigkeit der Abscheiderate vom N_2 -Partialdruck. Der Abbildung 4.9 kann entnommen werden, dass der mittlere Bereich durch eine größere Sputterleistung oder durch einen größeren Prozessgasdruck zu einem höheren Stickstoffanteil hin verschoben werden kann. Erhöht man jedoch den Prozessgasdruck, so verringert sich die freie Weglänge der Ionen im Plasma der Prozesskammer. Dies hat zur Folge, dass die mittlere Energie der Ionen abnimmt, wodurch sich die Abscheiderate ohnehin wieder verringert (siehe Kapitel 3.3.6). Verwendet man größere HF-Sputterleistungen zur Plasmaerzeugung, so muss in den Anpassnetzwerken bei der HF-Leistungseinkopplung eine Impedanzanpassung vorgenommen werden. Hierdurch wird in den verwendeten L-Anpassnetzwerken Wirkleistung verbraucht und in Wärme umgewandelt. Dadurch ergibt sich ohnehin eine maximal mögliche Sputterleistung in Höhe von etwa 2kW.

Im Vergleich dazu wurden piezoelektrisch-aktive AlN-Dünnschichten mit einer gepulsten Gleichspannungsquelle als Plasmaquelle abgeschieden. Hier ist die Möglichkeit gegeben, das Verhältnis der Pulslängen von Sputter- und Rücksputterzyklus sowie die Frequenz der

rechteckigen Spannungspulse einzustellen (siehe Abbildung 3.5). Die beim reaktiven Sputterprozess eintretende Targetvergiftung kann bei geeigneter Wahl der Pulslänge des Rücksputterzyklusses gerade wieder freigesputtert werden, so dass „Arcing“-Effekte nicht vorkommen. Andererseits reicht die Länge des Sputterzyklusses nicht aus, um eine isolierende Nitridschicht auszubilden, welche zu „Arcing“-Effekten führen kann. Beim Sputtern mit gepulster Gleichspannungsquelle wurde eine Abscheiderate von etwa 600 nm bei einer eingekoppelten Leistungsdichte von $2,54 \text{ W/cm}^2$ erreicht. Eine mögliche Erklärung für die nicht eintretende Targetvergiftung beim gepulsten Gleichspannungssputtern liegt darin, dass man beim gepulsten Gleichspannungssputtern eine wesentlich kleinere Frequenz (etwa 90 kHz) verwendet als beim Hochfrequenzsputtern (13,56MHz). Bei einer Frequenz von 90 kHz können die Argonionen dem periodischen Feldverlauf eher folgen, wodurch das Stickstoff/Argon Verhältnis in Kathodennähe dem im übrigen Plasmavolumen entspricht. Hierdurch kommt es erst bei wesentlich höheren Stickstoffpartialdrücken zu den Effekten der Targetvergiftung. Bei einem Stickstoffpartialdruck von 50% konnte beim gepulsten Gleichspannungssputtern keine Targetvergiftung beobachtet werden.

5. Betriebsverhalten der OFW-Gassensoren

Im folgenden Kapitel wird die Charakterisierung der hergestellten OFW-Bauelemente beschrieben. Die elektrische Modellierung erfolgt dabei über die experimentelle Ermittlung der Streuparameter (siehe Kapitel 2.3.3). Um den Anwendungsfall zu simulieren, wurden die OFW-Bauelemente definierten Gasen fester Konzentrationen ausgesetzt.

5.1 Messplatzaufbau

Die Untersuchungen zum elektrischen Betriebsverhalten der OFW-Bauelemente wurden mit einem Netzwerkanalysator des Typs HP 8712C durchgeführt. Mit dem Netzwerkanalysator wurden die S-Parameter der OFW-Bauelemente gemessen. Eine vollständige Beschreibung ist durch den Wert der Transmission (S_{11}) und den der Reflexion (S_{12}) gegeben. Auf die Betrachtung der Parameter S_{22} und S_{21} (Streuparameter in Rückwärtsrichtung) konnte aus Symmetriegründen verzichtet werden (siehe Kapitel 2.3.3). Der prinzipielle Messplatzaufbau ist in der Abbildung 5.1 dargestellt.

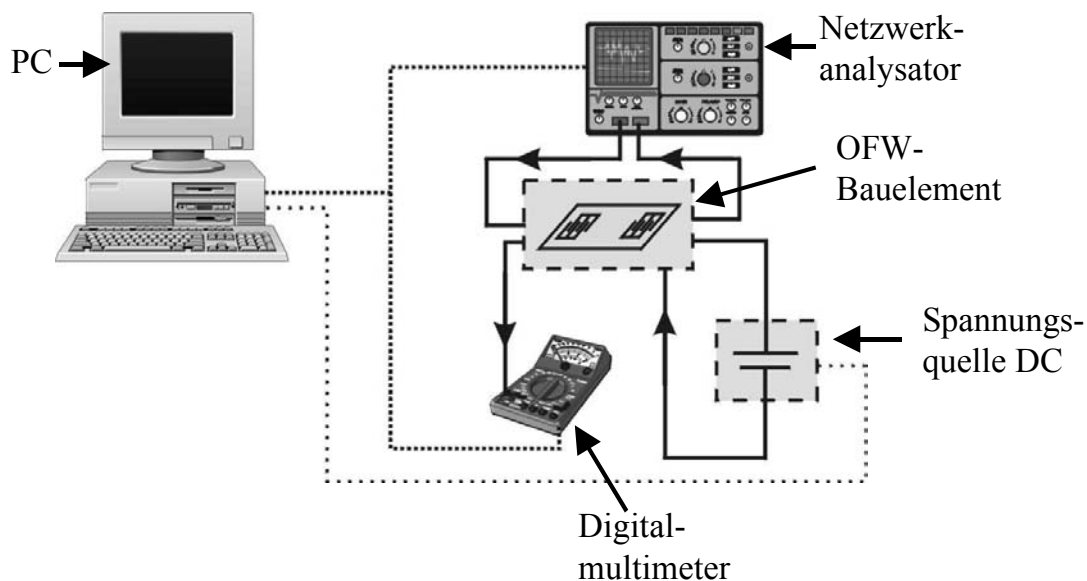


Abbildung 5.1: Prinzipieller Messaufbau

Zur Steuerung der Messanordnung bzw. zum Auslesen und Auswerten der Messdaten wurde ein PC verwendet. Das Ansteuern der Messgeräte bzw. das Auslesen der Messdaten wurde über eine IEEE 488 Schnittstellenkarte des Herstellers PlugIn (München, Deutschland) realisiert. Über diesen Bus wurde der Netzwerkanalysator sowie das zum Messen der Oberflächentemperatur der Bauelemente verwendete Digitalmultimeter DMM des Herstellers Keithley Instruments Inc. (Cleveland, Ohio) eingebunden. Zur Bestimmung der Oberflächentemperatur wurde die Methode der Vierpunktmessung verwendet. Hierzu wurde

ein Strom von etwa $10\text{ }\mu\text{A}$ in den auf der Oberfläche integrierten Temperaturwiderstand aus Platin eingekoppelt und der Spannungsabfall über dieser Struktur vermessen. Der sich daraus ergebende Widerstandswert wurde vom Rechner ausgelesen und unter Berücksichtigung der bauteilspezifischen Temperaturkoeffizienten in einen Temperaturwert umgerechnet.

Zur Versorgung der integrierten Polysilizium-Widerstandsheizung wurde eine regelbare Stromquelle verwendet. Dieser Aufbau ist in der Abbildung 5.2 dargestellt. R_L beschreibt dabei den Widerstand der Polysiliziumschicht. R_E ist der Emitterwiderstand der Transistorschaltung und R_1 bzw. R_2 beschreiben einen zum Ansteuern des Transistors verwendeten Spannungsteiler.

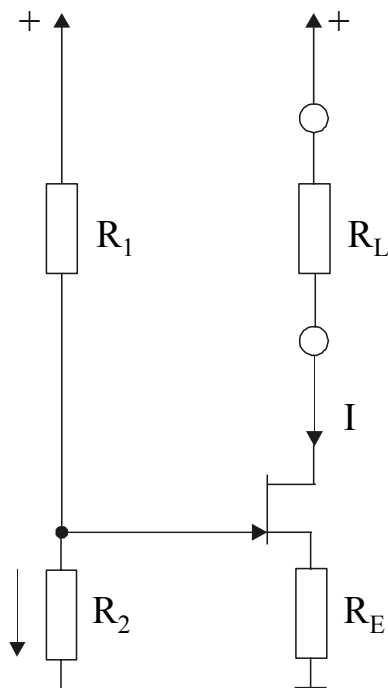


Abbildung 5.2: Ansteuerung der Polysilizium-Widerstandsheizung, R_L = Lastwiderstand (Polysiliziumheizung), R_1 , R_2 = Spannungsteiler, R_E = Emitterwiderstand, I = Heizstrom [Tietze]

Zum Ansteuern des Transistors der Stromquelle wurde eine Digital-Analog-Wandlerkarte des Herstellers PlugIn (München, Deutschland) verwendet. Als Spannungsquelle wurde eine Gleichspannungsquelle mit einer Ausgangsspannung von 20 V angeschlossen. Die Oberflächentemperatur des Bauelements wurde über den Temperaturwiderstand auf der Bauelementoberfläche mittels der Vierpunktmessmethode gemessen. Zur Widerstands-ermittlung wurde ein Digitalvoltmeter des Herstellers Keithley (Cleveland, Ohio) verwendet. Basierend auf einer vorher ermittelten Kalibrierkurve $R(T)$ wurde der Widerstandswert in den entsprechenden Temperaturwert umgerechnet.

Das Messprogramm dient zum Aufnehmen aller zur Charakterisierung des OFW-Betriebsverhaltens erforderlichen Messwerte. Das Programm basiert auf LabView 5.1 des Herstellers National Instruments. Während der Messung wurden die S-Parameter, die Resonanzfrequenz sowie die zugehörige Signalstärke und Phase der übertragenen

Oberflächenwelle ausgelesen. Darüber hinaus wurde simultan die Oberflächentemperatur des Bauelements sowie die angebotene Gaskonzentration aufgezeichnet. Zur Temperaturregelung der Bauelemente wurde im Messprogramm ein PID-Regler (Proportional-, Integral-, Differential-Regler) verwendet. Der gewünschte Sollwert konnte über das Messprogramm vorgegeben werden.

Die Untersuchungen zum Betriebsverhalten der Oberflächenwellenbauelemente wurden an fertig prozessierten Wafern sowie an vereinzelt Bauelementen durchgeführt. Zur Kontaktierung der nicht vereinzelt Bauelemente wurde eine HF-Proberstation des Typs Karl Süss PSM6 (München, Deutschland) verwendet. Diese Proberstation wurde mit einem 8“-Hochfrequenz-Hot-Chuck ausgerüstet. Sie ist im abgeschirmten Schrank auf der rechten Bildseite der Abbildung 5.3 dargestellt. Zur mechanischen Entkopplung ist der Prober auf eine Granitplatte montiert.



Abbildung 5.3: HF-Probermessplatz PSM6 des Herstellers Karl Süss (im abgeschirmten Gehäuse)

Im Reck der Messanordnung (links im Bild) befinden sich der Messrechner, der Netzwerkanalysator, die zur Bestimmung der Oberflächentemperatur der Bauelemente verwendeten Digitalmultimeter sowie die elektro-pneumatische Steuereinheit des Probermessplatzes inklusive der Hot-Chuck-Temperaturregelung.

5.2 Kontaktierung der OFW-Bauelemente

Für die Untersuchungen des elektrischen und gassensitiven Betriebsverhaltens wurden die Oberflächenbauelemente auf Waferebene sowie in einem TO-Gehäuse kontaktiert.

5.2.1 Kontaktierung auf Waferebene

Zur Charakterisierung des elektrischen Betriebverhaltens (S-Parametermessung) noch nicht vereinzelter OFW-Bauelemente wurden die fertig prozessierten Wafer auf dem Hot-Chuck des Probermessplatzes aus Abbildung 5.3 elektrisch kontaktiert und deren S-Parameter zur Anpassung der in Kapitel 5.4.3 beschriebenen Oszillatorschaltung ermittelt. Hierzu wurden entsprechende Probernadeln kontaktiert. Dieser Aufbau ist in der Abbildung 5.4 gezeigt.

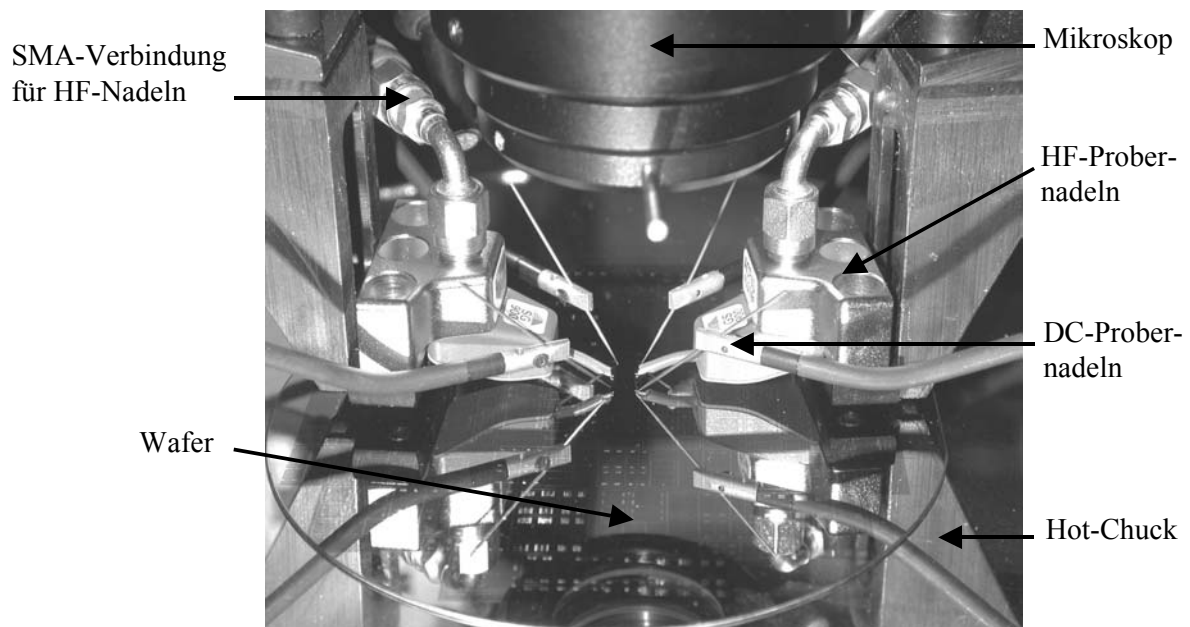


Abbildung 5.4: Kontaktierung der nicht vereinzelter OFW-Bauelemente auf einem fertig prozessierten Wafer

Zur Kontaktierung der Elektrodenstrukturen wurden HF-Koplanarnadeln des Herstellers Süss MicroTec Testsystems (Dresden, Deutschland) verwendet. Zur DC-Kontaktierung der Widerstandsheizung sowie des Temperaturwiderstands wurden geschirmte DC-Nadeln des Herstellers Süss MicroTec Testsystems (Dresden, Deutschland) verwendet.

5.2.2 Die Kontaktierung im TO-12-Gehäuse

Die in ein TO-12-Gehäuse gebondeten OFW-Bauelemente wurden über einen Sockel auf einer Platine befestigt und über Hochfrequenzstecker sowie Hochfrequenzmessleitungen an den Netzwerkanalysator angeschlossen. Abbildung 5.5 zeigt diesen Aufbau der Probenkontaktierung. Bei dem dargestellten OFW-Bauelement handelt es sich um eine doppelte Verzögerungsleitung. Beide Verzögerungsleitungen sind parallel zu den SMA-Anschlüssen angeordnet (senkrecht zur Bildfläche). In der Abbildung ist die linke Verzögerungsleitung der OFW-Struktur über SMA-Kabel kontaktiert.

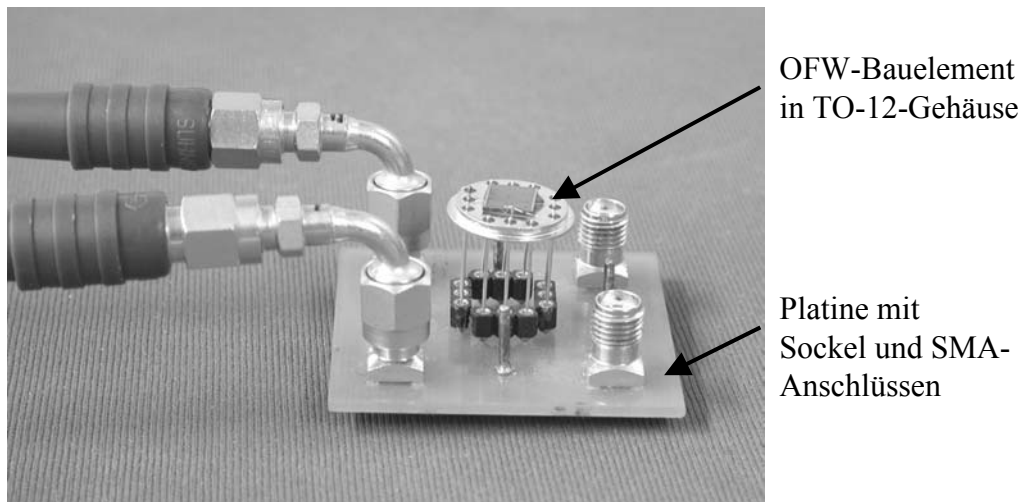


Abbildung 5.5: Aufbau der Probenkontaktierung zur Messung einzelner OFW-Gassensoren. Der dargestellte Platinenaufbau dient zur elektrischen Kontaktierung der OFW-Bauelemente an den Netzwerkanalysator.

5.3 Der Gasmischer - Aufbau

Um das Betriebsverhalten der OFW-Gassensoren zu untersuchen, wurden Messungen an einem Gasmischer im Institut für Angewandte Physik der Justus-Liebig-Universität Giessen durchgeführt. Der Aufbau dieses Gasmischers ist in der Abbildung 5.6 skizziert.

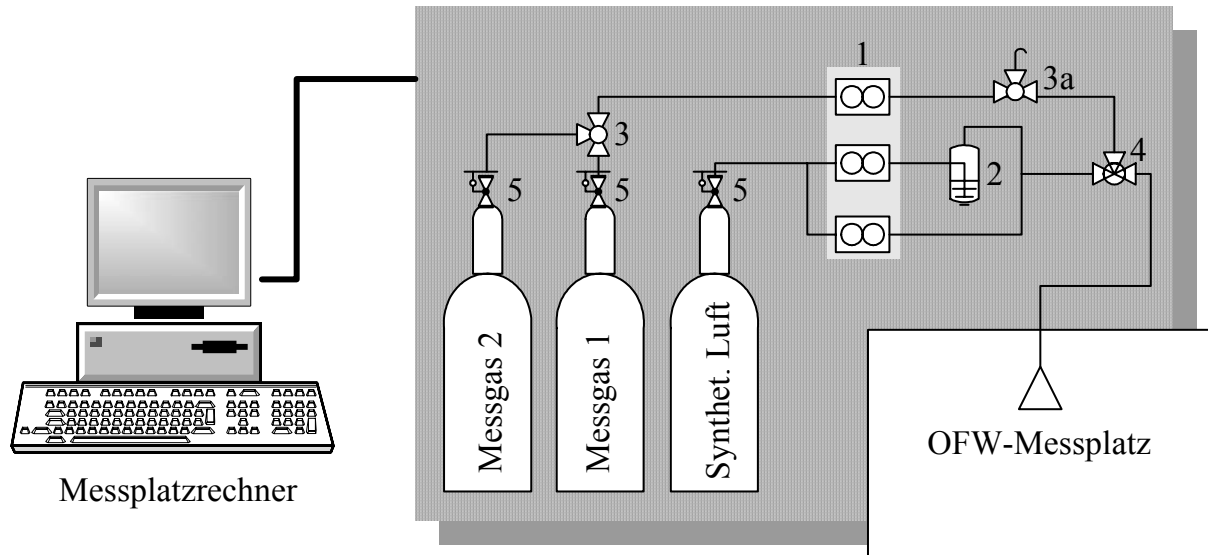


Abbildung 5.6: Schematischer Aufbau des Gasmischers (1. Durchflussregler, 2. Bubbler, 3. Dreiwegeventil, 3a. Dreiwegeventil mit Entlüftung, 4. Mischventil, 5. Druckminderer)

Die Betriebsgase der Gasmischeranordnung bestehen aus Nullgasen und Messgasen. Als Nullgas wurde synthetische Luft verwendet. Das Nullgas dient zum Spülen der Gasleitungen sowie zum Verdünnen der Messgase auf die gewünschte Konzentration. Um den Druck der Versorgungsgase konstant zu halten, wurden Druckminderer (5) eingesetzt. Zum Einstellen der Messgaszusammensetzung wurden Massendurchflussregler (1) eingesetzt. Somit konnten die einzelnen Gasanteile eingestellt und durch das Mischerventil (4) der OFW-Messanordnung zugeführt werden. Zum Einstellen des gewünschten Feuchtegehaltes wurde ein Bubbler (2) verwendet. Als Bubbler wurde ein mit destilliertem Wasser gefülltes Gefäß verwendet, durch welches das Messgas zum Anfeuchten geleitet wurde. Das Ablassventil (3a) dient zum Spülen der Messgasleitung nach dem Wechseln bzw. Umschalten des Messgases. Gleichzeitig konnte das OFW-Bauelement mit dem Nullgas gespült werden. Nach einer ausreichenden Spülzeit wurde das Messgas über das Dreiwegeventil (4) zugeschaltet. Die Steuerung und Regelung der Gasmischeranordnung wurde über einen PC realisiert.

Mit der beschriebenen Anordnung konnten drei Betriebsgase (1. trockene synthetische Luft, 2. feuchte synthetische Luft, 3. Messgas) in ihren Anteilen eingestellt und dem Gassensor als

Gemisch zugeführt werden. Eine Zusammenstellung aller verwendeten Betriebsgase ist in der Tabelle 5.1 gegeben.

Nullgase:		Messgase:	
Synthetische Luft		Aromate:	Alkohole:
Trocken	Feucht	Benzol, 300 ppm Toluol, 300 ppm para-Xylol, 150 ppm	Ethanol, 300 ppm Propanol, 300 ppm Butanol, 150 ppm

Tabelle 5.1: Tabellarische Zusammenstellung der verwendeten Betriebsgase.

Zum Anschluss des OFW-Gassensors an den Gasmischer wurden Edelstahlröhrchen und, soweit erforderlich, Teflonschläuche verwendet. Somit konnten Messfehler durch Messgasadsorptionen (Hangup) in der Zuleitung weitestgehend vermieden werden. Als Hangup bezeichnet man die Gasadsorption bzw. Gasabsorption im Messgasweg. Dieser Effekt kann dann störend sein, wenn das Analyt durch Sorptionsvorgänge in der Zuleitung der Messung verlorenght. Andererseits können bereits sorbierte Gasmoleküle wieder desorbieren und über ihre Querempfindlichkeit die Messung verfälschen. Um das Messgas gezielt über die Sensoroberfläche zu leiten, wurde eine Edelstahlkappe über dem TO-12-Gehäuse befestigt. Die Abbildung 5.7 zeigt die auf der Anordnung aus Abbildung 5.5 befestigte Edelstahlkappe mit Anschlussmöglichkeit für die Messgasleitung. Für dynamische Messungen sind Messgasausgänge in Form von 12 Bohrungen am unteren Rand der Edelstahlkappe realisiert.

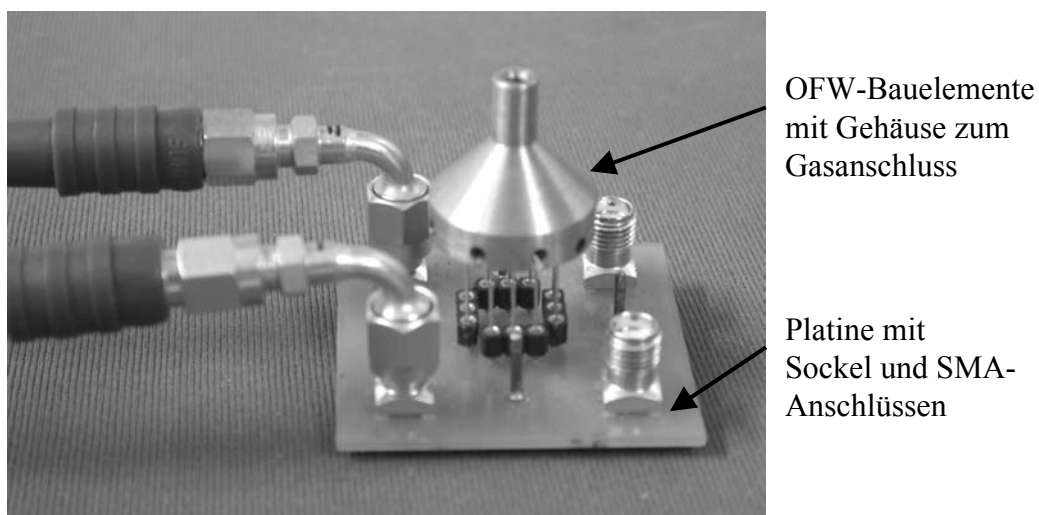


Abbildung 5.7: Anschluss der Probenkontaktierung aus Abbildung 5.5 an den Gasmischer aus Abbildung 5.6. Der dargestellte Platinenaufbau dient zur elektrischen Kontaktierung der OFW-Bauelemente an den Netzwerkanalysator.

Um Hangup-Effekte zu minimieren, ist die Innenseite der Edelstahlkappe poliert. Unter Hangup-Effekten versteht man Adsorptionen an der Oberfläche der Messleitungen. Desorbieren diese während einer darauffolgenden Messung, so führt dies zu einer störenden und nicht definierbaren Hintergrundkonzentration. Damit das Messgas der gesamten aktiven Oberfläche der Gassensors zur Verfügung steht, läuft der Innenraum der Edelstahlkappe kegelförmig auf das TO-12-Gehäuse zu. Um das Ansprechverhalten des Messaufbaus, verursacht durch große Totvolumen der Messgaswege, zu minimieren, ist das Volumen der Edelstahlkappe sowie das Volumen der Messgasleitungen minimiert worden. Diese Effekte wurden zusätzlich durch ausreichende Messgasflüsse optimiert.

5.4 Elektrisches Betriebsverhalten der OFW-Bauelemente

Zur elektrischen Charakterisierung des Transmissionsverhaltens der OFW-Bauelemente wurde die Dämpfung wie die Frequenz der übertragenen OFW gemessen.

Die Abbildung 5.8 zeigt das Transmissionsverhalten einer Verzögerungsleitung mit AlN als piezoelektrisch aktive Dünnschicht. Dieser wurde mit Polyurethan in einer Dicke von 50 nm beschichtet. Aufgetragen ist der Amplitudenverlauf in Abhängigkeit von der Frequenz. Das Bauelement zeigt eine Betriebsfrequenz von $f_0 = 430$ MHz bei einer Amplitude von etwa -14 db.

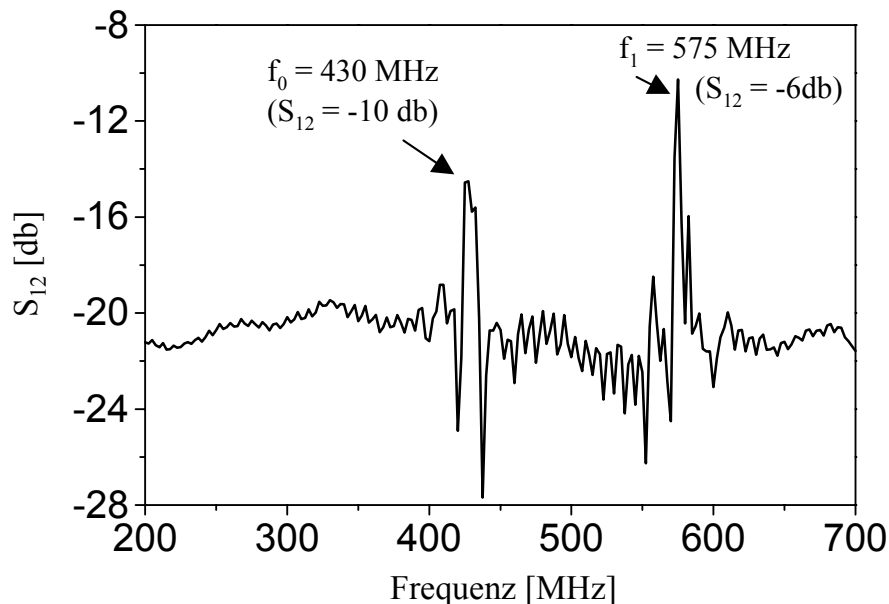


Abbildung 5.8: Transmissionsverhalten einer AlN-Verzögerungsleitung mit einer Betriebsfrequenz von $f_0 = 430$ MHz. Gezeigt ist der Amplitudenverlauf in Abhängigkeit von der Frequenz.

Neben der Resonanz der Rayleighwelle bei einer errechneten Frequenz von $f_0 = 430$ MHz zeigt das Bauelement eine Oberwelle bei einer Frequenz von 580 MHz und einer Amplitude von etwa -10 db.

Für die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen wurden die OFW-Bauelemente verwendet, welche auf der Basis piezoelektrisch aktiver AlN-Dünnschichten in einem gepulsten Gleichspannungssputterprozess hergestellt wurden. Die auf diese Weise hergestellten Schichten zeigten die merklich besseren piezoelektrischen Eigenschaften (siehe Tabelle 4.3).

5.4.1 Einschwingverhalten eines OFW-Bauelements

Um das Einschwingverhalten eines beschichteten OFW-Bauelements zu untersuchen, wurde ein mit einem 50 nm dicken Polyurethan beschichtetes Bauelement an feuchter Luft liegen gelassen. Nach einer Woche wurde dieses Bauelement bezüglich seines Einschwingverhaltens am Netzwerkanalysator untersucht. Zur thermischen Isolierung des OFW-Bauelements gegenüber dem Gehäuse wurde ein dünnes keramisches Blättchen verwendet. Dieses wurde zwischen dem Gehäuse und dem OFW-Bauelement eingeklebt. Dieser Aufbau ist in der Abbildung 5.9 dargestellt.

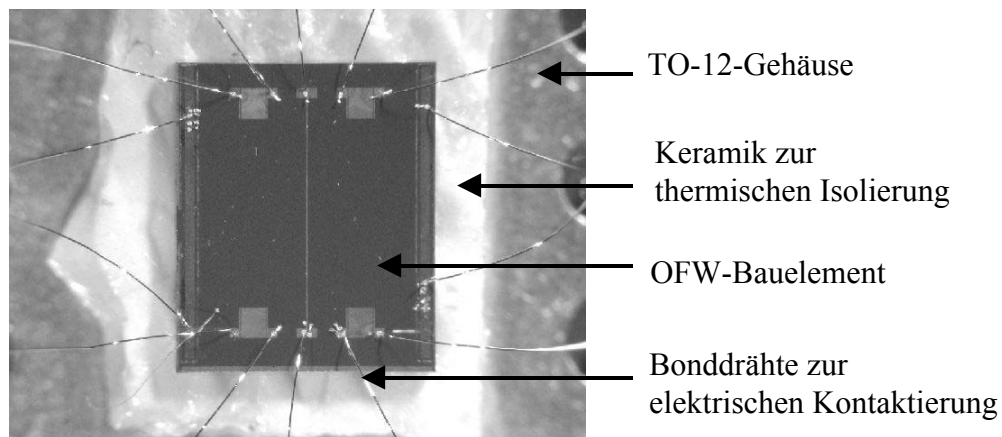


Abbildung 5.9: Lichtbildmikroskopaufnahme eines OFW-Bauelements, gebondet in ein TO-12-Gehäuse. Zur thermischen Isolierung ist eine dünne Keramikplatte unter dem Bauelement befestigt.

Um das Einschwingverhalten zu untersuchen, wurde die Lage des Resonanzpeaks sowie die dazugehörige Oberflächentemperatur des Bauelements über die Zeit aufgezeichnet. Diese Messung ist in der Abbildung 5.10 dargestellt. Die dazu verwendete Verzögerungsleitung wurde zur Messung in ein TO-12-Gehäuse gebondet. Die Messung wurde an synthetischer Luft durchgeführt. Die Raumtemperatur wurde während der Messung mit einem konstanten Wert von etwa 26°C gemessen.

Die Abbildung 5.10 zeigt den Verlauf der Lage der Resonanzfrequenz sowie die Oberflächentemperatur über einen Zeitraum von 14 Stunden. Gut zu erkennen sind die relativ starken Änderungen der Resonanzfrequenz wie der Oberflächentemperatur in der ersten Stunde. Dieser Zeitbereich ist als Ausschnittsvergrößerung in der Abbildung 5.11 dargestellt. Die zur Messung in die Verzögerungsleitung eingekoppelte Leistung lag bei einem Wert von etwa 1 mW.

In den Abbildungen 5.10 und 5.11 ist zu erkennen, dass sich während des Einschwingvorgangs die Bauelementoberfläche innerhalb der ersten 30 Minuten nach dem Einschalten der Spannungseinkopplung um einen Wert von $\Delta T = 6^\circ\text{C}$ auf eine Temperatur von etwa $T = 32^\circ\text{C}$ erwärmt. Danach bleibt die Oberflächentemperatur nahezu konstant auf einem Wert von 32°C. Die Resonanzfrequenz des Bauelements steigt in den ersten

10 Minuten zunächst mit der Oberflächentemperatur um $\Delta F = 150$ ppm an. Danach bleibt diese, trotz weiterer Änderung der Oberflächentemperatur, über einen Zeitraum von etwa 20 Minuten relativ konstant. Danach steigt die Resonanzfrequenz um einen Wert von 50 ppm weiter an und bleibt dann stabil.

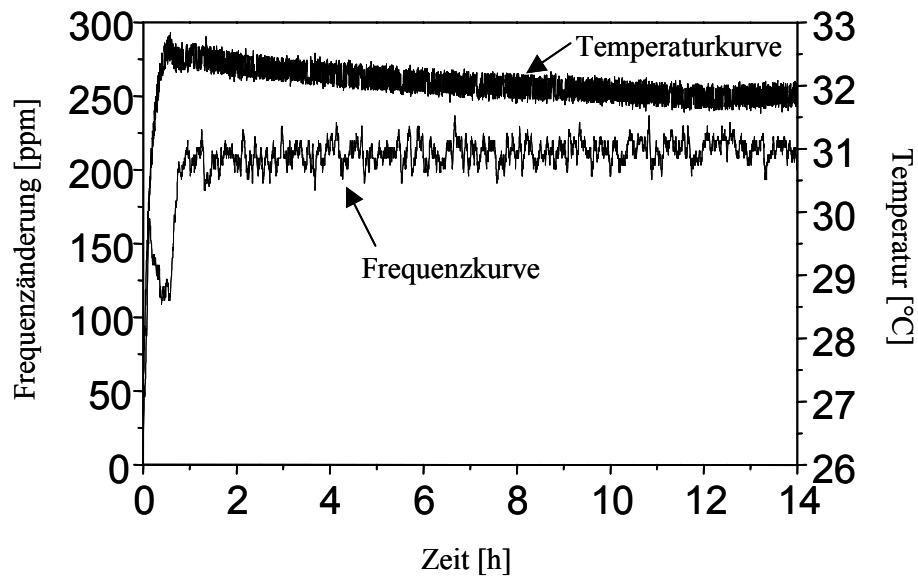


Abbildung 5.10: Einschwingverhalten einer mit Polyurethan beschichteten Verzögerungsleitung. Aufgetragen ist die Frequenz (linke Achse) sowie die Oberflächentemperatur (rechte Achse) gegen die Zeit.

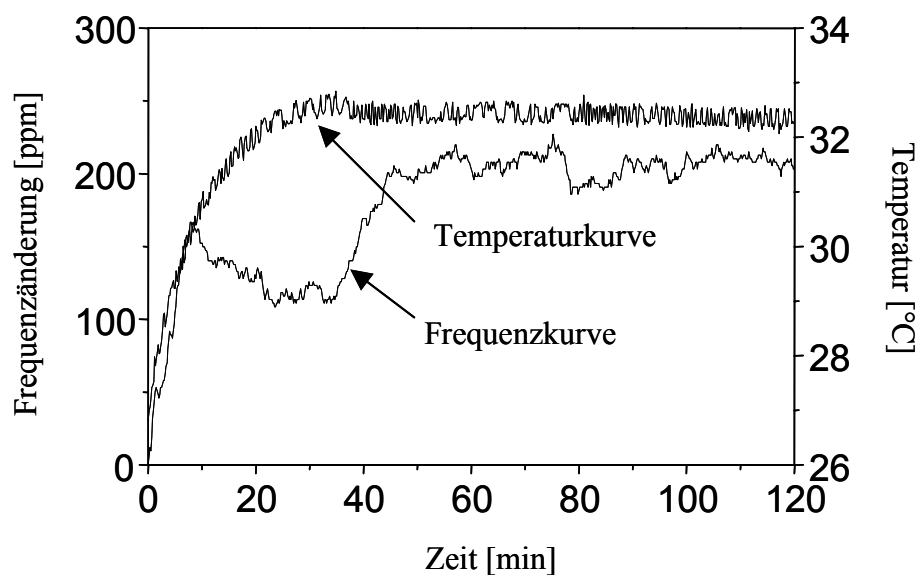


Abbildung 5.11: Einschwingverhalten einer mit Polyurethan beschichteten Verzögerungsleitung. Aufgetragen ist die Frequenz (linke Achse) sowie die Oberflächentemperatur (rechte Achse) gegen die Zeit.

Im Folgenden wurde untersucht, welchen Einfluss die Bauelementtemperatur auf das Einschwingverhalten hat. Dazu wurde das zur Messung des in Abbildung 5.10 dargestellten Zusammenhangs verwendete Bauelement erneut über einen Zeitraum von einer Woche feuchter Luft ausgesetzt. Anschließend wurde der zeitliche Verlauf des Einschwingverhaltens bei einer Bauelementtemperatur von 45°C aufgezeichnet. Diese Messung ist in der Abbildung 5.12 dargestellt.

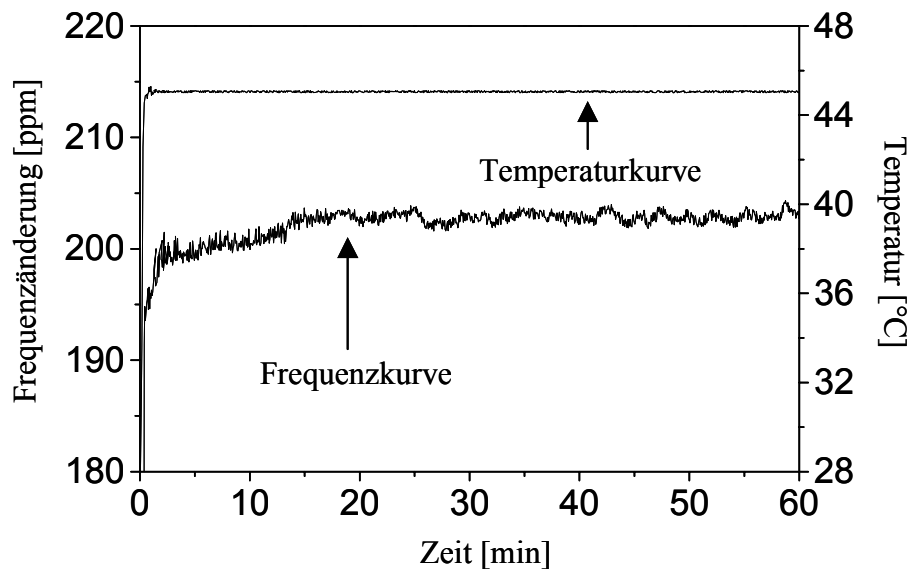


Abbildung 5.12: Einschwingverhalten einer mit Polyurethan beschichteten Verzögerungsleitung bei einer Bauelementtemperatur von 45°C. Aufgetragen ist die Frequenz (linke Achse) sowie die Oberflächentemperatur (rechte Achse) gegen die Zeit.

Gut zu erkennen ist, dass das Heizen des Bauelements auf eine Temperatur von 45 °C den Einschwingvorgang von etwa 45 Minuten (siehe Abbildung 5.11) auf eine Zeit von 15 Minuten (siehe Abbildung 5.12) verkürzt.

5.4.2 Temperatureinfluss auf das Betriebsverhalten

Aufgrund der in den Abbildungen 5.11 und 5.12 dargestellten Temperaturabhängigkeiten wurde das Temperaturverhalten eines unbeschichteten sowie eines beschichteten OFW-Bauelements näher untersucht und einander gegenübergestellt. Hierzu wurden die von dem OFW-Bauelement übertragene Frequenz und die zugehörige Oberflächentemperatur des Bauelements über die Zeit aufgetragen. Dieser Zusammenhang ist in der Abbildung 5.13 für eine unbeschichtete und eine mit Polyurethan beschichteten Verzögerungsleitung dargestellt. Die verwendete Polyurethanschicht wurde in einer Dicke von 50 nm abgeschieden. In Abständen von etwa 15 Minuten wurde die Oberflächentemperatur der Bauelemente um etwa 3°C erhöht. Die Änderung der Resonanzfrequenz betrug bei der unbeschichteten

Verzögerungsleitung etwa 20 kHz bei jedem Temperaturschritt. Somit ergibt sich ein Temperaturkoeffizient von etwa $\text{TCF}_{\text{unbesch}} = 6,6 \text{ kHz/}^\circ\text{C}$. Die Änderung der Resonanzfrequenz betrug hingegen bei dem mit Polyurethan beschichteten Bauelement etwa 25 kHz bei jedem Temperaturschritt. Der sich daraus ergebende Temperaturkoeffizient berechnet sich somit zu einem Wert von etwa $\text{TCF}_{\text{besch}} = 8,3 \text{ kHz/}^\circ\text{C}$.

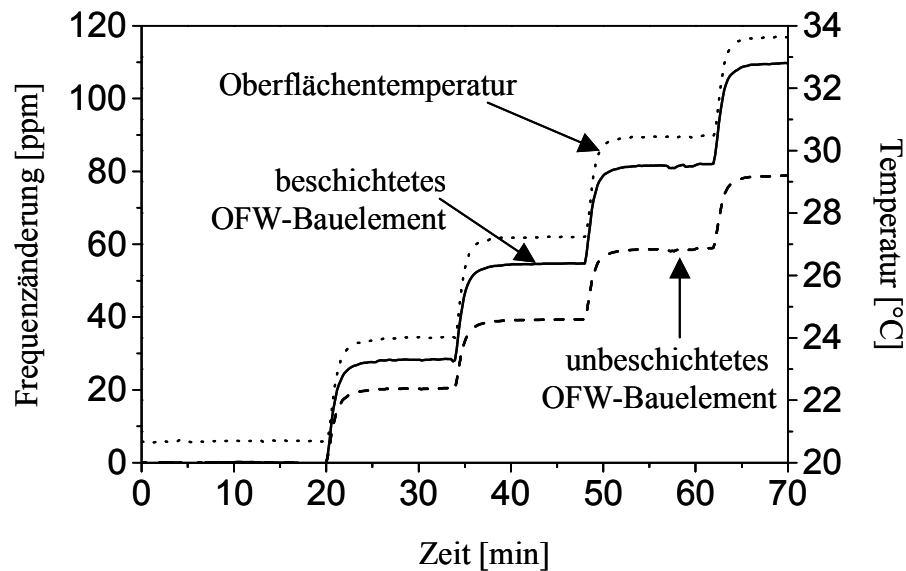


Abbildung 5.13: Temperaturverhalten einer mit unbeschichteten und einer mit Polyurethan beschichteten Verzögerungsleitung mit einer Betriebsfrequenz von $f_0=430 \text{ MHz}$. Die Dicke der Polyurethanschicht beträgt 50 nm.

Für ein zuverlässiges Detektieren kleiner Gaskonzentrationen ist es notwendig, besonders hohe Anforderungen an die Stabilität der OFW-Bauelemente zu stellen. Geht man davon aus, dass die Frequenzantwort eines OFW-Gassensors bei kleinen Konzentrationen im Bereich von einigen Hz liegen kann, so ist bei einer zeitgleichen Änderung der Umgebungstemperatur um einen Wert von nur $0,1^\circ\text{C}$ aufgrund der verursachten Frequenzänderung von etwa 800 Hz das Messsignal unter Umständen nicht mehr auflösbar. Um diese störenden Temperaturabhängigkeiten zu kompensieren, wird üblicherweise die Methode der Differenzmessung verwendet. Bildet man die Differenz aus den Signalen eines passivierten Referenzelements und eines gassensitiven Bauelements, so können störende Temperatureffekte deutlich reduziert werden. Dabei geht man jedoch davon aus, dass das passivierte Referenzelement nahezu die gleiche Temperaturabhängigkeit zeigt wie das gassensitive Bauelement. In der vorliegenden Arbeit wird diese Methode der Kompensation durch eine Temperaturregelung gegenübergestellt (siehe Kapitel 5.4.4, Abbildung 5.23).

5.4.3 Mischerschaltung einer Doppelresonatorschaltung

Um die das Betriebsverhalten eines Gassensors störende Temperaturabhängigkeit eines OFW-Bauelements zu verringern, wurde eine Differenzschaltung aufgebaut. Die Mischerschaltung ist aus zwei Verzögerungsleitungen aufgebaut, einer aktiven und einer passiven Verzögerungsleitung als Referenz. Gibt man nun die Ausgangsspannungen beider Oszillatoren auf den Eingang eines Mixers, so liegt an dessen Ausgang die Differenz beider Signale an. Bei dieser Methode muss man davon ausgehen, dass die aktive sowie die passive Verzögerungsleitung bei einer Änderung der Umgebungstemperatur nahezu die gleiche Temperaturabhängigkeit zeigen. Somit bleibt die Differenz beider Frequenzsignale annähernd temperaturunabhängig. Dieses Verhalten wird durch die Gleichung 5.1 beschrieben und wird im Folgenden als Kompensation bezeichnet. Demgegenüber wird die Temperaturregelung der OFW-Bauelemente als Stabilisierung bezeichnet.

$$[f_{\text{aktiv}} + \Delta f_{\text{aktiv}}(T)] - [f_{\text{Referenz}} + \Delta f_{\text{Referenz}}(T)] = f_{\text{Mischer}} \quad (5.1)$$

Das Funktionsprinzip einer solchen Schaltung ist in der Abbildung 5.14 dargestellt.

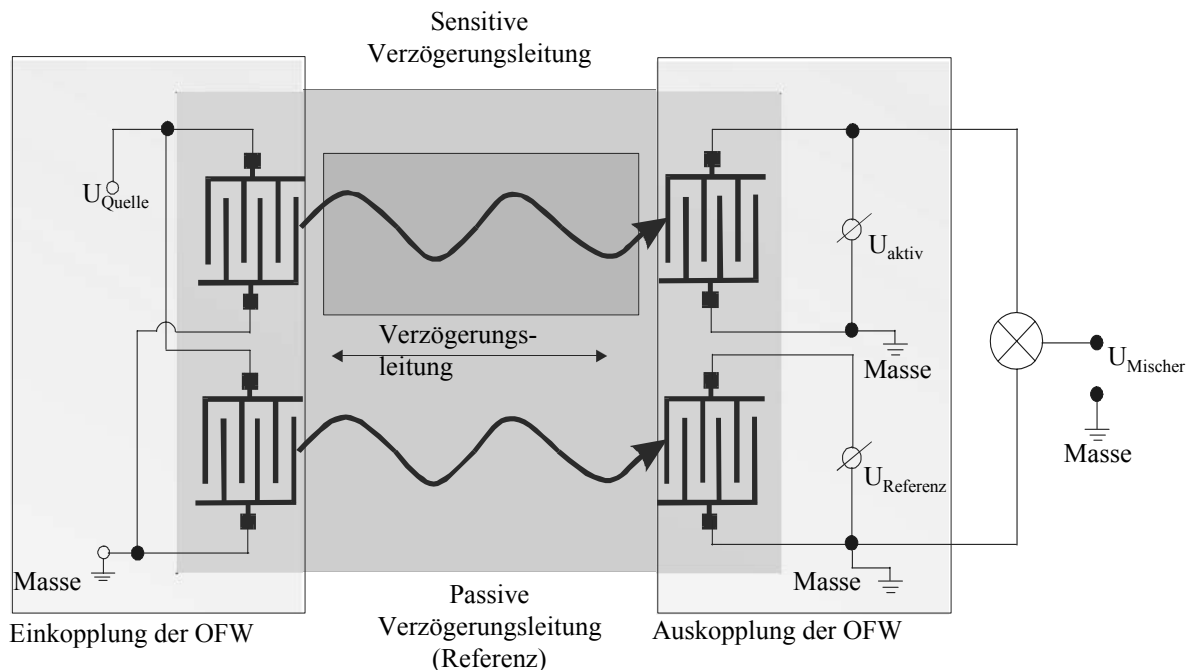


Abbildung 5.14: Schematischer Aufbau einer Mischerschaltung zur Verminderung störender Temperaturabhängigkeiten. Gezeigt ist eine doppelte Verzögerungsleitung mit nachgeschaltetem Frequenzmischer.

Um in die Verzögerungsleitungen eine Oberflächenwelle einzukoppeln, wurden Ringoszillatoren auf der Basis vorangegangener Arbeiten wie der von Landgraf [Lan93] zur Entwicklung und Miniaturisierung von massensensitiven Gassensoren eingesetzt. Ein solcher Ringoszillator ist in der Abbildung 5.15 dargestellt.

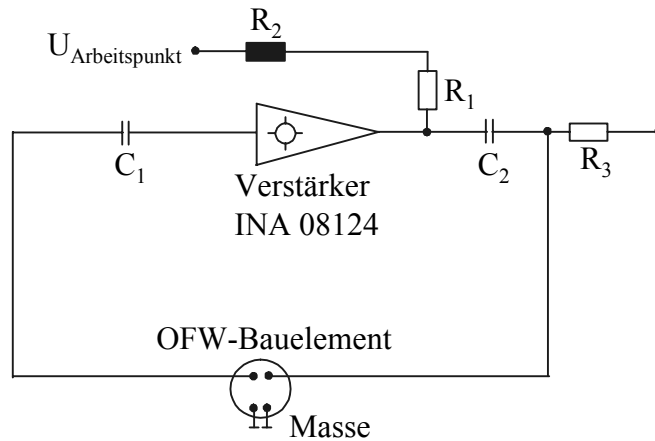


Abbildung 5.15: Elektrisches Aufbauprinzip eines Ringoszillators. Die Verzögerungsleitung ist über einen Verstärker rückgekoppelt [Lan93].

Als Verstärker wurde das Bauelement INA 08124 des Herstellers Agilent (Santa Clara, USA) verwendet. Die beiden Kondensatoren C_1 und C_2 dienen der Impedanzanpassung zwischen Verstärker und Verzögerungsleitung. Der obere Zweig mit den Widerständen R_1 und R_2 dient dem Einstellen des Arbeitspunktes der Oszillatorschaltung. Ausgekoppelt wird die Oszillatorspannung über einen Widerstand R_3 zur Anpassung an die nachgeschaltete Mischerstufe aus Abbildung 5.14.

In der Abbildung 5.16 ist der elektrische Aufbau zweier Ringoszillatoren mit nachgeschalteter Mischerstufe dargestellt. Ausgehend von dem in der Abbildung 5.15 dargestellten Ringoszillator wurde ein Oszillator mit einem passivierten und einem massensensitiven bzw. aktiven OFW-Bauelement erstellt. Der Ausgang des Oszillators mit dem Referenz-Bauelement (Ringoszillator 2) wurde mit dem Kleinsignaleingang der Mischerschaltung (IAM 82028) verbunden. Der Kondensator C_3^* sowie der Widerstand R_3^* dienen dabei der Impedanz- bzw. Amplitudenanpassung. Der Ringoszillator 1, aufgebaut mit dem aktiven OFW-Bauelement, wurde über den Kondensator C_3 und den Widerstand R_3 mit dem Hochfrequenzeingang der Mischerschaltung verbunden. Zur Spannungsversorgung wurde eine stabilisierte Gleichspannungsquelle ($U_{\pm} = 10 \text{ V}$) verwendet. Das Mischersignal wurde über den Kondensator C_4 ausgekoppelt. Über die Kapazität C_4 konnte die 50Ω Anpassung an den am Mischerausgang angeschlossenen Frequenzzähler realisiert werden. Um eine Masseschleife in der Schaltung zu vermeiden, wurden alle Massen zum gleichen Massepunkt zusammengeführt.

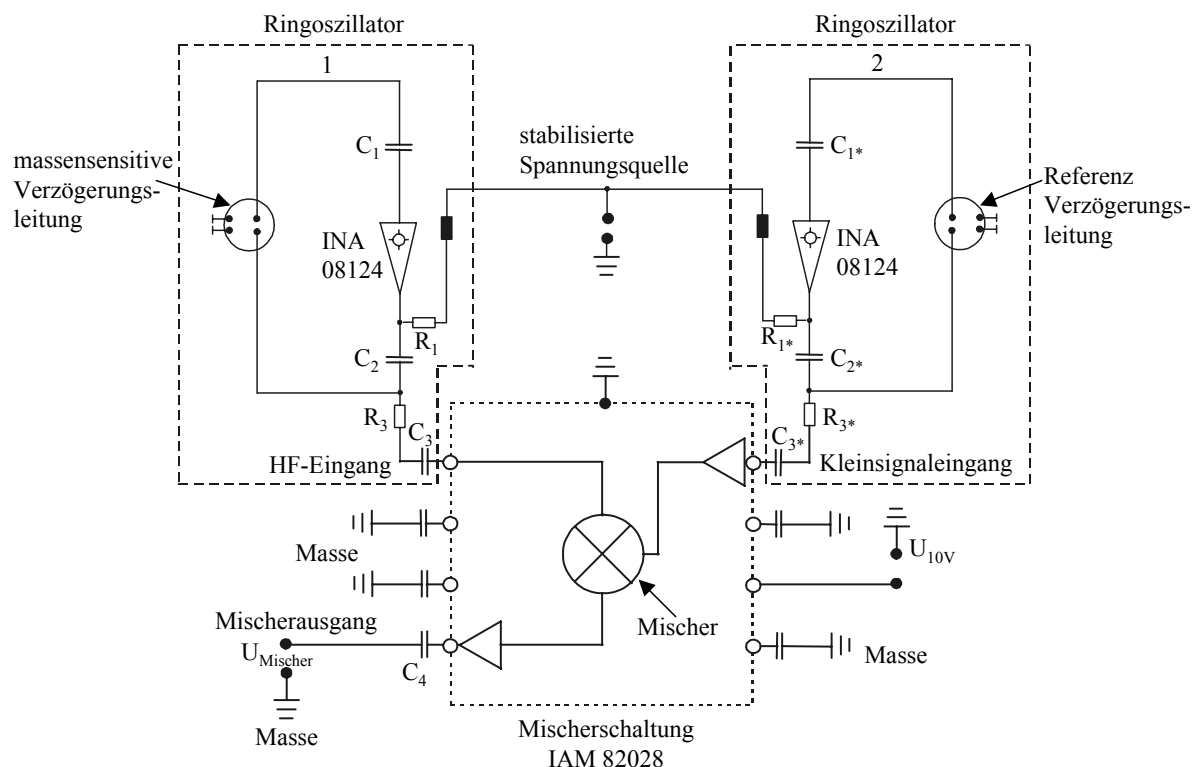


Abbildung 5.16: Elektrischer Aufbauplan einer Mischerstufe. Am Ausgang der Mischerstufe liegt das Differenzsignal beider Verzögerungsleitungen U_{Mischer} an.

Ein Foto dieser Oszillatorschaltung ist in der Abbildung 5.17 und der Abbildung 5.18 dargestellt. Die Abbildung 5.17 zeigt die Vorderseite der Platine der Oszillator-Mischerschaltung mit einem OFW-Bauelement im TO-12-Gehäuse.

Der obere Bereich der in der Abbildung 5.17 dargestellten Oszillator-Mischerschaltung beinhaltet die stabilisierte Spannungsversorgung für den Frequenzmischer sowie für das Einstellen des Arbeitspunkts der Ringoszillatoren. Gegenüberliegend befinden sich am TO-12-Gehäuse die Anschlusspaare der Widerstandsheizung sowie des Temperaturwiderstands. Im unteren Bereich der Platine befinden sich die Anschlussmöglichkeiten zum Auslesen der Oszillator-Ausgangsspannungen.

Aus Gründen der Hochfrequenztauglichkeit wurden als Anschlüsse SMA-Verbindungen verwendet. Am Anschluss 1 kann das Spannungssignal des linken Ringoszillators und am Anschluss 2 die des rechten Ringoszillators ausgelesen werden.

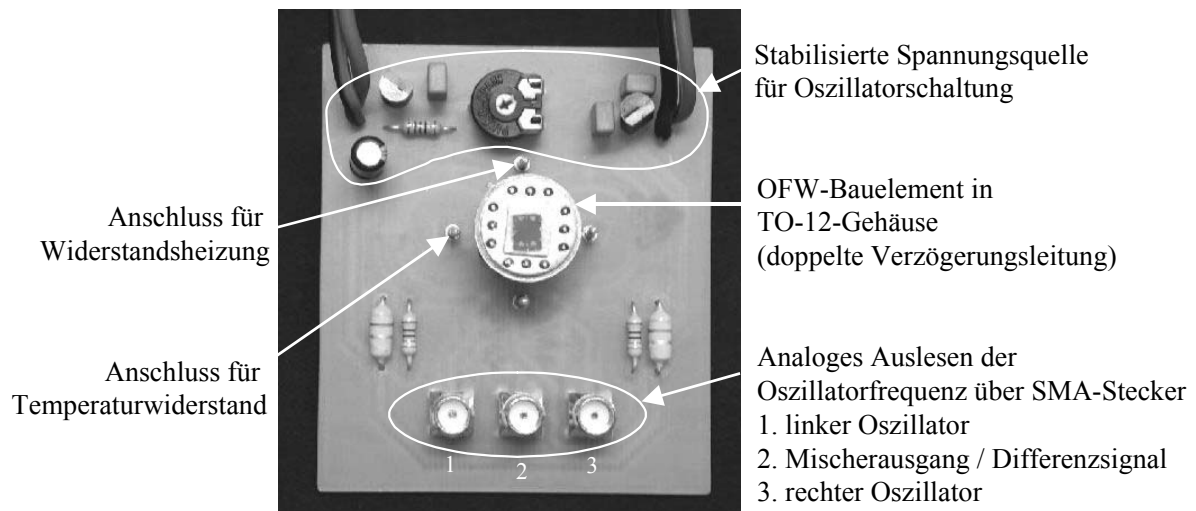


Abbildung 5.17: Vorderansicht der Oszillator-Mischerschaltung. Dargestellt ist die stabilisierte Spannungsquelle, das OFW-Bauelement im TO-12-Gehäuse, die Anschlüsse für Heizung und Temperaturwiderstand sowie die SMA-Buchsen zum Auskoppeln der Oszillatorspannung.

Die Platinenrückseite der Oszillator-Mischerschaltung ist in der Abbildung 5.18 dargestellt. Gut zu erkennen sind die Lötstellen des Sockels für das TO-12-Gehäuse mit OFW-Bauelement.

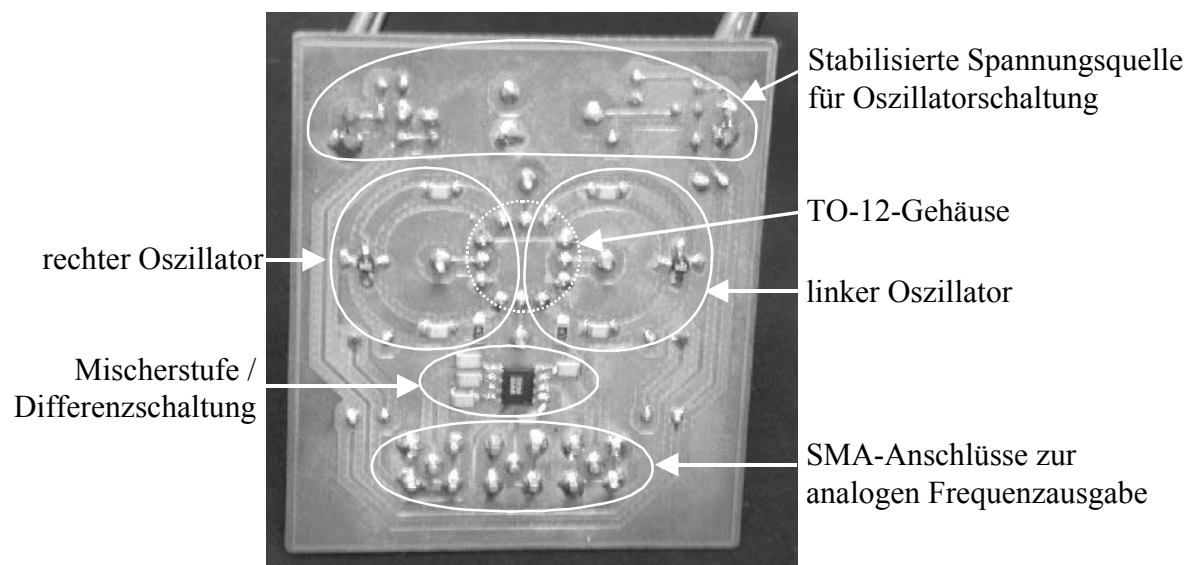


Abbildung 5.18: Rückansicht der Oszillator-Mischerschaltung. Dargestellt ist die stabilisierte Spannungsquelle, der rechte und linke Ringoszillator, die Lötkontakte des TO-12-Gehäuses, die Mischerstufe sowie die Lötkontakte der SMA-Buchsen zum Auskoppeln der Oszillatorspannung.

Am Oberen Rand der Platine befinden sich die SMD-Bauteile (Surface Mounted Device) der stabilisierten Spannungsquelle zum Einstellen des Arbeitspunktes der Ringoszillatoren sowie zur Versorgung der Mischerstufe bzw. Differenzschaltung. In der Mitte der Platine befinden sich links und rechts vom Anschluss des TO-12-Sockels die Ringoszillatoren der beiden Verzögerungsleitungen des OFW-Bauelements. Der Spannungsverlauf des Mischerausgangs der Oszillatorschaltung aus Abbildung 5.17 und 5.18 ist in der Abbildung 5.19 dargestellt.

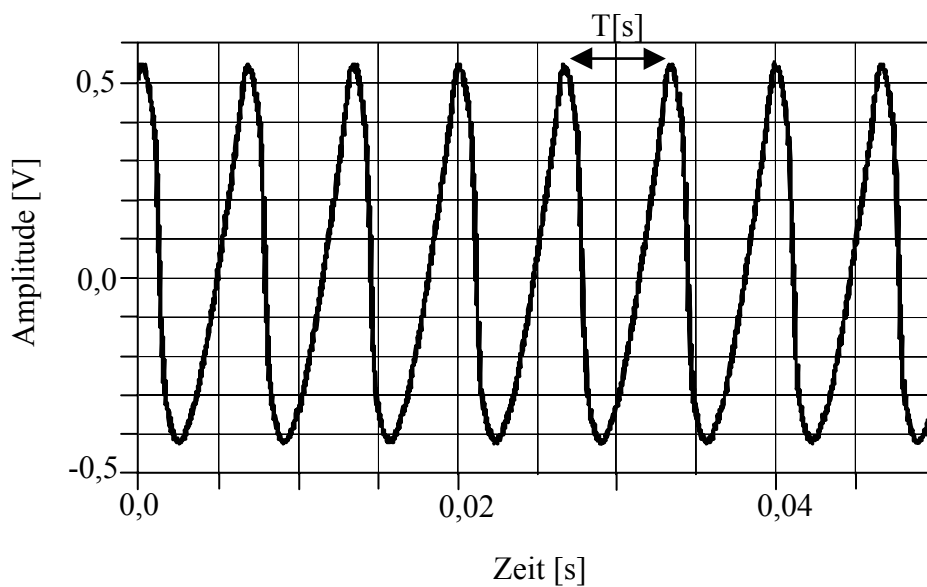


Abbildung 5.19: Spannungsverlauf am Mischerausgang (SMA-Anschluss Nr. 2 der Abbildung 5.15). Als OFW-Bauelement ist eine doppelte Verzögerungsleitung mit einer Betriebsfrequenz von $f_0 = 470$ MHz eingebaut.

Der Spannungsverlauf des in der Abbildung 5.17 dargestellten Mischerausgangs (Anschluss Nr. 2 aus Abbildung 5.17) wurde an einer doppelten Verzögerungsleitung einer Betriebsfrequenz von $f_0 = 470$ MHz aufgenommen. Die Amplitude beträgt etwa 1 V und die gemessene Frequenz liegt bei einem Wert von $f_{\text{Mischer}} = 150$ Hz. In der Abbildung 5.20 ist die Temperaturabhängigkeit einer kompensierten doppelten Verzögerungsleitung dargestellt. Als OFW-Bauelement wurde das gleiche Bauelement verwendet, welches bereits zu der in Abbildung 5.13 dargestellten Messung eingesetzt wurde. Die Referenz-Verzögerungsleitung war mit einem etwa 30 nm dicken PPX-C Polymerfilm passiviert. Auf der linken Achse der Abbildung 5.20 ist die Frequenz des am Mischerausgang aufgenommenen Signals aufgetragen (SMA-Anschluss Nr. 2 in Abbildung 5.17). Auf der rechten Achse ist die Oberflächentemperatur aufgetragen. Dargestellt ist der zeitliche Verlauf der Frequenz sowie der Oberflächentemperatur.

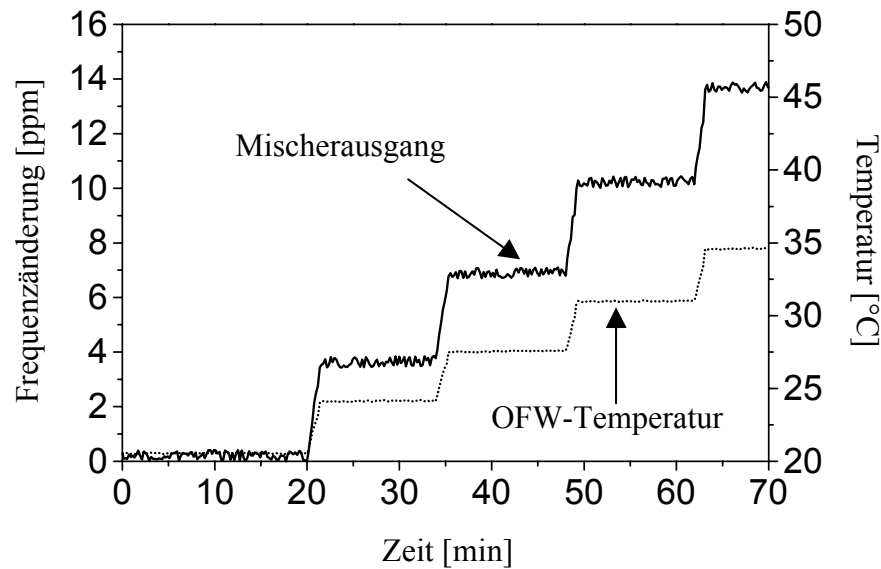


Abbildung 5.20: Temperaturverhalten einer mit einer Mischerschaltung kompensierten doppelten Verzögerungsleitung einer Betriebsfrequenz von $f_0=430$ MHz. Die Schichtdicke der massensensitiven Polyurethanschicht beträgt etwa 50 nm.

In Abständen von 5 Minuten wurde die Bauelementtemperatur um etwa 10 °C stufenweise erhöht. Das temperaturkompensierte Bauelement zeigt gegenüber dem Temperaturverlauf der unkompensierten Verzögerungsleitung aus Abbildung 5.13 einen wesentlich geringeren Temperaturkoeffizienten. Der Temperaturkoeffizient der kompensierten Verzögerungsleitung ermittelt sich aus Abbildung 5.20 zu etwa $\text{TCF}_{\text{komp}} = 1 \text{ kHz} / ^\circ\text{C}$.

5.4.4 Messungen am Gasmischer

Zur Untersuchung des Einflusses von Sorptionen auf das Betriebsverhalten der OFW-Bauelemente wurden Toluolkonzentrationen in einer Größe von 300 ppm angeboten. Gemessen wurde der zeitliche Verlauf der Dämpfung der übertragenen Oberflächenwelle. Dieser zeitliche Verlauf der Dämpfung sowie der Oberflächentemperatur des Bauelements während einer angebotenen Toluolkonzentration ist in der Abbildung 5.21 dargestellt. Das hierbei verwendete OFW-Bauelement war mit einem Polymer beschichtet, welches mit Toluol als Lösungsmittel geprägt wurde. Die Schichtdicke betrug etwa 50 nm. Die Betriebsfrequenz des verwendeten OFW-Bauelements betrug $f_0 = 470$ MHz. Für die Messung wurde das OFW-Bauelement in einem Temperatur unstabilisierten Modus betrieben. Die Toluolkonzentration mit einer Konzentration von 300 ppm wurde über einen Zeitintervall von einer Minute angeboten. Vor und nach der angebotenen Toluolkonzentration wurde das OFW-Bauelement synthetischer Luft ausgesetzt.

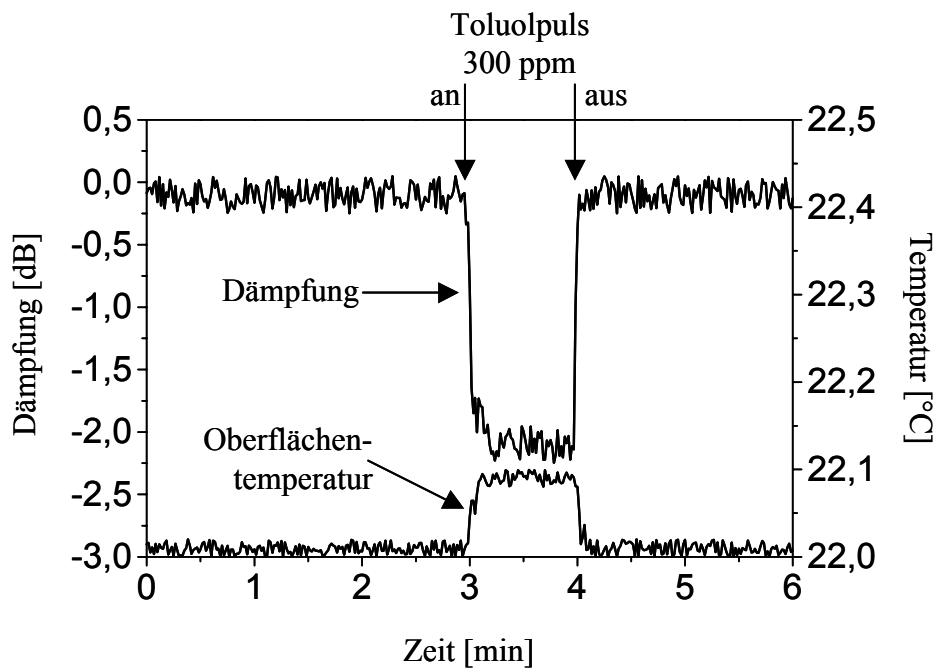


Abbildung 5.21: Änderung von Dämpfung und Oberflächentemperatur durch Adsorption von Gasen an der Oberfläche einer Verzögerungsleitung. Die Betriebsfrequenz des OFW-Bauelements beträgt $f_0 = 430$ MHz. Die massensensitive Schicht ist ein etwa 50 nm dickes mit Toluol geprägtes Polymer (sogenannte „Imprinted Polymers“). Als Messgas wurden Toluolpulse einer Konzentration von 300 ppm angeboten.

Auf der linken Achse ist die Dämpfung der übertragenen Oberflächenwelle und auf der rechten Achse die Oberflächentemperatur über der Zeit aufgetragen. Bei dem in der Abbildung 5.21 dargestellten zeitlichen Verlauf der Dämpfung zeigt sich durch die Toluolkonzentration von 300 ppm eine Dämpfung des übertragenen Signals von etwa 2 db. Die Oberflächentemperatur des Bauelements steigt während der anliegenden Toluolkonzentration um 0,1 °C auf einen Wert von 22,1 °C an.

Für eine weitere Betrachtung dieses Effektes wurden nun zwei aufeinanderfolgende Toluolpulse einer Konzentration von je 300 ppm und einer Pulslänge von jeweils einer Minute angeboten. Zum Vergleich wurde das OFW-Bauelement beim ersten Toluolpuls im nicht stabilisierten und nicht kompensierten Modus betrieben. Kurz vor dem zweiten Toluolpuls wurde das unkompensierte Bauelement auf eine Temperatur vom etwa 22,3 °C erhitzt bzw. stabilisiert. Aufgezeichnet wurde, wie in der Abbildung 5.21 dargestellt, der Frequenzverlauf sowie die Oberflächentemperatur des OFW-Bauelements. Dieser Zusammenhang ist in der Abbildung 5.22 dargestellt. Auf der linken Achse ist dabei die Frequenz der übertragenen Oberflächenwelle und auf der rechten Achse die Oberflächentemperatur aufgetragen.

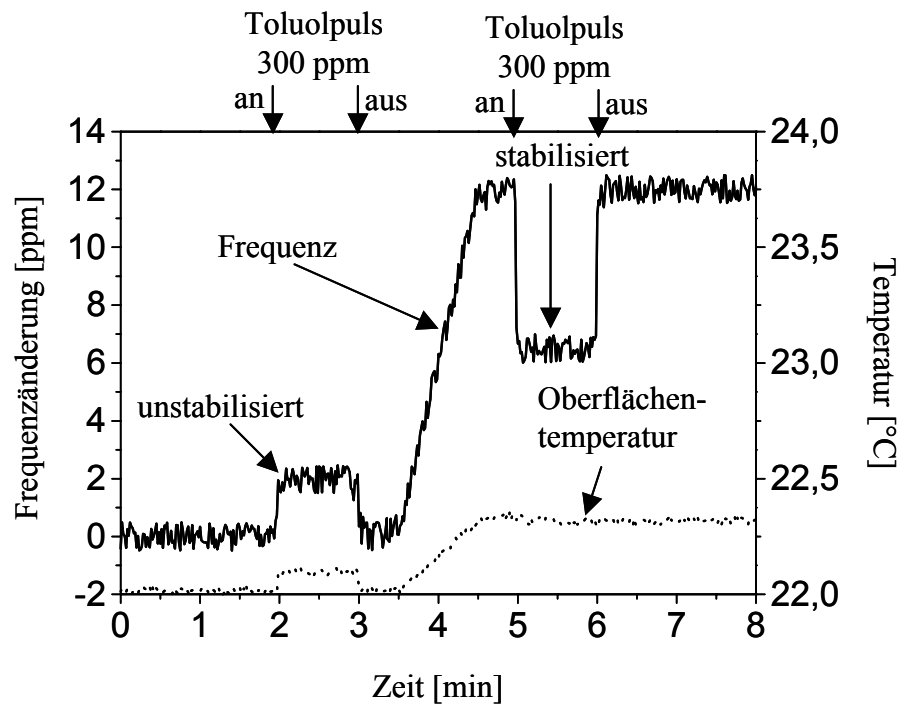


Abbildung 5.22: Frequenz- und Temperaturänderung durch Adsorption von Toluol an einer unkompensierten Verzögerungsleitung mit einer Betriebsfrequenz von $f_0 = 430$ MHz. Die massensensitive Schicht ist ein etwa 50 nm dickes mit Toluol geprägtes Polymer (sogenannte „Imprinted Polymer“). Als Messgas wurde Toluol in einer Konzentration von 300 ppm angeboten.

Wie bereits in der Abbildung 5.21 gezeigt, steigt die Frequenz im nicht stabilisierten Modus um etwa 2 ppm an. Dabei erwärmt sich das OFW-Bauelement um einen Wert von etwa 0,1 °C. Nach 3,5 Minuten wird das Bauelement auf eine Temperatur von 22,3 °C aufgeheizt und auf diesem Temperaturwert stabilisiert. Nun wird ein zweiter Toluolpuls gleicher Länge und Konzentration angeboten. Dabei fällt die Resonanzfrequenz des OFW-Bauelements um einen Wert von etwa –5 ppm. Die Temperatur bleibt während des zweiten Toluolpulses erwartungsgemäß stabil.

Für die im Folgenden durchgeführten Untersuchungen wurde die in der Abbildung 5.17 dargestellte Mischerschaltung verwendet. Die Abbildung 5.23 zeigt den zeitlichen Verlauf der Frequenz am Mischerausgang. Gemessen wurde das gleiche Bauelement, welches in der in Abbildung 5.22 dargestellten Messung verwendet wurde. Aufgetragen ist auf der linken Achse die Frequenz der übertragenen Oberflächenwelle und auf der rechten Achse die Oberflächentemperatur des Bauelements. Auch hier wurde der Gassensor bei der ersten Toluolkonzentration im Temperatur unstabilisierten Modus betrieben. Vor der zweiten anliegenden Toluolkonzentration von 300 ppm wurde die Oberflächentemperatur auf einen Wert von 23,65 °C geregelt.

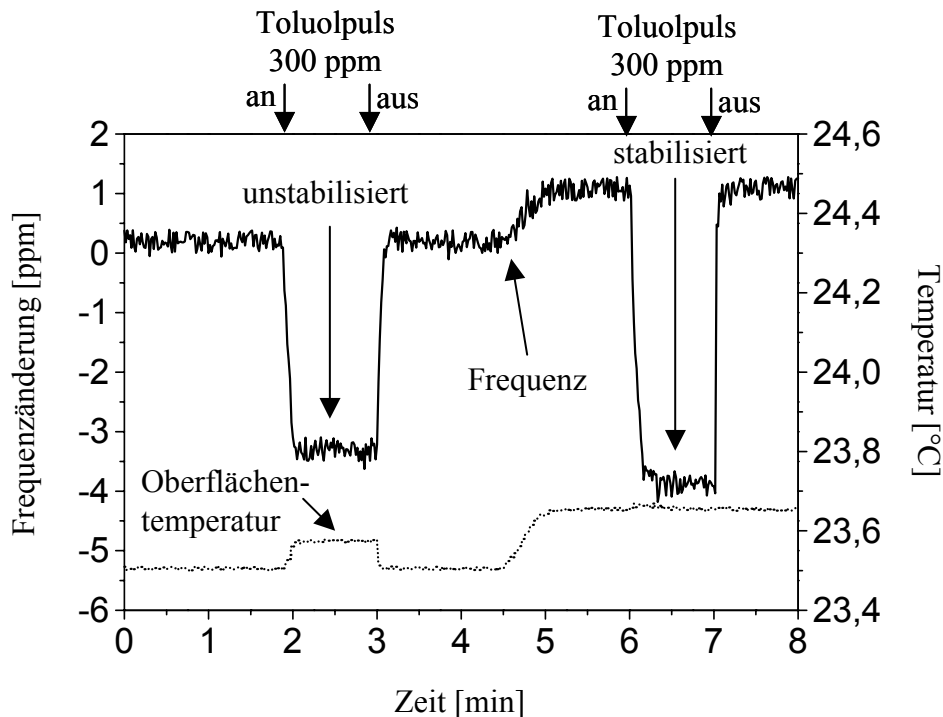


Abbildung 5.23: Frequenz- und Oberflächentemperaturänderung durch Adsorption von Toluol an einer kompensierten Verzögerungsleitung mit einer Betriebsfrequenz von $f_0 = 430$ MHz. Die massensensitive Schicht ist ein etwa 50 nm dickes mit Toluol geprägtes Polymer. Aufgetragen ist der Frequenzverlauf am Mischerausgang sowie die Oberflächentemperatur gegenüber der Zeit. Als Messgas wurden Toluolpulse einer Konzentration von 300 ppm angeboten.

Bei der in der Abbildung 5.23 dargestellten Messung wurden in einem Abstand von etwa 2 Minuten je eine Toluolkonzentration von 300 ppm angeboten. Während der ersten anliegenden Toluolkonzentration zeigt sich eine Frequenzänderung von etwa 3,5 ppm. Im Temperatur geregelten Fall zeigt der Gassensor bei gleicher Toluolkonzentration eine Frequenzänderung von 5 ppm.

Die Abbildung 5.24 zeigt eine Messung zur Querempfindlichkeit auf verschiedene Gasspezies. Für die mit dunkel grauen Balken dargestellte Messung wurde das verwendete OFW-Bauelement mit einer etwa 50 nm dicken und mit para-Xylol geprägten Polymerschicht beschichtet (siehe Kapitel 3.7.1). Die Betriebsfrequenz des zur Messung verwendeten Bauelements betrug $f_0 = 470$ MHz. Der so beschichteten Verzögerungsleitung wurden jeweils Gase einer Konzentration von jeweils 150 ppm angeboten. Während der ganzen Messung wurde eine relative Luftfeuchte von 30 % eingestellt.

Die mit hell grauen Balken darstellte Messung zeigt die Frequenzänderung bei einem mit Polyurethan beschichteten OFW-Gassensor. Die Dicke dieser Beschichtung beträgt ebenfalls 50nm. Die dazwischen liegenden kleinen, schwarzen Balken zeigen die Frequenzantwort eines mit PPX-C beschichteten Gassensors. Die Dicke der PPX-C-Schicht beträgt ebenfalls etwa 50 nm. Von links nach rechts sind die Frequenzantworten auf die Gase p-Xylol, Toluol

und Benzol als aromatische Lösungsmitteldämpfe sowie Propanol, Butanol und Ethanol als alkoholische Lösungsmitteldämpfe aufgetragen.

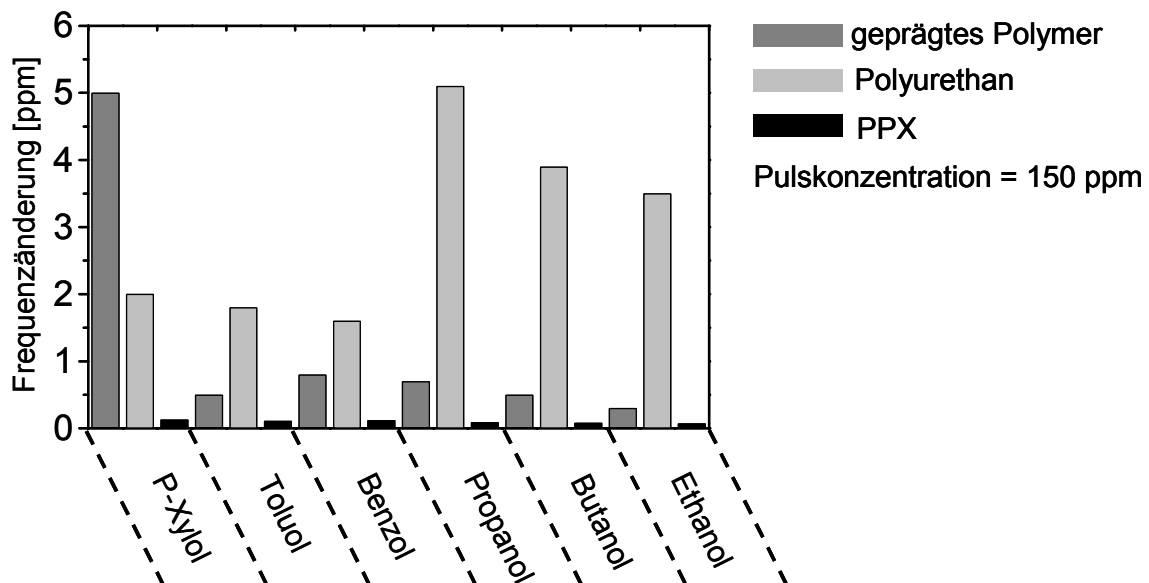


Abbildung 5.24: Querempfindlichkeit auf das Frequenzverhalten einer Verzögerungsleitung mit einer Betriebsfrequenz von $f_0 = 470$ MHz. Als massensensitive Schicht wurde eine 50 nm dicke, mit para-Xylol geprägte Polymerschicht (dunkel grauer Balken) sowie eine 50 nm dicke Polyurethanschicht (hell grauer Balken) verwendet. Dazwischen liegend sind die Empfindlichkeiten auf eine PPX-C-Schicht aufgetragen (schwarzer Balken).

Wie in der Abbildung 5.24 zu erkennen, zeigt sich bei dem mit dem „Imprinted Polymer“ beschichteten Gassensor die größte Frequenzänderung bei der angebotenen para-Xylolkonzentration. Die Frequenzänderung beträgt hier $\Delta f_{p\text{-Xylol}} = -5$ ppm. Bei allen anderen Gasspezies zeigt sich eine deutlich geringere Sensitivität. Die Querempfindlichkeit auf Benzol ergibt dort eine Frequenzänderung kleiner als $\Delta f_{\text{Benzol}} = -0,5$ ppm. Auch die Frequenzänderung auf das Toluolangebot ergibt einen Wert von $\Delta f_{\text{Toluol}} = -0,8$ ppm. Die Empfindlichkeiten auf die angebotenen Alkoholpulse bewegen sich in einem Bereich von $\Delta f_{\text{Ethanol}} = -0,3$ ppm bei Ethanol bis $\Delta f_{\text{Propanol}} = -0,7$ ppm bei Propanol.

Bei dem mit Polyurethan beschichteten Gassensor zeigt sich eine wesentlich größere Querempfindlichkeit. Hier zeigt sich bei einer Propanolkonzentration von 150 ppm zwar eine Frequenzänderung von etwa $\Delta f_{\text{Propanol}} = -5,2$ ppm, jedoch ist die Frequenzänderung von etwa $\Delta f_{\text{Butanol}} = -3,8$ ppm bei einer angebotenen Butanolkonzentration von 150 ppm nur wenig geringer. Die Frequenzänderung bei der angebotenen Ethanolkonzentration beträgt $\Delta f_{\text{Ethanol}} = -3,5$ ppm. Die durch die aromatischen Gasspezies verursachten Frequenzänderungen liegen bei $\Delta f_{\text{Benzol}} = -1,6$ ppm, $\Delta f_{\text{Toluol}} = -1,8$ ppm bzw. $\Delta f_{p\text{-Xylol}} = -2$ ppm.

Eine sehr schwache Sensitivität zeigen die mit PPX-C beschichteten OFW-Gassensoren. Hier zeigen sich bei gleicher Konzentration von jeweils 150 ppm Frequenzänderungen im Bereich von $\Delta f_{\text{PPX-C}} = -0,1$ ppm.

Zur Untersuchung der Querempfindlichkeit der mit Polyurethan beschichteten Verzögerungsleitung wurde in einem weiteren Schritt der Temperatureinfluss auf die Empfindlichkeit dieses OFW-Gassensors untersucht. Hierzu wurde die Frequenzantwort auf Gaspulse mit einer Konzentration von 150 ppm, einer Temperatur von 25 °C und einer relativen Luftfeuchte von 30 % aufgezeichnet. Nun wurde schrittweise die Temperatur bis auf 50 °C erhöht und bei jeder Temperaturstufe ein Messgaspuls gleicher Konzentration angeboten. Dieser Zusammenhang ist am Beispiel einer Benzolmessung in der Abbildung 5.25 dargestellt.

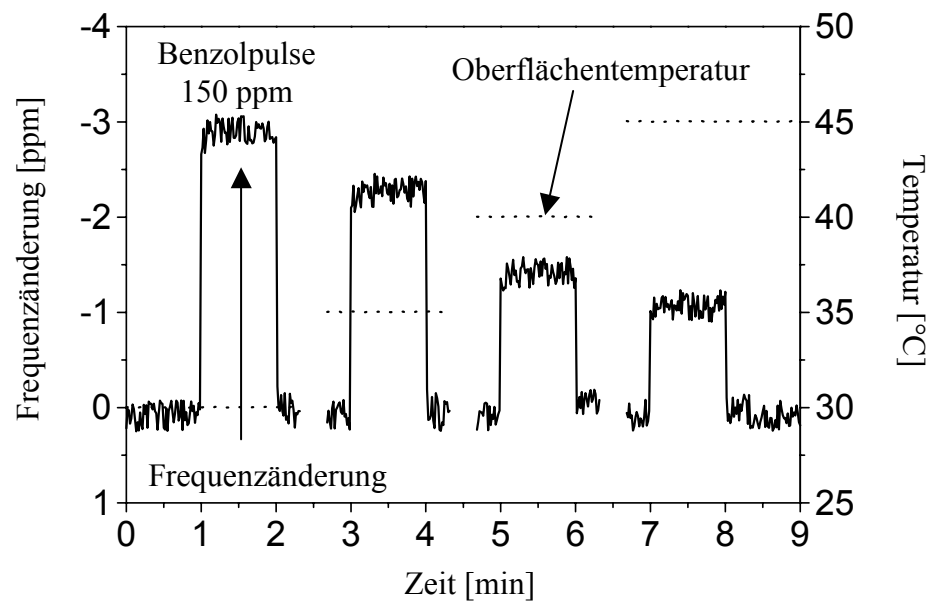


Abbildung 5.25: Sensitivität in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur, gemessen an einer Verzögerungsleitung mit einer Betriebsfrequenz von $f_0 = 470$ MHz. Als massensensitive Schicht wurde hier eine 60 nm dicke Polyurethanschicht verwendet.

Betrachtet man diesen Zusammenhang näherungsweise als linear, so kann man über das Temperaturintervall von 25 °C bis 50 °C eine Temperaturempfindlichkeit für die jeweiligen Analyte angeben. Die so ermittelten Temperaturkoeffizienten der Sensitivität sind in der Abbildung 5.26 für die verschiedenen Analyte aus Abbildung 5.24 dargestellt. Der größte Temperatureinfluss mit einer Empfindlichkeitsänderung von $\Delta f_{\text{Ethanol}} = -0,3$ ppm / °C ist im gegebenen Temperaturintervall bei Ethanol zu erkennen. Die Temperaturempfindlichkeit der Messgase (Toluol, p-Xylol, Butanol, Propanol) liegt zwischen $\Delta f = -0,05$ ppm / °C und $\Delta f = -0,15$ ppm / °C. Es ist zu erkennen, dass die Größe der Temperaturkoeffizienten nicht linear mit den in Abbildung 5.24 dargestellten Empfindlichkeiten des Gassensors korrelieren. Somit können durch Temperaturänderungen zusätzliche Informationen über den Analyten gewonnen werden.

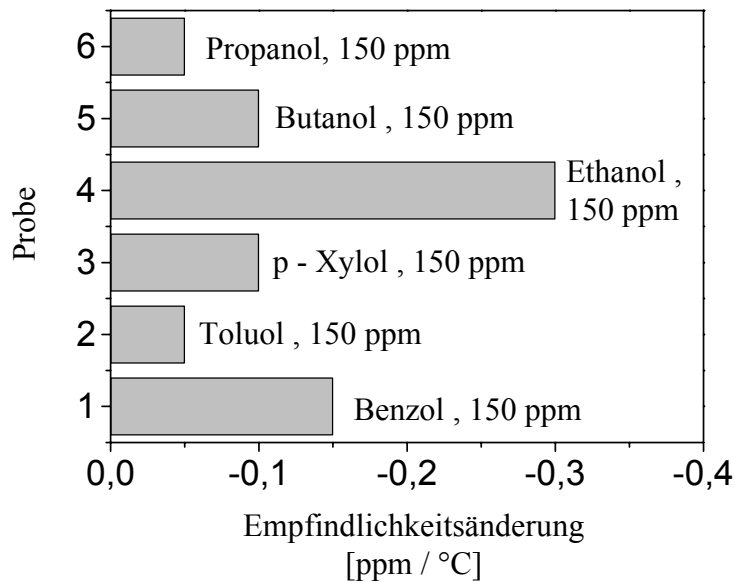


Abbildung 5.26: Temperaturkoeffizient der Sensitivität auf die dargestellten Messgase, gemessen an einer Verzögerungsleitung mit einer Betriebsfrequenz von $f_0 = 470$ MHz. Als massensensitive Schicht ist hier eine 60 nm dicke Polyurethanschicht abgeschieden.

Die im Folgenden dargestellten Messungen dienen der Untersuchung zur Langzeitstabilität der OFW-Bauelemente. Hierzu wurden sensitive Gassensoren (vgl. Abb. 3.26, 2. Schritt), über einen Zeitraum von acht Wochen an der Luft gelagert. In regelmäßigen Abständen wurde nun das Übertragungsverhalten der OFW-Bauelemente mit einem Netzwerkanalysator aufgenommen. Parallel dazu wurden die gleichen Untersuchungen an einem OFW-Bauelement durchgeführt, welches mit einer zusätzlichen PPX-C-Schicht zwischen der massensensitiven und der piezoelektrisch aktiven Schicht (siehe Abbildung 3.27) passiviert wurde. Zum Vergleich wurde diese Messung zur Langzeitstabilität an einem Referenzbauelement durchgeführt. Der Aufbau eines solchen Referenzbauelements ist in der Abbildung 3.26 (1. Schritt) beschrieben worden. Um das Langzeitverhalten dieser Beschichtungsarten einander gegenüberstellen zu können, wurde die Frequenz des übertragenen OFW-Signals sowie die Empfindlichkeit des Bauelements in wöchentlichen Abständen aufgezeichnet. Der zeitliche Verlauf zu diesen Langzeituntersuchungen ist in der Abbildung 5.27 dargestellt. Alle drei untersuchten Bauelemente besitzen eine Betriebsfrequenz von $f_0 = 250$ MHz und sind bis auf die oben beschriebene Beschichtung der Passivierung baugleich.

Zum Startpunkt $t = 0$ zeigen die Bauelemente ohne PPX-C-Passivierungsschicht zwischen massensensitiver und piezoelektrisch aktiver Schicht die beste Empfindlichkeit. Die mit einer PPX-C-Schicht zwischen massensensitiver und piezoelektrisch aktiver Schicht ausgestatteten Bauelemente zeigen dagegen eine um etwa 0,8 ppm pro angebotener Gaskonzentration schlechtere Empfindlichkeit. Nach einem Zeitraum von etwa acht Wochen zeigen die mit einer PPX-C-Schicht zwischen massensensitiver und piezoelektrisch aktiver Schicht ausgestatteten Bauelemente bereits eine etwas höhere Empfindlichkeit. Die Referenz-

Bauelemente zeigen über den gesamten Messzeitraum hinweg konstant eine geringe Empfindlichkeit kleiner 0,2 ppm pro angebotener Gaskonzentration.

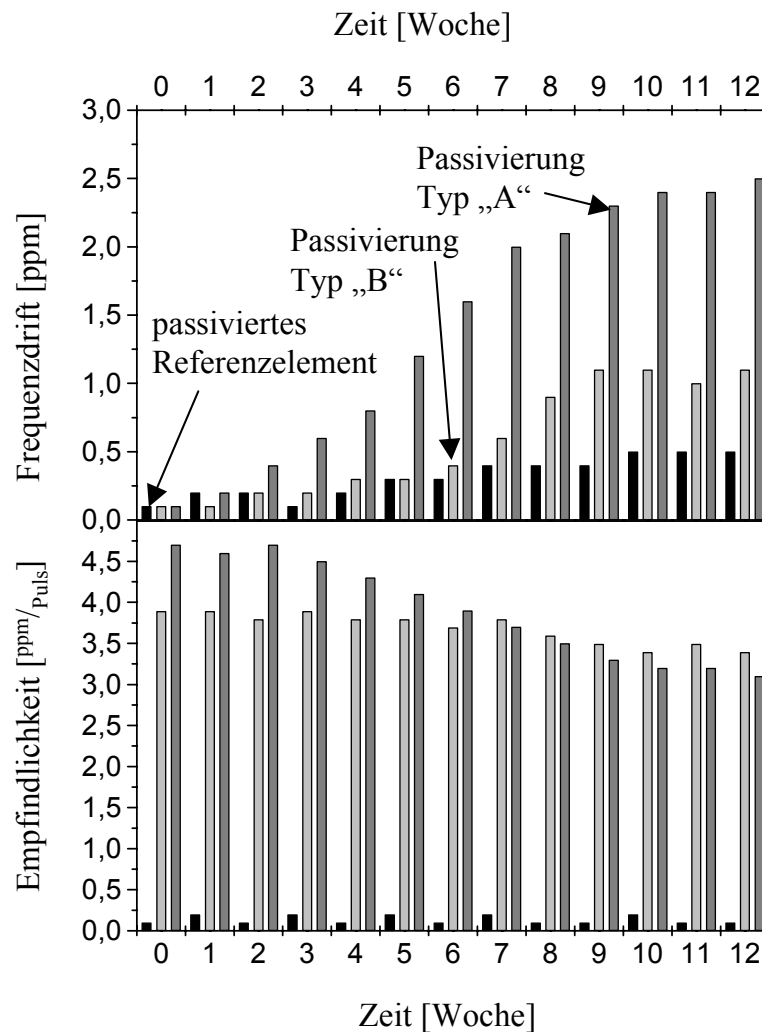


Abbildung 5.27: Darstellung der Frequenzdrift bezogen auf die Betriebsfrequenz zum Zeitpunkt $t_0 = 0$ s, sowie Darstellung des Driftverhaltens der Sensitivität. Gezeigt sind diese Messungen über einen Zeitraum von 12 Wochen an OFW-Gassensoren unterschiedlicher Beschichtung.

Betrachtet man den zeitlichen Verlauf der Resonanzfrequenz oder Empfindlichkeit der OFW-Bauelemente, so zeigen die Bauelemente mit dem PPX-C-Film zwischen massensensitiver und piezoelektrischer Schicht eine wesentlich bessere Stabilität als die stark driftenden OFW-Bauelemente ohne PPX-C-Film. Bei den mit PPX-C passivierten Referenz-Bauelementen zeigt sich wie zu erwarten eine kleine Empfindlichkeit über den gesamten dargestellten Zeitraum. Bezüglich der Betriebsfrequenz wurde bei dem Referenzelement über den dargestellten Zeitraum eine Drift von etwa 0,6 ppm gemessen.

5.5 Diskussion der Untersuchungen zum Betriebsverhalten

Bei der Verwendung von OFW-Gassensoren unter realen Umgebungsbedingungen kann eine Änderungen z.B. der Temperatur eine Drift des Sensorsignals verursachen. Diese Driften liegen meist um ein Vielfaches über dem zu erwartenden Sensorsignal, wodurch eine reproduzierbare Detektion von Gasen oft unter realen Bedingungen nicht möglich ist. Um den Einsatz der OFW-Bauelemente unter realen Umgebungsbedingungen zu ermöglichen sowie die auftretenden Temperatur-Effekte zu untersuchen, wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit temperaturregelbare OFW-Gassensoren entwickelt und hergestellt.

Wie bereits z.B. die Arbeit von Landgraf [Lan93] an Resonatoren auf der Basis von SiO₂-Quartzen als piezoelektrisch-aktives Material zeigte, können OFW-Bauelemente ein instabiles Driftverhalten während des Einschwingvorgangs zeigen. Dieses Driftverhalten wurde durch Desorptionsvorgänge ab- bzw. adsorbierter Moleküle (z.B. H₂O) in der Einschwingphase erklärt, konnte jedoch bislang nicht weiter gelöst werden. Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten OFW-Bauelemente zeigten im ungeheizten Betrieb in den ersten 40 Minuten ebenfalls ein sehr instabiles Übertragungsverhalten. In dieser Zeit driftete die Resonanzfrequenz der OFW-Bauelemente um teilweise bis zu 200 ppm bei einer gleichzeitigen Erwärmung der Bauelementoberfläche um etwa 4 °C. Demgegenüber liegt die zu erwartende Frequenzantwort auf einen Gaspuls im Bereich weniger ppm. Dadurch ist eine qualitative und quantitative Aussage über die Konzentration des zu messenden Gases während der Einschwingphase der OFW-Bauelemente nicht möglich. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wurden die OFW-Bauelemente während der Einschwingphase auf eine Temperatur von 45 °C geregelt. Durch dieses Heizen konnte die Dauer des instabilen Einschwingvorgangs auf eine Zeit kleiner als 15 Minuten verkürzt werden. Diese Verkürzung kann vermutlich darauf zurückgeführt werden, dass die mit der Zeit in die Oberfläche eingelagerten Sorbate wie Luftfeuchte durch die erhöhte Temperatur schneller desorbieren und das Bauelement somit schneller einen stabilen bzw. gereinigten Zustand erreicht. Durch einen solchen Heizschritt konnten die OFW-Bauelemente, nachdem sie für eine längere Zeit z.B. feuchter Luft ausgesetzt waren und eine deutliche Drift zeigten, wieder nahezu in den ursprünglichen Zustand ihres Betriebsverhaltens gesetzt werden.

Für die Untersuchungen zum sensitiven Verhalten wurden die in dieser Arbeit verwendeten OFW-Bauelemente zur Detektion polarer Gase mit Polyurethan und zur Detektion von aromatischen Gasen mit geprägten Polymeren (sogenannte „Imprinted Polymers“) beschichtet [Dic98]. Durch den integrierten Temperaturwiderstand auf der Oberfläche der Bauelemente konnte nachgewiesen werden, dass sich durch die Adsorption von Gasen eine Temperaturänderung an der Bauelementoberfläche ergeben kann (siehe Abbildung 5.21). Diese Temperaturänderung zeigte sich zeitgleich mit dem angebotenen Gaspuls und der resultierenden Dämpfung der übertragenen Oberflächenwelle. Die adsorptionsbedingte Änderung der Dämpfung kann damit begründet werden, dass sich durch die Adsorption von Gasen die physikalischen Eigenschaften wie z.B. das Elastizitätsmodul einer massensensitiven Schicht über eine reine Massenzunahme hinaus ändern können. Daraus resultiert eine Änderung der Energieaufnahme der massensensitiven Schicht. Erhöht sich die Energieaufnahme der Schicht, ist mit einer Temperaturerhöhung der Schicht durch absorbierte akustische Energie zu rechnen. Eine weitere Möglichkeit zur Erklärung der beobachteten Temperaturänderung ist über die Betrachtung der bei der Adsorption frei werdenden Adsorptionsenthalpie gegeben. Diese liegt bei der Physisorption im Bereich von etwa 20 kJ/mol und bei der Chemisorption bei etwa 200 kJ/mol. Die daraus resultierende und zu

erwartende Temperaturänderung würde somit bei weniger als einem Zehntel der beobachteten Werte liegen.

Um Temperatureffekte zu kompensieren, werden üblicherweise Mischerschaltungen eingesetzt [Wol01]. Durch die Untersuchungen zum Temperaturverhalten der OFW-Gassensoren konnte gezeigt werden, dass eine Kompensation über eine Mischerschaltung alleine nicht ausreichend sein kann. Dieser Zusammenhang wurde im Kapitel 5.4.4 untersucht. Die in Abbildung 5.23 dargestellte Messung ergab, dass die zusätzliche Stabilisierung der Oberflächentemperatur eine wesentliche Verbesserung der Sensitivität des OFW-Gassensors ermöglicht. Gerade bei OFW-Bauelementen mit positivem Temperaturkoeffizienten kann eine Frequenzsteigerung, welche durch die adsorptionsbedingte Erhöhung der Oberflächentemperatur verursacht wird, die zu erwartende Frequenzverringung durch Adsorption (Massenzunahme) abschwächen oder im schlimmsten Fall kompensieren (siehe Abbildung 5.22). Eine adsorptionsbedingte Temperaturerhöhung findet an dem Referenzelement erwartungsgemäß nicht statt und kann somit über die Mischerschaltung nicht kompensiert werden. In den durchgeführten Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass sich die Sensitivität durch die Verwendung einer Mischerschaltung verbessern kann. Jedoch eine weitere deutliche Steigerung der Empfindlichkeit konnte über eine zusätzliche Stabilisierung der Oberflächentemperatur erzielt werden. Aufbauend auf diesen Ergebnissen erwies sich eine zusätzliche Stabilisierung der Oberflächentemperatur für die Verwendung der Bauelemente unter realen Umgebungsbedingungen als notwendig.

Zur Charakterisierung des Temperatureinflusses auf das Betriebsverhalten der OFW-Bauelemente wurde die Betriebsfrequenz der OFW-Bauelemente am Frequenzgang der in der Abbildung 5.15 dargestellten Oszillatorschaltung aufgezeichnet. Auf eine Betrachtung der Signaldämpfung sowie der Phasenverschiebung einer Verzögerungsleitung wurde in der vorliegenden Arbeit verzichtet, da diese hinsichtlich der dargestellten Ergebnisse zu keinen neuen Erkenntnissen führten.

Betrachtet man die Querempfindlichkeit eines Gassensors wie z.B. in der in Abbildung 5.24 dargestellten Messung alkoholischer Verbindungen an einer mit Polyurethan beschichteten Verzögerungsleitung, so kann man nur schwer mit einem einzigen Gassensor eine Aussage über das detektierte Gas und dessen Konzentration treffen. Um jedoch eine sichere Aussage über das adsorbierte Gas treffen zu können, wird üblicherweise das Verfahren der Mustererkennung eingesetzt [Rei00]. Darunter ist zu verstehen, dass man Gassensoren mit unterschiedlichem Betriebsverhalten bezüglich Sensitivität und Selektivität dem gleichen Analyten aussetzt. Somit ergibt sich über eine entsprechende Logik in der Auswerteschaltung eine Art Muster, woraus sich eine relativ gute Aussage über Gassorte und Konzentration ableiten lässt. Der Nachteil einer solchen Lösung liegt in einem erhöhten Platzbedarf sowie einer komplexen Auswerteelektronik. Eine weitere Möglichkeit zur Erlangung eines möglichst selektiven Sensorsignals ist durch die Beschichtung mit „Imprinted Polymers“ als massensensitive Schicht gegeben. Mit deren Modifizierung und Charakterisierung beschäftigt sich z.B. die Arbeit von Dickert [Dic00b]. Mit Hilfe von „Imprinted Polymers“ konnten im Rahmen dieser Arbeit Gassensoren mit einer ausgeprägten Selektivität hergestellt werden. Dies wurde am Beispiel einer Verzögerungsleitung nachgewiesen, welche mit einem para-Xylol „Imprinted Polymer“ beschichtet wurde. Hier zeigte sich wie erwartet eine deutliche Selektivität hinsichtlich des Analyten para-Xylol. Bei allen anderen verwendeten aromatischen Gaskomponenten wurde eine deutlich geringere Sensitivität ermittelt. Anders sah es dagegen bei der Detektion von Alkoholen aus. Hier wurde ein polare Polymer der Polyurethane als massensensitive Beschichtung verwendet. Unter den verwendeten alkoholischen Gaskomponenten zeigte sich eine wesentlich größere

Querempfindlichkeit als bei den Aromaten. Um möglichst viele Informationen aus einem OFW-Gassensor zu gewinnen, wurde im Rahmen dieser Arbeit durch geeignete Variation der Oberflächentemperatur eine zusätzliche Aussage über das adsorbierte Gas gewonnen. Diese Messungen wurden in Kapitel 5.4.4 beschrieben. Hier wurde das Temperaturverhalten der Sensitivität an einer mit Polyurethan beschichteten Verzögerungsleitung untersucht. Vergleicht man die Empfindlichkeiten eines Sensors bei unterschiedlichen Oberflächentemperaturen, so zeigt dieser bei einer Temperatur von 45 °C eine geringere Frequenzantwort als bei einer Oberflächentemperatur von 30 °C. Bei beiden Oberflächentemperaturen waren die angebotenen Gaskonzentrationen identisch. Aus dieser Temperaturabhängigkeit ließ sich ein Temperaturkoeffizient für die sorbierten Analyte ableiten. Dabei korrelieren diese gemessenen Temperaturkoeffizienten nicht linear mit den zugehörigen Empfindlichkeiten des Gassensors auf das betreffende Gas. Geht man davon aus, dass sich innerhalb einer kurzen Zeitperiode die Konzentration und Zusammensetzung des zu detektierenden Messgases nicht ändert, so lässt sich aus den ermittelten Temperaturkoeffizienten der Sensitivität eine weitere Aussage über das adsorbierte Gas treffen. Diese Messung wurde in der Abbildung 5.26 beschrieben. Es zeigt sich bei allen Gasen ein unterschiedlicher Temperaturkoeffizient bezüglich der Empfindlichkeit. Dieser erklärt sich aus der stoffspezifischen Temperaturabhängigkeit der Sorptionsvorgänge aus Kapitel 2.5.

Für den Betrieb von Gassensoren ist die Betrachtung der Langzeitstabilität von besonderer Bedeutung. In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Passivierungsschichten, sowie unterschiedliche Beschichtungsarten untersucht. Hierbei zeigte sich gerade das aus der Gasphase abgeschiedene Polymer PPX-C als besonders geeignet. Das Polymer PPX-C zeigte keine Sensitivität hinsichtlich der verwendeten Analyte und war somit als Passivierung besonders geeignet. Auch zeichnet sich PPX-C durch seine geringe Durchlässigkeit gegenüber Luftfeuchte und Gasen sowie durch eine besondere Beständigkeit gegenüber aggressiven Umgebungsbedingungen aus [SCS99]. Hiermit kann auch die sehr gute Stabilität der Referenzbauelemente über einen Zeitraum von 12 Wochen erklärt werden (siehe Abbildung 5.27). Zur Passivierung der in dieser Arbeit hergestellten sensitiven OFW-Gassensoren wurden zwei unterschiedliche Verfahren verwendet. Diese beiden Beschichtungsarten sind in den Abbildungen 3.26 und 3.27 dargestellt. Die durchgeführten Messungen haben ergeben, dass die sensitiven Bauelemente ohne zusätzliche Passivierungsschicht zwischen piezoelektrisch aktiver und massensensitiver Schicht bereits nach wenigen Wochen ein geändertes Signalverhalten zeigen. Diese Untersuchung ist in der Abbildung 5.27 dargestellt. Dieses sich ändernde Signalverhalten ist dadurch zu erklären, dass die meisten massensensitiven Schichten auch eine große Durchlässigkeit für Gase und Luftfeuchte haben. Da es sich bei den verwendeten piezoelektrisch aktiven Materialien um eher instabile Materialien handelt, kommt es über einen längeren Zeitraum betrachtet zu Sorptionen in der piezoelektrisch aktiven Dünnschicht. Diese Sorptionen rufen Änderungen der physikalischen Eigenschaften in der piezoelektrisch aktiven Schicht hervor und können so zu einer Änderung des Transmissionsverhaltens führen. Passiviert man die OFW-Bauelemente jedoch zusätzlich mit einer dünnen PPX-C-Schicht unterhalb der massensensitiven Schicht, so zeigen diese OFW-Gassensoren eine deutlich bessere Langzeitstabilität. Die auf diese Weise beschichteten Bauelemente besitzen jedoch direkt nach der Beschichtung eine etwas größere Dämpfung der Oberflächenwelle. Auch die Empfindlichkeit ist im Vergleich zu den OFW-Bauelementen ohne diese PPX-C-Schicht zwischen piezoelektrisch aktiver und massensensitiver Schicht etwas geringer. Betrachtet man jedoch das Verhalten über einen Zeitraum von 12 Wochen an feuchter Umgebungsluft, so zeigen die OFW-Gassensoren mit der zusätzlichen PPX-C-Schicht bereits nach 8 Wochen die bessere Empfindlichkeit.

Das Driftverhalten, welches auch bei den OFW-Gassensoren mit der zusätzlichen PPX-C-Passivierungsschicht gemessen wurde, basiert im Wesentlichen auf Einlagerungen (z.B. Feuchte) in der massensensitiven Beschichtung. Die so verunreinigten bzw. beladenen massensensitiven Schichten konnten bereits nach kurzem Ausheizen gereinigt werden und zeigten das Betriebsverhalten wie zu Beginn der Messung zur Langzeitstabilität. Ein Hystereseverhalten konnte nicht festgestellt werden.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit war die Herstellung und die Entwicklung temperaturregelbarer, massensensitiver Oberflächenwellen-Gassensoren sowie die Optimierung der zur Herstellung monolithisch integrierter und CMOS kompatibler OFW-Gassensoren benötigten Prozesse. Die hergestellten Bauelemente wurden bezüglich verschiedener Temperaturabhängigkeiten ihres Betriebsverhaltens untersucht. Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten OFW-Bauelemente basieren auf Zinkoxid und Aluminiumnitrid als piezoelektrisch-aktive Schicht. Diese funktionalen Schichten wurden mittels des Sputterprozesses abgeschieden. Zur Abscheidung piezoelektrisch-aktiver ZnO-Schichten wurde ein gesintertes ZnO-Target verwendet. Hierbei wurden Abscheideraten in Höhe von etwa 300 nm/h erzielt. Zur Herstellung der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten AlN-Dünnschichten wurde, unter Berücksichtigung der Herstellung qualitativ hochwertiger Schichten mit möglichst großer Abscheiderate, das Verfahren des Hochfrequenzsputterns dem des gepulsten Gleichspannungssputterns gegenübergestellt. Als Kathode wurde hier ein metallisches Al-Target verwendet. Frühere Arbeiten wie die von Cremer [Cre99] haben gezeigt, dass die größten Abscheideraten beim reaktiven Hochfrequenzsputtern dann erreicht werden können, wenn die Sputterkathode metallische Eigenschaften besitzt. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen ergaben, dass sich AlN-Schichten mit der gewünschten (002)-Vorzugsorientierung erst bei einem Stickstoffanteil von 50% im Prozessgas abscheiden lassen. Betrachtet man das Ergebnis aus Abbildung 4.9, so liegt beim Hochfrequenzsputtern bei einem N₂-Anteil von 50% bereits eine Vergiftung der Kathodenoberfläche vor, wodurch sich eine reduzierte Abscheiderate als Folge ergibt. Sputtert man jedoch mit einer gepulsten Gleichspannungsquelle als Plasmaquelle, so lässt sich das Verhältnis der Pulslänge von Sputter- und Rücksputterzyklus sowie die Frequenz der rechteckigen Spannungspulse einstellen (siehe Abbildung 3.5). Durch die sich aus dem Rücksputterzyklus ergebende Möglichkeit, die Targetoberfläche von der in der reaktiven Atmosphäre auftretenden Vergiftung zu reinigen, wurde hier eine wesentlich höhere Abscheiderate erzielt. Darüber hinaus konnten unter der Verwendung des reaktiven und gepulsten Magnetron-Gleichspannungssputterprozesses eine deutlich höhere Ausprägung der (002)-Vorzugsorientierung sowie geeignetere Schichteigenschaften erzielt werden. Unter allen im Rahmen dieser Arbeit abgeschiedenen piezoelektrischen Dünnschichten zeigten die mit dem Verfahren der gepulsten Gleichspannung hergestellten Schichten die ausgeprägteste (002)-Vorzugsorientierung. Ein sich anschließender Heizschritt der abgeschiedenen Schichten brachte hier kaum noch eine Steigerung der (002)-Textur bzw. der Gitterabstände, wodurch der gemessene, geringe Schichtstress erklärt werden konnte. Die hohe Qualität der mit gepulster DC-Quelle abgeschiedenen AlN-Schichten spiegelte sich auch in den anschließend durchgeführten d₃₃-Messungen wieder. Auch hier zeigten diese Schichten die besten Eigenschaften, weswegen sie zur Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten OFW-Bauelemente ausgewählt wurden.

Um den Temperatureinfluss auf das Betriebsverhalten der OFW-Gassensoren zu untersuchen, wurde eine Widerstandsheizung aus Polysilizium monolithisch integriert. Hierdurch konnte einerseits die Oberflächentemperatur auf einen konstanten Wert geregelt werden. Dies zeigte sich aufgrund der Temperaturabhängigkeit des Übertragungsverhaltens der OFW-Bauelemente als unerlässlich. Andererseits konnte durch eine gezielte Änderung der

Oberflächentemperatur das sensitive Verhalten der OFW-Bauelemente beeinflusst und untersucht werden. Betrachtet man z.B. das Einschwingverhalten von OFW-Bauelementen, so zeigen sich meist deutliche Driften im Übertragungsverhalten der Bauelemente. Durch Ausheizen in der Einschwingphase konnten diese auftretenden Instabilitäten deutlich reduziert werden. Um die Temperaturabhängigkeit von OFW-Gassensoren zu minimieren, werden üblicherweise Mischerschaltungen verwendet. Für die Verwendung unter Laborbedingungen ist dies meist völlig ausreichend. Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass gerade für den Einsatz unter realen Umgebungsbedingungen eine solche Kompensation nicht ausreichend sein kann. Durch die im Rahmen dieser Arbeit verwendete, zusätzliche Stabilisierung der Oberflächentemperatur konnte die Sensitivität der OFW-Gassensoren deutlich gesteigert werden.

Über eine Temperaturstabilisierung hinaus war es Ziel dieser Arbeit, durch geeignete Variation der Oberflächentemperatur der OFW-Gassensoren eine Steigerung der Selektivität zu erzielen. Üblicherweise kommen hier sogenannte „Imprinted Polymers“ wie z.B. bei der Detektion von aromatischen Lösungsmitteldämpfen zum Einsatz. Diese besitzen die Eigenschaft, möglichst selektiv die Gassorte zu adsorbieren, mit welchem sie geprägt wurden. Bei der Detektion polarer Lösungsmitteldämpfe ist diese jedoch schwer möglich. Mit der Möglichkeit, während der Gasadsorption die Oberflächentemperatur der OFW-Bauelemente zu variieren, konnte die Temperaturabhängigkeit der Sensitivität untersucht werden. Es stellte sich heraus, dass die Frequenzantwort eines OFW-Bauelements auf eine bestimmte Gaskonzentration bei Temperaturerhöhung meist deutlich schwächer wird. Aus diesem Verhalten konnten die Temperaturkoeffizienten der Sensitivität für verschiedene Gase und somit eine zusätzlich Information über das detektierte Gas gewonnen werden.

Da sich jedoch Gaskonzentrationen unter realen Umgebungsbedingungen oftmals mit der Zeit ändern, wie z.B. beim Suchen einer Gasleckage, ist es wichtig, Temperaturrampen in sehr kleinen Zeitabständen realisieren zu können. Hierfür ist es besonders wichtig, möglichst kleine Wärmekapazitäten in die Bauelemente einzubauen. Hierfür bot die verwendete monolithische Integration eine wichtige Grundlage. Es wurde festgestellt, dass die adsorptionsbedingten Dämpfungen der Oberflächenwelle meist zu bereits deutlich messbaren Änderungen der Oberflächentemperatur führen können. Es konnte gezeigt werden, dass auch diese Effekte durch eine Kompensation mittels Mischerschaltung alleine nicht eliminiert werden können. Auch hier erwies sich eine zusätzliche Stabilisierung der Oberflächentemperatur als unverzichtbar.

Abschließend wurde die Langzeitstabilität der OFW-Gassensoren untersucht. Hier stellte sich heraus, dass diese durch eine geeignete Wahl der Passivierung beeinflusst wird. Da über einen langen Zeitraum z.B. Luftfeuchte durch die massensensitive Schicht in die piezoelektrische Dünnschicht diffundieren kann, wurde beim gassensitiven OFW-Bauelemente eine zusätzliche Passivierungsschicht vorgesehen. Als Optimum stellte sich eine dünne PPX-C Schicht zwischen massensensitiver und piezoelektrischer Schicht heraus. Durch diese zusätzliche Schicht hatten die Bauelemente zwar zu Beginn eine etwas größere Signaldämpfung, jedoch bereits nach einigen Wochen zeigten sie eine größere Empfindlichkeit.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde gezeigt, dass durch eine Stabilisierung der Oberflächentemperatur die Empfindlichkeit, durch eine kontrollierte Änderung der Oberflächentemperatur die Selektivität und durch eine geeignete Passivierung die Langzeitstabilität gesteigert werden kann.

Ausblick

An dieser Stelle sollen aufbauend auf die dargestellten und diskutierten Ergebnisse Erweiterungsmöglichkeiten der vorliegenden Untersuchungen aufgezeigt werden. Die zur Herstellung der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten OFW-Bauelemente notwendigen Prozesse wurden unter Berücksichtigung der CMOS-Kompatibilität optimiert. Die bei den durchgeführten Untersuchungen zur Herstellung der OFW-Bauelemente gewonnenen Erkenntnisse können direkt zur Integration in eine Auswerteelektronik herangezogen werden. Somit kann auf die teilweise aufwendigen Verfahren der hybriden Integration der Sensor-Bauelemente verzichtet werden. Darüber hinaus entfallen bei der monolithischen Integration die parasitären Effekte der hybriden Aufbau- und Verbindungstechnik (Bondkapazitäten, -induktivitäten). Dies führt gerade bei Bauelementen hoher Betriebsfrequenzen, welche zur Detektion kleiner Konzentrationen unerlässlich sind, zu einer wesentlichen Steigerung des Transmissionsverhaltens wie z.B. der Resonatorgüte.

Wie bei der Charakterisierung der piezoelektrisch-aktiven Dünnschichten festgestellt wurde, zeigt gerade das Sputtern mit gepulster Gleichspannungsquelle seine Vorteile bei der Abscheidung texturierter Schichten mit hoher Abscheiderate. Die im Rahmen dieser Arbeit gesputterten piezoelektrisch-aktiven Dünnschichten zeigten eine isotrope Verteilung in der Ebene parallel zur Oberfläche. Die damit verbundenen Dispersionseffekte führten zu einer Bandverbreiterung des Resonanzpeaks. Um diese Dispersionseffekte zu verringern, müssen zur Vergrößerung der Resonanzgüte entsprechende Modifizierungen des Elektrodenlayouts vorgenommen werden. Um diese Dispersionseffekte zu minimieren, könnte eine entsprechende Variation der Elektrodenüberlappung der elektromechanischen Wandlerstruktur zu einer weiteren Verbesserung der Resonatorgüte und somit der Sensitivität der Gassensoren führen [Pen78, Sav79].

Bezüglich der Sensitivität können die gewonnenen Erkenntnisse über die spezifischen Temperaturkoeffizienten der Sensitivität zusätzliche Informationen über Zusammensetzung und Konzentration des Analyten liefern. Somit kann gerade der zur Mustererkennung benötigte Platzbedarf weiter reduziert werden. Dies führt zur möglichen Herstellung kleiner und kostengünstiger, massensensitiver Gassensoren.

Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass eine Temperaturstabilisierung die Sensitivität der OFW-Gassensoren wesentlich vergrößert. Diese Temperatureffekte lassen sich aus der Temperaturabhängigkeit der piezoelektrisch-aktiven Materialien sowie der massensensitiven Schichten ableiten. Folglich würde selbst bei OFW-Bauelementen auf der Basis piezoelektrischer Materialien mit kleinem Temperaturkoeffizienten (wie z.B. bei bestimmten Schnitten des SiO₂-Kristalls) eine Temperaturstabilisierung die sensitiven Eigenschaften der Gassensoren wesentlich steigern.

Üblicherweise zeigen OFW-Gassensoren über einen längeren Zeitraum ein starkes Driftverhalten. Es konnte gezeigt werden, dass einerseits durch eine geeignete Passivierung sowie andererseits durch Heizen und dem damit verbundenen Ausheilen der Schichten (Desorption der Einlagerungen) eine hohe Reproduzierbarkeit erreicht werden kann. Dies könnte den Einsatz der OFW-Gassensoren an rauher Umgebungsluft mit ausreichender Reproduzierbarkeit der Messungen ermöglichen.

Zusammenfassend können die Erkenntnisse dieser Arbeit dazu beitragen, dass OFW-Bauelemente auf der Basis der CMOS-Technologie zu einem stabileren Betriebsverhalten geführt werden können. Dadurch kann auf dem Gebiet der massensensitiven Geruchserkennung eine Steigerung hinsichtlich der erreichten Selektivität und Sensitivität erreicht werden.

Literaturverzeichnis

- [Aki01] M. Akiyama, Cahu-Nan-Xu, M. Kodama, I. Usui, K. Nonaka, T. Watanabe: Preparation of highly oriented aluminium nitride thin films on polycrystalline substrates by helicon plasma sputtering and annealing. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 84, No. 9., pp. 1917 – 1920. (2001)
- [Ash85] E. A. Ash, E. G. S. Paige (eds): *Rayleigh-Wave Theory and Application*, Springer-Verlag, New York (1985).
- [Aul73a] B. A. Auld: *Acoustic Waves and Fields in Solids*, Vol. I, Chap. 3, Wiley, New York, 1973, pp. 57 – 98.
- [Aul73b] B. A. Auld: *Acoustic Waves and Fields in Solids*, Vol. I, Chap. 4, Wiley, New York, 1973, pp. 101 – 134.
- [Azz77] R. M. A. Azzam, A. M. Bashara: *Ellipsometry and Polarized Light*, North-Holland Publishing-Company, Amsterdam, New York, Oxford, 1977.
- [Bar97] A. Barker, S. Crowther, D. Rees: Room-temperature r.f. magnetron sputtered ZnO for electromechanical devices, *Sensors and Actuators, A* 58 (1997), pp. 229 – 235.
- [Bri72] T. W. Bristol, W. R. Jones, P. B. Snow and W. R. Smith: Applications of double electrodes in acoustic surface wave devices design, *Proc. IEEE Ultrasonics Symp.* (1972), pp. 343 – 345.
- [But96] M. A. Butler et al.: *Gas Sensing with Acoustic Devices*, *Ultrasonics Symposium* (1996), pp. 423 – 434.
- [Car96] J. J. Caron, R. B. Haskell, J. C. Andle, J. F. Vetelino: Temperature stable piezoelectric substrates for SAW gas sensors, *Sensors and Actuators, B* 35 (1996), pp. 141 – 145.
- [Cha80] B. Chapman: *Glow Discharges Processes, Sputtering and Plasma Etching*, John Wiley & Sons, New York, 1980, p. 116.
- [Col66] R. E. Colin: *Foundations of Microwave Engineering*, New York, Mc Graw – Hill, 1966.
- [Coq66] G. A. Coquin and H. F. Tiersten: Analysis of the excitation and detection of piezoelectric surface waves in quartz by means of surface electrodes, *Journal of the Acoustical Soc. of America*, vol. 41 (1966), pp. 921 – 939.
- [Cre99] R. Cremer, M. Witthaut, D. Neuschütz, G. Erkens: Influence of sputtering sources and sputtering conditions on the growth properties of alumina films, 14th International Symposium on Plasma Chemistry 1999, August 2-6, Prague, Czech Republic, *Symposium Proceedings*, Vol.3.

-
- [Dan64] E. W. Mc Daniel: Collision Phenomena in Ionized Gases, J. Wiley, New York, 1964, p. 146.
- [Dav63] W. D. Davis, T. A. Vanderslice: Ion Energies at the Cathode of a Glow Discharge, Phys. Rev. 131, 1963, pp. 219 – 228.
- [Dic98] F. L. Dickert, P. Forth, P. Lieberzeit, M. Tortschanoff: Molecular imprinting in chemical sensing – Detection of aromatic and halogenated hydrocarbons as well as polar solvent vapors, Fresenius J. Anal. Chem. 360, pp. 759 – 762, (1998)
- [Dic00a] F. L. Dickert, P. Lieberzeit, M. Tortschanoff: Molecular imprints as artificial antibodies – a new generation of chemical sensors, Sensors and Actuators B 65, pp. 186 – 189, Elsevier (2000)
- [Dic00b] F. L. Dickert, O. Hayden: Non-covalent molecularly imprinted sensors for vapours, polyaromatic hydrocarbons and complex mixtures, Molecularly Imprinted Polymers, Ed. B. Sellergren, Chapter 21, pp. 503 – 525, Elsevier (2000)
- [Fre98] A. Freiling, Nachweis geruchsaktiver Gase mit Mehrsensorsystemen, Dissertation, Giessen 1998.
- [Gae87] Gaertner Scientific Corp., Chicago: User Manual Auto Gain Ellipsometer L116B, 1987.
- [Ger01] P. Gerber: Aufbau und Erprobung eines Doppelstrahl-Laser-Interferometers zur Charakterisierung von ferroelektrischen Dünnschichten, Diplomarbeit, D480, 2001.
- [Gri88a] Grimsehl: Lehrbuch der Physik, Band 3 Optik (Geometrische Optik, Optische Geräte), Teubner Verlagsgesellschaft, 1988.
- [Gri88b] Grimsehl: Lehrbuch der Physik, Band 4 Struktur der Materie (Plasmaphysik), Teubner Verlagsgesellschaft, 1988.
- [Had00] A. Haddou, T. Gryba, J.E. Lefebvre, V. Sadaune, V. Zhang, E. Cattani: Analysis of 900 MHz SAW filters on ZnO/GaAs structures, IEEE Ultrasonics Symposium. Proceedings, 2000, p.91-4 vol.1, 3
- [Har84] G. Harbeke, L. Krausbauer, E. F. Steigmeier, A. E. Widmer, H. F. Kappert, G. Neugebauer: Growth and Physical Properties of LPCVD Polycrystalline Silicon Films, J. Electrochem. Soc., 1984, p. 131, 675.
- [Has00] Ken-ya Hashimoto: Surface Acoustic Wave Devices in Telecommunications, Modelling and Simulation, Springer Verlag Berlin Heidelberg (2000), pp. 47 – 48.

-
- [Hof74] W. K. Hofker, H. W. Werner, D. P. Oosthoek, N. J. Koeman: Boron Implantations in Silicon: A Comparison of Charge Carrier and Boron Concentration Profiles, *Appl. Phys.* 4, 1974, p. 125.
- [Hup79] H. Huppertz, W. L. Engl: Modeling of Low-Pressure Deposition of SiO₂ by Decomposition of TEOS, *IEEE Trans. Electron Devices* ED 26, 1979, p. 658.
- [Jan92] G. Janzen: Technische Physik Band 3 (Plasmatechnik), Hüthig Buch Verlag GmbH, Heidelberg, 1992, p. 157.
- [Kau86] H. R. Kaufmann: Broad-Beam Ion Sources, Present Status and Future Directions, *J. Vac. Sci. Technol. A*4, 1986, p. 764 – 771.
- [Kin87] G. S. Kino: Acoustic Waves: Devices, Imaging & Analog Signal Processing, Prentice-Hall, Engelwood Cliffs, 1987.
- [Kit96] C. Kittel: Einführung in die Festkörperphysik, Oldenburg Verlag, 1996, 11. Auflage.
- [Köh85] K. Köhler, J. W. Coburn, D. E. Horne, E. Kay, J. H. Keller, *J. Appl. Phys.* 57, 1985, p. 59.
- [Krz86] A. Krzesinski: A Study of the Effect of Technological Parameters of R.F. Sputtering on the Size of Grains and the texture of thin ZnO films, *Thin Solid Films* 138, pp. 111 – 120, Elsevier (1986).
- [Lan93] S. Landgraf: Entwicklung und Miniaturisierung von massensensitiven Messapparaturen und Modellierung von Sensorschichten, Dissertation, Erlangen-Nürnberg, 1993.
- [Lit54] P. F. Little, A. v. Engel: The Hollow-Cathode Effect and the Theory of Glow Discharges, *Proc. Roy. Soc., London*, A224, 1954, pp. 209 – 227.
- [Lu86] C. Y. Lu and N. S. Tsai: Thermal Oxidation of Undoped LPCVD Polycrystalline-Silicon Films, *J. Electrochem. Soc.*, 1986, p. 133, 446.
- [Mon94] G. K. Montress, T. E. Parker and D. Andres: Review of SAW Oscillator Performance, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.* (1994), pp. 43 – 54.
- [Mor85] D. P. Morgan: Surface-Wave Devices for Signal Processing, Chap. 3. Elsevier, Amsterdam (1985), pp. 343 – 353.
- [Mos78] A. J. Moses: The Practising Scientist's Handbook, Van Nostrand Reinhold & Co, New York, 1978.
- [Mur86] Mc Murdie, Hrgs. et al., *Powder Diffraction*, 1, 1986, p. 76.

-
- [Nol90] W. Nolting: Theoretische Physik Band 3 (Elektrodynamik), Zimmermann-Neufang Verlag, Ulmen, 1990.
- [Pen78] D. Penunuri: A Numerical Technique for SAW Diffraction Simulation, IEEE Trans. Microwave Theory and Tech., MTT-26 (1978), pp. 288.
- [Ray85] L. Rayleigh: On Waves Propagating along the Plane Surface of an Elastic Solid, Proc. London Math. Soc., 7 (1885) pp. 4-11.
- [Rei00] J. Reibel, U. Stahl, T. Wessa, M. Rapp: Gas analysis with SAW sensor systems, Sensors and Actuators, Vol. B 65, pp. 173 – 178, Elsevier (2000)
- [Roo83] A. J. v. Roosmalen: Plasma Parameter Estimation from RF Impedance Measurements in a Dry Etching System, Appl. Phys. Lett. 42 (5), 1983, pp. 416 – 418.
- [Sav79] E. B. Savage: Fast Computation of SAW Filter Responses Including Diffraction, Electron. Lett., 15 (1979), pp. 538-539.
- [Sch94] H. Schaumburg (Hrsg): Werkstoffe und Bauelemente der Elektrotechnik, Band 5 Keramik (1994), B. G. Teubner, pp. 400 – 402.
- [Sch01] R. A. Scholl: Power Supplies For Pulsed Plasma Technologies; State Of The Art And Outlook, Advances Energy Industries, 2001.
- [Sev86] H. G. Severin: Sputtern, Die Erzeugung dünner Schichten, Phys. In unserer Zeit 17 (3), 1986, pp. 71 – 79.
- [Sto09] G. Stoney: The Tension of Metallic Films deposited by Electrolysis, Proceedings of the Royal Society, London, A82, 1909.
- [Tam63] T. Tamir and A. A. Oliner: Guided complex Waves, Proc. IEEE 110.2 (1963), pp. 310 – 334.
- [Tho68] J. J. Thomson, G. P. Thomson: Conduction of Electricity through Gases, 3rd edition, New York, 1968, p. 223.
- [Tho75] J. A. Thornton: Influence of Substrate Temperature and Deposition Rate on Structure of Thick Sputtered Cu Coatings, J. Vac. Sci. Technol. 12, 1975, pp. 830 – 875.
- [Til80] W. A. Tiller: On the Kinetics of the Thermal Oxidation of Silicon, I. J. Electrochem. Soc., 1980, p. 127.
- [Tow87] P. Townshend, D. Barnett, T. Brunner: Elastic relationships in layered composite media with approximation for case of thin films on a thick substrate, Journal of Applied Physics, 62, 1987.

-
- [Vel90] M. J. Vellekoop, C. C. G. Visser, P. M. Sarro, A. Venema: Compatibility of Zinc Oxide with silicon IC Processing, Sensors and Actuators, A 21-23, pp. 1027 - 1030, Elsevier (1990)
- [Ven81] A. Venema: Influence of SiO₂-Si interface states on SAW transduction in SiO₂-Si layered medium covered with a piezoelectric overlay, Proc. IEEE 1981 Ultrasonics Symp., pp. 474 – 478.
- [Vis89] J. H. Visser, Surface Acoustic Wave Filters in ZnO-SiO₂-Si layered Structures, Dissertation 1989, Delft.
- [Weh70] G. K. Wehner, G. S. Anderson: The Nature of Physical Sputtering, Chapter 3 in Handbook of Thin Film Technology, ed. by L. I. Maissel and R. Glang, Mc Graw Hill, New York, 1970, p. 11.
- [Whi65] R.M. White, F. W. Voltmer: Direct Piezoelectric Coupling to Surface Elastic Waves, Appl. Phys. Lett., 17 (1965) pp. 314 – 316.
- [Wol01] U. Wolff, F. L. Dickert, G. K. Fischerauer, W. Greibl, C. C. W. Ruppel: SAW Sensors for Harsh Environments, IEEE Sensors Journal, Vol. I, No. I, pp. 4 – 13, (2001)
- [Wu91] C. C. Wu, L. Shyu, T. Shyy, D. J. Cheng, C. T. Kao, J. Y. Peng: Effects of RF magnetron sputtered parameters on ZnO film's properties, MRL Bull. Res. Dev., 5 (1991), pp. 61 – 64.
- [Zha94] J. Zhang: Verfahren und Einrichtungen zur Bestimmung mechanischer Eigenschaften mikromechanischer Werkstoffe, Dissertation 1994.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Stefan Bender

Geboren am 28. Dezember 1969 in Weilburg
verheiratet, eine Tochter

Schulbildung

08 / 76 – 07 / 80 Grundschule Oberndorf / Solms

08 / 80 – 05 / 89 Gymnasium Philippinum Weilburg

Wehrdienst

06 / 89 – 09 / 90 Grundwehrdienst

Studium

10 / 90 – 02 / 95 Hochschulstudium Fachrichtung Physik
an der Justus-Liebig-Universität Gießen

03 / 95 – 09 / 96 Diplomarbeit am Institut für Angewandte Physik,
Prof. Dr. rer. nat. Ch. Heiden
Studienabschluß: Diplom-Physiker

10 / 96 – 04 / 02 Wissenschaftlicher Angestellter am
Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik der RWTH Aachen,
Prof. Dr. rer. nat. W. Mokwa
Abschluß: Doktor der Ingenieurwissenschaften

Meine Berufserfahrung

Seit Juli 2002 Senior Sales Manager im internationalen Vertrieb von
Prüfständen