



Forschungszentrum Karlsruhe
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 7173

Nanogranulare SnO₂-Schichten für Gassensor-Mikroarrays

B.Schumacher
Institut für Materialforschung

November 2005

Forschungszentrum Karlsruhe

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 7173

**Nanogranulare SnO₂- Schichten für
Gassensor-Mikroarrays**

Benedikt Schumacher

Institut für Materialforschung

Diplomarbeit an der

Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
Fakultät für Angewandte Wissenschaften
Institut für Mikrosystemtechnik

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
2005

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

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

ISSN 0947-8620

urn:nbn:de:0005-071730

Kurzfassung

In dieser Arbeit wird gezeigt, dass es im Karlsruher Mikrowellen-Plasma-Prozess möglich ist, Schichten aus Nanopartikeln insitu abzuscheiden. Hierfür wurde die Anlage zur Partikelsynthese um eine Vorrichtung zum zeitkontrollierten Einbringen von Substraten in den Partikelstrom erweitert. Die wesentlichen Partikelsynthese- und Abscheideparameter wurden so erarbeitet, dass Schichten dünner als ein Mikrometer mit guter Oberflächenhomogenität reproduzierbar abgeschieden werden können. Die Schichtstrukturen der so erzeugten Schichten bleiben bei einer thermischen Beanspruchung mit 300°C stabil.

Die Charakterisierung der Nanopartikel als Ausgangsmaterial der Schichten erfolgte mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Röntgendiffraktometrie (XRD), Helium-Pyknometrie und Brunauer-Emmett-Teller (BET). Die mechanischen und chemischen Eigenschaften der Schichtoberfläche und der Schichtstruktur wurden mit Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht.

Die Verwendbarkeit der synthetisierten Schichten in gassensorischen Systemen, die auf dem Prinzip gassensitiver Metalloxid-Halbleiter basieren, wurde in gassensorischen Tests unter Verwendung der Gase Isopropanol, Kohlenmonoxid und Propan evaluiert. Zur Vermessung der gassensorischen Eigenschaften wurden die Schichten auf die Basisstrukturen des Gassensor-Mikroarrays der Karlsruher Mikronase aufgebracht, die aus Platinelektroden, Temperatursensoren und Heizwendeln bestehen.

Es wurde gezeigt, dass die nanogranularen Schichten gleiche, bzw. für spezielle Gase sogar bessere, gassensitive Eigenschaften zeigen als gesputterte Referenzschichten, obwohl die Nanopartikel nicht thermisch stabilisiert wurden. Die Verwendung thermisch stabilisierter nanogranularer Schichten ist somit eine Möglichkeit, die Sensitivität und Selektivität von, auf Metalloxid-Halbleitern basierenden, Gassensor-Mikroarrays weiter zu steigern.

Nano granular SnO₂ layers for use in gas sensor micro arrays

This paper reveals the possibility of insitu fabrication of nanogranular layers using the Karlsruhe microwave plasma process. The equipment used to synthesise nanogranular particles has been modified with a device to guide substrates into the particle stream. The main particle synthesis and deposition parameters have been identified to reproducibly deposit layers with a thickness less than one micron and good surface homogeneity. The structure of the deposited layers is thermally stable at 300°C.

The characterisation of the nano particles as base material of layers was conducted using transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), helium pycnometry and Brunauer-Emmett-Teller (BET). The mechanical and chemical properties of the surface and structure of the layer were analysed using scanning electron microscopy (SEM) and X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS).

The usability of those synthesised layers in gas sensoric systems, based on the gas sensitivity of semiconducting metal oxides, was evaluated in gassensoric tests using isopropanol, carbon monoxide and propane. The layers were deposited on the base structures of the gas sensor micro array of the Karlsruhe micro nose for measurement of the gas sensoric properties of the layers. The base structure consists of platinum electrodes, temperature sensors and heating elements.

It was shown that the synthesised nanogranular layers show equal, for special gases even better, gassensitive properties than sputtered reference layers, even though the nanogranular particles were not thermally stabilised. It was shown that thermally stabilised nanogranular layers seem to be a good possibility to enhance the sensitivity and selectivity of gas sensor micro arrays based on semiconducting metal oxides.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	i
Abstract	ii
Inhaltsverzeichnis	iii
Nomenklatur	v
1 Einleitung & Zielsetzung	1
2 Grundlagen	3
2.1 Karlsruher Mikrowellen-Plasma-Prozess	3
2.1.1 Physikalisches Grundprinzip	3
2.1.2 Karlsruher Mikrowellen - Plasma - Prozess - Anlagen	6
2.2 Karlsruher Mikronase	7
2.2.1 Metalloxid Gassensorik	7
2.2.2 Gassensor-Mikroarrays	9
2.2.3 Datenanalyse	11
2.3 Materialien	12
2.3.1 Zinntetrachlorid (SnCl_4)	13
2.3.2 Zinndioxid (SnO_2)	13
3 Experimentelle Vorgehensweise	15
3.1 Nanopartikelsynthese und Schichtabscheidung im Karlsruher Mikrowellen-Plasma-Prozess	15
3.1.1 Substrathalter	15
3.1.2 Reaktionskammer	17
3.1.3 Nanopartikelsynthese und Schichtabscheidung	18
3.1.4 Aufbau und Verbindungstechnik & Konditionierung	20
3.2 Gasanalytische Leistungsfähigkeit	21
3.2.1 Gassensorischer Teststand	21
3.2.2 Messelektronik der Karlsruher Mikronase	22
3.2.3 Analytierte Chiptypen und Gaspulsexpositionsverfahren	23

4	Ergebnisse und Diskussion	25
4.1	Pulver- und Schichtcharakterisierung	25
4.1.1	Pulvercharakterisierung	25
4.1.2	Schichtoberfläche und -struktur	30
4.2	Gassensorische Charakterisierung	36
4.2.1	Widerstandshomogenität der Gassensor-Mikroarrays	36
4.2.2	Gasquantifizierung mit Median-Widerstandsmodellen	37
4.2.3	Ansprech- und Erholungszeit	38
4.2.4	Signalmuster	39
5	Zusammenfassung & Ausblick	41
	Literaturverzeichnis	44
A	Glasgeräte des Karlsruher Mikrowellen- Plasma- Prozesses	48
A.1	Aufbau mit einer Plasmazone	48
A.2	Aufbau mit zwei Plasmazonen	49
A.3	Übersicht mit einer und zwei Plasmazonen	50
B	Gasmischsystem	51

Nomenklatur

Lateinische Buchstaben

Variable	Bedeutung
d	Durchmesser
e^-	Elementarladung
G	Leitfähigkeit
h_S	Schichtdicke
K	Konzentration
m	Masse
M	Molmasse
N_A	Avogadrokonstante
p	Druck
R	elektrischer Widerstand
S_c	konzentrationsabhängiges relatives Sensorsignal
t	Zeit
V	Volumen
V^t	Fluss (Volumen pro Zeit)

Griechische Buchstaben

Variable	Bedeutung
α, β	gasspezifische Konstanten
ρ	Dichte

Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
ASTM	American Society for Testing and Materials
a.u.	frei wählbare Einheit (eng: arbitrary unit)
AVT	Aufbau- und Verbindungstechnik
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CVD	Chemical Vapour Deposition
CVS	Chemical Vapour Synthesis
EPD	Elektrophoretische Abscheidung (eng: electrophoretic deposition)
FZKa	Forschungszentrum Karlsruhe in der Helmholtz-Gemeinschaft
GSMA	Gassensor-Mikroarray
IBAD	Ion Beam Assisted Deposition
IFIA	Institut für Instrumentelle Analytik
IMF	Institut für Materialforschung
INT	Institut für Nanotechnologie
IPE	Institut für Prozessdatenverarbeitung und Elektronik
KAMINA	Karlsruher Mikronase
KMPP	Karlsruher Mikrowellen-Plasma-Prozess
K.Z.	Koordinationszahl
LDA	Lineare Diskriminanzanalyse
MFC	Massenflusssteuerung (eng: mass flow controller)
PCA	Hauptkomponentenanalyse (eng: principal component analysis)
PESTA	Pulsexposition Standardauswertung
PGA	Pin Grid Array
PID	Photoionisationsdetektor
PPD	Physical Particle Deposition
PVD	Physical Vapour Deposition
PYK	Helium-Pyknometrie
REM	Rasterelektronenmikroskop
SG	GSMA mit Nanopartikel-SnO ₂ - Schicht aus KMPP
SP	GSMA mit gesputterter SnO ₂ - Schicht
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
UHV	Ultrahochvakuum
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie

1 Einleitung & Zielsetzung

Bestimmte Gerüche sind häufig charakteristisch für die Qualität eines Produktes oder den Zustand eines Prozesses. Verdorbene Lebensmittel, schmorende Elektrokabel und gesundheitsschädliche Gase warnen uns oft durch ihren Geruch [1]. Der menschliche Geruchssinn hilft bei der Unterscheidung von guten und schlechten Nahrungsmitteln und warnt den Menschen vor Gefahren. Die Anwendungsbereiche von elektronischen Nasen liegen in der medizinischen Diagnostik bei Atem- und Hautgeruchsanalysen, in der Lüftungssteuerung von Automobilen, der Umweltüberwachung und Wasserverschmutzungsanalyse, in der Gasleckdetektion sowie in der Lebensmittelzubereitung in Brat-, Koch- und Backautomaten [7–11]. Zur Erfüllung dieser Aufgaben werden sowohl stationäre als auch mobile Messsysteme mit geringer Leistungsaufnahme und geringen Abmessungen benötigt [2].

Daraus folgte am IFIA des FZKa über die letzten Jahre die Entwicklung der KAMINA zur Industriereife [3, 4]. Das Herzstück dieser elektronischen Nase ist ein GSMA mit einem Metalloxid-Detektorfeld, welches durch 39 Platinelektroden in 38 Sensorelemente aufgeteilt ist. Die Differenzierung der Sensorelemente erfolgt physikalisch über eine kontrollierte Temperaturinhomogenität und eine Gradientenmembran aus SiO_2 , die durch IBAD abgeschieden wird [5].

Die Grundvariante des GSMA mit einer gassensitiven Schicht aus gesputtertem SnO_2 zeigt sehr gute sensorische Eigenschaften. Eine gesteigerte Empfindlichkeit durch ein größeres Oberfläche / Volumen Verhältnis und die Verwendung “kleiner Körner” wird in [6] postuliert. Seither wird der Einfluss von nanogranularen Detektorfeldern auf die Sensitivität von GSMA systematisch untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass durch die Verwendung nanogranularer Schichten die Sensitivität eines GSMA erheblich gesteigert werden kann. Die Verwendung nanogranularer Schichten gestaltet sich wegen der hohen Sinteraktivität der Nanopartikel problematisch. Durch das Sintern altern die Schichten schnell, und die Gassensitivität reduziert sich auf ein ähnliches Niveau wie es auch die gesputterten SnO_2 - Schichten aufweisen [11–18]. Das Kornwachstum und die damit verbundene Reduktion der gassensorisch aktiven Oberfläche sollte durch die Verwendung beschichteter Nanopartikel unterbunden werden können.

Der KMPP bietet die Möglichkeit derart beschichtete Nanopartikel (Primärpartikelgröße $< 5\text{nm}$) mit sehr enger Teilchengrößenverteilung herzustellen [19–21]. Da die Partikel nach der eigentlichen Synthese separiert in einem Gasstrom vorliegen, ist es prinzipiell möglich diese als Schicht insitu, d.h. direkt aus dem Partikelstrom, abzuscheiden.

Verunreinigungen der gassensitiven Schicht durch z.B. Lösungsmittel, wie sie etwa beim Aufbringen von Nanopartikelschichten mittels Spin-Coating oder EPD benötigt werden, und der da-

mit verbundene partielle Verlust von Gassensitivität kann auf diese Weise unterbunden werden. Der KMPP bietet somit das Potenzial, chemisch reine, nanogranulare Schichten zu synthetisieren.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen grundlegende Untersuchungen zur Abscheidung von Nanopartikelschichten auf Si / SiO₂- Substrate mittels KMPP durchgeführt und der Nachweis erbracht werden, dass diese gegenüber gesputterten Schichten gesteigerte gassensorische Eigenschaften zeigen.

Dabei soll zunächst die insitu Abscheidung von SnO₂- Nanopartikeln mittels KMPP realisiert werden, indem Teile der KMPP- Anlage neu konstruiert und die Prozessparameter im Hinblick auf Schichtsynthese optimiert werden.

Die synthetisierten Partikel (Ausgangsmaterial der zu synthetisierenden Schichten) müssen auf ihre Größe und Kristallinität (TEM, XRD), Dichte (He-Pyknometrie) und Oberfläche (BET) hin untersucht werden. Die Topographie, Riss- und Lochfreiheit sowie chemische Zusammensetzung der synthetisierten Schichten sollen mittels REM und XPS charakterisiert werden. Letztlich sollen die gassensitiven Eigenschaften an fertig montierten GSMA im Vergleich zu solchen mit gesputtertem Detektorfeld nachgewiesen werden. Dafür steht ein Teststand des IFIA für gassensorische Prüfungen zu Verfügung. Im Ergebnis soll bewertet werden, ob die Nanopartikelschichten in den GSMA der KAMINA eingesetzt werden können.

2 Grundlagen

Der KMPP und die KAMINA sind seit Jahren Prestigeobjekte der erfolgreichen Forschung in den Programmen Nano und Mikro am FZKa¹. Im Folgenden werden die physikalischen und ingenieurtechnischen Grundlagen der beiden Konzepte dargestellt.

2.1 Karlsruher Mikrowellen-Plasma-Prozess

Der KMPP ist ein kontinuierlicher Gasphasenprozess, der am IMF III des FZKa von D. VOL-LATH et al. zur Herstellung von Nanopartikeln mit sehr enger Teilchengrößenverteilung entwickelt wurde [22–24]. Durch Kaskadierung mehrerer Plasmazonen können separat beschichtete Partikel mit typischen “Nano”-Eigenschaften (z.B. Superparamagnetismus, Lumineszenz [19, 25]) hergestellt werden [20]. Die vielfältigen Möglichkeiten des flexiblen Materialdesigns, sowie die bewiesene Hochskalierbarkeit, machen den KMPP zu einem interessanten Verfahren für zukünftige Nanotechnologieanwendungen [24].

2.1.1 Physikalisches Grundprinzip

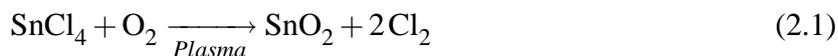
Im KMPP werden in einem mikrowelleninduzierten Ungleichgewichtsplasma (2.45GHz^2) Vorläuferverbindungen (Precursoren) mit einem Reaktionsgas zur Reaktion gebracht. Als Precursoren kommen wasserfreie Chloride, Carbonyle oder Alkoxide zum Einsatz, deren Verdampfungstemperaturen unter 300 °C^3 liegen sollten [26]. Das Reaktionsgas wird entsprechend dem gewünschten Produkt gewählt und ist in der Regel ein Gasgemisch welches Sauerstoff (O_2) für Oxide, Stickstoff (N_2) für Nitride oder Schwefelwasserstoffe (H_2S) für Sulfide enthält. Für Oxide enthält das Reaktionsgas 80% Vol. Argon (Ar) als inerte Trägergas-Komponente.

Die Reaktionsgleichung (2.1) zeigt exemplarisch die Bildung eines Metalloxids aus einem Chlorid.

¹Forschungszentrum Karlsruhe GmbH - in der Helmholtz- Gemeinschaft, Postfach 3640, 76021 Karlsruhe, Deutschland, <http://www.fzk.de/>

²Verfügbare Frequenzen für Industrieanlagen 915MHz und Haushaltsmikrowellen 2.4GHz

³Maximale Betriebstemperatur der für die Verdampfer verwendeten Heizbänder



Das Plasma enthält freie Elektronen und als ionisierte, dissoziierte oder neutrale Gasteilchen vorliegende Moleküle. Die Energie, die auf ein geladenes Teilchen in einem Mikrowellenplasma übertragen wird, ist abhängig von der Teilchenmasse m , der Mikrowellenfrequenz f und der Stoßfrequenz der Teilchen z und wird wie folgt formuliert (2.2) [26]:

$$E \propto \frac{1}{m} \cdot \frac{z}{f^2 + z^2} \quad (2.2)$$

Bei konstanter Mikrowellenfrequenz ergibt sich eine Abhängigkeit der Temperatur von der Stoßfrequenz der Moleküle und damit vom Druck im System. Der Energieübertrag erreicht, abhängig vom Stoßquerschnitt der verwendeten Gase und Moleküle, bei einer bestimmten Stoßfrequenz ein Maximum (Abb. 2.1).

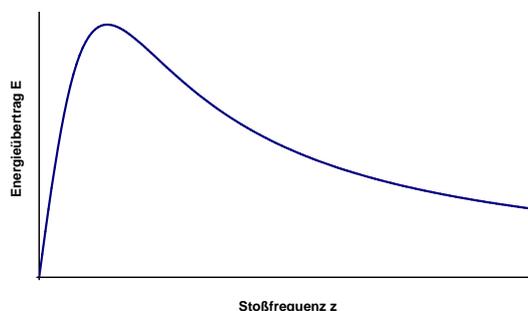


Abb. 2.1: Energieübertrag E auf ein Teilchen der Masse m in Abhängigkeit von der Stoßfrequenz z bei konstanter Mikrowellenfrequenz f

Die hoch gewählte Mikrowellenfrequenz bewirkt eine Reduktion der auf die Teilchen übertragenen Energie (Gl. 2.2) und damit der mittleren Temperatur im System. Die freien Elektronen nehmen - im Vergleich zu den übrigen Gasmolekülen - aufgrund ihrer sehr geringen Masse den Großteil der eingebrachten Mikrowellenenergie auf. Dies führt zu einem Ungleichgewicht, da die freien Elektronen eine um Größenordnungen höhere Energie haben als alle anderen geladenen und nicht geladenen Teilchen (Ionen, Radikale, Atome).

Die Kinetik der chemischen Reaktion wird durch die hochenergetischen freien Elektronen und die Ionisation und Dissoziation der reaktiven Komponenten im Plasma bestimmt. Dies ermöglicht den Ablauf von kinetisch gehemmten Reaktionen bei niedrigeren Temperaturen als in konventionellen Prozessen (z.B. CVS, Flammensynthese, Lichtbogensynthese).

Die Aufenthaltszeit der Partikel in der Plasmazone liegt im Bereich weniger Millisekunden und lässt sich aus der allgemeinen Zustandsgleichung für Gase und den geometrischen Abmessungen der Anlage berechnen (2.3) [27, 28].

$$t_A = \frac{1}{4} \pi d^2 \cdot \frac{60}{1000} \cdot L \cdot \frac{P_2 T_1}{P_1 T_2} \cdot \frac{1}{V_1^t} \quad (2.3)$$

Die Aufenthaltszeit t_A für $V_{RG}^t = 4.7 \frac{l}{min}$ Reaktionsgasdurchfluss lässt sich mit Gleichung (2.3) zu $t_A \approx 5 \cdot 10^{-3} s$ abschätzen (Reaktionsrohrdurchmesser $d[mm]$, Plasmazonenlänge $L[m]$, Umgebungsdruck $P_1[mbar]$, Systemdruck $P_2[mbar]$, Raumtemperatur $T_1[K]$, Temperatur im Experiment $T_2[K]$, Gasfluss $V_1^t[\frac{l}{min}]$).

Die Aufenthaltszeit im Plasma und die Konzentration des Precursors im Reaktionsgas bestimmen den Durchmesser der synthetisierten Partikel und sind somit die zentralen Parameter für die Partikelsynthese [26].

Darüber hinaus verhindert die niedrige Temperatur der Partikel und die kurze Aufenthaltszeit im Plasma die Bildung harter Agglomerate [21]. Des Weiteren erhalten die Partikel im Plasma eine Ladung, die eine weiche Agglomeration bis zur thermophoretischen Abscheidung überwiegend verhindert.

Bei weichen Agglomeraten werden die Partikelaggregate hauptsächlich durch van der Waals-Kräfte zusammengehalten. Bei harten Agglomeraten kommen weitere Wechselwirkungen wie kovalente Bindungen hinzu. Eine messtechnisch experimentelle Unterscheidung von harten und weichen Agglomeraten ist nicht möglich, da eine eindeutige unterscheidende Definition von harten und weichen Agglomeraten in der Literatur nicht beschrieben ist.

Die im Gasstrom separiert vorliegenden Partikel können im KMPP in weiteren Plasmazonen beschichtet werden, wie in Abb. 2.2 schematisch gezeigt ist [29]. Der gaskinetische Stoßquerschnitt der in vorangegangenen Plasmastufen gebildeten Partikel ist um zwei bis drei Größenordnungen größer als der eines einzelnen Moleküls [26]. Des Weiteren wird bei heterogener Keimbildung die von außen aufzubringende Energie zur Bildung einer Grenzfläche und die Keimbildungsarbeit ΔF_k verringert.

Liegen Fremdkeime, wie die Partikel aus der vorangegangenen Plasmastufe, vor, setzt die heterogene vor der homogenen Keimbildung ein. Die Anzahl der Keime ist bei der heterogenen Keimbildung durch die Zahl der Fremdkeimstellen bestimmt [30]. Dieser Umstand lässt sich auch durch die freien Energien des Keimbildungsprozesses beschreiben. Sei δ der Kontaktwinkel zwischen dem Keim und der Beschichtung und $S = \cos \delta$, dann gilt nach [31]:

$$\Delta G_{het}^* = \Delta G_{hom}^* \left[\frac{2 - 3S + S^3}{4} \right] \quad (2.4)$$

$$\Rightarrow \Delta G_{het}^* < \Delta G_{hom}^* \quad , 0 \leq S \leq 1. \quad (2.5)$$

Die Beschichtung der bereits vorhandenen Partikel mit Molekülen aus dem Beschichtungsprecursor ist somit wesentlich wahrscheinlicher als die Bildung neuer Primärpartikel.

In Verdampfern, die den Plasmazonen nachgeschaltet sind, können, bedingt durch die niedrigen Prozesstemperaturen, organische Verbindungen wie Farbstoffe und Polymere auf die Nanopartikel aufkondensiert werden [19].

2.1.2 Karlsruher Mikrowellen - Plasma - Prozess - Anlagen

Herzstück der Anlage zur Pulversynthese ist ein im Auftrag des IMF III entwickelter Mikrowellenapplikator, der mit einem kommerziellen Mikrowellengenerator der Firma Muegge⁴ betrieben wird [32]. Der Basisdruck während des Betriebes der Anlage wird von einer ölgedichteten Drehschieber-Vakuumpumpe der Firma Leybold⁵ auf $p < 13\text{mbar}$ reduziert.

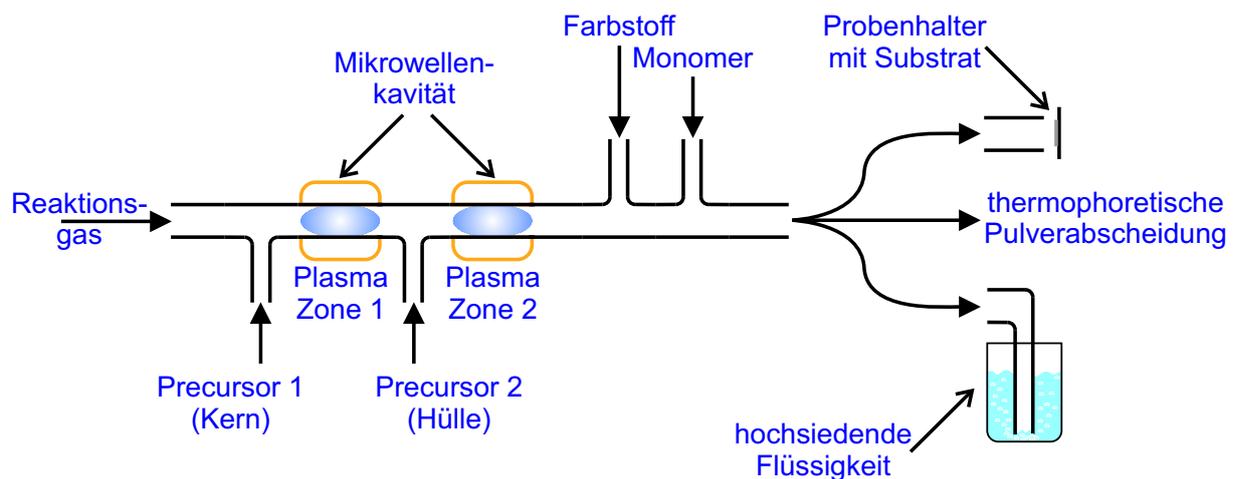


Abb. 2.2: Schemazeichnung des KMPP mit Partikelbeschichtungsoptionen (zweite Plasmazone für reaktive Beschichtungen sowie Farbstoff- und Polymerbeschichtungen außerhalb der Plasmazonen) und Möglichkeiten der Partikelabscheidung (thermophoretisch, als Schicht, in Suspension).

Die für die Pulversynthese benötigten Gase werden in Duran-Glasgeräten gerichtet geführt und zur Reaktion gebracht. Die Durchführung durch die Mikrowellenapplikatoren ist wegen der erhöhten Temperaturbelastung aus Quarzglas gefertigt. Die modular konzipierten Funktionselemente können je nach Pulveranforderung versuchsorientiert zusammengefügt werden. Dadurch wird die Kontamination des Pulvers minimiert und die Flexibilität, Kontrollierbarkeit und Reproduzierbarkeit der Versuchsbedingungen maximiert. Die vielfältigen Möglichkeiten die der KMPP bietet sind in Abb. 2.2 schematisch dargestellt.

Zur kontrollierten Überführung der Precursoren in die Gasphase stehen verschiedene Verdampfer für Flüssig- und Feststoffprecursoren zur Verfügung. Die Syntheseparameter (Druck P , Temperatur T , Gasfluss V^l) werden an verschiedenen Stellen im System erfasst (Abb. 2.3) und ermöglichen eine Dokumentation und Reproduktion der Synthesebedingungen.

Die synthetisierten Pulver werden in einem auf dem Prinzip der Thermophorese basierenden Pulversammler abgeschieden. Der benötigte Temperaturgradient (ca. 250 °C) wird durch Beheizen mit Heizmatten und Kühlung mit Wasser eingestellt. Neben der thermophoretischen Sammlung

⁴Muegge Electronic GmbH, Hochstr. 4-6, 64385 Reichelsheim, Deutschland, <http://www.muegge.de/>

⁵Leybold Vacuum, Niederlassung München, Karl-Hammerschmidt-Str. 38, 85609 Aschheim/Dornach, Deutschland, <http://www.leybold.com/>

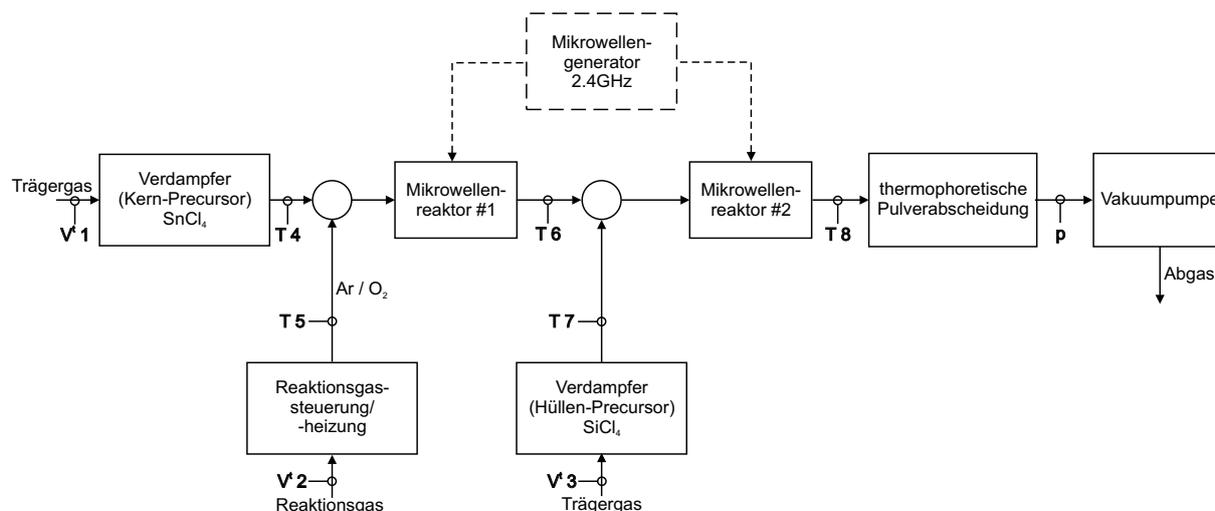


Abb. 2.3: Blockschaltbild des KMPP mit Messpunkten für Temperatur T , Druck P und Volumendurchfluß V^t

der Pulver ist es auch möglich, die Partikel in einer hochsiedenden Flüssigkeit direkt in Suspension zu bringen. Dadurch wird eine Agglomeration der Partikel weitgehend unterbunden.

Eine detaillierte Zeichnung der verwendeten Glasgeräte befindet sich im Anhang (Kap. A.1-A.3).

2.2 Karlsruher Mikronase

Der gassensorische Effekt halbleitender Metalloxide ist seit 1950 bekannt und findet seit den 60er Jahren industrielle Anwendung [33]. Der bekannteste und wirtschaftlich erfolgreichste Gassensor ist der nach seinem Erfinder benannte Taguchi-Sensor. Dieser wird von der japanischen Firma Figaro⁶ in verschiedensten Ausführungen marktführend vertrieben.

Der wesentliche Entwicklungsschritt hin zu selektiven Gassensoren ist die Entwicklung von Sensor-Arrays. Dies hatte am IFIA des FZKa die Entwicklung eines GSMA und der elektronischen Nase KAMINA zur Konsequenz. Zur Zeit wird die industrielle Fertigung und die Überführung zum konkurrenzfähigen Produkt in Kooperation mit der eigens zur Vermarktung gegründeten Firma Sysca⁷ erarbeitet.

2.2.1 Metalloxid Gassensorik

Die Detektion von Gasen mit Metalloxidhalbleitern (z.B. SnO_2 , ZnO , WO_3 , Al_2O_3 , ZrO_2 [6]) beruht auf einer reversiblen Reaktion der Gase mit Sauerstoff an der Oberfläche des Metalloxid-

⁶Figaro, 1-5-11 Senbanishi, Mino, Osaka 562-8505, Japan, <http://www.figaro.co.jp/>

⁷Sysca AG, Im Köbler 2, 75438 Knittlingen, Deutschland, <http://www.sysca-ag.de/>

halbleiters [33, 34]. Wegen der relativ großen Bandlücke (z.B. 3.7eV für SnO_2) werden die Sensorelemente bei Temperaturen größer 250°C ($250^\circ\text{C} \lesssim T \lesssim 400^\circ\text{C}$) betrieben [2]. Für die Reproduzierbarkeit der Sensoreigenschaften und Messergebnisse ist eine konstante und kontrollierte Betriebstemperatur unabdingbar [6].

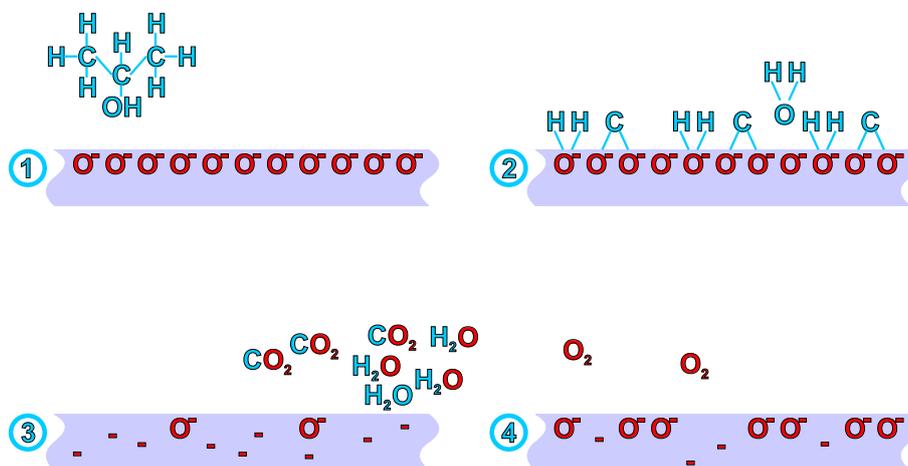


Abb. 2.4: Physikalisch - chemisches Prinzip gassensitiver Metalloxide. (1) Metalloxid mit adsorbierten Sauerstoffmolekülen und aufgrund der Elektronegativität gebundenen e^- aus dem Leitungsband des Metalloxid-Halbleiters (2) Reaktion eines oxidierbaren Gases mit dem auf der Oberfläche des Metalloxid-Halbleiters adsorbierten Sauerstoff (3) Abtransport der Reaktionsprodukte und Freisetzung der e^- in das Leitungsband des Metalloxid-Halbleiters (4) Resorption und Dissoziation von Sauerstoffmolekülen auf der Oberfläche des Metalloxid-Halbleiters und damit verbundener Entzug von e^- aus dem Leitungsband.

Unter Aufnahme von Elektronen aus dem Metalloxidhalbleiter dissoziiert Sauerstoff aus der umgebenden Atmosphäre auf der Oberfläche und wird als O_2^- bzw. O^- adsorbiert. Die gebundenen Leitungselektronen tragen nicht mehr zur Leitfähigkeit des Metalloxidhalbleiters bei (Abb. 2.4-1). Werden nun oxidierbare Gase in die Umgebungsatmosphäre des Metalloxidhalbleiters eingebracht, so erfolgt die Oxidation vornehmlich durch O^- (Abb. 2.4-2). Die dabei frei werdenden Elektronen stehen dem Leitungsband wieder zur Verfügung und erhöhen die Leitfähigkeit des Metalloxidhalbleiters (Abb. 2.4-3) [34]. Die unbesetzten Oberflächenplätze werden mit dissoziierendem O_2 aus der Umgebungsatmosphäre neu besetzt (Abb. 2.4-4). Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen reagierendem und resorbierendem Sauerstoff und damit ein konstantes Widerstandsmesssignal ein.

Neben der Oxidation bewirkt auch die Adsorption von Gasmolekülen (z.B. NO) auf der Oberfläche des Metalloxidhalbleiters eine messbare Änderung des Leitwertes, weil durch sie mögliche Sauerstoffplätze besetzt werden [34].

Die spezifische Sensitivität gegenüber bestimmten Gasen ist abhängig von dem zugrundeliegenden Metalloxidhalbleiter, den eingebrachten Dotierungen (z.B. Katalysatoren) und den zu detektierenden Gasen (s. Tab. 2.1) [6]. Die Temperaturabhängigkeit des Leitwertes von der an-

Tab. 2.1: Halbleitende Metalloxide für Anwendungen in Gassensoren (nach [36])

Detektierte Gase	Oxide in entsprechenden Halbleitersensoren
H ₂ O	Cr ₂ O ₃ , TiO ₂ , MnO(+1% Li ₂ O), Fe ₂ O ₃ , ZnO, LiMn ₂ O ₄ , LiCrGeO ₄
O ₂	TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , CoO, ZnO, ZrO ₂ , SnO₂ , SrTiO ₃ , BaTiO ₃ , La ₂ O ₃
CO	Cr ₂ O ₃ , NiO, ZnO, ZrO ₂ , SnO₂ , In ₂ O ₃ , (Nd, Eu, Sm) CoO _{3-x} , LaCoO _{3-x}
CH ₄ Andere Kohlenwasserstoffe	Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , Co ₃ O ₄ , ZnO, In ₂ O ₃ Ga ₂ O ₃ , CdO, PdO, WO ₂ , MnO ₂ , MoO ₃ , CuO, NiO, VO ₂ , V ₃ O ₈
NO _x	SnO₂ , V ₂ O ₅ , VO
H ₂	Co ₃ O ₄ , ZnO, SnO₂ , WO ₃ , MnO ₂ , MoO ₃
Halogene	ZnO, Al ₂ O ₃ , SnO₂

gebotenen Gasatmosphäre durchläuft gasspezifisch ein Maximum, welches zur qualitativen Gascharakterisierung herangezogen werden kann [35].

Durch die Anwendung von porösen Sinterkörpern kann die Empfindlichkeit der Gassensoren gesteigert werden. Die Gasreaktion erfolgt in diesem Fall auf einer sehr großen Oberfläche. Parasitäre Beiträge der Volumenleitfähigkeit des verwendeten Metalloxidhalbleiters werden durch die Verwendung kleiner Partikel herabgesetzt (große Oberfläche / Volumen- Verhältnis) [6].

2.2.2 Gassensor-Mikroarrays

Ein einzelner Metalloxid Gassensor kann bei konstanter Betriebstemperatur nur zur Aussage über eine Änderung in der Gasatmosphäre herangezogen werden. Zur Messung und Differenzierung von Gasen oder Gasensembles werden Sensorarrays benötigt, bei denen die einzelnen Sensorelemente chemisch oder physikalisch voneinander differenziert, unterschiedlich sensitiv und selektiv auf bestimmte angebotene Gase reagieren. Aus den Signalmustern des Arrays können Aussagen über die Qualität und Quantität der Gase in der Umgebungsatmosphäre des Sensors getroffen werden.



Abb. 2.5: Schematische Darstellung unterschiedlicher Gassensor-Arrays (links klassische Makrobauweise, mitte GSMA mit separaten Schichtsensoren, rechts GSMA als segmentierter Metalloxidfilm).

Hierbei werden unterschiedliche Integrationsansätze verfolgt: die Integration chemisch differenzierter und separat montierter Sensoren auf einem Träger (Abb. 2.5 links), kompaktintegrierte Einzelsensoren auf einem gemeinsamen Substrat (Abb. 2.5 mitte), sowie physikalisch differenzierte und elektrisch segmentierte Metalloxidfilme (Abb. 2.5 rechts) [34].

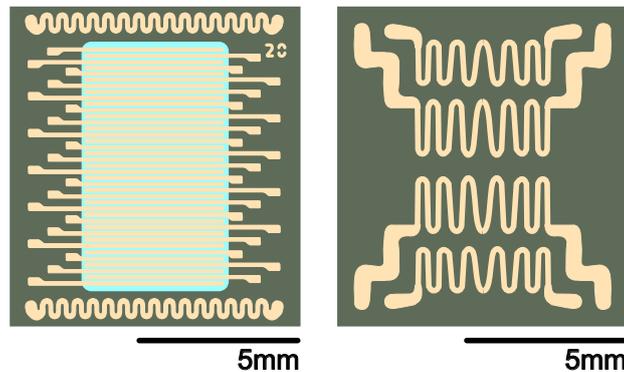


Abb. 2.6: Schematische Darstellung der Elektroden- (Vorderseite, links) und Heizerstruktur (Rückseite, rechts) des GSMA (braun SiO_2 , gelb Pt, blau SnO_2)

Am IFIA des FZKa wurde ein GSMA auf der Basis eines segmentierten SnO_2 -Metalloxidfilms entwickelt, das heute das Herzstück der KAMINA darstellt. Wesentliche Vorteile dieser Integrationsstrategie sind die geringen Herstellungskosten, die Kontrolle der auf ein Material reduzierten Produktionsbedingungen und die gleichmäßige Alterung aller Sensorelemente.

In der aktuellen Standardvariante unterteilen 39 Streifenelektroden (Abb. 2.6 und 2.7) das gesputterte SnO_2 -Feld (Abb. 2.6, blau dargestellt) in 38 Sensorelemente. Zwei Pt-Temperatursensoren sind an zwei Seiten des Sensorfeldes auf das Si / SiO_2 - Substrat zur Regelung der Betriebstemperatur aufgesputtert (Haftvermittler Ti) [4]. Die strukturierte Abscheidung der Elektroden über Schattenmaskentechnik hat gegenüber photolithographischen Verfahren den entscheidenden Vorteil, dass keine nasschemischen Prozesse die gassensitive SnO_2 - Schicht kontaminieren.

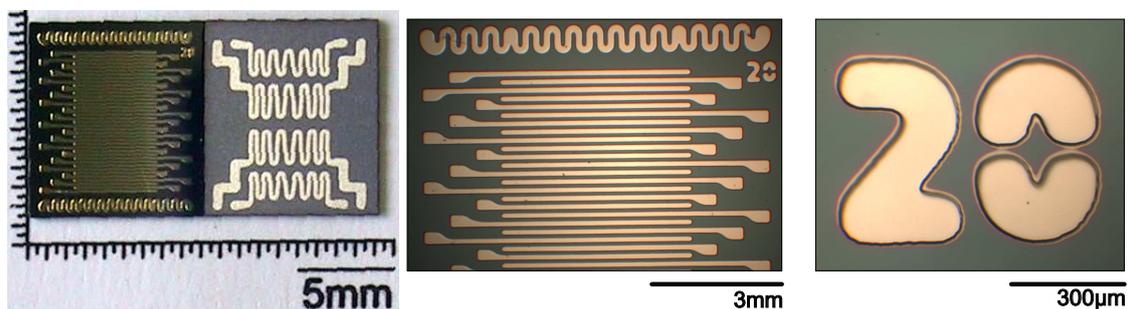


Abb. 2.7: Foto (links) und Lichtmikroskopaufnahme (mitte) der Elektrodenstruktur eines GSMA und Lichtmikroskopaufnahme der Positionsnummer des Chips auf dem Wafer (rechts), welche das kleinste mit Schattenmaskentechnologie abgebildete Strukturdetail auf dem Chip darstellt.

Auf der Rückseite des GSMA sind vier Pt-Heizelemente (Abb. 2.6) aufgebracht, mit denen ein Temperaturgradient über das Detektorfeld eingestellt werden kann. Aufgrund der hohen thermischen Leitfähigkeit von Si ($\approx 150 \frac{W}{m \cdot K}$) können nur bis zu 70°C Temperaturdifferenz erreicht werden. Für zukünftige Entwicklungen in der GSMA-Gassensorik werden wegen der schlechteren thermischen Leitfähigkeit Al_2O_3 -Substrate ($\approx 20 \frac{W}{m \cdot K}$) in Betracht gezogen, um Temperaturgradienten mit größerem ΔT realisieren zu können.

Neben der thermischen Differenzierung der Sensorelemente kann eine diffusionskontrollierte Differenzierung durch eine 2nm bis 50nm dicke SiO_2 -Gradientenmembran (s. Abb. 2.8) die Selektivität des GSMA signifikant erhöhen. Das IBAD-Verfahren, eine spezielle Variante der CVD-Verfahren, wurde so modifiziert, dass die abgeschiedene SiO_2 -Schicht gaspermeabel für die meisten Gase ist [8, 37].

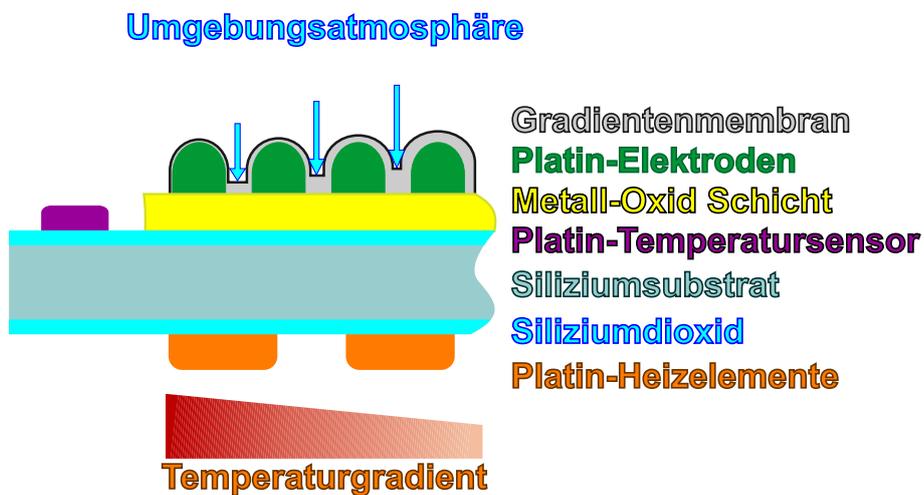


Abb. 2.8: Querschnittsdiagramm durch das Standard-GSMA mit zweiseitigem Aufbau

Zur Inbetriebnahme wird das GSMA in einem letzten AVT-Schritt auf ein PGA 120 geklebt und mit Pt / Au- Bonds elektrisch kontaktiert.

2.2.3 Datenanalyse

Das relative Sensorsignal S_c , bezogen auf die Umgebungsatmosphäre ohne Testgas, wird durch die elektrische Leitfähigkeit zwischen zwei Elektroden in Testgasatmosphäre G_c und die elektrische Leitfähigkeit zwischen zwei Elektroden G_0 bei $c = 0$ wie folgt dargestellt:

$$S_c = \frac{G_c - G_0}{G_0} = \frac{G_c}{G_0} - 1 = \frac{R_0}{R_c} - 1 \quad (2.6)$$

Das relative Sensorsignal S_c beschreibt das Verhältnis der Leitfähigkeitsänderung in Testgasatmosphäre zur Leitfähigkeit in testgasfreier Atmosphäre und kann auch über den Widerstand in Testgasatmosphäre R_c und den Widerstand in testgasfreier Atmosphäre R_0 berechnet werden.

Allgemein gilt für Signale von Metalloxidhalbleitersensoren ein Potenzgesetz der Form (2.7):

$$S_c = \alpha \cdot c^\beta \quad (2.7)$$

Dabei sind α und β die gasspezifischen Konstanten, mit deren Hilfe bei bekanntem S_c die Gaskonzentration des Testgases in der Umgebungsatmosphäre berechnet werden kann. Die doppellogarithmische Darstellung des relativen Sensorsignals ergibt eine Gerade mit der Steigung β und dem Aufpunkt $S_1 = \alpha$. Die individuelle Betrachtung aller 38 Sensorsignale wird im Allgemeinen auf die Auswertung des Mediansignals beschränkt, da dieser repräsentativ ist für die Testgaskonzentration in der Umgebungsatmosphäre. Die gasspezifischen Konstanten können aus den Messwerten einer Referenzmessung mit bekannten Testgaskonzentrationen durch die am IFIA entwickelte Software PESTA automatisch bestimmt werden.

Die Bewertung der Qualität eines Sensors erfolgt über die gasspezifischen Konstanten, die theoretische Nachweisgrenze sowie die Ansprech- und Erholungszeit.

Durch die Extrapolation der in Gleichung (2.7) berechneten Geraden auf das niedrigste noch zuverlässig nachweisbare Sensorsignal wird die theoretische Nachweisgrenze des Sensors bestimmt. Als zuverlässig nachweisbar gelten alle Signale, die oberhalb der dreifachen Rauschamplitude liegen.

Die Ansprechzeit wird Allgemein definiert als die Zeit, die vergeht, bis das Sensorsignal S_c nach sprunghafter Änderung der Testgaskonzentration von $c = 0$ auf die Testgaskonzentration ein stationäres Signal erreicht hat. Im Folgenden wird die t_{90} -Zeit als Ansprechzeit angegeben, d.h. die Zeit, die vergeht, bis das Endsignal zu 90% erreicht ist.

Analog wird die Erholungszeit als die Zeit definiert, die das Sensorsignal nach sprunghafter Änderung der Testgaskonzentration auf $c = 0$ benötigt, um wieder das Nullsignal S_0 zu erreichen. Wie bei der Ansprechzeit wird auch hier die t_{90} -Zeit angegeben.

2.3 Materialien

Bisher werden die Standard-GSMA mit gesputterten SnO_2 - Schichten ausgestattet, da Zinndioxid auf die weitaus größte Anzahl von Gasen empfindlich reagiert (vgl. Tab. 2.1 Kap. 2.2.1). Um einen direkten Vergleich der Sensorparameter gesputterter Schichten mit nanogranularen Schichten zu ermöglichen, soll mit dem KMPP synthetisiertes SnO_2 als Schicht abgeschieden werden. Als Precursor wurde SnCl_4 gewählt, da es leicht verdampfbar und kontrolliert flüssig dosierbar ist sowie zu einer hohen Pulverausbeute im KMPP führt.

Ziel der Pulversynthese ist es, ein möglichst reines SnO_2 - Pulver herzustellen, da Chloranteile gassensorisch in Bezug auf die Sensitivität und die chemische Reproduzierbarkeit der gassensitiven Schicht bedenklich sind.

Die zentralen Materialparameter für den Precursor SnCl_4 und das gassensitive SnO_2 sind im Folgenden aufgeführt.

2.3.1 Zinntetrachlorid (SnCl_4)

Zinntetrachlorid (Tetrachlorstannan) gehört zur Gruppe der Zinn(IV)-halogenide und wird technisch durch die Behandlung von Weißblechabfällen mit Chlor hergestellt:



Zinntetrachlorid ist eine farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit⁸. Bei Kontakt mit feuchter Luft geht es in eine halb feste, kristallisierte Masse der Zusammensetzung $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ("Zinnbutter") über [38]. Die Handhabung und das Umfüllen in Dosierspritzen muss deshalb unter inerter und trockener Gasatmosphäre erfolgen.

Tab. 2.2: Physikalische Eigenschaften von SnCl_4 [38]

Dichte	$2.229 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ (20°C)
Molmasse	$260.5 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$
Siedepunkt	114.1°C
Schmelzpunkt	-33.3°C

Zinntetrachlorid findet Anwendung bei der Herstellung keramischer Pasten zur Produktion von Tagushi- SnO_2 -Gassensoren. Durch mehrere Kalzinierungsschritte entsteht über α -Zinnsäure und β -Zinnsäure $\text{SnO}_{2-x}(\text{Pd}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, das mit α - Al_2O_3 zu einer Paste verarbeitet wird [36].

2.3.2 Zinndioxid (SnO_2)

Die n-halbleitende Oxidkeramik⁹ Zinndioxid gehört zur Gruppe der Zinn(IV)-chalkogenide und kommt in der Natur als tetragonal im Rutil-Typ (Abb. 2.9) kristallisierter Zinnstein (Kassiterit) vor [38].

Die wichtigsten Kristalldaten des Kassiterit sind aus der ASTM¹⁰ Karte 41-1445 entnommen und in Tab. 2.3 zusammengefasst. Sie erlauben die Analyse und Auswertung von Röntgen- und Elektronenbeugungsdiagrammen und die eindeutige Zuordnung eines kristallinen Materials [39].

Mit den Gitterkonstanten des tetragonal im Rutil-Typ kristallisierten Kassiterit (Tab. 2.3), den Molmassen von Sauerstoff $M_{\text{O}} = 15.994 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ und Zinn $M_{\text{Sn}} = 118.710 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ und der Molzahl (Avogadrokonstante) $N_{\text{A}} = 6.02214 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1}$ lässt sich die theoretische Dichte¹¹ von SnO_2 bei 20°C nach Gleichung (2.9) zu $\rho_{\text{SnO}_2} = 6.994 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ berechnen. Die experimentell bestimmte Dichte wird mit $\rho_{\text{SnO}_2} = 7.02 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ angegeben [42].

⁸nach ihrem Entdecker A. Libavius (1550-1616) früher auch "Spiritus fumans Libavii" (lat: rauchender Geist des Libavius) genannt

⁹Definition von Keramik durch die Deutsche Keramische Gesellschaft (DKG): "[...] Keramische Werkstoffe sind anorganisch, nichtmetallisch, in Wasser schwer löslich und zu wenigstens 30% kristallin.[...]" [33]

¹⁰ASTM, 100 Barr Harbour Drive, West Conshohocken, PA 19428-2959, USA, <http://www.astm.org/>

¹¹auch: Röntgendichte (eng: X-Ray density)

Tab. 2.3: Netzebenenabstände (d [Å]) und -bezeichnungen (hkl) für Reflexe mit Intensitäten (Int) größer zehn aus der ASTM Karte 41-1445 SnO_2 Tin Oxide Cassiterite, syn.

Gitterkonstanten	d Å	Int	hkl
$a = b = 4.7382\text{Å}$	3.347	100	110
$c = 3.1871\text{Å}$	2.6427	75	101
$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	2.3690	21	200
	1.7641	57	211
	1.6750	14	220
	1.4984	11	310
	1.4392	12	112
	1.4155	14	301

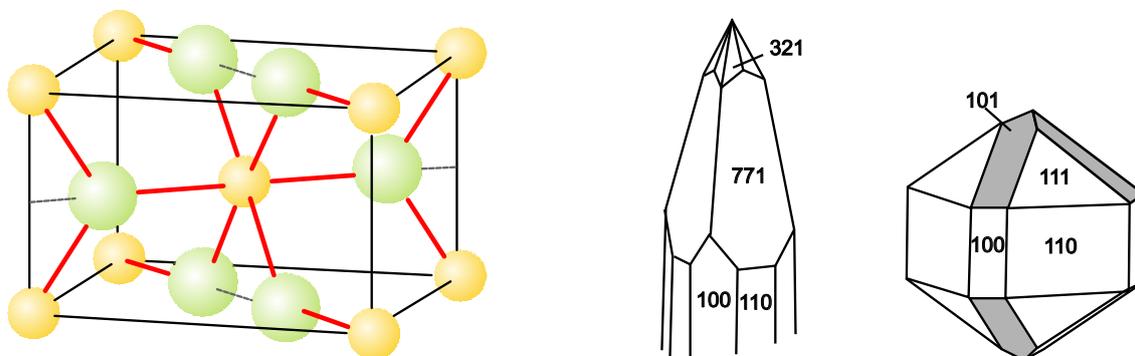


Abb. 2.9: links: Elementarzelle des Rutil-Typ: O^{2-} Anionen (grün, K.Z. 3), Sn^{4+} Kationen (gelb, K.Z. 6) [40] mitte, rechts: Kristallebenen des Kassiterits (mit Miller-Indizes)

$$\rho_{SnO_2} = (a \cdot b \cdot c)^{-1} \cdot N_A^{-1} \cdot (4M_O + 2M_{Sn}) \quad (2.9)$$

Zinndioxid ist ein n-Halbleiter mit einer Bandlücke von 3.7eV [41, 43]. Es findet neben der Gas-sensorik auch Anwendung in Farbpigmenten von Gläsern und Glasuren, Oberflächenbehandlung zur Wärmeisolierung und Härtung von Glasscheiben, in elektrolumineszierenden Geräten sowie als Katalysator bei Oxidationen organischer Verbindungen [38].

Tab. 2.4: Physikalische Eigenschaften von SnO_2

Dichte	$6.994 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	(theoretisch)
	$7.02 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	(gemessen)
Molmasse	$150.7 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$	
Bandlücke	3.7eV	

3 Experimentelle Vorgehensweise

Die experimentelle Arbeit gliedert sich in zwei Hauptbereiche. Der erste beinhaltet die Integration der Schichtabscheidevorrichtung in den KMPP und die Analyse der abgeschiedenen Schichten und synthetisierten Pulver. Der zweite beinhaltet die gassensorische Charakterisierung der aufgebauten GSMA und den Vergleich mit einem GSMA mit gesputterter SnO_2 -Schicht.

3.1 Nanopartikelsynthese und Schichtabscheidung im Karlsruher Mikrowellen-Plasma-Prozess

Bisher ist nicht untersucht worden, ob es mit dem KMPP möglich ist, hochporöse Schichten zu synthetisieren. Um insitu Schichten im KMPP zu erzeugen, sind Teile der Anlage neu konstruiert und erweitert worden. Zur Schichtoptimierung war es nötig, grundlagenorientiert die, die Partikel- und Schichteigenschaften bestimmenden, Parameter zu untersuchen. Auf Basis dieser Daten wurde ein Beschichtungsverfahren zur Abscheidung dünner Schichten mit homogener Oberfläche etabliert.

Nach der Beschichtung der mit Platinelementen (Elektroden, Thermoelemente und Heizwendeln) vorstrukturierten Substrate folgten Aufbau und Konditionierung der GSMA. Abschließend wurden mehrere GSMA in einem Schnelltest auf ihre Widerstände hin charakterisiert.

3.1.1 Substrathalter

Für GSMA ist eine vollständige Bedeckung (geschlossene Schicht) der Platinelektroden notwendig. Um dies sicher zu stellen, wurden zunächst unstrukturierte Substrate randlos beschichtet und mit XPS charakterisiert.

Durch die Beschichtung der Substrate bis zum Rand ist sichergestellt, dass der Röntgenstrahl mit der Beschichtung und nicht mit der unbeschichteten Substratoberfläche wechselwirkt. Hierzu wurde ein Substrathalter entwickelt, der die $9 \times 10\text{mm}^2$ großen Si / SiO_2 - Substrate durch Anpressdruck an der Außenkante während der Schichtsynthese im KMPP in Position hält (Abb. 3.1).

Zur Beschichtung von strukturierten Substraten mit funktionalen Schichten ist eine ortskontrollierte Abscheidung der Nanopartikel unabdingbar. Dies wurde technisch durch Schattenmasken

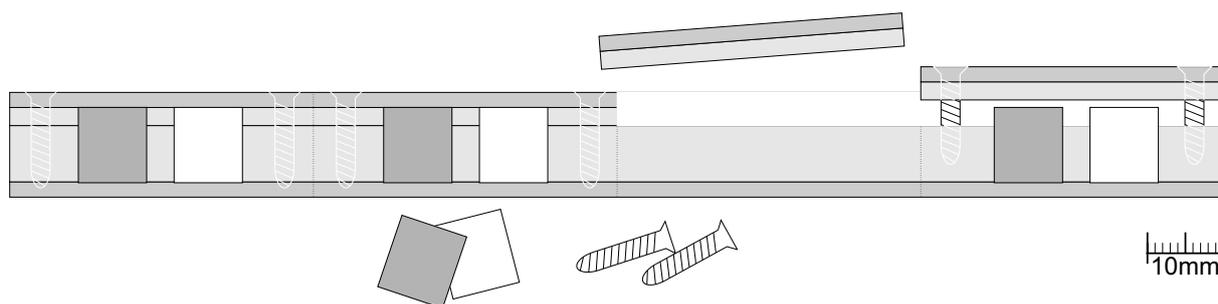


Abb. 3.1: Probenhalter zur randlosen Beschichtung von Substraten (Aufsicht, Maßstab 1:1)

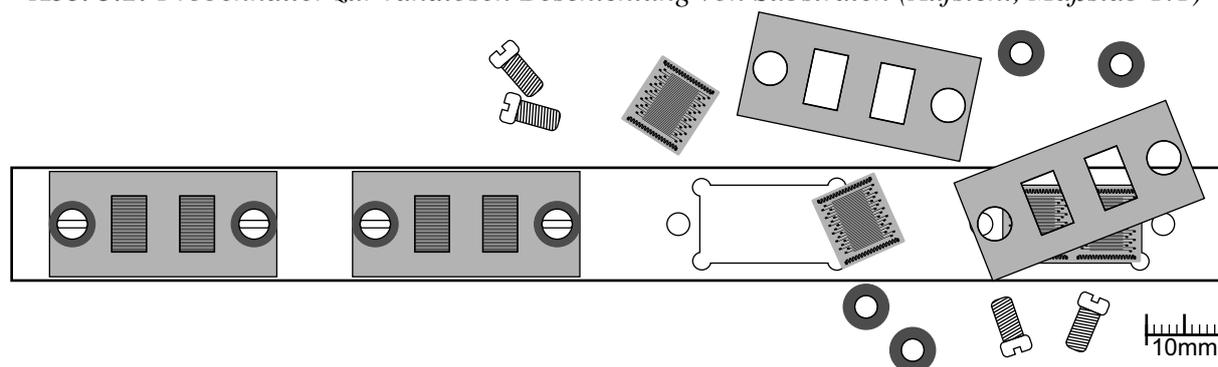


Abb. 3.2: Probenhalter zur strukturierten Beschichtung von Substraten (Aufsicht, Maßstab 1:1)

realisiert. Schraubverbindungen pressen die Masken auf die in gefrästen Vertiefungen liegenden Substrate (Abb. 3.2). Es konnte gezeigt werden, dass keine Reinigungsschritte vor der elektrischen Kontaktierung des Chips notwendig sind. Der Kontakt des Au / Pt- Bonds kann fehlerfrei hergestellt werden.

Die Substrathalter wurden am IMF III aus Messing gefräst. Die Reinigung zwischen den Synthesen erfolgte mit Polierpaste. Anfängliche Bedenken bezüglich zu starker Belastung (Korrosion durch aggressive Gase bei hoher Temperatur) des Materials während der Synthese bestätigten sich nicht.

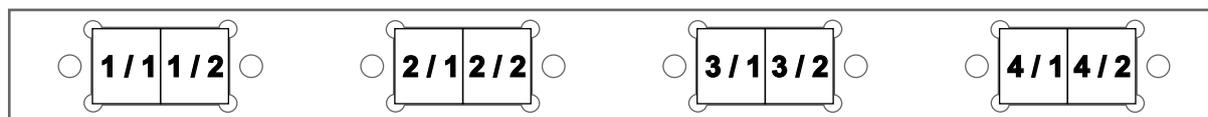


Abb. 3.3: Nummerierung der Probenpositionen auf dem Substrathalter. Die jeweiligen Proben erhalten zu der Synthesennummer eine Positionsnummer zur eindeutigen Identifizierung.

Die Proben wurden in der Reihenfolge ihrer Beschichtung von links nach rechts aufsteigend nummeriert (Abb. 3.3).

3.1.2 Reaktionskammer

Zur Integration der Substrathalter in den KMPP wurden eigens Glasgeräte konstruiert und in der Glasbläserei des FZKa gefertigt. Die Aufteilung des Glasgerätes in ein T-Stück und zwei baugleiche Seitenrohre erlaubt das einfache Einbringen und Entnehmen der Substrathalter (Abb. 3.4). Die Glasgeräte sind über Parallelschliffe mit Quetschdichtungen vakuumdicht miteinander verbunden.

Vor dem Querkanal für den Substrathalter ist ein Anschluss für eine Partikelstrom-Umleitung angebracht. Diese erlaubt ein kontrolliertes Hochfahren des Prozesses in einen stabilen und kontinuierlichen Zustand, ohne die Substrate zu verunreinigen und Pulver auf den thermophoretischen Sammeltopf abzuschneiden. Zur Messung der Partikelstromtemperatur kann über eine zusätzliche Vakuumdurchführung ein Thermoelement eingebracht werden.

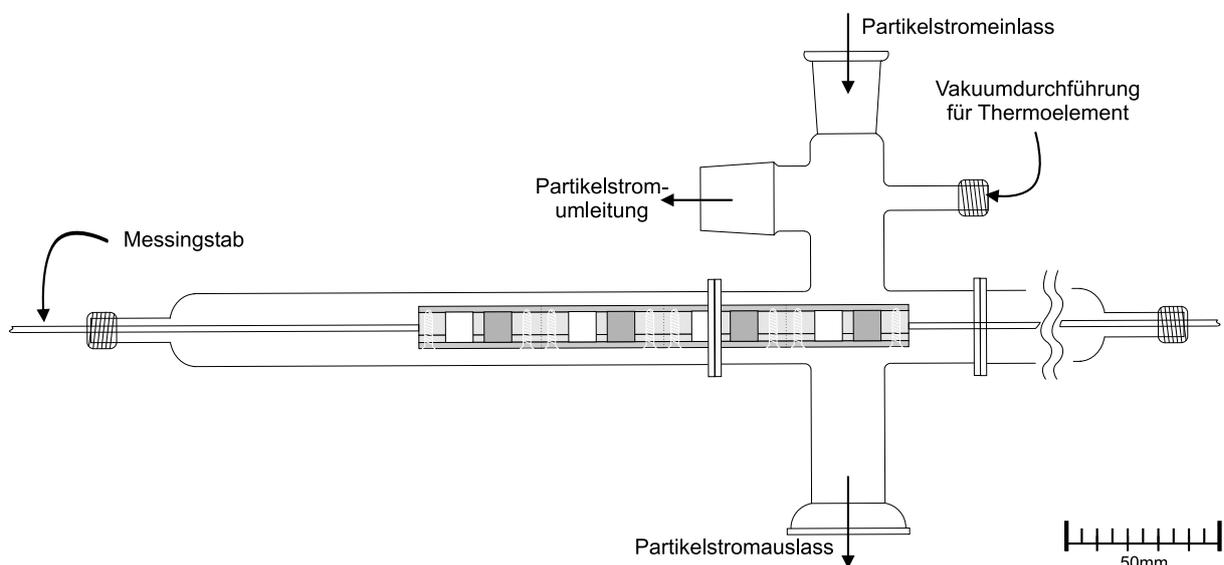


Abb. 3.4: Glasgeräte zur Integration der Substrathalter in den KMPP

Die Montage des Substrathalters erfolgt mit zwei Messingstäben, die an jeder Seite verschraubt sind. Vakuumdichte Durchführungen an beiden Seiten erlauben es, die Beschichtungszone kontrolliert manuell in den Partikelstrom zu führen.

Um reproduzierbare Synthesebedingungen und kontaminationsarme Pulver zu garantieren, werden dedizierte Verdampfer und Reaktionsrohre verwendet. Eine Querkontamination der Glasgeräte wird so vermieden. Auf die bei Glasverbindungen übliche Dichtung mittels Silikonfett wird verzichtet. Stattdessen werden Teflondichtungen eingesetzt um Verunreinigungen der Pulver mit Silikonfett-Bestandteilen zu verhindern.

Durch die großen Hebel am Substrathalter-Glasteil ist ein spannungsfreier und vakuumdichter Aufbau der Gesamtanlage nur mit aufwendiger mechanischer Justage der Klemmhalterungen zu realisieren. Die Dichtigkeit der Anlage ist deswegen vor Synthesebeginn sorgfältig zu prüfen.

Zeichnungen des Gesamtaufbaus aller Glasgeräte für eine und zwei Plasmazonen befinden sich im Anhang (Kap. A.1 - A.3).

3.1.3 Nanopartikelsynthese und Schichtabscheidung

Am IFIA wurden Si-Testsubstrate ohne Platinstrukturen zur Durchführung von Testsynthesen und GSMA ohne Detektorfeld zur Beschichtung mit nanogranularen Schichten hergestellt. Ein kurzes Rückätzen der Wafer mittels Sputtern generiert eine leicht raue Oberfläche. Mit einem Laser werden die Wafer zu $9 \times 10 \text{mm}^2$ großen Substraten vereinzelt.

Vor dem Einbau in die Substrathalter werden die zu beschichtenden Substrate im Ultraschallbad in Aceton gereinigt. Der Substrathalter wird im plasmabeheizten Gasstrom auf Temperatur gebracht, bevor die Precursordosierung zugeschaltet wird.

Die ersten Versuche zeigten die Notwendigkeit, den Abscheidungsprozess hinsichtlich der Schichtdicke zu optimieren, um mit den nanogranularen Schichten in den Bereich der gesputterten Schichten von unter einem Mikrometer zu gelangen. Dies machte eine quantitative Betrachtung des im Plasma umgesetzten Stoffvolumens notwendig. Mit dem Glasgeräte-Durchmesser d_G , der Beschichtungszeit t_B , der Dosiergeschwindigkeit $V_{\text{SnCl}_4}^t$ sowie den Materialparametern von SnCl_4 und SnO_2 (Kapitel 2.3.1 und 2.3.2) kann nach Gleichung (3.1) die Schichtdicke h_S abgeschätzt werden.

$$h_S(t_B) = t_B \cdot \frac{4}{d_G^2} \cdot \frac{\pi}{\rho_{\text{SnO}_2}} \cdot \frac{M_{\text{SnO}_2}}{M_{\text{SnCl}_4}} \cdot \rho_{\text{SnCl}_4} \cdot V_{\text{SnCl}_4}^t \quad (3.1)$$

Um eine Vorstellung über die Größenordnung der Schichtdicke zu bekommen, wurde bei den folgenden Berechnungen willkürlich eine zu 50% dichte SnO_2 - Schicht angenommen. Dies wird in den Berechnungen berücksichtigt, indem die Dichte von SnO_2 auf die Hälfte des theoretischen Wertes reduziert wird.

Abbildung 3.5 zeigt die abgeschätzte Schichtdicke in Abhängigkeit von der Beschichtungszeit. Bei Dosiergeschwindigkeiten von über $2.0 \frac{\text{ml}}{\text{h}}$ ist bereits nach wenigen Sekunden genug Material für eine Schicht synthetisiert worden, die dicker ist als ein Mikrometer.

Das gesteckte Ziel, Schichten dünner als $1 \mu\text{m}$ abzuscheiden, ist somit nur durch die Reduktion der Precursorkonzentration im Gasstrom zu erreichen.

Aufgrund dieser Betrachtungen wurde die Dosiergeschwindigkeit schrittweise herunter gesetzt. Die Beschichtungszeit lässt sich wegen der manuellen Bedienung des Substrathalters noch nicht reproduzierbar auf unter eine Minute verkürzen.

Die Flüssigprecursoren werden mit medizinischen Spritzenpumpen dosiert und durch einen Teflonschlauch in den Verdampfer eingebracht. Bei einer Dosierrate von $0.2 \frac{\text{ml}}{\text{h}}$ und kleiner ist es nötig, an der Spritze einen Zerstäuber anzubringen, der mit $0.05 \frac{\text{l}}{\text{min}}$ Ar-Durchfluss den kontinuierlichen Transport des Precursors in den Verdampfer sicherstellt. Ohne Zerstäuber würden sich Flüssigkeitspakete bilden, die zu Konzentrationsspitzen im Gasstrom führen würden.

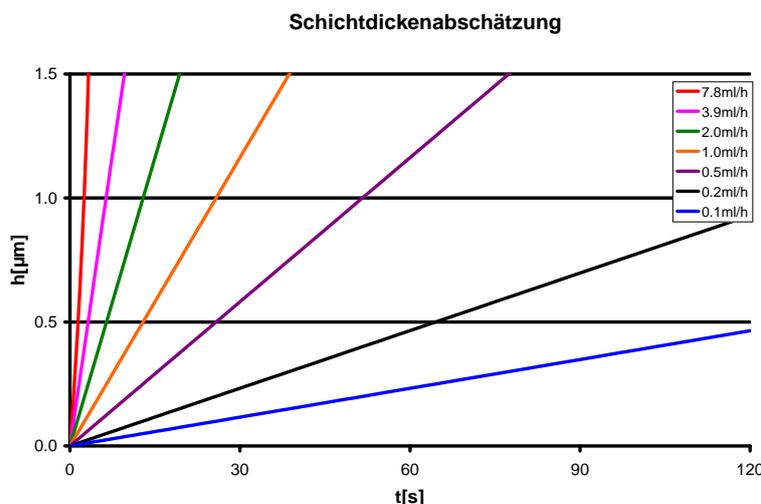


Abb. 3.5: Abschätzung der Schichtdicke einer zu 50% dichten SnO_2 -Schicht in Abhängigkeit von der Zeit und der Dosiergeschwindigkeit mittels Betrachtung des synthetisierten SnO_2 -Volumens.

Tab. 3.1: Auflistung durchgeführter Synthesen mit zentralen Parametern, den sich daraus ergebenden Precursor- und Sauerstoffkonzentrationen und der bei der thermophoretischen Pulversammlung erzielten Ausbeute.

Synthese	$V_{\text{SnCl}_4}^t$	V_{SnCl_4}	V_{Ar}^t	$V_{\text{O}_2}^t$	m_{SnO_2}	Ausbeute		$K_{\text{SnCl}_4}^V$	$K_{\text{SnCl}_4}^{\text{mol}}$
	$[\frac{\text{ml}}{\text{h}}]$	$[\text{ml}]$	$[\frac{\text{l}}{\text{min}}]$	$[\frac{\text{l}}{\text{min}}]$	$[\text{mg}]$	$[\frac{\text{g}}{\text{mol}}]$	$[\%]$	$[\frac{\text{mol}}{\text{l}}]$	$[\frac{\text{molO}_2}{\text{molSnCl}_4}]$
D-181	7.8	5.00	1.6	0.4	885	21	14	$5.5 \cdot 10^{-4}$	14
D-188	7.8	4.60	4.1	1.0	400	10	7	$2.2 \cdot 10^{-4}$	37
D-190	7.8	5.00	4.1	1.0	240	6	4	$2.2 \cdot 10^{-4}$	37
D-192	3.9	2.00	4.1	1.0	318	19	12	$1.1 \cdot 10^{-4}$	74
D-194	1.0	1.00	4.1	1.0	315	37	24	$2.8 \cdot 10^{-5}$	289
D-195	0.5	0.76	4.2	1.0	296	46	30	$1.4 \cdot 10^{-5}$	577
D-196	0.5	0.50	4.1	1.0	290	68	45	$1.4 \cdot 10^{-5}$	577
D-197	0.2	0.25	4.2	1.0	63	29	20	$5.5 \cdot 10^{-6}$	1443
D-198	0.2	0.25	4.2	1.0	80	37	25	$5.5 \cdot 10^{-6}$	1443
D-199	0.1	0.20	4.2	1.0	35	20	14	$2.8 \cdot 10^{-6}$	2886
D-200	0.1	0.10	4.2	1.0	12	14	9	$2.8 \cdot 10^{-6}$	2886
D-201	0.1	0.10	4.2	1.0	22	26	17	$2.8 \cdot 10^{-6}$	2886
D-202	0.1	0.10	4.2	1.0	19	22	15	$2.8 \cdot 10^{-6}$	2886

Sämtliche im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthesen sind in Tab. 3.1 zusammengefasst. Der Precursorfluss $V_{\text{SnCl}_4}^t$, die eingebrachte Precursormenge V_{SnCl_4} , der Argonfluss V_{Ar}^t und der Sauerstofffluss $V_{\text{O}_2}^t$ und die Menge gesammelten Pulvers m_{SnO_2} sind die wichtigen Parameter und Messwerte während der Synthese. Aus ihnen lässt sich unter Verwendung der allgemeinen

Gasgleichung die molbezogene Ausbeute und die Precursorkonzentration im Gasstrom $K_{\text{SnCl}_4}^V$ berechnen. Die Sauerstoffkonzentration $K_{\text{SnCl}_4}^{\text{mol}}$ errechnet sich aus der Precursorkonzentration im Gasstrom und gibt an, wieviele Sauerstoffmoleküle pro Zinntetrachloridmolekül theoretisch zur Reaktion zur Verfügung stehen.

3.1.4 Aufbau und Verbindungstechnik & Konditionierung

Die GSMA werden am IFIA in PGA-Trägern durch Golddrähte mit einem Au / Pt-Bond an einem manuellen Drahtbonder elektrisch kontaktiert. Abbildung 3.6 zeigt ein auf einem PGA-120 Träger kontaktiertes GSMA.

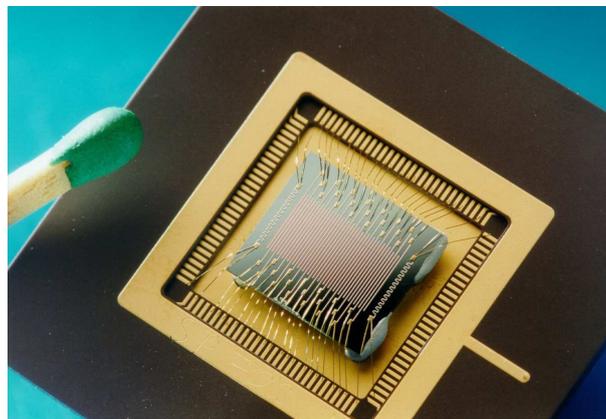


Abb. 3.6: PGA-120 Träger mit kontaktiertem GSMA

Die aufgebauten GSMA werden drei Tage bei 300°C getempert, um die gassensitive Schicht zu relaxieren, Verunreinigungen auszuheizen (z.B. Precursorrückstände) und die Schichten sensorisch zu aktivieren. Um den PGA-Träger nicht zu belasten, erfolgt die Aufheizung der Schicht über die integrierten Heizer auf der Rückseite des GSMA. Zur Regelung der Heizleistung werden die auf dem GSMA befindlichen Temperatursensoren bei Raumtemperatur einer Einpunktkalibrierung unterzogen.

Nach der Konditionierung durchlaufen die GSMA einen Schnelltest, bei dem der Grundwiderstand aller 38 Sensorelemente überprüft wird. Die Daten werden im Hinblick auf offene (Widerstand $> 1G\Omega$) und kurzgeschlossene Sensorelemente (Widerstand $< 1k\Omega$) analysiert und dokumentiert.

Es wurden zwei GSMA mit nanogranularen Sensorschichten aus dem KMPP aufgebaut, die den Schnelltest ohne Fehler durchlaufen haben.

3.2 Gasanalytische Leistungsfähigkeit

Zur Charakterisierung der gasanalytischen Leistungsfähigkeit werden die GSMA Testgaspulsen ausgesetzt, die mit einem etablierten Verfahren erzeugt werden. Durch parallele Anströmung mehrerer GSMA mit demselben Gasstrom ist es möglich die Messwerte direkt zu vergleichen, da eine identische Gaszusammensetzung für alle gleichzeitig getesteten GSMA gewährleistet ist. Um einen möglichst weiten Messbereich zu überstreichen, wird die Testgaskonzentration logarithmisch erhöht. Die relative Feuchtigkeit und die Konzentration des Testgases sind die zentralen Parameter der Analyse.

3.2.1 Gassensorischer Teststand

Zur gassensorischen Charakterisierung der GSMA werden unterschiedliche, als Flaschengas verfügbare Gase in einem Gasmischsystem auf vorgegebene Konzentrationen verdünnt und über die GSMA geleitet. Die prinzipielle Funktionsweise des Gasmischsystems ist in Abb. 3.7 dargestellt.

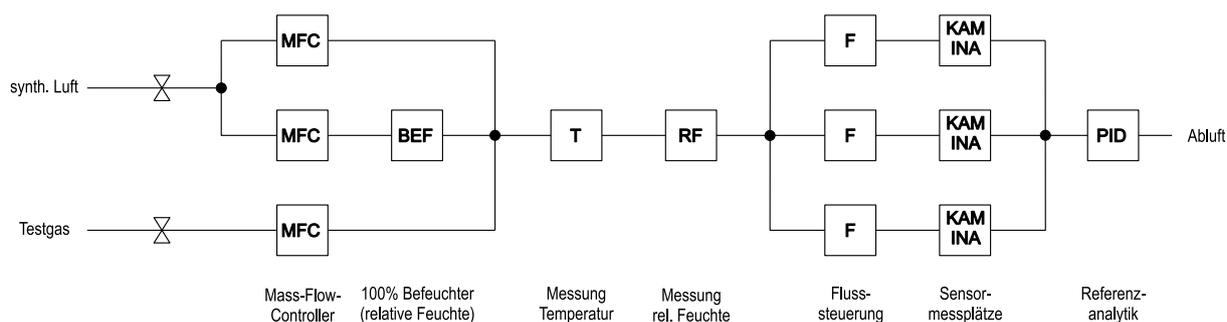


Abb. 3.7: Prinzipdarstellung des Teststandes für gassensorische Prüfungen

Die durchströmende Gasmasse wird über drei MFC am Eingang des Gasmischsystems geregelt. Die Soll- und Istwerte der MFC werden zur Kontrolle der Messparameter dokumentiert.

Der Gaszweig, in dem die synthetische Luft geführt wird, ist aufgespalten in einen trockenen und einen feuchten Zweig. Im feuchten Zweig wird das Gas durch eine Waschflasche geleitet, um einen Feuchtegehalt von $100\%rF$ zu erreichen. Durch die Zusammenführung aller drei Gaszweige wird ein Gasgemisch mit definierter Testgaskonzentration und definierter relativer Feuchte erzeugt.

Das Gasgemisch wird bezüglich der relativen Feuchte und der Temperatur mit kommerziell erhältlichen und kalibrierten Messgeräten analysiert. Die Qualität des Gasgemisches wird im Abluftstrom des GSMA mit einem Referenz-PID erfasst. Eine vollständige schematische Systemzeichnung des zur Charakterisierung verwendeten Gasmischsystems befindet sich im Anhang (Kap. B).

Die Aufteilung des Gasstroms in drei gleichvolumige, symmetrisch aufgebaute Messzweige erfolgt manuell, über mit Ventilen steuerbare Schwebekörper-Kleinstmengen-Durchflussmesser. Der Massendurchfluss pro Messzweig liegt üblicherweise im Bereich $0.4 - 0.5 \frac{l}{min}$.

Unter Normalbedingungen enthält Raumluft 35 – 65% relative Feuchte. Da die Sensorantworten der GSMA feuchteabhängig sind, wird im Messsystem eine relative Feuchte von 50% für alle Messungen vorgegeben.

3.2.2 Messelektronik der Karlsruher Mikronase

Zur Messung der Widerstände des GSMA wird eine am IPE in Kooperation mit dem IFIA entwickelte integrierte Elektronik verwendet. Diese sorgt für die Regelung der Temperatur, die Einstellung des Temperaturgradienten und die Erfassung der Widerstandswerte aller 38 Sensoren. Die erfassten Messdaten werden über ein RS-232 kompatibles Dateninterface an einen angeschlossenen PC übertragen.



Abb. 3.8: Foto der KAMINA mit eingebautem GSMA (links) und der freigelegten Elektronik (rechts)

Abbildung 3.8 zeigt eine KAMINA mit eingebautem GSMA sowie die Elektronik. Zur Verwendung im Gasmischsystem wird ein Kopfstück aufgesetzt, das mit Anschlüssen für die Gaszufuhr ausgestattet ist.

Die Elektronikschaltung ist in zwei unterschiedlichen Varianten verfügbar. Eine Standardvariante für den Messbereich $1k\Omega - 50M\Omega$ (Messintervall $1sek$) und eine Hochohmvariante für den Messbereich $100k\Omega - 300M\Omega$ (Messintervall $10sek$). Der Dynamikbereich der GSMA mit gasensorischen Schichten aus dem KMPP reichte bei Exposition mit Isopropanol von $250M\Omega$ bis

10k Ω und überschritt damit den jeweiligen Messbereich. Um den verfügbaren Messbereich mit dem Dynamikbereich in Einklang zu bringen, wurde ein GSMA in der Standard- und eines in der Hochohmvariante vermessen.

3.2.3 Analytierte Chiptypen und Gaspulsexpositionsverfahren

Zur gassensorischen Charakterisierung standen drei GSMA zu Verfügung. Zwei mit einer nanogranularen Beschichtung aus dem KMPP und ein Standard-GSMA mit gesputterter SnO₂-Schicht ohne Gradientenmembran (Tab. 3.2).

Tab. 3.2: Zusammenstellung der gassensorisch charakterisierten GSMA

Name	Sensorschicht
SG 13 701.05	nanogranular KMPP D-198 2/2
SG 13 701.17	nanogranular KMPP D-202 1/1
SP 12 009.18	gesputtert

Zur gasanalytischen Charakterisierung der GSMA wurden die drei verschiedenen Gase Propan (C₃H₈), Kohlenmonoxid (CO) und Isopropanol (C₃H₈O) sowie synthetische Luft verwendet, die von den Herstellern Air Liquide¹, Basi² und Messer³ bezogen (Tab. 3.3) wurden. Diese Gase wurden aufgrund ihrer stark differierenden Fähigkeit zur Oxidation ausgewählt. Isopropanol besitzt eine OH-Gruppe, welche die Oxidation erleichtert. Erwartungsgemäß liefert Isopropanol die höchsten Sensorsignale. Propan ist ohne aktivierende Gruppe am schwersten zu oxidieren. Kohlenmonoxid liegt in seinem Oxidationsverhalten zwischen den beiden anderen Gasen.

Tab. 3.3: Zusammenstellung der Testgase, die bei den gassensorischen Prüfungen verwendet wurden.

Gas	Konzentration	Trägergas	Hersteller
synth. Luft (O ₂)	21.0Vol. %	79.0Vol. % Stickstoff (N ₂)	Basi
	20.5Vol. %	79.5Vol. % Stickstoff (N ₂)	Air Liquide
Isopropanol (C ₃ H ₈ O)	501 ppm \pm 2%	Stickstoff 5.0 (N ₂)	Air Liquide
Kohlenmonoxid 1.8 (CO)	1971 ppm \pm 2%	synth. Luft	Messer
Propan 2.5 (C ₃ H ₈)	2005 ppm \pm 2%	synth. Luft	Messer

Das Gaspulsexpositionsprogramm dauert 6.5h und wird zweimal wiederholt. Das GSMA wird dabei jeweils eine halbe Stunde lang mit synthetischer Luft überströmt, worauf ein ebensolanger

¹Air Liquide Deutschland GmbH, Kunden-Service-Center Rheinfelden, Bahnhofstr. 102, 79618 Rheinfelden, Deutschland, <http://www.airliquide.de/>

²Basi Schöbert GmbH & Co. KG, Im Steingerüst 57, 76437 Rastatt, Deutschland, <http://www.basigas.de/>

³Messer Schweiz AG, Seonstr. 75, 5600 Lenzburg, Schweiz, <http://www.messer.ch/>

Testgaspuls folgt. Die Konzentration der Testgaspulse wird dabei kontinuierlich gesteigert. Da Konzentrationen von 1 ppm erfahrungsgemäß schwer zu detektieren sind, wird diese Konzentration zweimal vermessen. Das Messprogramm ist in Abb. 3.9 graphisch dargestellt. Die vermessene Pulsfolge ist: (Testgas - Konzentrationen in ppm) $2 \times (0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 5 | 0 | 10 | 0 | 50 | 0 | 100 | 0)$.

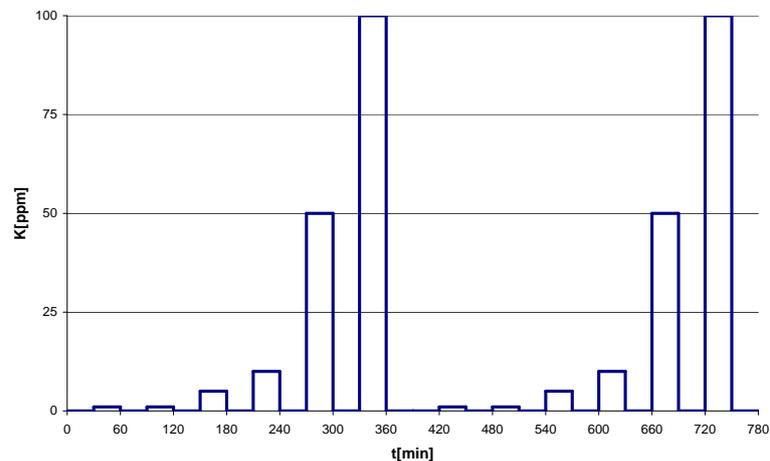


Abb. 3.9: Gaspulsabfolge innerhalb eines gassensorischen Tests

Vor Messungen mit einem neuen Testgas werden die testgasführenden Gaszweige des Systems mehrere Tage mit synthetischer Luft gespült. Hierdurch wird eine Querkontamination der Gasarten und ein Übersprechen von einer Messreihe auf die nächste verhindert.

4 Ergebnisse und Diskussion

Zur Charakterisierung der Qualität der synthetisierten Schichten wurden verschiedene Messmethoden, die am FZKa zur Verfügung stehen, angewandt. Das parallel zur Schichtsynthese thermophoretisch gesammelte Pulver wurde mit XRD, TEM, BET und He-Pyknometrie charakterisiert. Die synthetisierten Schichten wurden mit XPS auf ihre chemische Zusammensetzung hin untersucht. Die makroskopische Struktur der Schichten wurde mit REM-Aufnahmen sichtbar gemacht. Die gassensorischen Eigenschaften sind auf einem Teststand zur gassensorischen Prüfung des IFIA erfasst worden.

4.1 Pulver- und Schichtcharakterisierung

Die Charakterisierung nanoskaliger Pulver ist auch mit modernsten Methoden nur schwer durchführbar und mit großem technischen Aufwand verbunden. Die Schichtstrukturen konnten mit moderner REM Technologie dargestellt werden.

4.1.1 Pulvercharakterisierung

Kristallinität

Die Röntgenanalysen wurden mit einem Philips X'Pert am INT des FZKa aufgenommen. Aus dem Röntgenspektrum der Pulverprobe D-181 (Abb. 4.1) wurden die Maxima der Peaks zu $2\Theta = \{26.6^\circ; 34.0^\circ; 51.9^\circ\}$ bestimmt. Mit $\lambda = \lambda_{CuK\alpha} = 1.5406\text{\AA}$, $n = 1$ lassen sich die d -Werte nach der Bragg-Gleichung (4.1) zu $d = \{3.35\text{\AA}; 2.63\text{\AA}; 1.76\text{\AA}\}$ berechnen.

$$d = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot \sin(\frac{1}{2} \cdot 2\Theta)} \quad (4.1)$$

Die d -Werte lassen sich der ASTM-Karte 41-1445 (Kassiterit, Tab. 2.3) zuordnen und als Netzebenen 110, 101 und 211 identifizieren.

Die durchschnittliche Kristallgröße der Pulverprobe D-181 wurde nach P. SCHERRER abgeschätzt [44]. Der durchschnittliche Durchmesser der kristallinen Bereiche der Pulverprobe beträgt zwischen drei und vier Nanometer.

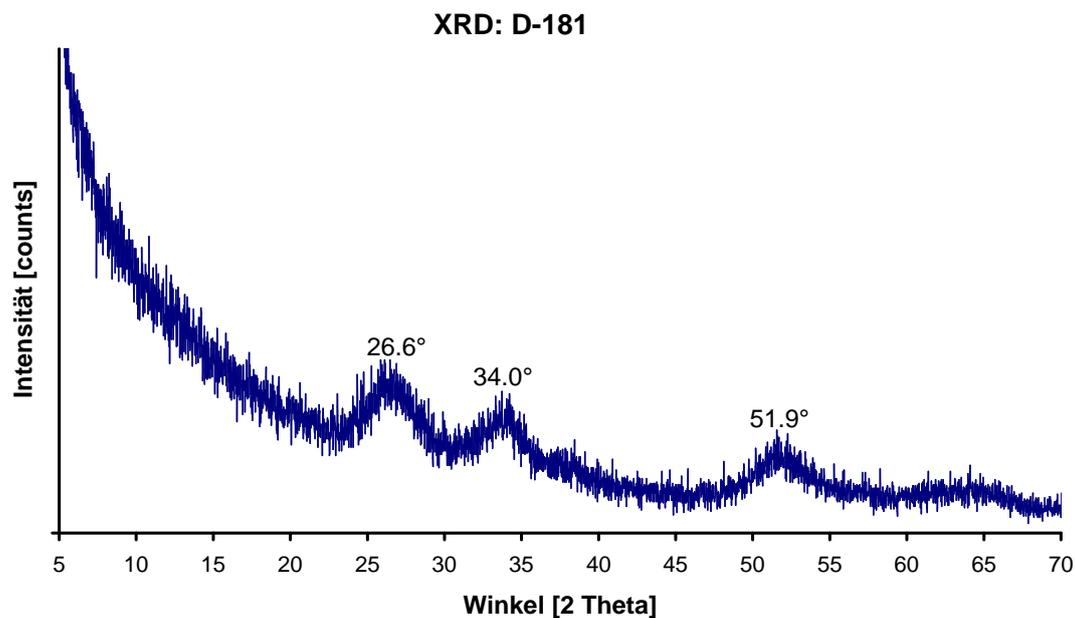


Abb. 4.1: XRD-Spektrum der Pulverprobe D-181 (vgl. Tab. 3.1 Kap. 3.1.3)

Bei Messungen weiterer Proben war es aufgrund der reduzierten Partikelgröße nicht mehr möglich die Peaks im Rauschen des Signals zu identifizieren und ihre Lage zu bestimmen. Aus diesem Grund wurden keine weiteren Charakterisierungen der Pulver mit XRD durchgeführt.

Die TEM Charakterisierung der Pulverproben wurde am IMF des FZKa mit einem FEI Tecnai F20ST durchgeführt.

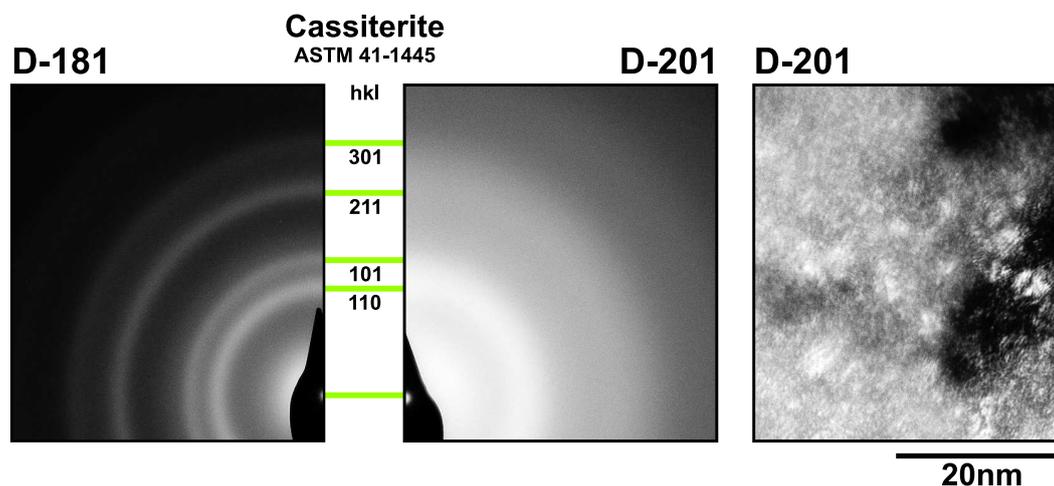


Abb. 4.2: Elektronenbeugungsmessung von Pulverproben D-181 und D-201 (links) und Dunkelfeldaufnahme (rechts, D-201); Synthesenummer vgl. Tab. 3.1 Kap. 3.1.3

Abbildung 4.2 zeigt für die Pulverproben D-181 und D-201 die aufgenommene Elektronenbeu-

gung. Auf dem Beugungsbild der Pulverprobe D-181 können die Beugungsringe klar unterschieden werden. Sie lassen sich ebenfalls nach der ASTM Karte 41-1445 (Tab. 2.3) als Kassiterit identifizieren. Die Netzebenenabstände aus der Hellfeldaufnahme (Abb. 4.3) lassen sich zu $d_{hkl} = 3.3\text{\AA}$ bestimmen und entsprechen somit der 110 Ebene.

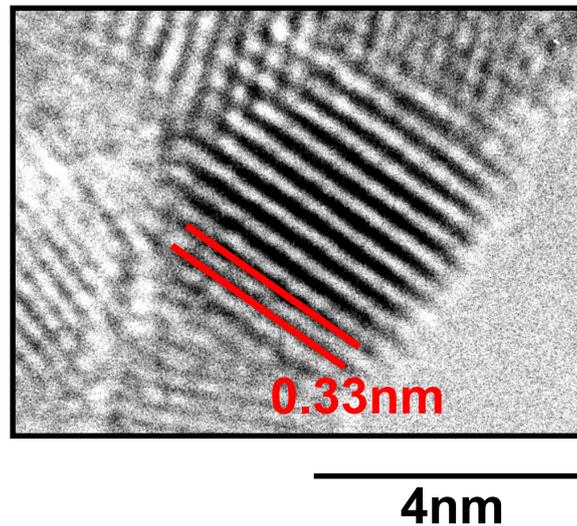


Abb. 4.3: TEM Hellfeldaufnahme eines Partikels aus Pulverprobe D-181 mit $d_{hkl} = 0.33\text{nm}$ (vgl. Tab. 3.1 Kap. 3.1.3)

Alle folgenden synthetisierten Pulver hatten gegenüber der Pulverprobe D-181 eine stark reduzierte Kristallgröße. Exemplarisch ist in Abb. 4.2 das Elektronenbeugungsbild der Pulverprobe D-201 dargestellt. An die Stellen der Beugungsringe der 110 und 101 Netzebenen ist ein breiter, heller Ring getreten, der auch mit bildverarbeitenden Methoden nicht mehr in zwei Ringe auflösbar ist. Eine Identifizierung des vorliegenden Materials ist mittels Beugungsanalyse nicht mehr durchführbar. Das Aufweiten der Beugungsringe ist die Folge kleiner werdender Kristallite.

Die Kristallinität der Pulverprobe D-201 wird mittels Dunkelfeldaufnahme nachgewiesen (Abb. 4.2). Hierfür wird der Elektronenstrahl so gekippt, dass nur noch diejenigen Elektronen an der Bildgebung teilnehmen, die in Folge der Bragg-Bedingung (Gl. 4.1) gebeugt wurden. Auf der Dunkelfeldaufnahme sind kleine helle Punkte unterschiedlicher Intensität erkennbar. Bei amorphen Materialien wäre eine gleichmäßige, kontrast- und strukturlose Abbildung zu sehen. Bei kleinen Kristalliten ist wegen der geringen Beugungsintensität eine lange Belichtungszeit von etwa 50 bis 100 Sekunden nötig. Die erkennbare Textur in Abb. 4.2 ist durch eine Drift der Probe relativ zum Elektronenstrahl während der Belichtung entstanden.

Dichte

Die Dichte einiger Pulverproben wurde mit He-Pyknometrie am IMF des FZKa mit einem Micromeritics¹ AccuPyc 1330 bestimmt.

Die Pulverproben wurden bei 50°C mehrere Tage lang ausgeheizt, bevor sie in die Probenkammer des He-Pyknometers eingebracht wurden, da die Pulver aufgrund ihrer großen Oberfläche sehr viel Wasser adsorbieren können. Das Messprogramm durchlief 25 Messzyklen. Die Ergebnisse und die Einwaagen sind in Tab. 4.1 zusammengefasst.

Tab. 4.1: Zusammenstellung der Ergebnisse der Dichtebestimmung mittels He-Pyknometrie.

Probe	Einwaage [mg]	Messung 1 [$\frac{g}{cm^3}$]	Messung 2 [$\frac{g}{cm^3}$]	Messung 3 [$\frac{g}{cm^3}$]
D-181	13.5	7.0	7.0	6.9
D-188	42.9	6.7	6.8	
D-196	8.5	6.0		

Die Wiederholungsmessungen wurden durchgeführt ohne die Probenkammer zu öffnen. Die Pulverprobe D-196 war nach der Messung durch den auf die Probe auftreffenden He-Gasstrom sehr stark verdichtet. Es ist daher nicht auszuschließen, dass sich im Laufe der Messung geschlossene Poren gebildet haben. Aufgrund der sehr geringen Schüttdichte der nanoskaligen Pulver, kann bei sehr feinen Pulverproben nur eine geringe Menge Probenmaterial in die Probenkammer eingefüllt werden. Die Abweichung der gemessenen Dichte von der theoretischen Dichte kann auf die starke Verdichtung der geringen Probenmenge zurückgeführt werden.

Spezifische Oberfläche

Die am IMF III des FZKa mit einem Micromeritics Flow Sorb II 2300 mittels BET bestimmten spezifischen Oberflächen sind in Tab. 4.2 zusammen mit den eingewogenen Probenmassen aufgeführt. Die erwartete Oberflächenvergrößerung aufgrund geringerer Partikeldurchmesser der Pulverproben D-201 und D-202 konnte nicht bestätigt werden. Für die BET-Messungen dieser Pulverproben war nur eine sehr geringe Menge Pulver verfügbar, so dass größere Messfehler aufgrund der geringen absoluten Oberfläche im Messvolumen nicht auszuschließen sind. Des Weiteren werden die Pulver vor der Messung 24 Stunden bei 150°C unter He- Atmosphäre ausgeheizt um auf der Pulveroberfläche adsorbierte Gase zu desorbieren. Wegen den auf Nanopartikeloberflächen wirkenden hohen Adsorptionskräften ist es möglich, dass bei Beginn der Messung noch Fremdgase auf der Oberfläche adsorbiert waren. Diese beiden Faktoren könnten die Abweichung der Messwerte von den erwarteten Ergebnissen erklären. Die für die Pulverproben D-188 und D-194 gemessene spezifische Oberfläche korreliert unter der Annahme sphärischer Teilchen mit den aus Dichte und Partikeldurchmesser berechneten Oberflächen.

¹Micromeritics GmbH, Erftstr. 54, 41238 Mönchengladbach, Deutschland, <http://www.micromeritics.de/>

Die spezifische Oberfläche und die Partikeldurchmesser sind in Abb. 4.4 in Abhängigkeit von der Precursorkonzentration dargestellt. Der Partikeldurchmesser verringert sich mit einer niedrigeren Konzentration des Precursors im Gasstrom erwartungsgemäß, da pro Volumeneinheit weniger Precursormoleküle zur Partikelbildung zu Verfügung stehen. Die analog zu erwartende Vergrößerung der Oberfläche konnte meßtechnisch nicht nachgewiesen werden. Dieser Umstand wird auf die o.g. Messfehler (kleine Probenmengen, extrem kleine Primärpartikel) zurückgeführt.

Tab. 4.2: Zusammenstellung der Ergebnisse der Bestimmung der spezifischen Oberfläche mittels BET.

Probe	Einwaage 1	Messung 1	Einwaage 2	Messung 2
	[mg]	$[\frac{m^2}{g}]$	[mg]	$[\frac{m^2}{g}]$
D-188	36.2	195.5		
D-194	36.1	177.0	77.5	194.3
D-195	40.9	190.0	59.0	188.4
D-196	69.5	190.0	41.7	134.8
D-201	21.0	119.7		
D-202	18.0	129.7		

Tab. 4.3: Zusammenstellung der Ergebnisse der Bestimmung der spez. Oberfläche mittels BET und des Partikeldurchmessers mittels TEM und XRD in Abhängigkeit von der Precursorkonzentration $K_{SnCl_4}^V$ (vgl. Tab. 3.1 Kap. 3.1.3)

$K_{SnCl_4}^V$ $[\frac{mol}{l}]$	Synthese	BET Oberf.	Partikel \varnothing	
		$[\frac{m^2}{g}]$	[nm]	Quelle
$2.8 \cdot 10^{-6}$	D-202	129.7	≈ 2.0	TEM Hellfeld
$2.8 \cdot 10^{-6}$	D-201	119.7		
$1.4 \cdot 10^{-5}$	D-196	134.8		
$1.4 \cdot 10^{-5}$	D-196	190.0	2.4	TEM Hellfeld
$1.4 \cdot 10^{-5}$	D-195	188.4		
$1.4 \cdot 10^{-5}$	D-195	190.0		
$2.8 \cdot 10^{-5}$	D-194	194.3		
$2.8 \cdot 10^{-5}$	D-194	177.0		
$1.1 \cdot 10^{-4}$	D-192		3.5	TEM Beugung
$1.1 \cdot 10^{-4}$	D-192		3.7	TEM Hellfeld
$2.2 \cdot 10^{-4}$	D-188	195.5	3.5	XRD SCHERRER
$2.2 \cdot 10^{-4}$	D-188		4.0	TEM Dunkelfeld
$5.5 \cdot 10^{-4}$	D-181		3.6	XRD SCHERRER
$5.5 \cdot 10^{-4}$	D-181		4.1	TEM SCHERRER

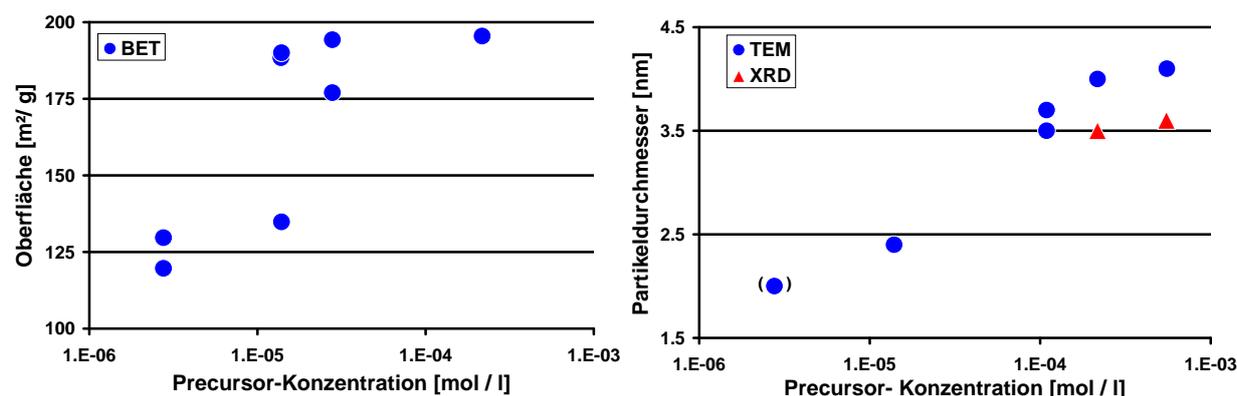


Abb. 4.4: Spezifische Oberfläche von Nanopartikeln bestimmt mittels BET (links) und Partikeldurchmesser bestimmt mittels TEM und XRD (rechts) in Abhängigkeit der Precursorkonzentration im Gasstrom $K_{\text{SnCl}_4}^{\text{V}}$ (vgl. Tab. 4.3)

4.1.2 Schichtoberfläche und -struktur

Die Schichten wurden mit einem XPS Clam 100 der Firma VG² am IFIA des FZKa analysiert. Um eine Aussage über die Reinheit der Schichten machen zu können, wurden die Spektren besonders im Hinblick auf Chlor untersucht. Ein einfaches Kriterium zur Auffindung von Löchern und Rissen in dünnen Schichten ist der Nachweis von Substratsignalen. Bei dem zur Verfügung stehenden Spektrometer wird eine Probenoberfläche mit fünf Millimeter Durchmesser erfasst. Aufgrund der Oberflächensensitivität von XPS mit einer Informationstiefe von etwa zehn Nanometern ist der Nachweis von Substratsignalen (Si-Wafer) ein eindeutiger Nachweis von defekten Oberflächenbeschichtungen.

Abbildung 4.5 zeigt das Spektrum einer ungetemperten Probe mit Schichtdefekten (1), einer ungetemperten Probe ohne Schichtdefekte (2) und einer getemperten Probe ohne Schichtdefekte (3).

Proben mit Schichtdefekten zeigen einen deutlich ausgeprägten Si 2s Peak bei $\approx 150\text{eV}$ und einen Si 2p Peak bei $\approx 100\text{eV}$. Durch die nicht geschlossene SnO_2 -Schicht kann der Röntgenstrahl mit den SiO_2 Atomen auf der Substratoberfläche wechselwirken. Die Austrittstiefe der vom Röntgenstrahl aus den Atomen gelösten Elektronen ist kleiner als zehn Nanometer. Bei einer geschlossenen SnO_2 -Schicht ist ausgeschlossen, dass vom Substrat emittierte Elektronen, aufgrund ihrer geringen Reichweite im Festkörper, an den Röntgendetektor gelangen.

Alle für ungetemperte Proben aufgenommenen XPS Spektren zeigen einen deutlich ausgeprägten Cl 2p Peak bei $\approx 200\text{eV}$ und einen etwas kleineren Cl 2s Peak bei $\approx 270\text{eV}$ (Abb. 4.5 Spektrum 2). Die Ursache für das gefundene Chlor ist möglicherweise in die Nanopartikelmatrix eingebautes, nur partiell oxidiertes Zinntetrachlorid. Nach einer Temperaturbehandlung von drei Tagen bei 300°C in Sauerstoffatmosphäre ist das Chlor vollständig entfernt. Die gemessenen Bindungsenergien der Sn 3d und O 1s Peaks stimmen mit denen für SnO_2 überein [37].

²Vacuum Generators, Maunsell Road, Hastings TN38 9NN, United Kingdom, <http://www.vacgen.com/>

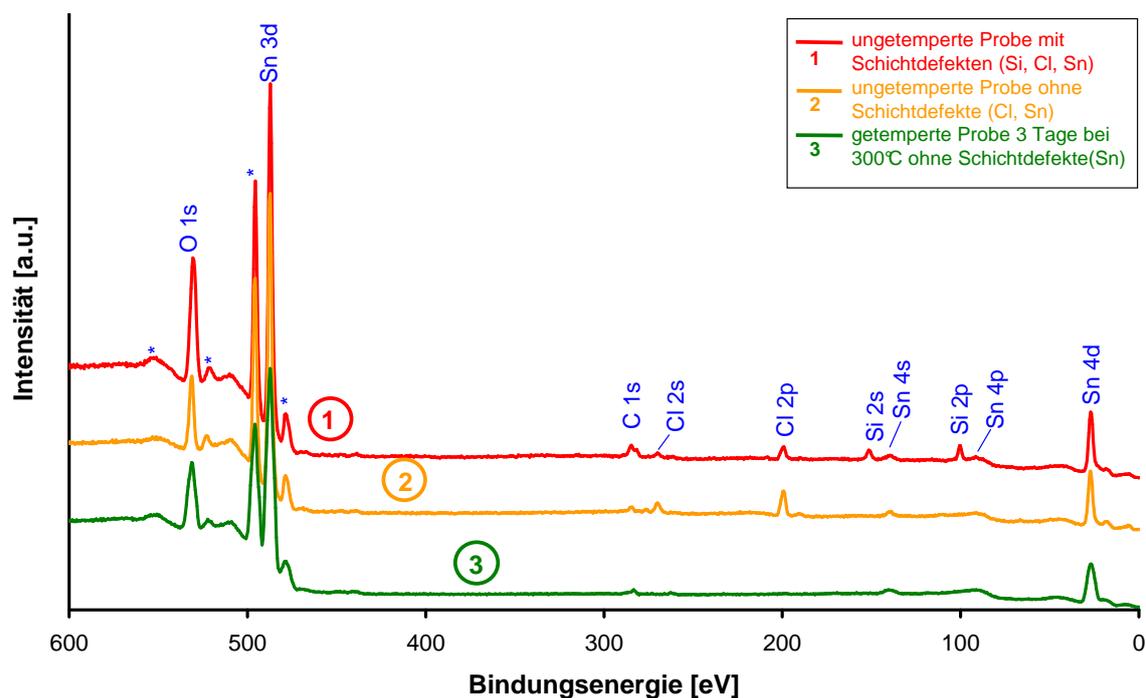


Abb. 4.5: XPS Übersichtsspektren unterschiedlicher Nanopartikelschichten (1. ungetemperte Probe mit Schichtdefekten, 2. ungetemperte Probe ohne Schichtdefekte, 3. getemperte Probe ohne Schichtdefekte)

Der mit XPS gefundene Kohlenstoff (C) gelangt durch die offene Handhabung aus der Umgebungsluft auf die Oberflächen und wird im Spektrum registriert (C 1s Peak bei $\approx 285\text{eV}$). Da mit nicht-monochromatisierter Röntgenstrahlung angeregt wurde, treten Röntgensatelliten auf, die in dem Spektrum nicht zugeordnet werden konnten.

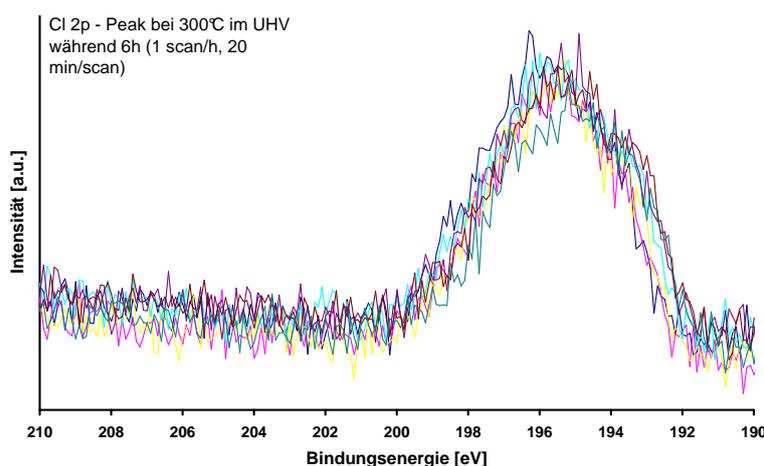


Abb. 4.6: XPS-Spektren im Bereich des Cl 2p Photoelektronenpeaks (Wiederholungsmessungen während einer Temperaturbehandlung von 300°C im UHV über sechs Stunden)

Zusätzliche Temperversuche im UHV zeigen, dass das Chlor an die Probe gebunden und nicht nur adsorbiert ist. Von der auf 300°C im UHV aufgeheizten Probe wurde stündlich ein XPS Spektrum aufgenommen (Abb. 4.6), wobei über sechs Stunden die Chlorkonzentration unverändert blieb. Adsorbiertes Chlor hätte unter diesen extremen Bedingungen (starke Diffusion durch UHV und hohe Energie durch Temperatur) nicht an der Oberfläche haften können.

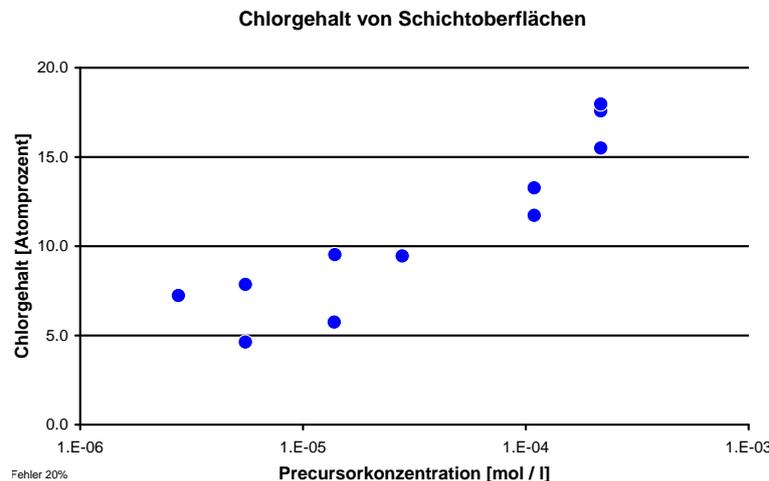


Abb. 4.7: Oberflächenchlorgehalt ungetempertter Proben in Abhängigkeit von der Precursorkonzentration, bestimmt mittels XPS

Bei der Auswertung des Chlorgehalts der Schichten ist die gemessene Intensität nur auf die Wirkungsquerschnitte für die Photoionisation nach Scofield korrigiert worden. Eine Korrektur der energieabhängigen Intensität wurde nicht durchgeführt, da für die Schichtcharakterisierung qualitative Aussagen ausreichend sind. Aus diesem Grunde unterliegen die gemessenen Chlorgehalte einem Fehler von ca. 20%. Für die exakte Quantifizierung sind experimentell nur schwer zugängliche, die Intensität der Photolinien beeinflussende apparative Parameter wie Transmission des Spektrometers, erfaßter Raumwinkel, Röntgenfluss am Probenort sowie probenspezifische Faktoren wie mittlere freie Weglänge, Asymmetriefunktion und Wirkungsquerschnitte für die Photoelektronenemission zu berücksichtigen. Es ist daher sinnvoll, wie in der vorliegenden Arbeit angewandt, nur relative Angaben zu machen, wobei sich die meisten dieser Parameter in etwa herausheben, und die Intensitäten nur auf die von der chemischen Umgebung unabhängigen Photoionisations- Wirkungsquerschnitte nach Scofield zu korrigieren.

Der Chlorgehalt ist in Abb. 4.7 in Abhängigkeit von der Precursorkonzentration im Gasstrom dargestellt. Das erhöhte Sauerstoffangebot aufgrund niedrigerer Precursorkonzentrationen sorgt für einen signifikant geringeren Chlorgehalt in den synthetisierten Schichten. Die standardmäßig an Luft getemperten GSMA (drei Tage bei 300°C) tragen dann chlorfreie gassensitive SnO₂ - Nanopartikelschichten.

Durch den sehr hohen Sauerstoffpartialdruck bei niedrigen Precursorkonzentrationen (2800-faches Überangebot an O₂, vgl. Tab. 3.1 Kap. 3.1.3) wird die Bildung des Zinndioxids begünstigt (Gl. 2.1). Ursache einer unvollständigen Umsetzung des Precursors kann eine zu kurze Auf-

enthaltszeit im Plasma sein.

Die Schichtoberflächen wurden am IFIA des FZKa mit einem ISI³ SR-50A Rasterelektronenmikroskop auf ihre Qualität hin untersucht. Die Fortschritte, die bezüglich der Oberflächenhomogenität erzielt werden konnten, sind in Abb. 4.8 dargestellt. Die REM-Aufnahmen sind in aufsteigender Reihenfolge entsprechend der Abnahme der Precursorkonzentrationen im Gasstrom sortiert.

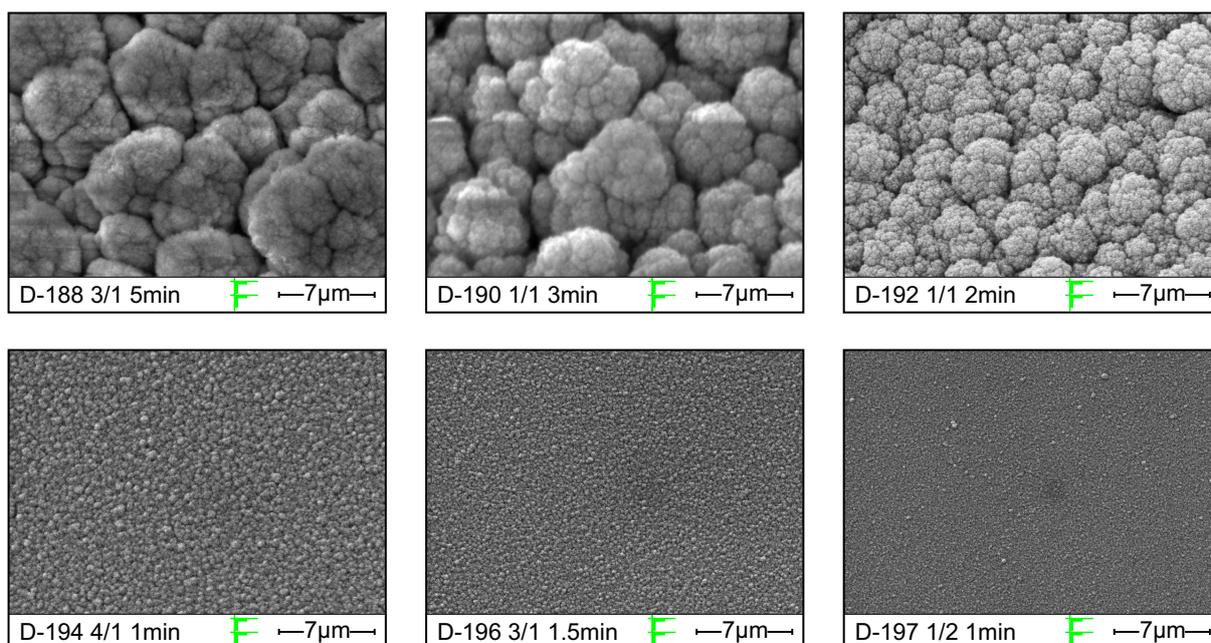


Abb. 4.8: Oberflächenansichten von nanogranularen SnO₂-Schichten bei identischer Vergrößerung nach absteigender Precursorkonzentration im Gasstrom sortiert (vgl. Tab. 3.1 Kap. 3.1.3; den Schichtproben liegen unterschiedlich lange Beschichtungszeiten zugrunde).

Die Precursorkonzentrationen der in Abb. 4.8 dargestellten Schichten variieren von $2.2 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ (D-188) bis $5.5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ (D-197). Die Folge der reduzierten Precursorkonzentration im Gasstrom war eine Verkleinerung der, an fraktalen Blumenkohl erinnernden, Oberflächenstrukturen [45].

Als zweiter zentraler Parameter für die Einstellung der Oberflächenhomogenität wurde die Temperatur des Substrats während der Beschichtung identifiziert. Abbildungen 4.9 und 4.10 zeigen REM-Aufnahmen bei unterschiedlichen Beschichtungszeiten der Synthesen D-190 und D-197. Bei Synthese D-190 wurde der Substrathalter ohne Vorheizen ($T \approx 25 \text{ °C}$ bei Synthesenstart) in den Partikelstrom des KMPP eingebracht. Während der Beschichtung der Substrate wird der Substrathalter durch das Gas aus der Plasmazone auf ca. 160 °C aufgeheizt. Der Durchmesser der Oberflächenagglomerate bei drei Minuten Abscheidezeit (Abb. 4.9, D-190 1/1) ist dabei wesentlich erhöht gegenüber dem bei einer Abscheidezeit von 10 Minuten (Abb. 4.9, D-190 4/2).

³International Scientific Instruments, INC. California, USA

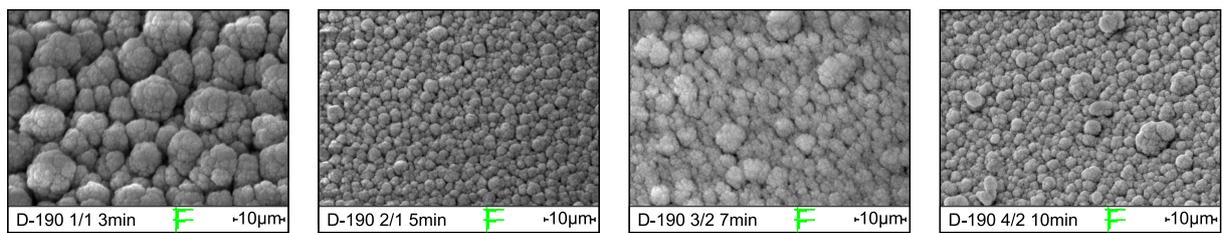


Abb. 4.9: Abhängigkeit der Schichtoberfläche von der Abscheidezeit (D-190, Tab. 3.1 Kap. 3.1.3) bei nicht vorgeheiztem Substrathalter.

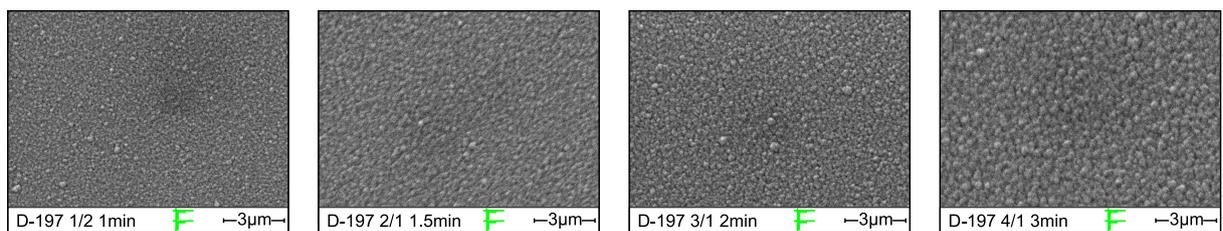


Abb. 4.10: Abhängigkeit der Schichtoberfläche von der Abscheidezeit (D-197, Tab. 3.1 Kap. 3.1.3) bei vorgeheiztem Substrathalter.

Durch Vorheizen des Substrathalters kann die Oberflächenhomogenität sowohl für kurze, (Abb. 4.10, D-197 1/2) als auch für lange Beschichtungszeiten (Abb. 4.10, D-197 4/1) gut kontrolliert werden. Die mit einem Thermoelement auf der Rückseite des Substrathalters gemessenen Temperaturen während der Beschichtung liegen im Bereich 140 – 190°C.

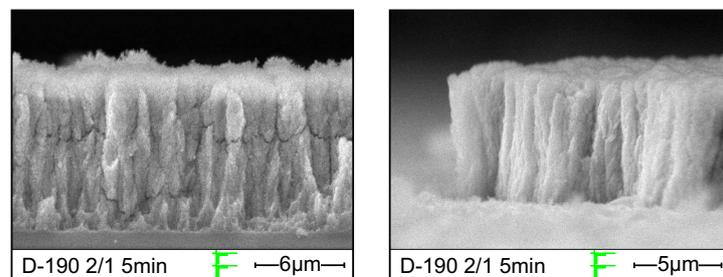


Abb. 4.11: REM-Aufnahmen an unterschiedlichen Bruchkanten der Probe D-190 (vgl. Tab. 3.1 Kap. 3.1.3)

Die Struktur der synthetisierten Schichten wurde durch REM-Aufnahmen von Bruchkanten visualisiert. Dicke Schichten ($h_S \approx 10\mu m$) zeigen kolumnares Wachstum (Abb. 4.11), während dünne Schichten ($h_S \approx 200nm$) Keimstellen an der Substratoberfläche ausbilden, die zu einem keulenartigen Wachstum führen (Abb. 4.12).

Ähnliche Phänomene wurden bereits von B. A. MOVCHAN & A. V. DEMCHSHIN, J. A. THORNTON und R. MESSIER für PVD-Schichten unter bestimmten Synthesebedingungen (Druck, Temperatur) beschrieben und in Schichtstrukturmodellen zusammengefasst [46–49]. Dabei ist

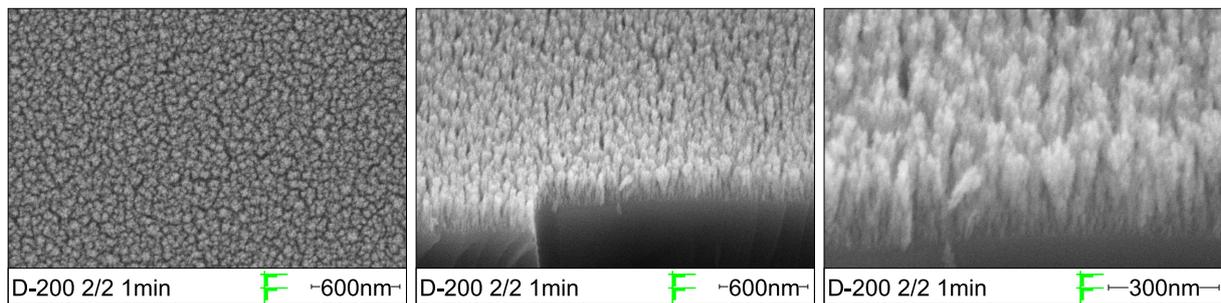


Abb. 4.12: REM Aufnahmen an Bruchkanten (D-200 Tab. 3.1 Kap. 3.1.3, LEO 1530, INT, FZKa), Aufsicht (links) und unter 45°-Winkel (mitte und rechts), ungetempert

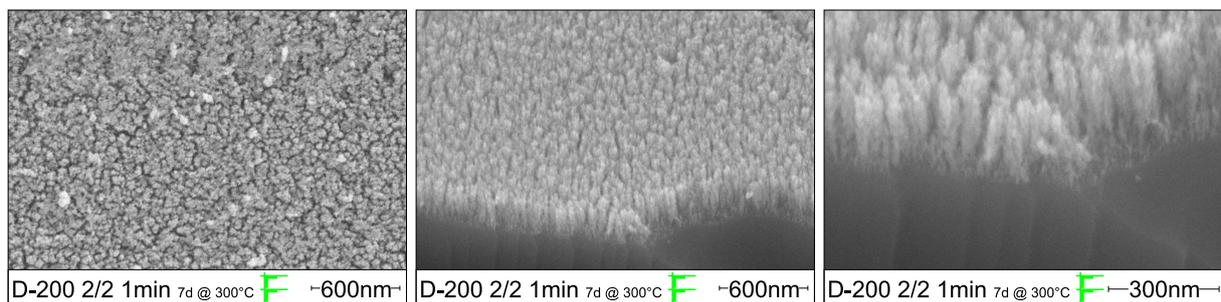


Abb. 4.13: REM Aufnahmen an Bruchkanten (D-200 Tab. 3.1 Kap. 3.1.3, LEO 1530, INT, FZKa), Aufsicht (links) und unter 45°-Winkel (mitte und rechts), getempert (sieben Tage bei 300°C)

die Ausbildung von bestimmten Strukturen (z.B. Keulen, Säulen, Keimzonen) abhängig von der Energie der auf die Oberfläche auftreffenden Moleküle (Möglichkeit zur ein-, zwei- oder dreidimensionalen Diffusion). Für das Auftreffen von kristallinen Nanopartikeln mit $d < 3\text{nm}$ auf eine Oberfläche ist dieser Mechanismus noch nicht untersucht worden.

Die Schichtprobe D-200 2/2 wurde bei 300°C sieben Tage lang getempert. Die aufgenommenen REM-Bilder sind in Abb. 4.12 und Abb. 4.13 vergleichend zusammengestellt. Auf der Oberfläche haben sich durch Kornwachstumsprozesse Inseln ausgebildet (Abb. 4.13 links). Die kolumnare Struktur der Schicht ist dabei weitgehend erhalten geblieben. Der Einfluss der Betriebstemperatur auf die nanogranularen Strukturen der Schicht muss in weiterführenden Arbeiten geklärt werden. Es ist jedoch zu erwarten, dass sich die mittlere Korngröße durch Sintern der einzelnen Pulverpartikel erhöht. Dies würde zu einer Verringerung der aktiven Oberfläche und der Sensitivität der Sensoren führen.

Die Haftfestigkeit der Schicht ist bei Tape- und Klopfests bestätigt worden. Einen Wischtest bestehen die Schichten jedoch zur Zeit nicht.

Abbildung 4.13 zeigt, dass die synthetisierten Schichten auch nach einer Temperaturbelastung noch eine sehr hohe Porosität im Vergleich zu gesputterten SnO_2 - Schichten aufweisen. Dies führt zu guten Gasdiffusionseigenschaften durch die Schicht zu den darunterliegenden Platinelektroden und damit zu kurzen Ansprechzeiten des GSMA.

4.2 Gassensorische Charakterisierung

Die hier präsentierten Ergebnisse wurden am IFIA des FZKa an GSMA gemessen, die bereits drei Wochen mit einem Temperaturgradienten von 275° bis 325°C auf Temperatur gehalten wurden. Ursache für diese Verzögerung waren technische Schwierigkeiten mit dem Gasmischsystem. Da die nanogranularen Strukturen thermisch instabil sind, ist ein ausgeprägter nanogranularer Einfluss auf die Messergebnisse nicht mehr zu erwarten. Aufgrund des engen Zeitrahmens dieser Arbeit konnten keine zusätzlichen Arrays aufgebaut werden, so dass die Untersuchung des Verhaltens in der Anfangsphase zukünftigen Arbeiten vorbehalten bleibt.

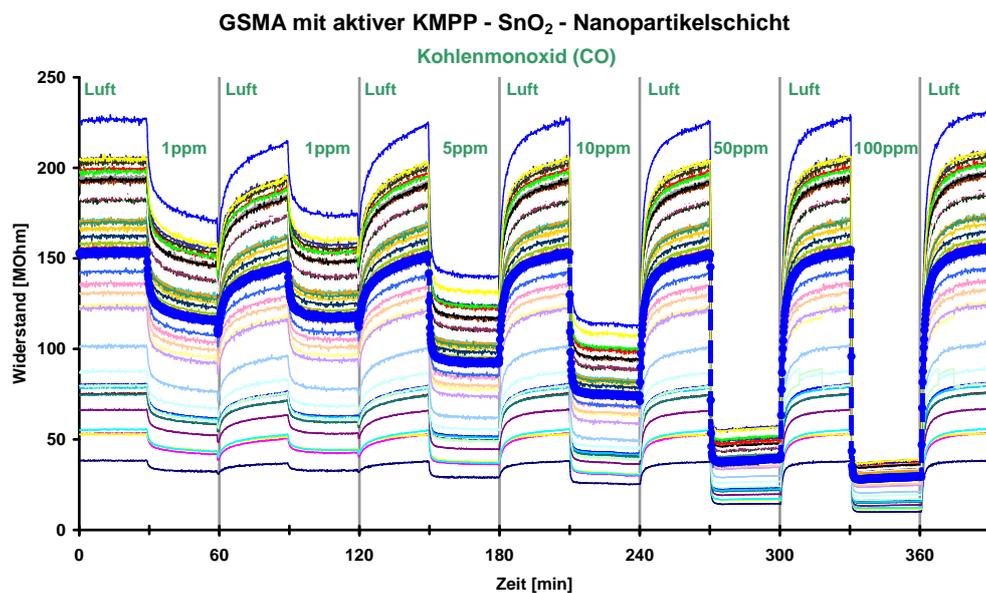


Abb. 4.14: Gassensorischer Test des GSMA SG13 701-17 mittels Pulsexposition von Kohlenmonoxid in unterschiedlichen Konzentrationen (1 ppm – 100 ppm) im Wechsel mit synthetischer Luft.

Die bei einer gasanalytischen Messung erfassten Widerstandswerte eines GSMA sind in Abb. 4.14 exemplarisch gegen die Zeit aufgetragen. Der Medianwert (fett eingezeichnete Kurve) ist ein gutes Kriterium zur Bewertung der Gaskonzentration in der Umgebungsatmosphäre für ein bekanntes Gas.

4.2.1 Widerstandshomogenität der Gassensor-Mikroarrays

Um die Widerstandsverteilung der einzelnen Sensorelemente über das GSMA zu erfassen, wurden die GSMA ohne einen Temperaturgradienten homogen bei 300°C betrieben und einem Gaspuls mit 100 ppm Propan ausgesetzt. Die auf den maximalen Widerstand normierten Messwerte sind in Abb. 4.15 dargestellt.

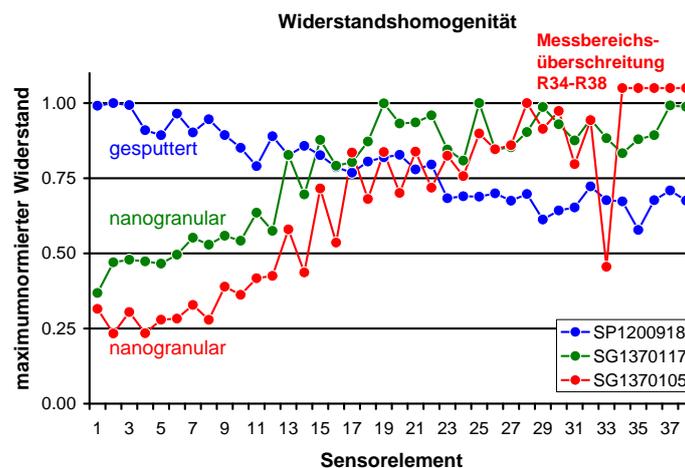


Abb. 4.15: Widerstandsprofil über alle Sensorelemente unterschiedlicher GSMA, die homogen bei 300°C betrieben wurden.

Eine ideale Schicht würde einen konstanten normierten Widerstand von 1 über das gesamte GSMA zeigen. Die Widerstände des GSMA SP12 009-18 fallen linear um ca. 40%. Die Widerstandsdifferenzen zwischen benachbarten Sensorelementen sind dabei sehr gering. Für die GSMA SG13 701-05 und -17 fällt der Widerstand über das GSMA auf ca. 30% des Maximalwertes. Die Widerstände zweier benachbarter Sensorelemente schwanken dabei sehr stark um bis zu 30%.

Da die Temperatur nur an zwei Stellen auf dem GSMA erfasst wird, ist ein inhomogener Temperaturgradient aufgrund unterschiedlichen Temperaturverhaltens der zwei Thermoelemente nicht auszuschließen. Dies würde die lineare Drift der Widerstände zum größten Teil erklären. Die Schwankung der Widerstände benachbarter Sensorelemente ist auch abhängig von der Kantenschärfe und den Abständen der Platinelektroden. Da alle Platinstrukturen mit dem selben Prozess am IFIA gefertigt wurden ist eine so große Schwankung der Produktionsbedingungen, wie sie für die Erklärung der Widerstandsinhomogenität der nanogranularen Schichten vorhanden sein müsste, auszuschließen. Die erhöhte Widerstandsinhomogenität der nanogranularen Schichten gegenüber den gesputterten Schichten lässt sich demnach nur noch auf inhomogene Partikeldichte und Schichtdicke in der gassensitiven Beschichtung zurückführen.

Die in den REM-Aufnahmen gezeigte, optische Homogenität bildet keine Grundlage für eine Aussage über die elektrische Homogenität der Schichten.

4.2.2 Gasquantifizierung mit Median-Widerstandsmodellen

Die gasspezifischen Konstanten α und β wurden aus den Messergebnissen bestimmt (Gl. 2.6 und 2.7) und sind in Tab. 4.4 dargestellt. Während die Aufpunkte α (Signal bei 1 ppm Testgaskonzentration) der Sensoren mit nanogranularer Schicht höher liegen als bei dem Sensor mit gesputterter Schicht, sind die Steigungen β der Ausgleichsgeraden nahezu identisch.

Tab. 4.4: Zusammenstellung der experimentell bestimmten gasspezifischen Konstanten der vermessenen GSMA (vgl. Tab. 3.2 Kap.3.2.3).

Gas	SG13 701-17		SG13 701-05		SP12 009-18	
	α	β	α	β	α	β
Isopropanol (C ₃ H ₈ O)	252.3	1.1	135.1	0.6	7.0	0.7
Propan (C ₃ H ₈)	0.2	0.1	0.8	0.3	0.1	0.2
Kohlenmonoxid (CO)	0.2	0.6	0.6	0.6	0.2	0.7

Bei gleichem Signal / Rausch- Verhältnis liegt die theoretische Nachweisgrenze der GSMA mit nanogranularen Schichten niedriger als die der GSMA mit gesputterten Schichten.

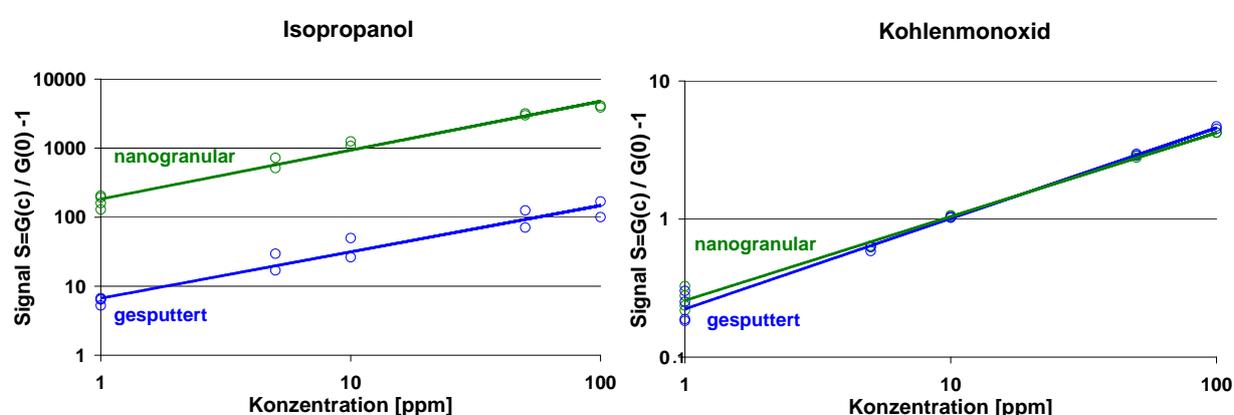


Abb. 4.16: Vergleich der Sensitivität von nanogranularen Schichten (GSMA SG13 701-05) und gesputterten Schichten (GSMA SP12 009-18) für Isopropanol (links) und Kohlenmonoxid (rechts).

Abbildung 4.16 zeigt die aus den gasspezifischen Konstanten errechnete Gerade und die dazugehörigen Messwerte. Während für Kohlenmonoxid nahezu identische gassensitive Eigenschaften vorliegen, ist die Sensitivität nanogranularer Schichten für Isopropanol erheblich erhöht. Studien zur temperaturabhängigen Sensitivität konnten aus Zeitgründen nicht durchgeführt werden. Daher ist für diese Messungen nicht gewährleistet, dass alle Sensoren in ihrem idealen Arbeitspunkt betrieben wurden.

4.2.3 Ansprech- und Erholungszeit

Die Ansprech- und Erholungszeit eines GSMA mit nanogranularer Schicht im Vergleich zu einem GSMA mit gesputterter Schicht ist in Abb. 4.17 dargestellt.

Das Messintervall zur Bestimmung der Ansprech- und Erholungszeit betrug fünf Sekunden. Im Rahmen der Messgenauigkeit zeigen beide Sensoren identische Ansprechzeiten bei einer Exposition mit Kohlenmonoxid. Da die Gase bei GSMA SG13 701-05 erst durch die nanogranulare

Schicht diffundieren müssen, um in den Bereich der Platinelektroden zu gelangen, wurde eine längere Ansprechzeit für diese GSMA erwartet.

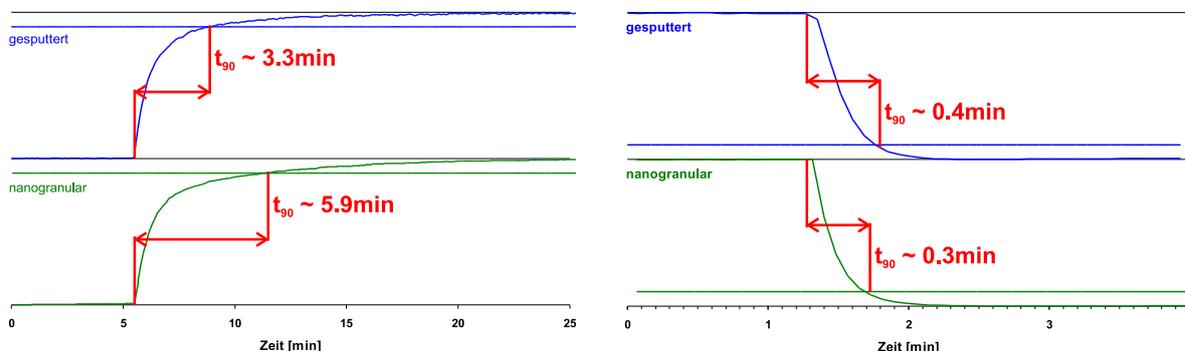


Abb. 4.17: Vergleich der Ansprech-(links) und Erholungszeit(rechts) von einem GSMA mit nanogranularer Schicht (SG13 701-05) und einem GSMA mit gesputterter Schicht (SP12 009-18) bei der Exposition von 100ppm Kohlenmonoxid. Das Messintervall betrug fünf Sekunden.

Die Erholungszeit ist bei GSMA mit nanogranularen Schichten deutlich erhöht. Durch die hochporösen Strukturen der Schicht diffundieren während des Gaspulses Gasmoleküle in die kolumnaren Strukturen. Daher dauert der Abtransport des Testgases aus der Schicht wesentlich länger als bei gesputterten Schichten, wo die Desorption des Gases an einer planaren Oberfläche stattfindet.

4.2.4 Signalmuster

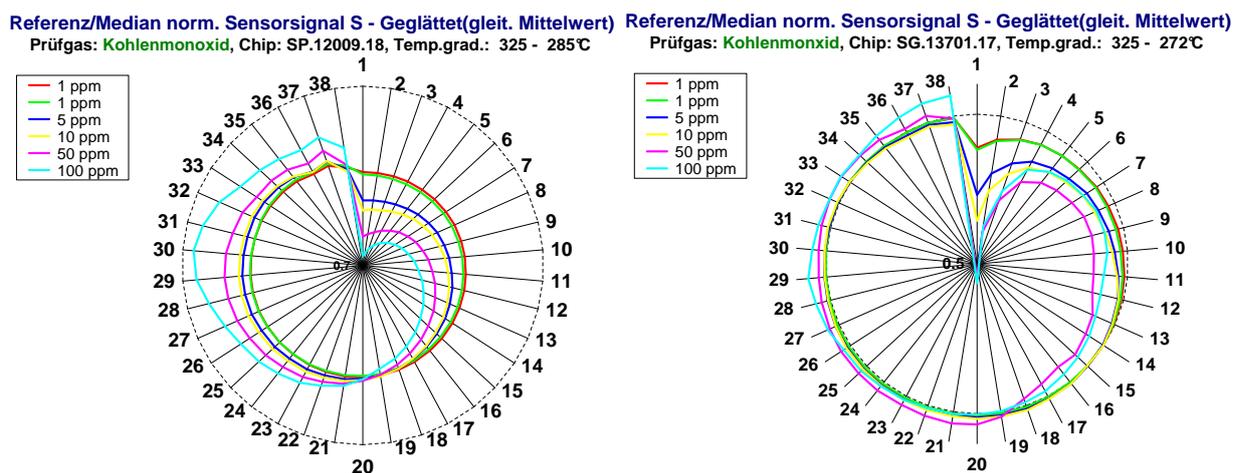


Abb. 4.18: Vergleich der Signalmuster von einem GSMA mit gesputterter Schicht (SP12 009-18, links) und einem GSMA mit nanogranularer Schicht (SG13 701-17, rechts) bei der Exposition von Kohlenmonoxid in unterschiedlichen Konzentrationen

Die Signale S_c aller 38 Sensorelemente eines GSMA werden in einem Kreisdiagramm als Signalmuster dargestellt. Die nach dem Verfahren des gleitenden Mittelwertes geglätteten Signalmuster der GSMA SP12 009-18 und SG13 701-17 bei der Exposition von Kohlenmonoxid sind in Abb. 4.18 dargestellt. Aufgrund der homogenen Widerstandsverteilung des GSMA SP12 009-18 ist dessen Signalmuster intensiver ausgeprägt.

Mit Hilfe von Mustererkennungsalgorithmen ist es möglich, für jedes Gas ein Modell zu erstellen, das auch robust ist gegen statistische Streuung und Gasgemische. Damit kann dann bei Messungen in unbekannter Atmosphäre das jeweilige Gas erkannt werden, sofern ein Modell dafür vorliegt. Diese Modellbildung bildet die Grundlage der Gasdetektion mit elektronischen Nasen auf der Basis von GSMA.

5 Zusammenfassung & Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde gezeigt, dass der Karlsruher Mikrowellen- Plasma- Prozess (KMPP) als Physical- Particle- Deposition- Verfahren (PPD) verwendet werden kann, um nanogranulare, hochporöse funktionale Schichten zu synthetisieren (Kap. 4.1). Die nötigen Änderungen am KMPP-Anlagenaufbau wurden vorgestellt und experimentell umgesetzt (Kap. 3.1.1 und 3.1.2). Im Anschluss an den Umbau der KMPP-Anlage wurde ein Schichtabschideverfahren etabliert, indem die zentralen Parameter für die reproduzierbare Herstellung von Schichten mit niedrigem Fremdstoffgehalt, homogener Schichtoberfläche und geringer Schichtdicke identifiziert wurden (Kap. 3.1.3).

Die Schichtstruktur wurde, auf der Oberfläche und an Bruchkanten mittels REM untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass abhängig von der Substrattemperatur, der Precursorkonzentration im Gasstrom und der Schichtdicke, unterschiedliche Strukturen auftreten und gezielt beeinflusst werden können. Die auftretenden Strukturen wurden analysiert und es wurden Parallelen zu bestehenden Schicht- und Strukturzonenmodellen aufgezeigt. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Schichtstruktur bei Belastung mit der Betriebstemperatur der Gassensor- Mikroarrays (GSMA) von 300°C nach sieben Tage noch unverändert vorliegt (Kap. 4.1.2). Die nanoskaligen Veränderungen der Kristallstruktur, wie z.B. Kornwachstum und Sinterverhalten, die bei hohen Temperaturen auftreten, müssen in weiterführenden Untersuchungen studiert werden, um die thermische Stabilität der Schichten optimieren zu können. Darüber hinaus ist die Haftfestigkeit, die Zusammensetzung und das Erscheinungsbild der Schichtstrukturen in Abhängigkeit von der Substrattemperatur und der Precursorkonzentration im Gasstrom zu untersuchen.

Die Gassensitivität der nanogranularen Partikelschichten bei Exposition von Propan, Kohlenmonoxid und Isopropanol konnte experimentell nachgewiesen werden. Dabei zeigen die GSMA mit nanogranularen Schichten in Abhängigkeit vom jeweiligen Testgas gleiche oder bessere Dynamik und Sensitivität im Vergleich zu dem GSMA mit gesputtertem Detektorfeld (Kap. 4.2.2). Die Ansprechzeiten sind bei beiden GSMA-Typen identisch, obwohl die GSMA mit nanogranularen Schichten, durch die unter der Schicht liegenden Messelektroden, einen konstruktions-technischen Nachteil gegenüber den GSMA mit gesputterten Schichten mit aufliegenden Messelektroden haben (Kap. 4.2.3). Das gassensitive Verhalten während der Konditionierungsphase und die Temperaturabhängigkeit der Sensitivität muss in weiterführenden Untersuchungen grundlegend studiert werden, um Potential und Leistungsfähigkeit nanogranularer Detektorfelder vollständig zu erfassen.

Die Haftfestigkeit und mechanische Stabilität der synthetisierten Schichten sind weiter zu opti-

mieren. Ein möglicher Weg dies zu realisieren scheint die Ausnutzung der elektrischen Ladungen zu sein, die die Partikel beim Verlassen der Plasmazone tragen. Es ist demnach zu untersuchen, ob sich die Partikel in einem elektrischen Feld beschleunigen oder abbremsen lassen, um die Auftreffenergie der Partikel auf die Oberfläche zu variieren. Es ist auch denkbar, den Partikelstrom durch geeignete elektrische Felder zu fokussieren oder gezielt ab- und umzulenken.

Anhand sämtlicher Daten sollte es dann möglich sein, Modelle in Anlehnung an die Strukturzonenmodelle nach B. A. MOVCHAN und A. V. DEMCHISHIN zu erarbeiten. Mithilfe dieser Modelle sollten die Gassensitivität, die Schichthaftung, die mechanische Schichtstabilität, die Widerstandshomogenität und die Oberflächen- und Partikelhomogenität der Schicht optimiert werden können.

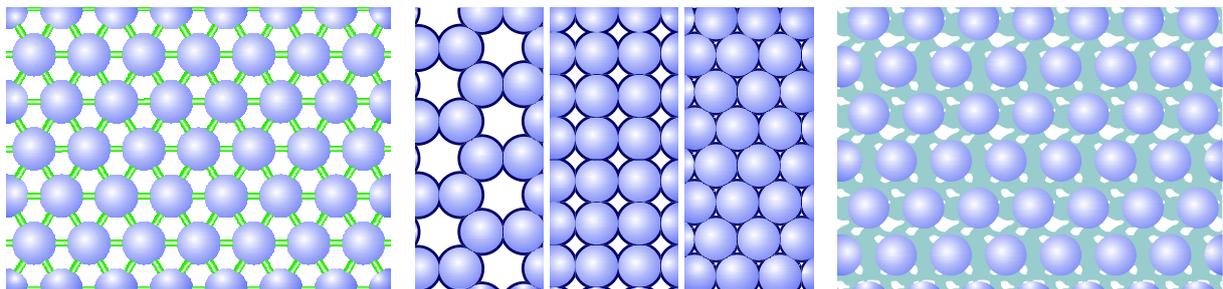


Abb. 5.1: Zweidimensionale Darstellung einer idealen gassensitiven Schicht (links), einer Schicht aus Nanopartikeln mit partieller Sinterbarriere mit unterschiedlich vielen Kontaktstellen pro Nanopartikel (mitte) und einer Schicht mit Nanopartikeln eingebettet in eine leitfähige, poröse Matrix (rechts)

Das Ziel zukünftiger Arbeiten muss vornehmlich die Stabilisierung der funktionstragenden Nanopartikel sein. Dies scheint dann erreicht zu sein, wenn es gelingt, die Agglomeration der Nanopartikel auf Dauer zu verhindern, ohne dass sie den elektrischen Kontakt untereinander verlieren. Im Folgenden werden drei Ansätze diskutiert.

Für die Herstellung einer idealen gassensorischen Metalloxid-Schicht wären Partikel in hexagonal dichtester Kugelpackung nötig, wobei die Partikel durch elektrisch leitfähige Abstandhalter räumlich voneinander getrennt werden. Die Länge der Abstandhalter liegt dabei in der Größenordnung der Durchmesser der zu detektierenden Gasmoleküle. Neben der Weiterleitung der sensorischen Signale erleichtern die Abstandhalter die Diffusion der Gasmoleküle in der Schicht, wodurch schnelle Ansprech- und Erholungszeiten erreicht werden können. Sie verhindern dabei ein Sintern der sensorisch aktiven Partikel, was die gassensorisch aktive Oberfläche thermisch stabilisiert (Abb. 5.1 links). Eine solche Anordnung, zum Beispiel in Form von Kompositkristallen aus Kohlenstoff-Nanoröhrchen und halbleitenden Metalloxid-Nanopartikeln, ist derzeit technisch nicht realisierbar.

Eine Stabilisierung der Gassensitivität nanogranularer Schichten kann auch durch die partielle Beschichtung der Metalloxid-Partikel mit einer gaspermeablen (ggf. katalytisch wirkenden) oder gassensorisch aktiven Sinterbarriere erfolgen. Hierbei ist die Zahl der Kontaktstellen zu Nachbarpartikeln so einzustellen, dass ein schneller Gasaustausch mit der Umgebungsatmosphäre der

Schicht ermöglicht wird. Die Sinterbarriere unterbindet das Sintern und das Kornwachstum. Die Sensorsignale werden durch den Partikelkontakt direkt weitergegeben. Die Anordnung der Partikel in hexagonal dichtester Kugelpackung liefert dabei nicht die optimalen Sensoreigenschaften, da die Gasdiffusion durch die Schicht stark behindert ist (Abb. 5.1 mitte). Prinzipiell könnten Schichten dieser Form mit dem KMPP hergestellt werden, indem Partikel synthetisiert werden, die eine Beschichtung mit einem sinterhemmenden Material von nur wenigen Monolagen tragen. Eine vollständig geschlossene Schicht ist dann nicht mehr zu erwarten.

Eine weitere Möglichkeit, die Reduktion der gassensorisch aktiven Oberfläche zu verhindern, ist die Einbettung der Metalloxid-Partikel in eine elektrisch leitfähige und gaspermeable Matrix (Abb. 5.1 rechts). Dabei muss die elektrische Leitfähigkeit des Matrixmaterials im Bereich der Leitfähigkeit der mit Referenzatmosphäre (synthetische Luft, Raumluft) umgebenen Metalloxid-Partikel sein. Steigt aufgrund von Testgaseinwirkung die Leitfähigkeit der Partikel, verlagert sich die Elektronenleitung vom Matrixmaterial in die Partikel und die Leitfähigkeit der gesamten Schicht steigt. Die maximale Leitfähigkeit der Schicht ist dabei abhängig vom Füllgrad der Schicht, die minimale von der Leitfähigkeit des Matrixmaterials. Solche Schichten könnten hergestellt werden, indem mittels KMPP mit Matrixmaterial beschichtete Partikel synthetisiert, abgeschieden und anschließend oberhalb der GSMA Betriebstemperatur zu gaspermeabel porösen Schichten gesintert werden. Der Füllgrad der Schicht ist dabei über die Dicke der Partikelbeschichtung einstellbar. Da bei dieser Art Sensor kleine Änderungen von hohen Widerständen detektiert werden müssten, wäre zur Auswertung der Sensorsignale ein hoher Messaufwand zu betreiben

Diese Arbeit hat somit den Grundstein für grundlagenorientierte Untersuchungen im Bereich thermisch stabilisierter, nanogranularer, hochporöser und funktionaler Schichten, insitu synthetisiert im KMPP, gelegt. Anwendungsperspektiven in gassensorischen Systemen sowie weiterführende Untersuchungen wurden aufgezeigt.

Literaturverzeichnis

- [1] T. WALTER, C. ARNOLD, J. GOSCHNIK; **Die Karlsruher Mikronase KAMINA: Universeller chemischer Zustandsmelder für Industrie, Umwelt und Haushalt als integrierbares kostengünstiges Mikrosystem**; 5. Statuskolloquium des Programms Mikrosystemtechnik 10./11. Februar 2004, Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA 6990, 239-240
- [2] W. ANDLAUER, M. HARMS, J. GOSCHNICK, IFIA; **Ortung und Erkennung von Gasquellen mit elektronischer Nase**; *Nachrichten Forschungszentrum Karlsruhe Jahrg. 34* 2-3/2002, 103-111
- [3] M. FRIETSCH; **Elektronische Nasen als universelle Zustandsmelder: Ein Markt mit Zukunft**; 5. Statuskolloquium des Programms Mikrosystemtechnik 10./11. Februar 2004, Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA 6990, 45-49
- [4] J. BÜTTNER, N. HUBER, M. BRUNS, O. KRAFT; **Zuverlässigkeitsbewertung thermomechanisch belasteter Mikrobauteile**; 5. Statuskolloquium des Programms Mikrosystemtechnik 10./11. Februar 2004, Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA 6990, 153-158
- [5] J. GOSCHNICK, M. FRIETSCH, T. SCHNEIDER; **Non-uniform SiO₂ membranes produced by ion beam-assisted chemical vapour deposition to tune WO₃ gas sensor microarrays**; *Surface and Coatings Technology* 108-109 (1998), 292-296
- [6] H. SCHAUMBURG; **Werkstoffe und Bauelemente der Elektronik 3: Sensoren**; *B. G. Teubner Stuttgart* (1992), 444-447, ISBN 3-519-06125-2
- [7] S. EHRMANN, J. JÜNGST, J. GOSCHNICK, D. EVERHARD; **Application of a gas sensor microarray to human breath analysis**; *Sensors and Actuators B* 65 (2000), 247-249
- [8] J. GOSCHNICK; **An electronic nose for intelligent consumer products based on a gas analytical gradient microarray**; *Microelectronic Engineering* 57-58 (2001), 693-704
- [9] S. EHRMANN, J. JÜNGST, J. GOSCHNICK; **Automated cooking and frying control using a gas sensor microarray**; *Sensors and Actuators B* 66 (2000), 43-45
- [10] J. GOSCHNICK, I. KORONCZI, M. FRIETSCH, I. KISELEV; **Water pollution recognition with the electronic nose KAMINA**; *Sensors and Actuators B Vol. 106 Issue 1* (2005), 182-186

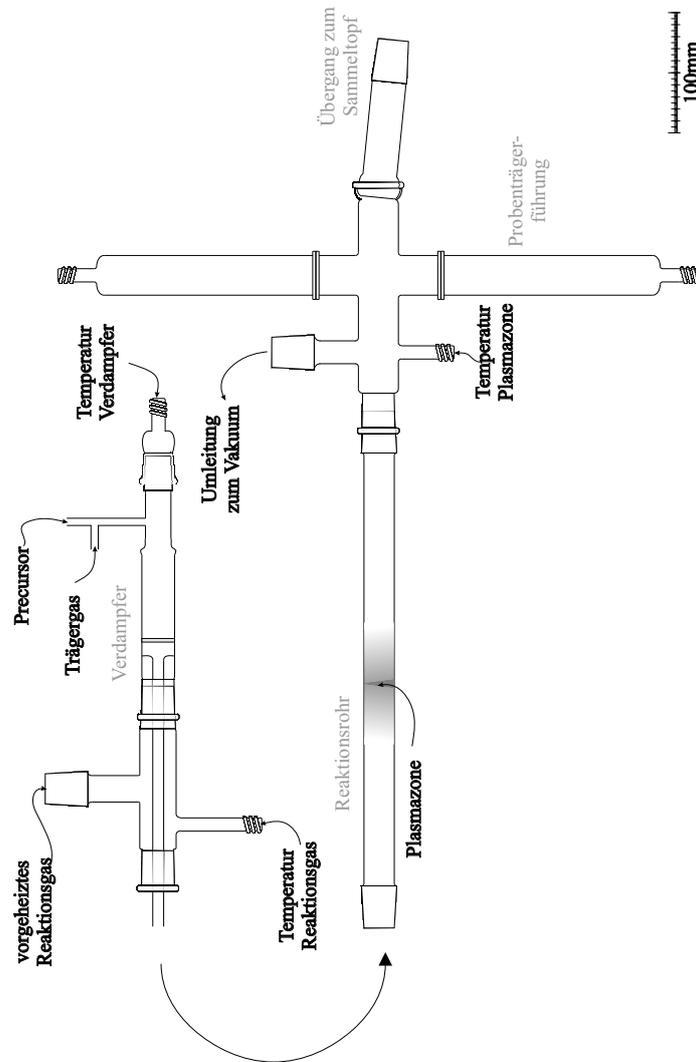
- [11] J. GOSCHNICK, T. SCHNEIDER, T. WALTER; **Nanoskalige Schichten für gasanalytische Mikrosysteme**; 5. Statuskolloquium des Programms Mikrosystemtechnik 10./11. Februar 2004, Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA 6990, 19-24
- [12] T. G. G. MAFFEIS, G. T. OWEN, M. W. PENNY, T. K. H. STARKE, S. A. CLARK, H. FERKEL, S. P. WILKS; **Nano-crystalline SnO₂ gas sensor response to O₂ and CH₄ at elevated temperature investigated by XPS**; *Surface Science* 520 (2002), 29-34
- [13] A. Z. ADAMYAN, Z. N. ADAMIAN, V. M. AROUTIOUNIAN; **Preparation off SnO₂ Films with Thermally Stable Nanoparticles**; *Sensors* 2003, 3, 438-442
- [14] I. JIMENEZ, A. CIRERA, J. FOLCH, A. CORNET, J. R. MORANTE; **Innovative method of pulverisation coating of prestabilized nanopowders for mass production of gas sensors**; *Sensors and Actuators B* 78 (2001), 78-82
- [15] S. G. ANSARI, P. BOROOJERDIAN, S. R. SAINKAR, R. N. KAREKAR, R. C. AIYER, S. K. KULKARNI; **Grain size effects on H₂ gas sensitivity of thick film resistors using SnO₂ nanoparticles**; *Thin Solid Films* 295 (1997), 271-276
- [16] G. ZHANG, M. LIU; **Effect of particle size and dopant on properties of SnO₂-based gas sensors**; *Sensors and Actuators B* 69 (2000), 144-152
- [17] J. ARBIOL, P. GOROSTIZA, A. CIRERA, A. CORNET, J. R. MORANTE; **In situ analysis of the conductance of SnO₂ crystalline nanoparticles in the presence of oxidizing or reducing atmosphere by scanning tunneling microscopy**; *Sensors and Actuators B* 78 (2001), 57-63
- [18] M. EGASHIRA, Y. SHIMIZU, T. HYODO; **Porous Tin Dioxide Materials for Gas Sensor Application**; *Materials Research Society* (2005) Vol. 828 A1.1.1-A1.1.10
- [19] D. VOLLATH, D. V. SZABÓ; **Synthesis and Properties of Nanocomposites**; *Advanced Engineering Materials* 2004, 6, No. 3, 117-126
- [20] D. V. SZABÓ, D. VOLLATH; **Nanocomposites from coated Nanoparticles**; *Adv. Materials* (1999), 11, No. 15, 1313-1316
- [21] D. VOLLATH, D. V. SZABÓ; **Nanocomposites – neue Funktionswerkstoffe an der Schwelle zur industriellen Anwendung**; *NACHRICHTEN – Forschungszentrum Karlsruhe, Jahrg. 31* (2-3/1999), 197-206
- [22] D. VOLLATH, K. E. SICKAFUS; **Synthesis of nanosized ceramic oxide powders by microwave plasma reactions**; *Nanostructured Materials, Vol. 1* Iss. 5 (1992), 427-437
- [23] D. VOLLATH, E. K. SICKAFUS; **Synthesis of nanosized ceramic nitride powders by microwave supported plasma reactions**; *Nanostructured Materials, Vol. 2* Iss. 5 (1993), 451-456

- [24] D. VOLLATH, D. V. SZABÓ; **Synthesis of nanopowders by the microwave plasma process- basic considerations and perspectives for up scaling**; *“Innovative Processing of Films and Nanocrystalline Powders”*, editor Kwang-Leong Choy, Imperial College Press (2002), 219-249, ISBN 1-86094-316-0
- [25] D. VOLLATH, D. V. SZABÓ, J. FUCHS; **Synthesis and properties of ceramic - polymer composites**; *NanoStructured Materials, Vol. 12* (1999), 433-438
- [26] D. VOLLATH, D. V. SZABÓ; **Beschichtete Nanoteilchen: Ausgangsmaterial für neuartige Nanocomposites**; *NACHRICHTEN – Forschungszentrum Karlsruhe, Jahrg. 30* (3-4/1998), 167-174
- [27] **Gasgesetze**; *Römpp Online Lexikon, RD-07-00228*
- [28] D. MESCHEDE; **Gerthsen Physik**; *Springer ISBN 3-540-02622-3*
- [29] D. VOLLATH, D. V. SZABÓ; **Coated nanoparticles: A new way to improve nanocomposites**; *Journal of Nanoparticle Research* (1999), 235-242
- [30] H. BÖHM; **Einführung in die Metallkunde**; *BI Hochschultaschenbücher, ISBN 3-411-00196-8*
- [31] J. D. VERHOEVEN; **Fundamentals of Physical Metallurgy**; *Wiley ISBN 0-471-90616-6*
- [32] M. MÜHLEISEN, A. MÖBIUS; **Vorrichtung zur reflexionsarmen Absorption von Mikrowellen**; *DE 195 28 343 C2*
- [33] K.-H. HAAS, F. HUTTER, H. SCHMIDT; **Keramische Technologien in der Sensorik**; *Technologietrends in der Sensorik, VDI/VDE Technologiezentrum Informationstechnik GmbH(1988)*
- [34] F. SCHMIDT; **Wirkung einer SiO₂-Membran auf einem Gassensormikroarray mit nanogranularem SnO₂-Detektorfeld**; *Diplomarbeit, Forschungszentrum Karlsruhe (2004)*
- [35] N. YAMAZOE, Y. KUROKAWA, T. SEIYAMA; **Effects of additives on semiconductor gas sensors**; *Sensors and Actuators, 4* (1983), 283-289
- [36] W. GÖPEL; **Technologien für die chemische und biochemische Sensorik**; *Technologietrends in der Sensorik, VDI/VDE Technologiezentrum Informationstechnik GmbH(1988)*
- [37] M. BRUNS, M. FRIETSCH, E. NOLD, V. TROUILLET, H. BAUMANN, R. WHITE, A. WRIGHT; **Surface analytical characterisation of SiO₂ gradient membrane coatings on gas sensor microarrays**; *J. Vac. Sci. Technol.* (2003), 1109-1114
- [38] A. F. HOLLEMAN, E. WIBERG, N. WIBERG; **Lehrbuch der Anorganischen Chemie 101. Auflage**; *Walter de Gruyter ISBN 3-110-12641-9* (1995), 961-973

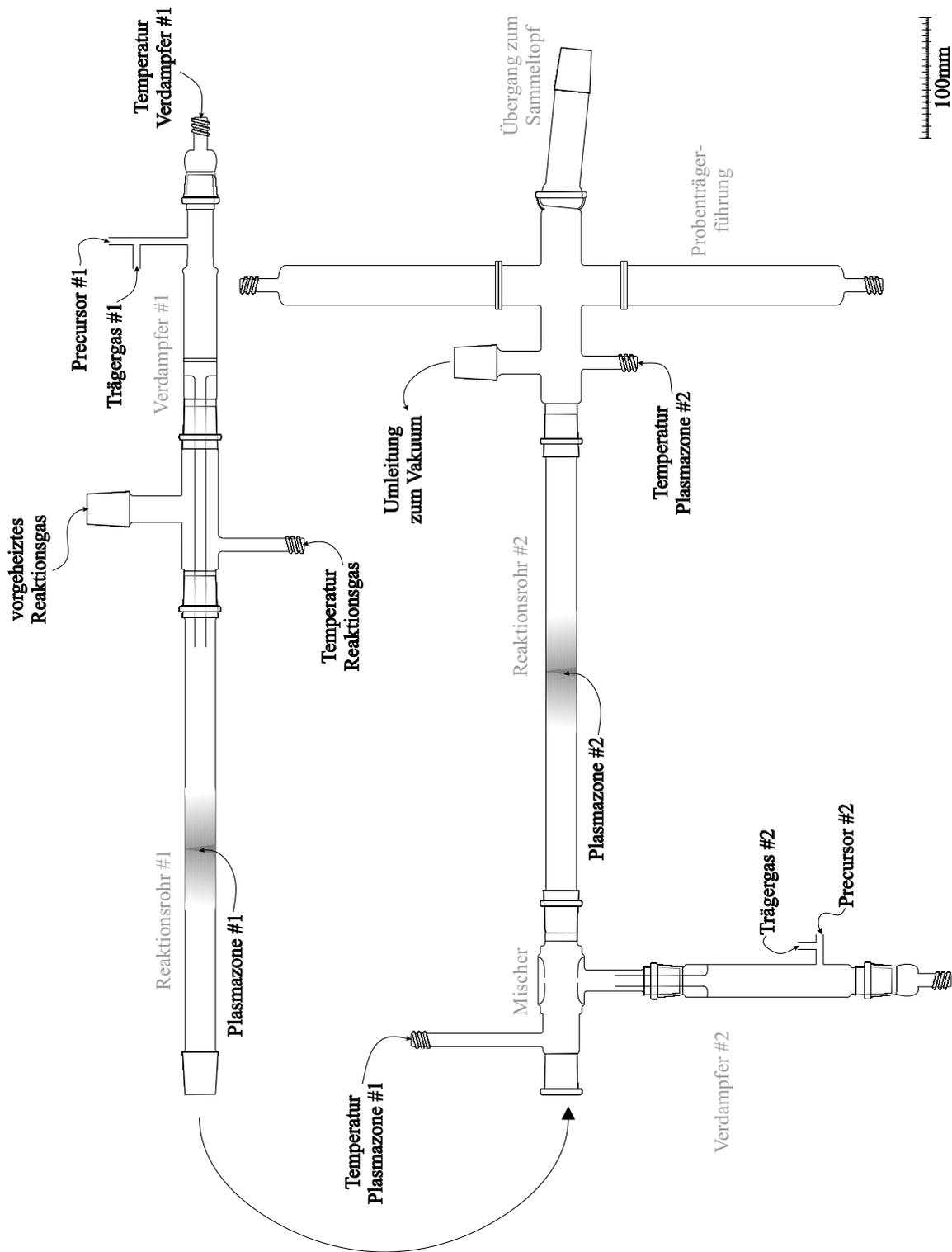
- [39] KLEBER, BAUTSCH, BOHM; **Einführung in die Kristallographie**; Verlag Technik ISBN 3-341-01205-2, 378-384
- [40] C. E. MORTIMER, U. MÜLLER; **Chemie 8. Auflage**; Thieme ISBN 3-13-484308-0 (2003), 185-186
- [41] S. TRASATTI; **Electrodes of conductive metallic oxides**; Elsevier scientific publishing company ISBN 0-444-41699-4 (1980)
- [42] R. BLACHNIK; **D'Ans-Lax Taschenbuch für Chemiker und Physiker Band 3 Elemente, anorganische Verbindungen und Materialien, Minerale 4. Auflage**; Springer ISBN 3-540-60035-3, 740
- [43] P. KOFSTAD; **Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides**; Wiley-Interscience ISBN 0-471-49776-2 (1972)
- [44] P. SCHERRER; **Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen**; *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen* (1918), 98-100
- [45] P. FISCHER; **Fraktale als Ideengeber für Kreativität - Eine Einführung mit Beispielen**; <http://www.medienobservationen.uni-muenchen.de/artikel/computer/FRAKTAL/fraktal.html>, Stand 21.06.2005
- [46] B. A. MOVCHAN, A. V. DEMCHISHIN; **Study of the structure and properties of thick vacuum condensates of Nickel, Titanium, Tungsten, Aluminium oxide and Zirconium dioxide**; *Fiz. metal. metalloved.*, 28 No. 4 (1969), 653-660
- [47] J. A. THORNTON; **The microstructure of sputter-deposited coatings**; *J. Vac. Sci. Technol.* (1986), 3059-3065
- [48] J. A. THORNTON; **Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings**; *J. Vac. Sci. Technol.* (1974), 666-670
- [49] R. MESSIER, A. P. GIRI, R. A. ROY; **Revised structure zone model for thin film physical structure**; *J. Vac. Sci. Technol.* (1984), 500-503

A Glasgeräte des Karlsruher Mikrowellen-Plasma-Prozesses

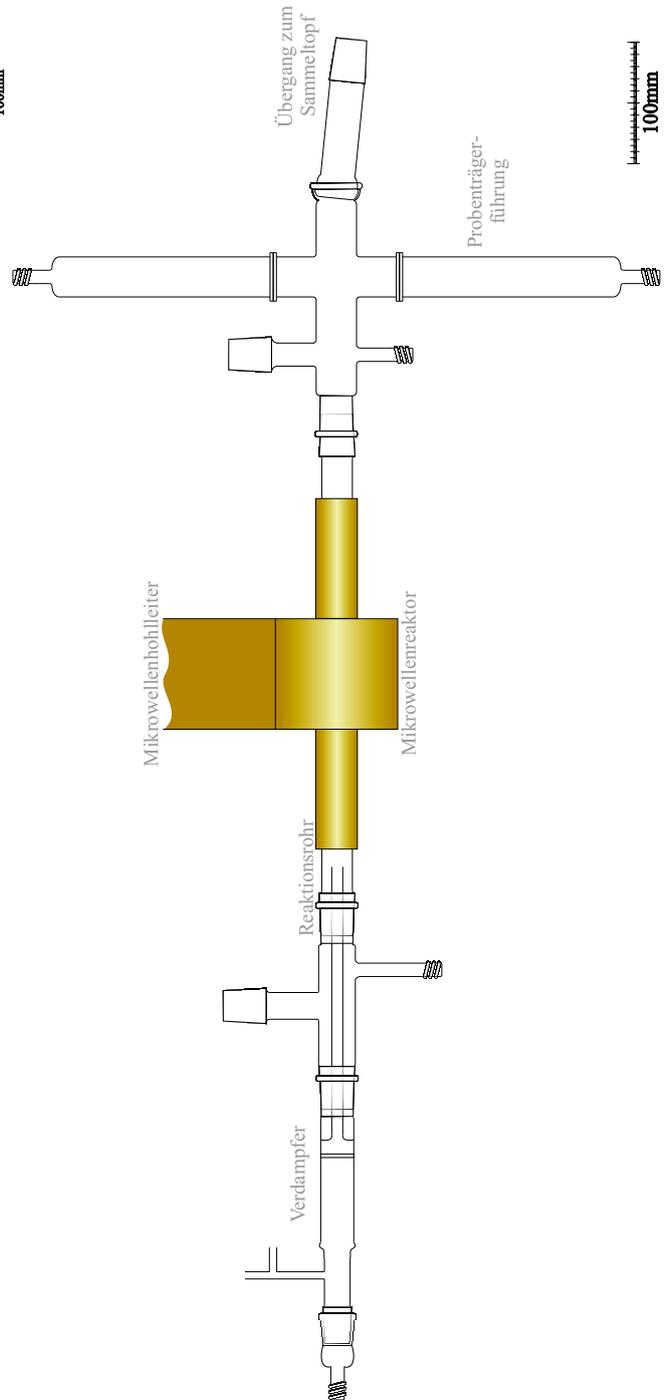
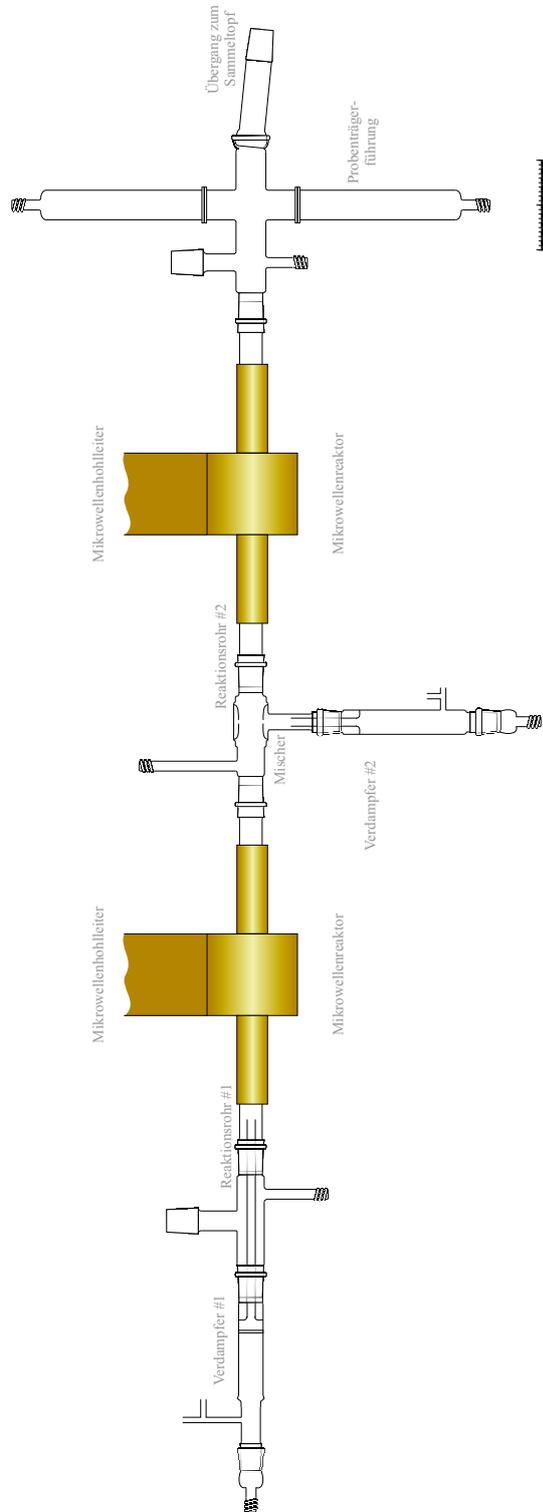
A.1 Aufbau mit einer Plasmazone



A.2 Aufbau mit zwei Plasmazonen



A.3 Übersicht mit einer und zwei Plasmazonen



B Gasmischsystem

