

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 5852

Herstellung von dünnen sensitiven Membranen  
für Gas- und elektrochemische Sensoren  
mittels HF-Magnetron-Co-Sputtern

M. Bruns, S. Dosenbach, U. Geckle, H. Klewe-Nebenius,  
H. Lutz, E. Willam und H.J. Ache

Institut für Instrumentelle Analytik  
Projekt Mikrosystemtechnik

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

1996

*Zusammenfassung:* Herstellung von dünnen sensitiven Membranen für Gas- und elektrochemische Sensoren mittels HF-Magnetron-Co-Sputtern

Bei der Entwicklung neuartiger, miniaturisierter chemischer Sensoren und Sensorsysteme ist die gezielte Herstellung dünner sensitiver und/oder funktionaler Schichten von wesentlicher Bedeutung. Dabei müssen stets Aufbau, Struktur und Zusammensetzung der Schichten dem jeweiligen Problem angepaßt und für den geplanten Einsatz optimiert werden. Darüber hinaus ist sicherzustellen, daß die Schichten reproduzierbar erzeugt werden und der jeweilige Prozeß auch für eine spätere Massenfertigung geeignet ist. Zu diesem Zweck wurden im Institut für Instrumentelle Analytik des Forschungszentrums Karlsruhe auf der Basis von Magnetron-Kathoden verschiedene Beschichtungsanlagen in Standard-UHV-Technik aufgebaut. Dadurch ist zum einen eine hohe Reinheit der erzeugten Schichten, zum anderen eine in der Entwicklungsphase unerläßliche Variationsbreite und Austauschbarkeit der eingesetzten Komponenten gewährleistet. Als wesentlichster Schritt wurden spezielle Co-Sputter-Targets entwickelt, die es erlauben, auch komplexe Mehrkomponenten-Systeme mit nur einer Sputterkathode definiert und reproduzierbar herzustellen. Reinheit, Stöchiometrie und Reproduzierbarkeit der Schichten wurden mit Hilfe umfangreicher oberflächenanalytischer Messungen geprüft und sichergestellt.

*Abstract:* Preparation of thin sensitive films for gas and electrochemical sensors by means of RF magnetron co-sputtering

For the development of novel miniaturized chemical sensors and sensor systems the definite production of thin sensitive and/or functional layers is of fundamental importance. For this aim built-up, structure, and composition of the layers have to be adjusted to the respective problem and optimized for the planned application. Furthermore, reproducibility of the fabricated layers as well as the suitability of the applied process for a lateron mass production has to be guaranteed. For this purpose, at the Institute of Instrumental Analysis of the Forschungszentrum Karlsruhe several sputtering set-ups have been constructed on the basis of RF magnetron cathodes using standard UHV technique. This ensures on one hand a high purity of the produced layers. On the other hand, as an indispensable prerequisite for the development phase, it is possible to vary and exchange the used components easily. The most important step of the present work was the development of special co-sputter targets enabling the defined and reproducible fabrication of multicomponent systems using only a single sputtering cathode. Purity, stoichiometry, and reproducibility of the layers was checked and proved by means of ample surface analytical investigations.

# **Inhaltsverzeichnis**

1 EINLEITUNG .....	1
2 SPUTTERN ALS PRÄPARATIVE METHODE .....	3
2.1 Grundlagen .....	3
2.2 Co-Sputter-Targets .....	5
3 EXPERIMENTELLES .....	7
3.1 Sputteranlagen .....	7
3.2 Targets/Substrate/Chemikalien .....	7
3.3 XPS/AES Messungen .....	7
4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION .....	10
4.1 Ti-dotierte NAS-Interfaceschichten für "all-solid-state" Na <sup>+</sup> -Sensoren .....	10
4.1.1 Zielsetzung .....	10
4.1.2 Schichtherstellung .....	11
4.1.3 Oberflächenanalytische Charakterisierung .....	12
4.2 Pt-dotierte SiO <sub>x</sub> -Interfaceschichten für Mikroelektroden .....	17
4.2.1 Zielsetzung .....	17
4.2.2 Schichtherstellung .....	17
4.2.3 Oberflächenanalytische Charakterisierung .....	18
4.3 Pt-dotierte SnO <sub>2</sub> -Schichten für Gassensoren .....	22
4.3.1 Zielsetzung .....	22
4.3.2 Schichtherstellung .....	22
4.3.3 Oberflächenanalytische Charakterisierung .....	23
5 SCHLUSSBEMERKUNG .....	26
6 LITERATUR .....	28

## **1 Einleitung**

Im Institut für Instrumentelle Analytik (IFIA) des Forschungszentrums Karlsruhe (FZK) werden seit einigen Jahren erfolgreich Mikroanalysesysteme (ELMAS, Gassensor-Chip etc. [1,2]) mit unterschiedlichen Applikationszielen entwickelt. Dazu müssen in zunehmendem Maße sensitive Schichten im Dickenbereich weniger Nanometer sowie funktionale Schichten mit Dicken bis in den Mikrometerbereich entwickelt und reproduzierbar hergestellt werden. Aufgrund der wenigen Einschränkungen bezüglich des Substratmaterials und der Vielfalt der übertragbaren Materialien wurde für diese Arbeiten das Magnetronspütern als ein zu planartechnologischen Prozessen kompatibles PVD-Verfahren (physical vapor deposition) ausgewählt. Für die Qualität der Schichten ist es während der Entwicklungsphase unerlässlich, die verschiedenen Systeme in separaten Rezipienten herzustellen, um z.B. Verunreinigungen durch Memory-Effekte zu vermeiden. Gegenüber kommerziellen Laboranlagen läßt sich dies äußerst kostengünstig durch Verwendung von UHV-Standardbauteilen (Ultra-Hoch-Vakuum) realisieren, die zusätzlich einen hohen Reinheitsgrad (Restgas, Ölfreiheit etc.) garantieren. Allerdings kann auf diesen Anlagen in der Regel nur eine einzelne Sputterkathode eingesetzt werden, so daß für die Herstellung von Mehrkomponentensystemen aus einfachen Grundmaterialien oder aber zur gezielten Sensitivitäts- bzw. Selektivitätsveränderung von Basis-Sensorschichten durch geeignete Dotierung mit z.B. Edelmetallen spezielle Co-Sputtertargets entwickelt werden müssen, mittels deren Zusammensetzung die Schichtstöchiometrie variiert und optimiert werden kann. Hierfür ist es erforderlich, neben der Sputtercharakteristik des Magnetrons besonders auch die Materialeigenschaften von Basistarget und Dopant (Wärmeleitfähigkeit, Schmelzpunkt, Sputterraten etc.) zu berücksichtigen. Diese Targets ermöglichen dann für die jeweiligen Entwicklungsziele schnell und kostengünstig die Realisierung nahezu beliebiger Stöchiometrien zur Optimierung der gewünschten Schichteigenschaft, so daß erst nach Ermittlung der optimalen Schichtzusammensetzung die eigentlichen Mischtargets z.B. für eine Massenfertigung hergestellt werden müssen.

Die zur Optimierung der Herstellungsparameter notwendigen Informationen über Realisierung und Reproduzierbarkeit der gewünschten Schichtstöchiometrien liefern oberflächenanalytische Methoden. Diese können darüber hinaus zur grundlegenden Charakterisierung der Membranen sowie zum Nachweis von Alterungs- bzw. Korrosionsprozessen in oberflächennahen Schichten, die zur Verschlechterung der sensitiven Eigenschaften führen, eingesetzt werden. Die mit einigen (vom untersuchten System abhängigen) Einschränkungen zerstörungsfreie röntgenstrahlinduzierte Photoelektronenspektroskopie (XPS) ist hier besonders geeignet, da sie Speziation und Quantifizierung erlaubt und - aufgrund ihrer häufig geringen destruktiven Einwirkung - die untersuchten Membranen im Anschluß auch noch für

den eigentlichen analytischen Funktionstest zur Verfügung stehen. Augerelektrovenspektroskopie (AES), zusammen mit materialabtragendem  $\text{Ar}^+$ -Ionenbeschuß, wird zur Untersuchung des vertikalen Schichtaufbaus eingesetzt. Bei diesen Tiefenprofilen ist neben der Schichtdickenbestimmung die tiefenaufgelöste Information über Homogenität der Elementverteilung die wesentliche Aussage. Auch diese destruktive Methode erlaubt es aufgrund der geringen lateralen Ausdehnung (minimale Sputterfläche =  $1 \text{ mm}^2$ ), die so untersuchten Membranen auch noch auf ihre sensorische Eignung zu testen. Weiter besteht damit die Möglichkeit, auch orts aufgelöste Informationen über die laterale Homogenität der Schichten zu erhalten.

Ziel der Untersuchungen war es, für die im IFIA eingesetzten Magnetrontypen (Planarmagnetron; Invertiertes Zylindermagnetron) durch geeignete Kombination von Basis- und Dopantmaterial Co-Sputtertargets zu entwickeln. Zentrales Anliegen dabei ist der Nachweis der Reproduzierbarkeit bzgl. Stöchiometrie sowie vertikaler/lateraler Homogenität.

An den folgenden Beispielen aus den aktuellen Entwicklungsarbeiten soll die Flexibilität und Leistungsfähigkeit dieser vielfältig verwendbaren Technik aufgezeigt werden:

- Ionen-/elektronenleitende Zwischenschichten für "all-solid-state"  $\text{Na}^+$ -Sensoren durch Ti-Dotieren von Na-sensitiven Glasmembranen
- Elektronenleitende Zwischenschichten für Mikroelektroden durch Pt-Dotieren von  $\text{SiO}_2$ -Schichten
- Edelmetalldotierte Metalloxidfilme für Gassensoren durch Pt-Dotieren von  $\text{SnO}_2$ -Schichten.

Ein weiteres Beispiel stellt die Herstellung  $\text{Cu}^+$ -sensitiver Schichten durch Dotieren von  $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$ -Chalkogenidglas mit unterschiedlichen Cu-Gehalten dar, worüber an anderer Stelle [8] bereits berichtet wurde.

## 2 Sputtern als präparative Methode

### 2.1 Grundlagen

Bei der Kathoden-Zerstäubung wird im Sputtergas (Inertgas, z.B. Ar; Reaktivgas, z.B. O<sub>2</sub>) bei Drücken zwischen 10<sup>-3</sup> und 10<sup>-2</sup> mbar eine Gasentladung erzeugt. Die im elektrischen Feld zwischen Kathode und Substrat beschleunigten Gasionen treffen mit einer Energie von einigen keV auf das Target, wobei sowohl durch thermische Verdampfung als auch durch direkte Impulsübertragung Atome und Molekülfragmente abgelöst werden. Die Fraktionierungseffekte bei Mehrkomponentensystemen sind aber geringer als bei ausschließlich thermischer Verdampfung, da insbesondere bei hohen Ionenenergien der Stoßmechanismus bevorzugt ist. Das zerstäubte Material besteht zu 99% aus Neutralteilchen, die sich dann in der Randzone der Gasentladung, z.B. auf einer Substratunterlage, in dünnen Schichten abscheiden.

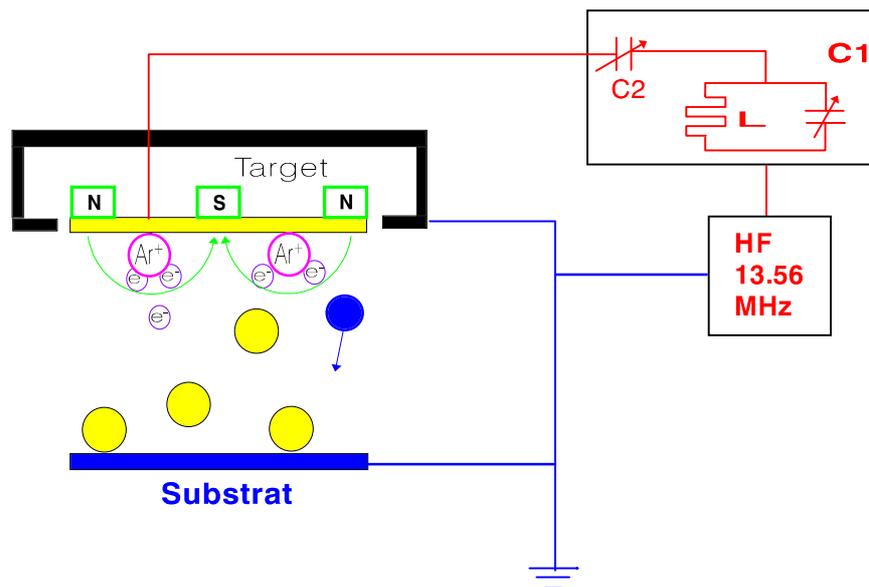


Abb.1: Schematischer Querschnitt eines Planarmagnetrons

Zum Zerstäuben von Isolatoren muß ein Hochfrequenzfeld angelegt werden, da beim DC-Verfahren der Zerstäubungsprozeß aufgrund der positiven Aufladung des Targets abgebrochen wird. Bei einer Diodenanordnung wird die HF-Spannung ( $f=13.56$  MHz) über eine Matchbox (Induktivität und zwei variable Kapazitäten zur Anpassung der Lastimpedanz des Rezipienten an den 50 Ohm Ausgangswiderstand des HF-Generators) an die Kathode gelegt, vgl. Abb.1. Der Kondensator C<sub>2</sub> in der Kathodenzuleitung bewirkt zusätzlich ein DC-

Potential, da aufgrund der höheren Beweglichkeit der Elektronen während der positiven Halbwelle erheblich mehr Elektronen zur Kathode gelangen als Ionen während der negativen Halbwelle. Die Kathode lädt sich dann solange negativ auf, bis ein Gleichgewicht zwischen Elektronen- und Ionenstrom herrscht, mit dem Ergebnis, daß nur das Kathodenmaterial zerstäubt wird.

Zur Erhöhung der Abscheiderate auf etwa das Zehnfache wird beim Magnetron dem elektrischen Feld der Glimmentladung durch Permanentmagnete hinter der Kathodenplatte ein magnetisches Feld überlagert. Dadurch werden die Elektronen aufgrund ihrer kleinen Gyrationradien in der Nähe der Targetoberfläche konzentriert, der Ionisierungsgrad des Plasmas vor der Kathode und damit die Erosion der Targetoberfläche nimmt zu und ist dort am größten, wo die Vertikalkomponente des Magnetfeldes null ist. Dies ist aber gleichzeitig ein Nachteil der Magnetronkathoden: das Target wird ungleichmäßig abgetragen (etwa 20-30% Ausnutzung), vgl. Abb.2. Obwohl das Magnetronkonzept auf DC-Betrieb basiert (stationäre  $E \times B$ -Drift), lassen sich die Kathoden auch mit HF betreiben, jedoch sind die Zerstäubungsraten bei gleicher Leistungsdichte etwas kleiner [3, 4].



Abb.2: SnO<sub>2</sub>-Target nach ca. 120 h Sputterzeit mit deutlich sichtbarer Haupterosionszone

Die Übertragung des Targetmaterials gelingt im allgemeinen unter Erhaltung der vorgegebenen Stöchiometrie. Oxide können jedoch nur reaktiv, d.h. mit sauerstoffhaltigem Sputtergas (z.B. Ar/O<sub>2</sub> 80/20 Vol.%) reproduzierbar entsprechend der Targetzusammensetzung abgeschieden werden. Bei der Verwendung von Inertgas würden in jedem Fall substöchiometrische Oxide entstehen, da ein Teil des targeteigenen Sauerstoffs beim Sputtern entweder bereits in Form negativer Ionen emittiert oder im Kathodendunkelraum durch Einfang von

Elektronen ionisiert wird. In beiden Fällen können diese  $O^-$ -Ionen nicht mehr zur Schichtbildung beitragen. In konventionellen planparallelen Anordnungen werden sie durch das Sputterpotential in Substratrichtung beschleunigt, auf ihrem Weg dorthin aber größtenteils entladen, so daß sie das Substrat als energiereiche Neutralteilchen erreichen. Diese Neutralteilchen sputtern die aufwachsende Schicht teilweise wieder ab und werden aufgrund ihrer hohen Energie selbst kaum in die Schicht eingelagert. Oxidgemische lassen sich in diesen Anordnungen gar nicht stöchiometrisch übertragen, da durch den Teilchenbeschuß aufgrund von präferentiellm Sputtern oder von strahlungsinduzierter Oberflächendiffusion die Schichtzusammensetzung maßgeblich beeinflusst wird. Derartige Materialien können nur dann reproduzierbar übertragen werden, wenn das Substrat dem Teilchenbeschuß z.B. durch Verwendung eines Invertierten Zylindermagnetrons, Abb.3, entzogen wird [5, 6]. Bei diesem Aufbau befindet sich das Substrat außerhalb des zylinderförmigen Targets, so daß negative Ionen, die im Dunkelraumbereich beschleunigt werden, nicht das Substrat, sondern nur den gegenüberliegenden Bereich des Zylindertargets erreichen.

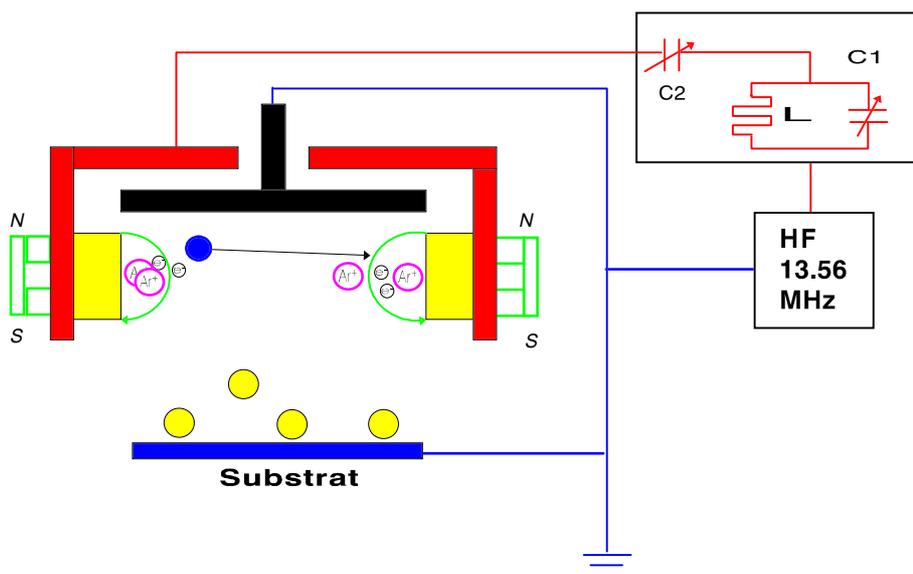


Abb.3: Schematischer Querschnitt eines Invertierten Zylindermagnetrons

## 2.2 Co-Sputtertargets

Der offensichtliche Nachteil geringer Targetausnutzung bei Magnetronkathoden läßt sich bei der Entwicklung von Co-Sputtertargets vorteilhaft ausnutzen, um aus einfachen Grundmaterialien (Target und Dopant) komplexe Mehrkomponenten-Schichtsysteme mit definierter Stöchiometrie reproduzierbar herzustellen. Auf diese Art ist es z.B. bereits gelungen,

kupferdotierte Chalkogenidglasmembranen für  $\text{Cu}^{2+}$ -sensitive potentiometrische Sensoren herzustellen [7,8].

Zentrales Problem beim Co-Sputtern von  $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$ -Glas und Kupfer ist der äußerst niedrige Schmelzpunkt des Chalkogenidglases ( $T_m=200\text{ }^\circ\text{C}$ ) zusammen mit dessen geringer Wärmeleitfähigkeit. Für  $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$  muß daher während des Sputterns intensive Kühlung gewährleistet sein, um den konkurrierenden Verdampfungsprozeß zurückzudrängen. Dies gelingt mit in der in Abb.4 wiedergegebenen Targetgeometrie. Hierbei wird das gut wärmeleitende Dotiermaterial Kupfer als Basistarget verwendet und  $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$ -Glasscheiben (Durchmesser: 10 mm, Dicke: 4mm) in Löcher im Bereich der kreisförmigen Haupterosionszone des Cu-Targets eingeklebt. Über eine Cu-Lochmaske wird einerseits der Kleber abgedeckt und andererseits die dem Plasma exponierte  $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$ -Fläche pro Glasscheibe definiert. Über die Anzahl der Löcher und deren Durchmesser können CuAsSe-Schichten mit Kupferkonzentrationen zwischen 30 und 90 At.% reproduzierbar abgeschieden werden, wobei das Konzentrationsverhältnis  $[\text{As}]/[\text{Se}]=1.0$  des Targetglases auch in den unterschiedlichen Filmen wiedergefunden wird [8].

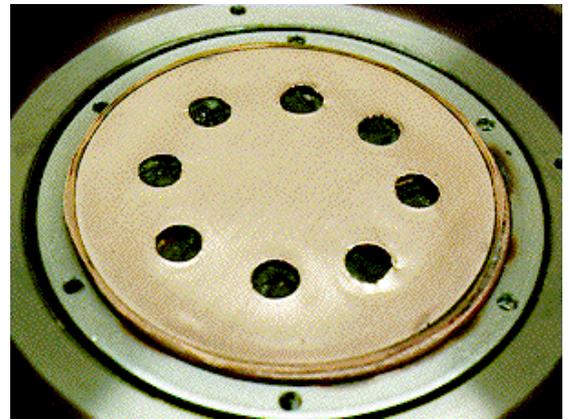
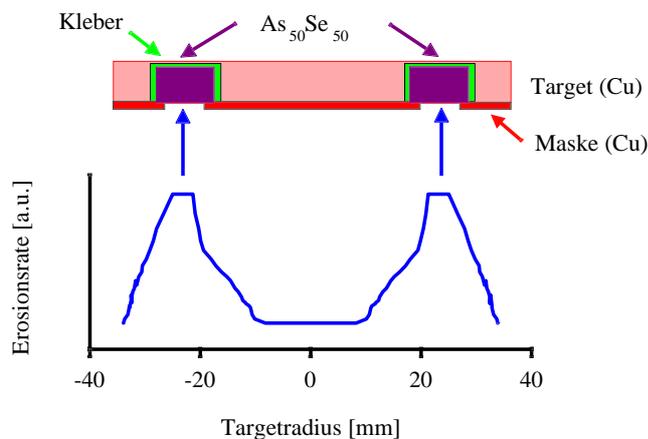


Abb.4: Schematischer Querschnitt (links) und Foto (rechts) eines Kupfer-Chalkogenid Co-Sputtertargets mit acht  $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$ -Flächen entlang der kreisförmigen Haupterosionszone einer 3“-Magnetronkathode

### 3 Experimentelles

#### 3.1 Sputteranlagen

Die Filmherstellung wurde mit 3“-Planar-Magnetronkathoden vom Typ *US Gun II low profile* (AP&T, Nürtingen) bzw. mit einem Invertierten Zylindermagnetron vom Typ *IzM 100* (Hitec-Materials, Karlsruhe) in UHV-Sputteranlagen durchgeführt. Diese bestehen aus Standard-DN 150 CF- oder DN 100 CF-Doppelkreuzrezipienten mit Vorsputterblende, Substratposition mit z-Hub (US GUN: Target-Substrat-Abstand = 100-200 mm, IZM: Target-Substrat-Abstand = 35-60 mm), Gaseinlaßsystem mit Thermoventil-Regelung für konstanten Sputtergasdruck von  $1 \times 10^{-3}$  mbar, Schwingquarz-Schichtdickenmonitor (XTC/2, Leybold, Hanau) und Schnellschlußtür mit Sichtfenster für schnellen Substratwechsel. Mit Turbopumpständen vom Typ TSU 180H (Balzers, Liechtenstein) wird ein Basisdruck von  $1 \times 10^{-7}$  mbar erreicht. In Abhängigkeit von der thermischen Belastbarkeit der verschiedenen Targetmaterialien wurden HF-Leistungen von maximal 300 Watt eingespeist (Generator und Anpassungsnetzwerk PFG 300 RF, Hüttinger, Freiburg).

#### 3.2 Targets/Substrate/Chemikalien

In den verschiedenen Sputteranlagen wurden bei den bisherigen Anwendungen hauptsächlich folgende Targets eingesetzt:

Standard-Planartargets mit 75 mm Durchmesser und 2-6 mm Dicke:

- SnO<sub>2</sub>, 99.9 %, Leybold, Hanau
- SiO<sub>2</sub>, 99.9 %, Leybold, Hanau
- As<sub>50</sub>Se<sub>50</sub>-Glas, Yu. Vlasov, Universität St. Petersburg

Zylindertargets mit 50 mm Außendurchmesser und 2.5 mm Wandstärke:

- NAS 11/18 bzw. NAS 20/17; IFIA/FZK und Hitec-Materials, Karlsruhe, hergestellt durch Heißpressen von Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>-Sol-Gel-Pulvern  
Zusammensetzung: 11 mol.%, 18 mol.%, 71 mol.% bzw. 20 mol.%, 17 mol.%, 63 mol.%

Für inertes Sputtern wurde Ar 6.0 und für Reaktivsputtern eine Mischung von Ar 6.0/O<sub>2</sub> 4.8, 80/20 Vol.% (Messer-Griesheim, Frankfurt) als Sputtergas eingesetzt. Als Dotierungsmaterial wurden Pt-, Fe, Ti- und Cu-Folien (99.95%, Goodfellow, Cambridge, UK) verwandt. Alle Lösungsmittel wurden in “VLSI Selectipur“-Qualität und die Chemikalien in p.a. Qualität eingesetzt, (Merck KGaA, Darmstadt). Als Substrate wurden Halbleiterstrukturen mit den Ausmaßen 25x10 mm<sup>2</sup> bzw. 8x5 mm<sup>2</sup> und der Schichtfolge: p-type Si (500 µm) /SiO<sub>2</sub> (30 nm)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (70 nm) sowie 3“-Wafer mit der Schichtfolge: SiO<sub>2</sub> (500 nm)/p-type Si (500 µm)/SiO<sub>2</sub> (500 nm), *cis*, Erfurt, eingesetzt. Alle Substrate wurden nacheinander mit deionisiertem Wasser, Aceton und Methanol gereinigt und anschließend getrocknet.

### 3.3 XPS/AES Messungen

Die oberflächenanalytischen Untersuchungen wurden mit einem ESCALAB 5 Multimethoden-Spektrometer (Vacuum Generators, East Grinstead, UK) durchgeführt, das XPS (röntgenstrahlinduzierte Photoelektronen-Spektroskopie) und AES (Augerelektronen-Spektroskopie) sowie Argonionen-Ätzen als materialabtragendes Verfahren im selben UHV-System (Basisdruck  $< 10^{-10}$  mbar) ermöglicht.

Die XPS-Spektren wurden mit Mg- bzw. Al-K $\alpha$ -Strahlung mit 200 Watt Röntgenröhrenleistung und einem Strahl-Durchmesser von 8 mm angeregt. Die kinetischen Energien der Photoelektronen wurden mit einem hemisphärischen 150° Sektorfeldanalysator im CAE-Mode (*constant analyser energy*) mit einer Durchlaßenergie von 20 eV für Element- und 50 eV für Übersichtsspektren gemessen. Die Bindungsenergien wurden generell auf die Gold Photolinie Au 4f<sub>7/2</sub> = 84.0 eV bzw. die Photolinie des Kontaminations-Kohlenstoffs C 1s = 285.0 eV referenziert. Die Spektrometersteuerung und Datenerfassung während des Experiments sowie die Datenanalyse wurden mit dem Softwarepaket VGX-900 durchgeführt. Zur Analyse von Multipletts in den XPS-Spektren können bis zu 6 Gauss-Peaks mit variablen Lorentzbeiträgen und Asymmetrien angepaßt werden. Für die exakte Quantifizierung sind experimentell nur sehr schwer zugängliche, die Intensität der Photolinie 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  $\sigma$  nach Scofield [9] zu korrigieren.

AES-Spektren wurden mit einer rasterbaren Elektronenkanone LEG 100 (500 nm minimaler Spotdurchmesser, 5 keV Elektronenenergie und 5-20  $\mu\text{A}/\text{mm}^2$  Probenstromdichte) angeregt und mittels lock-in-Verstärkertechnik differenziert registriert (Analysator im *constant retard ratio* Mode, CRR=4). Bei AES-Tiefenprofilen wurde der Materialabtrag mit einer rasterbaren Ar-Ionenkanone EX 05 (150  $\mu\text{m}$  minimaler Spotdurchmesser, 5 keV Ionenenergie und 10-200  $\text{nA}/\text{mm}^2$  Probenstromdichte) erreicht, die kleinste Sputterfleckgröße betrug  $1 \times 1 \text{ mm}^2$ . Die AES-Spektren wurden kontinuierlich während des Sputterns aufgenommen. Die Spektrometersteuerung sowie die Datenerfassung und die Datenanalyse wurde mit dem Softwarepaket VG-S2000 durchgeführt. Die AES-Tiefenprofile wurden aus den peak-to-peak Intensitäten in den differenzierten Spektren automatisch berechnet, wobei Peak-Verschiebungen, bedingt durch Leitfähigkeitsänderungen oder durch Änderungen im chemischen

Zustand der Komponenten in den jeweils aktuellen oberflächennahen Schichten, berücksichtigt werden.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Ti-dotierte NAS-Interfaceschichten für "all-solid-state" Na<sup>+</sup>-Sensoren

#### 4.1.1 Zielsetzung

Bei einem potentiometrischen "all-solid-state" Na<sup>+</sup>-Sensor auf der Basis von Na-Al-Silikat-glassmembranen wird ein stabiles Signal erst durch eine Interfaceschicht mit Ionen-/Elektronenleitung zwischen ionenleitender sensitiver NAS-Membran und elektronenleitendem Kontakt (z.B. Platin) erreicht. Eine derartige Zwischenschicht wurde bereits durch Einbetten Nanometer-großer Fe-Teilchen in eine ultradünne Na-sensitive (ionenleitende) Glasschicht entwickelt [10]. Diese Fe-Oligomer-Cluster bilden nach einem Temperschnitt das elektronenleitende Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>-Redox-Paar. Die notwendige definierte Stöchiometrie wurde durch HF-Co-Sputtern von NAS-Glas und Reineisen mit einem Planarmagnetron erreicht, vgl. Abb.5.



Abb.5: Planarmagnetron mit NAS-Grundtarget und Fe-Folie, die im Targetzentrum durch den Kathodenmagneten fixiert ist

Allerdings haben sich die eisendotierten Membranen als äußerst korrosionsempfindlich erwiesen, so daß es notwendig wurde, auf ein weniger korrosives System wie Ti<sup>3+</sup>/Ti<sup>4+</sup> überzugehen. Um gleichzeitig die Rücksputtereffekte durch den targeteigenen Sauerstoff zu vermeiden, vgl. Kap.2, wird die Ti-Dotierung nicht mit einem planaren sondern mittels Zylinder-magnetron durchgeführt. Zur Festlegung der optimalen Stöchiometrie ist es zunächst erforderlich, den Dotierungsgrad in Abhängigkeit von der eingesetzten Ti-Fläche für diesen Magnetrontyp zu bestimmen.

#### 4.1.2 Schichtherstellung

Als Basismaterial wird ein NAS-Zylindertarget mit der Zusammensetzung 20 mol%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 17 mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 63 mol%  $\text{SiO}_2$  eingesetzt, hergestellt durch Kaltpressen und Sintern von Pulvern aus Sol-Gel-Prozessen. Zur Dotierung werden zylinderförmige Titanfolien mit unterschiedlichen Höhen (3-13 mm) auf dem Glastarget festgeklemmt, vgl. Abb.6a und b. Zum Nachweis der homogenen Dotierung werden jeweils vier Halbleitersubstrate ( $10 \times 12 \text{ mm}^2$ , vgl. Kap.3) pro Herstellungsprozeß beschichtet. Zur Kontrolle der Reproduzierbarkeit werden für jede Targetgeometrie zwei Herstellungsprozeduren durchgeführt. Bei der Prozeßführung muß berücksichtigt werden, daß für eine stöchiometrische Oxidübertragung in reaktiver Atmosphäre ( $\text{Ar}/\text{O}_2$ ) gesputtert werden müßte, da Teile des materialeigenen Sauerstoffs, wie in Kap.2 beschrieben, zum Sputtern der frisch aufwachsenden Substratschicht verbraucht werden. Allerdings wird so auch das Titan vollständig als Dioxid abgeschieden. Es ist aber erforderlich, auch elementares Titan abzuschneiden, um in einem nachfolgenden Tempersschritt das gewünschte Redoxpaar in der Glasmatrix erzeugen zu können, so daß in jedem Fall unter inerten Bedingungen gesputtert werden muß, vgl. Kap.3.

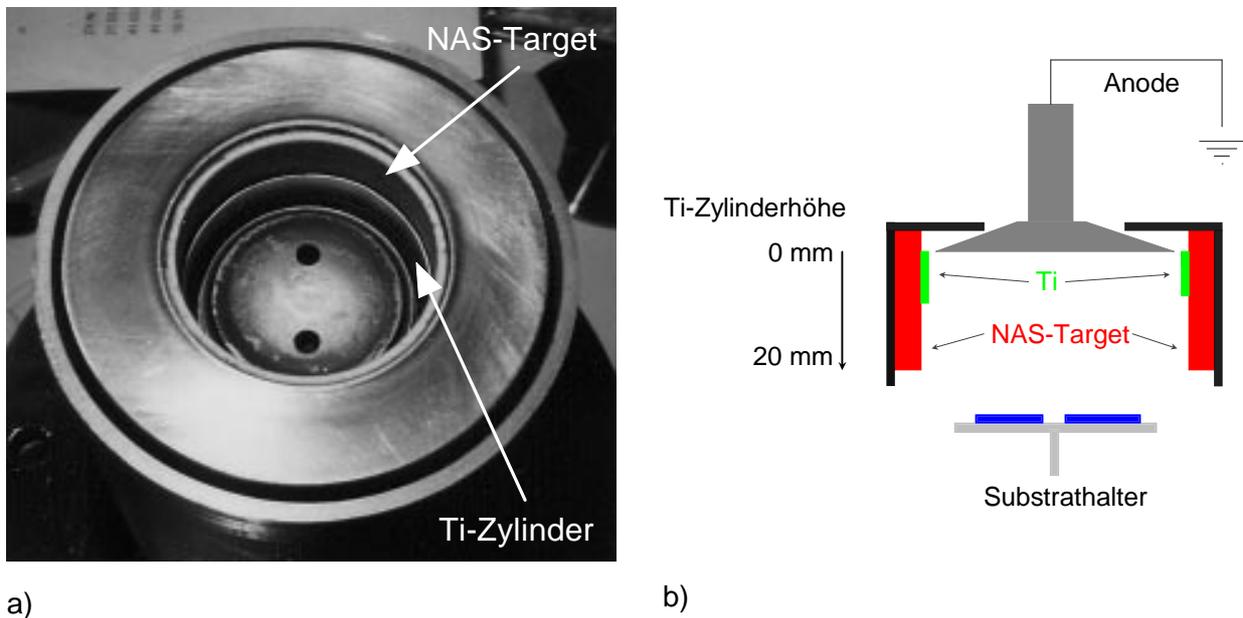


Abb.6: Foto (a) bzw. schematische Darstellung (b) einer IZM-Kathode mit eingebautem Co-Sputtertarget, bestehend aus NAS 20/17 und Ti-Zylinder

#### 4.1.3 Oberflächenanalytische Charakterisierung

Zur Charakterisierung der oberflächennahen Schichten wurden XPS-Spektren aufgenommen. Abb.7 zeigt ein Übersichtsspektrum von einer frisch hergestellten titandotierten NAS-Schicht. Die Bindungsenergien wurden auf den C 1s Peak des Kontaminations-Kohlenstoffs bezogen, der nur in geringen Mengen vorhanden war, trotzdem aber in jedem Fall eindeutig von den im selben Energiebereich liegenden röntgeninduzierten Na (KLL) Augerübergängen unterschieden werden konnte.

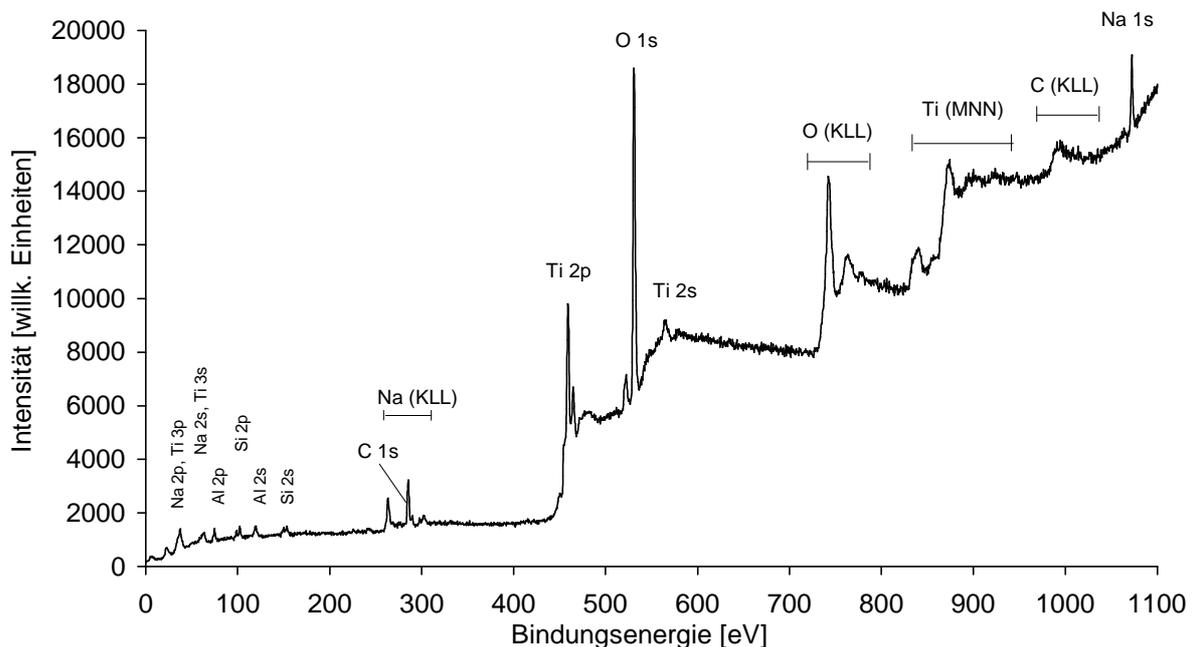


Abb.7: XPS-Übersichtsspektrum von einer mit Ti-dotierten NAS 20/17-Membran (55% Ti-Targetfläche)

Für die Glaskomponenten werden im wesentlichen die gleichen Bindungsenergien gefunden wie für das undotierte NAS-Glas, vgl. Tab.1. Zur Natrium-Quantifizierung wird, wie allgemein üblich, der wegen der höheren kinetischen Energie der Elektronen gegenüber Kontaminationsschichten unempfindlichere Na 2s Photopeak herangezogen. Obwohl diese wenig intensive Linie zusätzlich vom Ti 3s-Peak und dem Al 2p-Röntgensatelliten überlagert wird und daher durch Kurvensynthese angepaßt werden muß, ist die so ermittelte Na-Konzentration verlässlicher als diejenige, die aus der intensiven aber wesentlich niederenergetischeren Na 1s Linie resultiert.

Tab.1: Photoelektronen-Bindungsenergien der Komponenten von Ti-dotierten NAS-Glasmembranen im Vergleich zu Literaturdaten

Photopeak	Bindungsenergie [eV]		
	diese Arbeit	Literatur	
Ti 2p <sub>3/2</sub> (Ti - Si <sub>2</sub> )		453.3	[11]
Ti 2p <sub>3/2</sub> (Ti <sup>0</sup> )	454.2 ± 0.2	453.9	[12, 13]
Ti 2p <sub>3/2</sub> (Ti <sup>2+</sup> -O)	456.2 ± 0.4	455.5	[12, 13]
Ti 2p <sub>3/2</sub> (Ti <sup>3+</sup> -O)		457.3	[12, 13]
Ti 2p <sub>3/2</sub> (Ti <sup>4+</sup> -O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	458.6 ± 0.2	458.4	[12]
Ti 2p <sub>3/2</sub> (Ti <sup>4+</sup> -O <sub>2</sub> )		458.9	[12, 13]
Na 1s	1071.9 ± 0.1	1072.0	[4, 15]
Na 2s	62.9 ± 0.2	63.3	[4]
Al 2p	74.1 ± 0.2	74.2	[4, 15]
Si 2p (Si gelöst in Ti)	98.1 ± 0.2	98.4	[16]
Si 2p (Ti - Si <sub>2</sub> )		98.9	[16, 13]
Si 2p (Si <sup>0</sup> )		99.5	[17]
Si 2p (Si <sup>4+</sup> )	101.9 ± 0.2	102.4	[4, 15]
O 1s (-Titanat, NBO*)	530.3 ± 0.2	530.1	[14, 18]
O 1s (-NAS-Glas)	531.8 ± 0.2	531.7	[4]

Alle Bindungsenergien bezogen auf den Photopeak des Kontaminations-Kohlenstoffs C 1s = 285.0 eV

\* = Non-Bridging Oxygen

In Abhängigkeit vom Ti-Dotierungsgrad findet man im Bereich der Ti 2p-Photolinie bis zu drei Komponenten, vgl. Abb.8 und Tab.1. Bei kleinen Titananteilen wird trotz der inerten Sputterbedingungen im wesentlichen Ti<sup>4+</sup> neben wenig Ti<sup>2+</sup> in oxidischer Form gefunden. Aufgrund seiner Getterwirkung reagiert Titan bei diesen Konzentrationen nahezu vollständig mit dem targeteigenen Sauerstoff. Erst bei hohen Dotierungsgraden wird neben den oxidischen Komponenten auch elementares Titan abgeschieden. Bezogen auf den Gesamt-Titangehalt findet man etwa 60% Ti<sup>4+</sup> und je ca. 20% Ti<sup>2+</sup> und Ti<sup>0</sup>. Offensichtlich wird im Mittel mehr Titan abgeschieden, als Sauerstoff auf der Substratoberfläche zur Oxidation zur Verfügung steht, vgl. Abb.9.

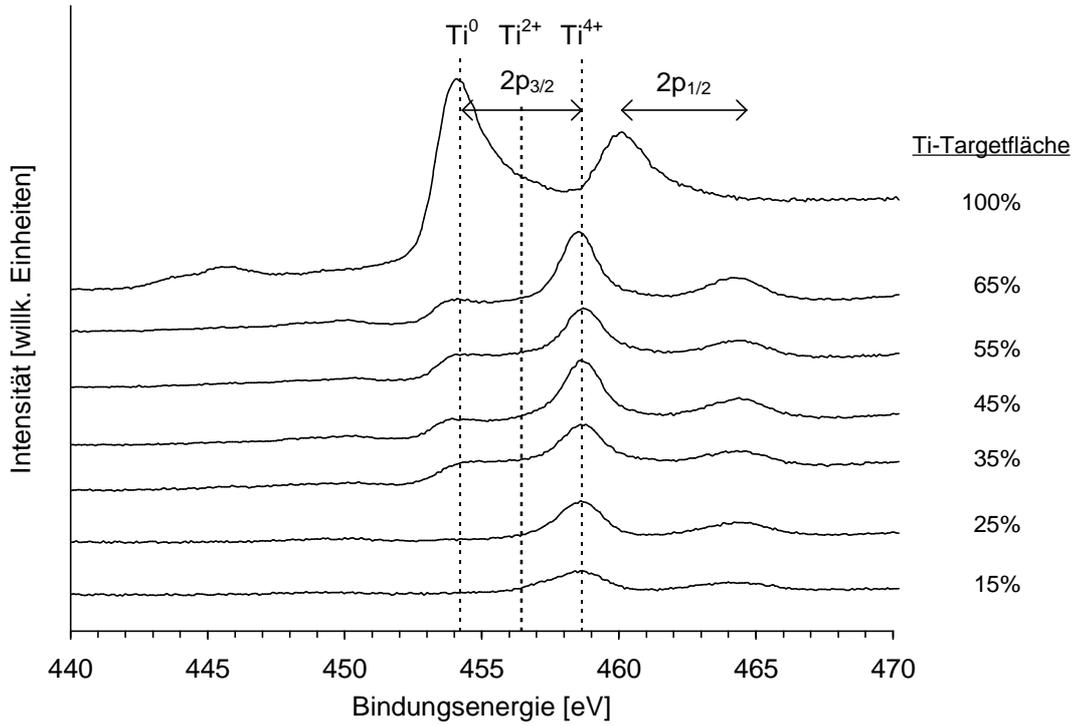


Abb.8: XPS-Spektren im Bereich der Ti 2p-Photolinien von unterschiedlich dotierten NAS-Membranen (BE bezogen auf C 1s = 285.0 eV)

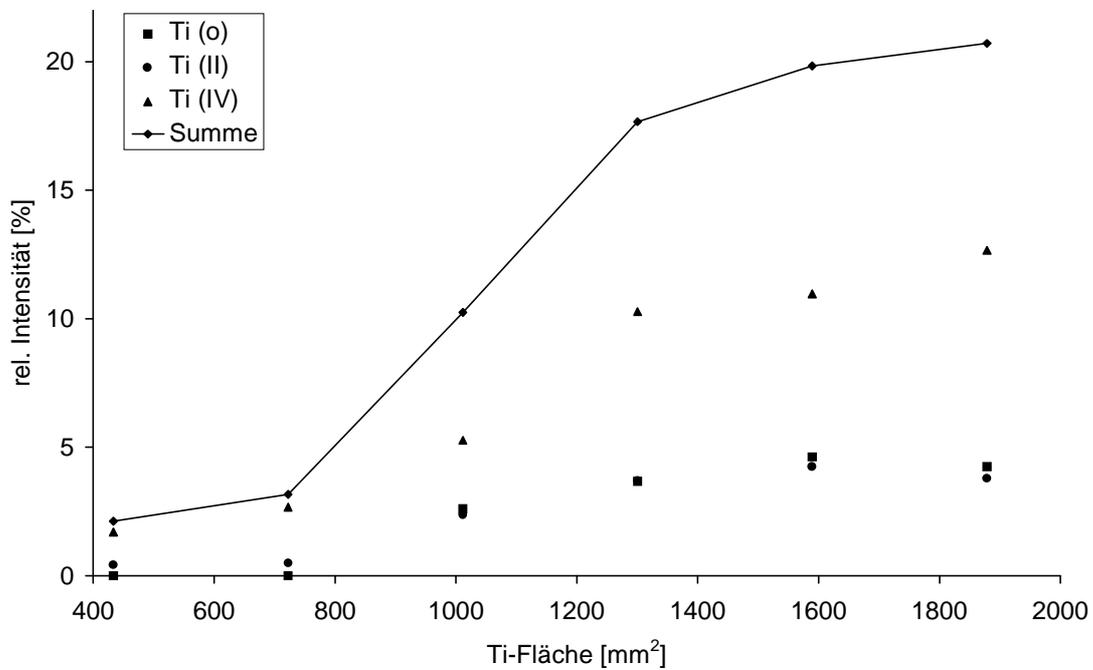


Abb.9: Titangehalt der Ti/NAS-Schichten in Abhängigkeit vom Ti-Flächenanteil des Co-Sputtertargets

Im Bereich der O 1s Photolinie werden generell 2 Komponenten beobachtet. Diejenige bei 531.8 eV wird dem verbrückenden Sauerstoff (BO) des Wirtsgitters zugeordnet, während die um 1.5 eV niederenergetischere Komponente sowohl dem NBO als auch dem Sauerstoff im Titanat zugeordnet werden kann, vgl. Tab.1.

Neben der für ionische Netzwerke typischen Si 2p-Komponente bei 101.9 eV [4, 15], findet man bei Titankonzentrationen über 10% eine zusätzliche, niederenergetische Komponente bei 98.1 eV. Hierbei kann es sich nur um Titansilicide bzw. um in Titan gelöstes Silicium handeln [16]. Über den Bildungsmechanismus und die Verteilung innerhalb der abgeschiedenen Schicht, sowie über die Auswirkungen auf die Schichteigenschaften können erst weitere Untersuchungen (z.B. AES-Tiefenprofile, RBS: Rutherford backscattering spectroscopy) Aufschluß geben.

Zur Quantifizierung werden die gemessenen Intensitäten nur auf die von der chemischen Umgebung unabhängigen Photoionisations-Wirkungsquerschnitte  $\sigma$  nach Scofield korrigiert vgl. Kap.2. Bei allen Titan-dotierten Schichten werden für die Glaskomponenten Sauerstoff, Aluminium und Natrium nahezu konstante Konzentrationen gefunden, während Silicium offensichtlich zu einem Teil durch Ti im Glasnetzwerk ersetzt wird, vgl. Abb.10.

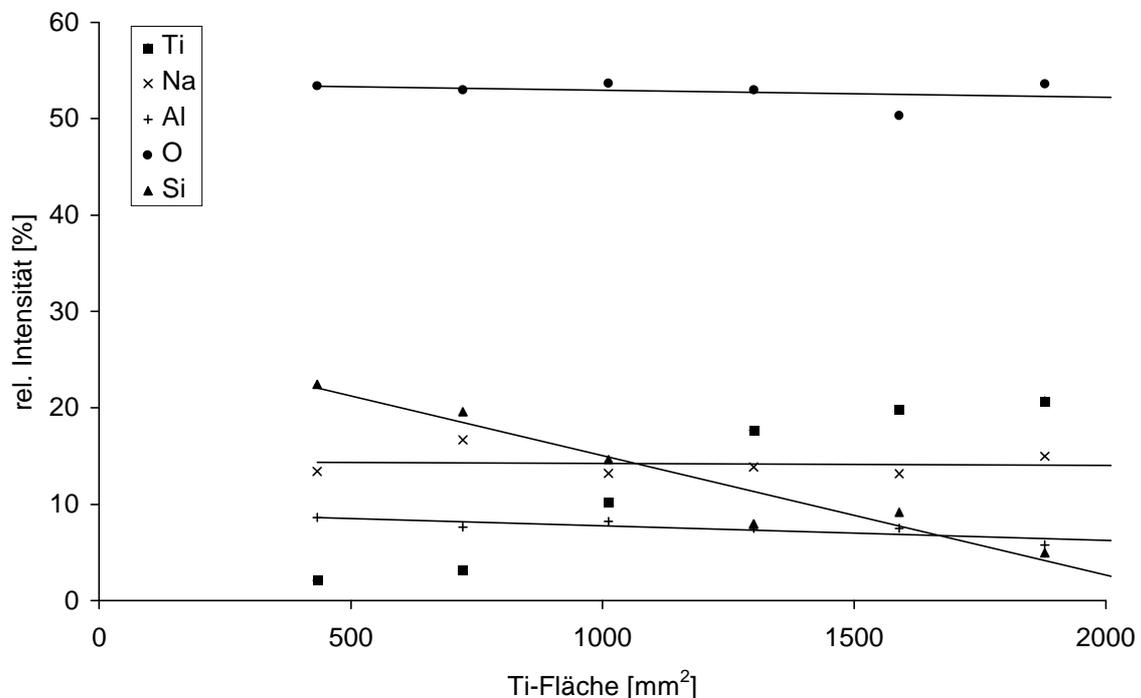


Abb.10: Relative Intensitäten für die Ti, Na, Si, Al und O- Photolinien frisch präparierter Membranen in Abhängigkeit von der während des Sputterns exponierten Ti-Fäche

Für Ti-Konzentrationen  $> 10\%$  läßt sich eine lineare Abhängigkeit des Dotierungsgrads von der Titanfläche des Co-Sputtertargets nachweisen. Es ist z.Zt. ungeklärt, warum diese Abhängigkeit nicht auch für kleine Ti-Konzentrationen gefunden wird. Vermutlich hat der Abstand des Ti-Zylinders zur Haupterosionszone, die sich im unteren Drittel des Zylindertargets befindet, den entscheidenden Einfluß, Abb.6b. Da aber auch erst Ti-Konzentrationen im Bereich von 10-20 % ( $Ti^{4+}$ -,  $Ti^{2+}$ -,  $Ti^0$ -Gemische) ausreichend kleine Widerstände zwischen wenigen  $k\Omega/cm$  und einigen hundert  $\Omega/cm$  besitzen, ist die Klärung dieses Problems von untergeordneter Bedeutung. Im Bereich der notwendigen Ti-Konzentrationen kann, wie angestrebt, die Stöchiometrie gezielt über den Ti-Flächenanteil des Gesamttargets eingestellt werden. Elektrochemische Tests sollen jetzt zeigen, ob durch Nachbehandlung der Schichten das gewünschte Redoxpaar und damit das gemischtleitende, reversible Interface für "all-solid-state" Sensoren zu realisieren ist.

## 4.2 Pt-dotierte SiO<sub>x</sub>-Interfaceschichten für Mikroelektroden

### 4.2.1 Zielsetzung

Bei der Entwicklung potentiometrischer Mikroelektroden auf der Basis organischer sensitiver Membranen, die geeignete Ionophore für den selektiven Ionen-Nachweis (z.B. Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> oder H<sup>+</sup>) in wäßrigen Lösungen enthalten, ist die metallische Kontaktierung auf der Membranrückseite zur Ableitung des elektrochemischen Signals ein zentrales Problem. Um die sensitiven Schichten über Photoresist-Techniken strukturieren zu können, werden mittels Spin-Coating-Verfahren die Membranen in homogener Schichtdicke auf 4"-Wafer als Trägersubstrate aufgebracht. Eine mechanisch stabile Anbindung an das Substrat gelingt problemlos durch den Einsatz von Alkylgruppen-haltigen Silanen als Haftvermittler, wenn die Wafer-Oberfläche z.B. aus Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> oder SiO<sub>2</sub> mit einer ausreichenden Anzahl von Hydroxylgruppen besteht. Ziel der derzeitigen Arbeiten [19] ist die Entwicklung einer elektronenleitenden Interfaceschicht, die die notwendige feste mechanische Anbindung sowohl an das Substrat als auch an die sensitive organische Membran sicherstellt und gleichzeitig die metallische Ableitung gewährleistet. Eine Möglichkeit zur Realisierung besteht im Aufbringen einer mit metallischem Platin dotierten SiO<sub>x</sub>-Zwischenschicht. Dieses System stellt zwar nicht die notwendige reversible Ableitung zur Verfügung, wie es z.B. mit dem Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>-dotierten Na-sensitiven NAS-Glas gelingt [10], es ist jedoch sinnvoll als leicht zu fertigendes Substrat für den Test der Membranen bzgl. ihrer Strukturierbarkeit und ihrer elektrochemischen Eignung unter den Randbedingungen von "coated wire" Elektroden [20] einzusetzen.

### 4.2.2 Schichtherstellung

Als Basismaterial wird ein SiO<sub>2</sub>-Target eingesetzt, auf dem vier 5 mm breite Pt-Stege radial und in gleichem Abstand voneinander am Targetrand fixiert sind, Abb.11. Über die Steglänge (15-25 mm) kann dann der Pt-Dotierungsgrad eingestellt werden. Bei der Prozeßführung müßte für eine stöchiometrische Oxidübertragung in reaktiver Atmosphäre (Ar/O<sub>2</sub>) gesputtert werden, da Teile des materialeigenen Sauerstoffs, wie in Kap.2 beschrieben, zum Sputtern der frisch aufwachsenden Substratschicht verbraucht werden. Allerdings wird dann auch das Pt vollständig in Form seiner Oxide abgeschieden. Führt man den Prozeß zur Übertragung von metallischem Platin in einem Inertgas, so ergibt sich eine substöchiometrische SiO<sub>x</sub>-Matrix. Die SiO<sub>x</sub>-Stöchiometrie dieser Zwischenschicht hat jedoch keinen Einfluß auf ihre Funktion; da die Pt/SiO<sub>x</sub>-Schicht mechanisch stabil auf den Halbleitersubstraten (10x25 mm<sup>2</sup> bzw. 8x5 mm<sup>2</sup>, vgl. Kap.3) haftet, ist sie für die feste Anbindung des Haftvermittler-Silans geeignet [19].

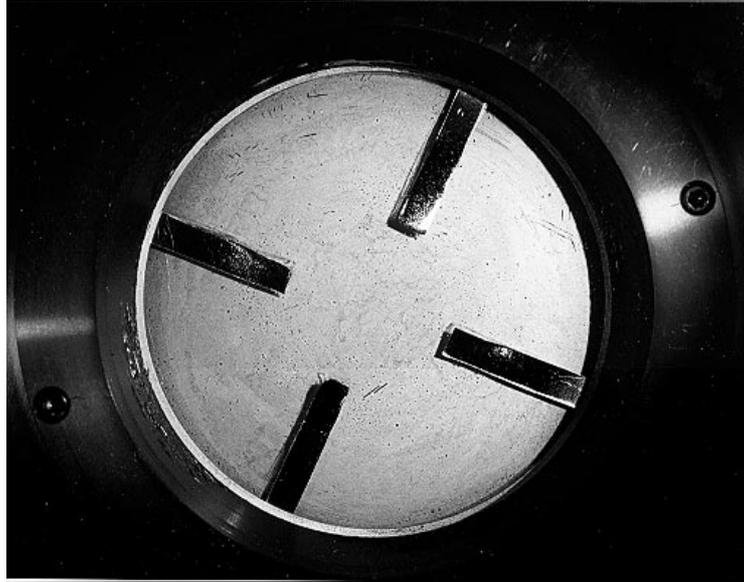


Abb.11: Foto eines Co-Sputtertargets bestehend aus einer SiO<sub>2</sub>-Scheibe und vier Pt-Stegen (5x25 mm<sup>2</sup>)

#### 4.2.3 Oberflächenanalytische Charakterisierung

Zur Charakterisierung der oberflächennahen Schichten wurden XPS-Spektren aufgenommen. Abb.12 zeigt ein Übersichtsspektrum von einer frisch hergestellten Pt/SiO<sub>x</sub>-Schicht, die äußerst geringe Anteile von Kontaminations-Kohlenstoff aufweist. Die zur Quantifizierung herangezogene Si 2p Photolinie ist dem intensiven Plasmon-Satelliten der Pt 4f Linie überlagert, so daß die ermittelte Intensität mit einem größeren Fehler behaftet ist (ca. 15%) als die der übrigen Komponenten (ca. 5-10%, abhängig von der Intensität). In Tab.2 sind die Ergebnisse der XPS-Untersuchungen an zwei Schichtsystemen unterschiedlichen Pt-Gehalts wiedergegeben. Die Speziation gelingt mit Hilfe von Literaturdaten [21, 17]. Mit dem Platingehalt ändert sich, wie erwartet, die Leitfähigkeit der Schicht. So findet man bei Schicht 1 mit ca. 10 At.% metallischem Platin einen um drei Größenordnungen höheren Widerstand als bei Schicht 2 mit etwa 30 At.% Pt. Für eine Aussage über den Zusammenhang zwischen Pt-Gehalt und Widerstand bedarf es allerdings noch zusätzlicher Untersuchungen an weiteren Schichten mit verschiedenen Pt-Konzentrationen.

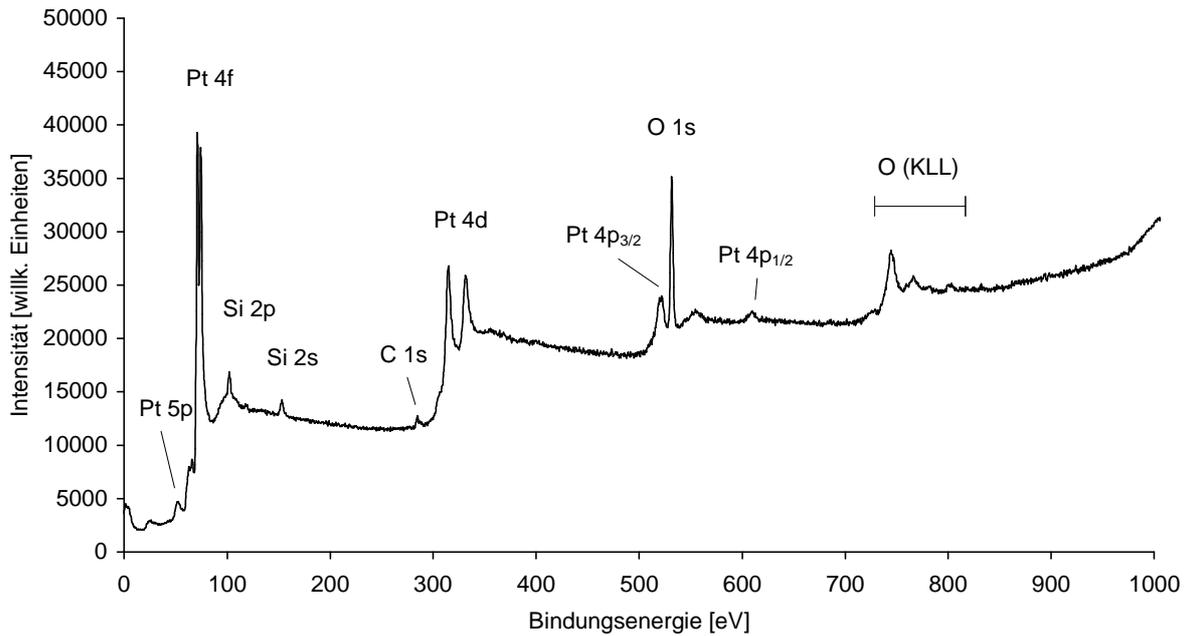


Abb.12: XPS-Übersichtsspektrum einer durch Co-Sputtern auf einem  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$ -Substrat hergestellten Pt/ $\text{SiO}_x$ -Membran

Tab.2: Photoelektronen-Bindungsenergien der Komponenten, Stöchiometrien und elektrische Widerstände von Pt/ $\text{SiO}_x$ -Schichten

	Photolinie	Schicht 1 BE [eV]	Stöchiometrie	Schicht 2 BE [eV]	Stöchiometrie	Literatur BE [eV]
Pt	Pt 4f <sub>7/2</sub>	71.6	0.40	71.3	1.40	71.6 <sup>[21]</sup>
PtO	Pt 4f <sub>7/2</sub>	72.9	0.08	72.7	0.27	72.5 <sup>[21]</sup>
SiO <sub>x</sub>	Si 2p	102.4	1.00	102.6	1.00	102.6 <sup>[17]</sup>
O (oxidisch)	O 1s	531.8	2.49	532.0	1.89	532.5 <sup>[17]</sup>
O (hydroxid.)	O 1s	533.6	0.20	533.7	0.17	534.0 <sup>[17]</sup>
Pt-Steggröße im Target			5x15 mm <sup>2</sup>		5x25 mm <sup>2</sup>	
Widerstand			70000 Ω cm		70 Ω cm	

Intensitäten normiert auf Si=1.0

Bindungsenergien  $\pm 0.2$  eV außer für Si 2p:  $\pm 0.4$  eV, bezogen auf C 1s = 285.0 eV

Schicht 2 genügt den Anforderungen bzgl. der Elektronenleitfähigkeit und stellt mit mindestens 5% Hydroxylgruppenanteil ausreichend Bindungszentren für den Silan-Haftvermittler zur Verfügung. Da aufgrund der Austrittstiefe für Photoelektronen von  $3\lambda$  ( $\lambda$  = mittlere freie Weglänge der Photoelektronen im Festkörper) mit XPS nicht nur die oberste Monolage erfaßt wird, kann der Anteil der herausragenden OH-Gruppen noch höher sein. Dies läßt sich aber nur über zeitaufwendige winkelabhängige Messungen nachweisen, mit denen ohne Materialabtrag tiefenaufgelöste Informationen über die obersten 5-8 nm zugänglich sind [22].

Die laterale Homogenität (maximaler Substratdurchmesser: 75 mm) bzgl. der Zusammensetzung sowie die Reproduzierbarkeit der Stöchiometrie für mehrere Herstellungsprozesse wurde ebenfalls mittels XPS nachgewiesen. Dabei wurde sichergestellt, daß die Proben jeweils direkt im Anschluß an die Herstellung untersucht wurden.

Um die Tiefenverteilung der einzelnen Komponenten zu bestimmen, wurden AES-Tiefenprofile aufgenommen, Abb.13. Dabei wurde jeweils durch die  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - bis in die  $\text{SiO}_2$ -Schicht des Substrats (vgl. Kap.3) gesputtert, um auf diese Weise interne Standards für Stöchiometrie und Schichtdicke zu erhalten. Die jeweils ersten zwei Meßpunkte charakterisieren die frisch präparierte Oberfläche, erst danach wurde der Materialabtrag mittels Sputtern begonnen. Die  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - und  $\text{SiO}_2$ - Substratschichten entsprechen sowohl in ihren Stöchiometrien als auch in ihren Schichtdicken - bei Verwendung der in der Literatur beschriebenen Sputterkoeffizienten [23, 24] - den Herstellerspezifikationen. In der Pt/ $\text{SiO}_x$ -Schicht wird nach Erreichen des Sputtergleichgewichts homogen innerhalb der gesamten Schichtdicke ein substöchiometrisches Siliciumoxid nachgewiesen, wie es für die Herstellung mit Inertsputtergas, vgl. Kap.2, auch erwartet wird. Der Anstieg des Platingehalts in der Nähe des Substratinterfaces ist nicht auf den Fertigungsprozeß sondern vermutlich auf eine sputterinduzierte Diffusion während der Tiefenprofilaufnahme zurückzuführen, wie es auch im CuAsSe-System für Kupfer beobachtet wird [8]. Die von der Bulkzusammensetzung abweichende Stöchiometrie an der Oberfläche läßt sich durch die Reaktion des Si-Suboxids mit  $\text{O}_2$  bzw. Wasser der Atmosphäre unter Bildung einer geschlossenen Schicht sofort nach der Entnahme aus der Sputterapparatur erklären. Die von den XPS-Ergebnissen abweichende Zusammensetzung ist vermutlich auf eine noch nicht vollständige Abreaktion der oberflächennahen Schichten zurückzuführen.

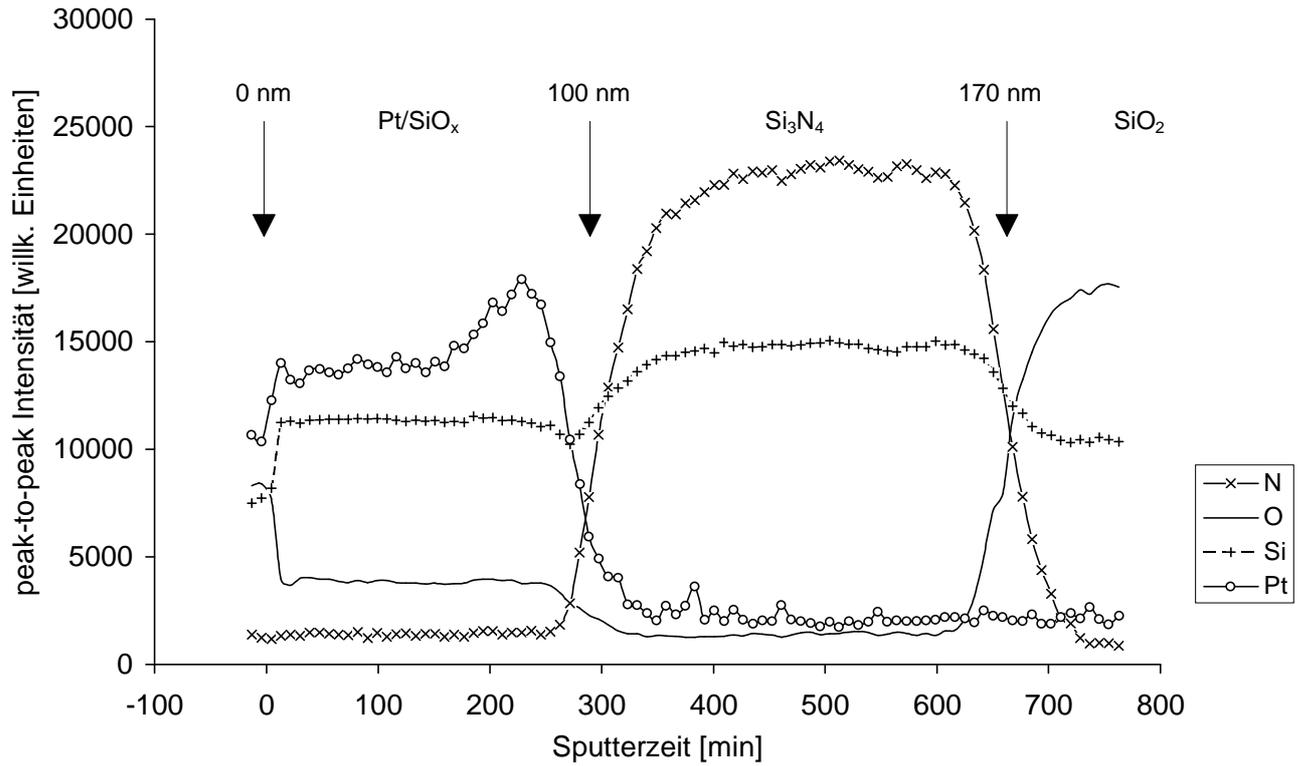


Abb.13: AES-Tiefenprofil an einer durch Co-Sputtern auf Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si-Substraten hergestellten Pt/SiO<sub>x</sub>-Membran

### **4.3 Pt-dotierte SnO<sub>2</sub>-Schichten für Gassensoren**

#### *4.3.1 Zielsetzung*

Im Bereich der Gassensorik besteht ein großer Bedarf, einzelne Gase bzw. Gaskollektive wie Aromen und Gerüche schnell zu identifizieren und zu quantifizieren, um chemische Prozeßabläufe verfolgen, Gefahrenzustände erkennen oder auch Luftqualität bewerten zu können. Im IFIA wird dazu für die Massenanwendung ein Gassensorchip auf der Basis von Metalloxid-Leitfähigkeitsdetektoren entwickelt, der in der Atmosphäre anorganische und organische Komponenten hochempfindlich nachweist [2]. Als Grundmaterialien für das Detektorfeld werden zur Zeit SnO<sub>2</sub> und WO<sub>3</sub> verwendet. Eine Möglichkeit zur definierten Einstellung von Sensitivität und Selektivität besteht in der gezielten Dotierung des Metalloxids mit Edelmetallen bzw. deren Oxiden, wobei die Konzentration des Dopants nur etwa 1 At.% betragen soll [25]. Zur Einstellung der gewünschten Stöchiometrien mit nur einer Sputterkathode werden Co-Sputtertargets entwickelt, die den schnellen und kostengünstigen Test unterschiedlicher Stöchiometrien für kundenorientierte Anwendungen ermöglichen sollen, so daß erst nach Ermittlung der optimalen Schichtzusammensetzung die eigentlichen Mischoxidtargets für die Massenfertigung hergestellt werden müssen.

#### *4.3.2 Schichtherstellung*

Als Basismaterial wird ein 3“-SnO<sub>2</sub>-Target eingesetzt, auf dem entweder Platinscheiben, die einen Eisenkern enthalten, über die Anziehung durch den Kathodenmagneten fixiert werden (Scheibendurchmesser: 20-40 mm) oder Platin über Schattenmasken im Zentrum des Grundtargets in ausreichender Dicke aufgesputtert wird (Durchmesser: 10-3 mm), vgl. Abb.14. Bei kleinen Durchmessern kann die Eisenkerntechnik nicht angewandt werden, da sich die Pt-Scheiben durch Ausrichtung nach den magnetischen Feldlinien aufrichten, vgl. Abb.1, Kap.2. Zum Nachweis der homogenen Dotierung über die gesamte 3“-Substratfläche, werden jeweils ein Halbleitersubstrat (10x12 mm<sup>2</sup>, vgl. Kap. 3) im Zentrum und am äußeren Rand des Probenhalters positioniert und beschichtet. Zur Kontrolle der Reproduzierbarkeit werden für jede Targetgeometrie zwei Herstellungsprozeduren durchgeführt. Im Gegensatz zu den Pt/SiO<sub>x</sub>-Schichten, bei denen primär die Übertragung von metallischem Platin realisiert werden sollte, vgl. Kap. 4.2, muß hier bei der Prozeßführung berücksichtigt werden, daß für die notwendige stöchiometrische SnO<sub>2</sub>-Übertragung in reaktiver Atmosphäre (Ar/O<sub>2</sub>) gesputtert werden muß, da Teile des materialeigenen Sauerstoffs, wie in Kap.2 beschrieben, zum Sputtern der frisch aufwachsenden Substratschicht verbraucht werden. Allerdings wird so auch das Platin vollständig in Form seiner Oxide abgeschieden.

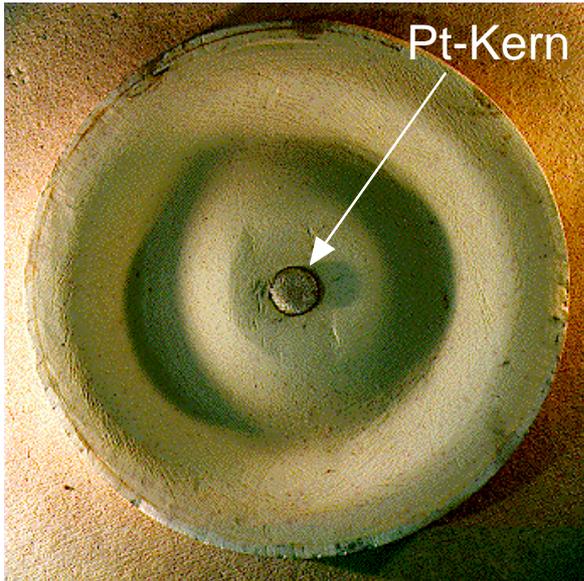


Abb.14: SnO<sub>2</sub>-Target mit Pt-Kern im Zentrum und deutlich sichtbarer Haupterosionszone

#### 4.3.3 Oberflächenanalytische Charakterisierung

Zur Charakterisierung der oberflächennahen Schichten wurden XPS-Spektren aufgenommen. Abb.15 zeigt ein Übersichtsspektrum von einer frisch hergestellten PtO<sub>x</sub>/SnO<sub>2</sub>-Schicht, die äußerst geringe Anteile von Kontaminations-Kohlenstoff aufweist. Für die Speziation und die Quantifizierung werden die Pt 4f, die Sn 3d<sub>5/2</sub> und die O 1s Photolinien herangezogen. Wie erwartet wird Platin nur in Form seiner Oxide abgeschieden. Dabei bestimmt das Verhältnis zwischen Platinangebot und an der Substratoberfläche zur Verfügung stehendem Sauerstoff den Fortschritt der Platinoxidation. So beobachtet man bei Targets mit grossen Pt-Flächenanteilen im wesentlichen PtO, während bei kleinen Flächenanteilen nahezu ausschließlich Platindioxid gefunden wird, vgl. Abb.16. Die entsprechenden Bindungsenergien sind in Tab.3 im Vergleich zu Literaturdaten wiedergegeben. Die hydroxidische Sauerstoffkomponente bildet sich in geringen Anteilen an der Oberfläche vermutlich direkt nach Entnahme aus der Sputterapparatur durch Atmosphärenkontakt und wird der bekannten Reaktion des Zinndioxids zugeordnet [25].

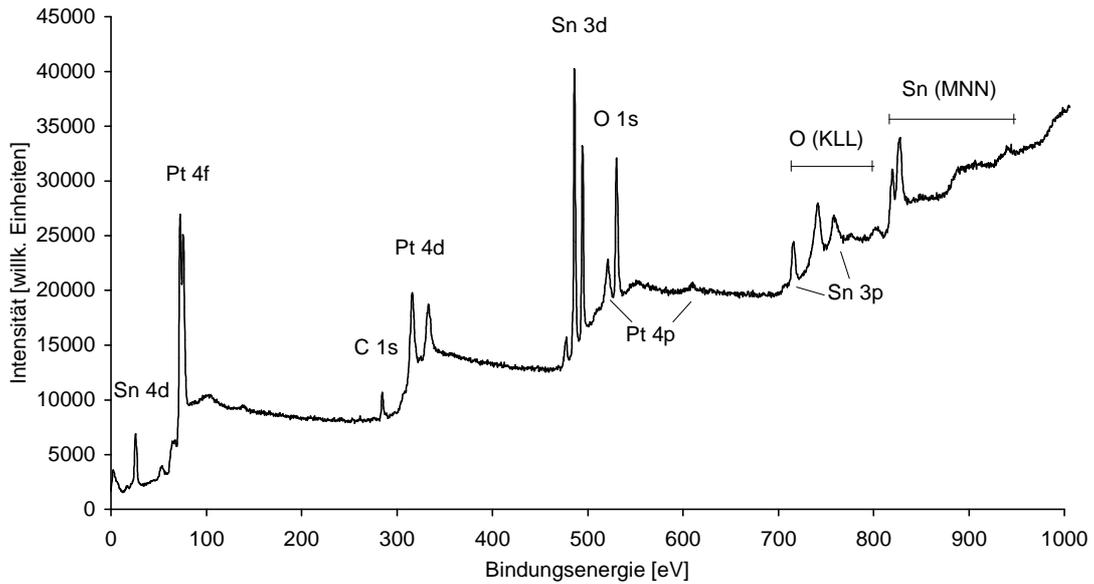


Abb.15: XPS-Übersichtsspektrum einer Pt-dotierten  $\text{SnO}_2$ -Schicht (Pt-Fläche:  $1257 \text{ mm}^2$ )

Tab.3: Photoelektronen-Bindungsenergien der Komponenten von  $\text{PtO}_x/\text{SnO}_2$ -Schichten

	Photolinie	BE [eV] (diese Arbeit)	BE [eV] (Literatur)
$\text{PtO}$	Pt $4f_{7/2}$	72.5	72.1 <sup>[21]</sup>
$\text{PtO}_2$	Pt $4f_{7/2}$	74.4	74.4 <sup>[21]</sup>
$\text{SnO}_2$	Sn $3d_{5/2}$	486.9	487.1 <sup>[26]</sup>
O (oxidisch)	O 1s	530.7	530.6 <sup>[27]</sup>
O (hydroxid.)	O 1s	531.8	531.8 <sup>[27]</sup>

(Bindungsenergien  $\pm 0.3 \text{ eV}$ , bezogen auf C 1s = 285.0 eV)

Abb.17 zeigt die Ergebnisse der XPS-Untersuchungen an Schichtsystemen mit Platingehalten zwischen 1 und 17 At.% in Abhängigkeit von der während des Sputterns exponierten Pt-Fläche. Wie erwartet steigt der Platingehalt in den Schichten linear mit dem Pt-Flächenanteil am Sputtertarget, wobei die Zinnkonzentration entsprechend kleiner wird. Auf ein analoges Verhalten in dem für die Gassensorik interessanten Bereich mit Pt-Konzentrationen  $< 1 \text{ At.}\%$  kann anhand der XPS-Daten nur extrapoliert werden, da Anteile um 1 At.% im Bereich der Nachweisgrenze der Methode liegen und daher nicht mehr quantifiziert werden sollten. Allerdings konnte durch SNMS (Sekundär Neutralteilchen Massenspektroskopie) an einzelnen Proben der entsprechende Nachweis für 0.3 At.% Pt geführt werden [25].

Die laterale Homogenität (maximaler Substratdurchmesser: 75 mm) bzgl. der Zusammensetzung sowie die Reproduzierbarkeit der Stöchiometrie für mehrere Herstellungsprozesse wurde ebenfalls mittels XPS nachgewiesen. Dabei wurde sichergestellt, daß die Proben jeweils direkt im Anschluß an die Herstellung untersucht wurden.

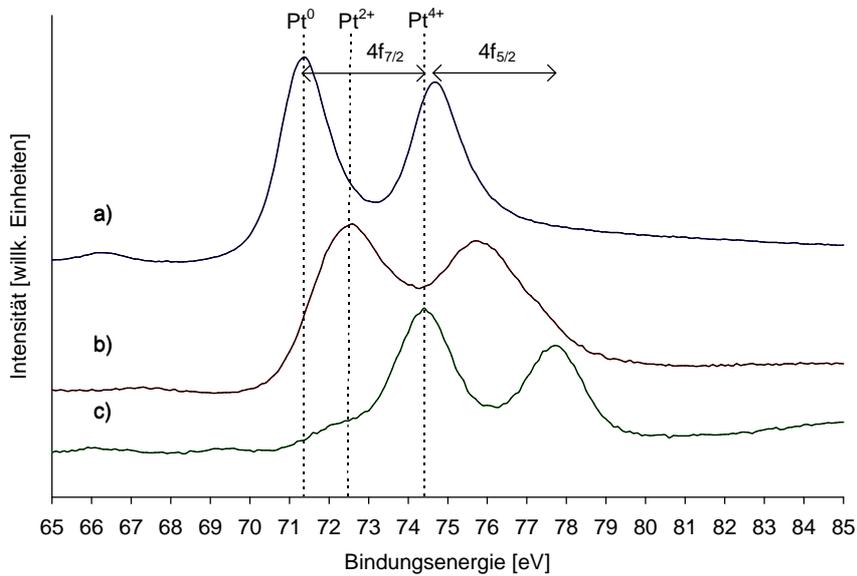


Abb.16: XPS-Spektren von Platin (a) sowie von unterschiedlich Pt-dotierten  $\text{SnO}_2$ -Schichten im Bereich der Pt 4f Photolinien; b) 28% und c) 16% Pt-Targetflächenanteil (BE bezogen auf C 1s = 285.0 eV)

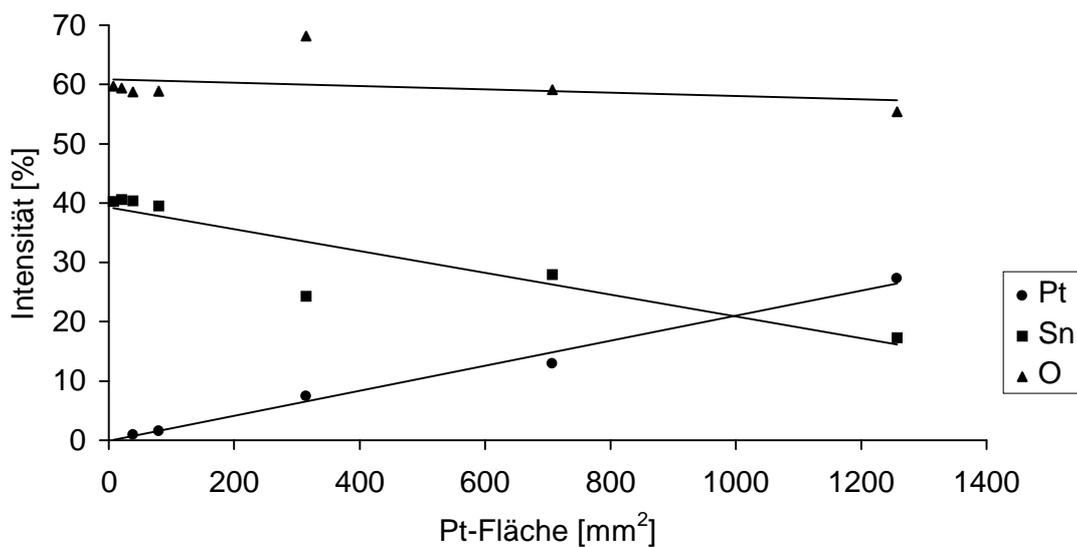


Abb.17: Relative Intensitäten für die Pt-, Sn- und O- Photolinien in Abhängigkeit von der während des Sputterns exponierten Pt-Fläche

## **5 Schlußbemerkung**

Der im IFIA eingeschlagene Weg zur Herstellung komplexer Schichtsysteme definierter Stöchiometrie mittels Magnetronspütern hat sich auf vielfältige Weise bewährt. Wesentlich zum Erfolg hat dabei das Konzept beigetragen, die unterschiedlichen Systeme in separaten Anlagen mit jeweils einer Sputterkathode zu bearbeiten, die kompatibel zueinander aus Standard-UHV-Komponenten aufgebaut sind. Hierdurch gelingt es, die notwendige Reinheit bei der Schichtentwicklung zu garantieren. Sofern erforderlich, lassen sich alle Anlagen direkt an das zur Charakterisierung eingesetzte Elektronenspektrometer (XPS/AES) ankopeln, so daß empfindliche Schichten auch ohne Atmosphärenkontakt im Anschluß an die Herstellung sofort untersucht werden können. Die UHV-Technik erlaubt weiterhin, zu einem späteren Zeitpunkt mehrere Rezipienten zu einer Gesamtanlage zu verbinden, um auch vertikale Mehrschichtsysteme aufbauen zu können, ohne das Vakuum zu unterbrechen. Dies ist insbesondere dann notwendig, wenn zur mechanisch stabilen Anbindung Haftvermittler-Zwischenschichten aus getternden Materialien wie Titan oder Chrom eingesetzt werden müssen. Andererseits ließe sich auf diese Weise eine Prozeßlinie zusammenstellen, wie sie nach einem scale-up für eine spätere Massenfertigung durch die Industrie bereitgestellt werden müßte.

Allerdings erforderte diese Vorgehensweise die Entwicklung spezieller Co-Sputtertargets, um die angestrebten komplexen Schichten aus einfachen Grundmaterialien herstellen und ihre Stöchiometrie bezüglich der Schichteigenschaften einfach und kostengünstig optimieren zu können. Die Grundidee zu den in dieser Arbeit vorgestellten Targetgeometrien war die Umkehrung eines Nachteils von Planarmagnetron-Kathoden, nämlich die geringe Targetausnutzung von z.Zt. etwa 30% bedingt durch die kreisförmige Haupterosionszone, in einen entscheidenden Vorteil. So gelingt durch Fixieren dünner Folienstreifen auf einem Basistarget im Bereich dieser Erosionszone (z.B. radial am Targetrand befestigt) die Dotierung des Wirtsmaterials mit hohen Konzentrationen des Dopants. Durch oberflächenanalytische Methoden kann zum einen gezeigt werden, daß die Konzentration des Dopants in der abgeschiedenen Schicht linear mit seinem Flächenanteil am Sputtertarget steigt. Zum anderen läßt sich nachweisen, daß definierte Stöchiometrien sowohl lateral als auch vertikal homogen über Substratflächen bis zur Größe des eingesetzten Targets reproduzierbar eingestellt werden können. Die symmetrische Anordnung von Folien unterschiedlicher Materialien eröffnet weiterhin die Möglichkeit, Basisschichten z.B. mit mehreren Metallen gleichzeitig und mit unterschiedlichen Konzentrationen zu dotieren. Hierdurch läßt sich bei geringem Materialeinsatz eine große Varianz bezüglich der Stöchiometrie erreichen. Gänzlich andere Anforderungen stellen niedrigschmelzende und zusätzlich schlecht wärmeleitende Basismaterialien wie z. B. Chalkogenidgläser. Hier läßt sich der konkurrierende thermische Ver-

dampfungsprozeß nur dann vermeiden, wenn die durch den Sputtergasbeschuß im Target deponierte Wärme schnell abgeführt wird. Dies wird erreicht, wenn man nicht das Chalkogenidglas sondern vielmehr das wärmeleitende Metall als Basistarget benutzt und in den Bereich der magnetronbedingten Erosionszone in Abhängigkeit von der gewünschten Stöchiometrie kleine Scheiben des Wirtsglases einbettet. Homogenität bezüglich Schichtdicke und Stöchiometrie kann im Rahmen der experimentellen Unsicherheit hierfür wieder mit XPS und AES nachgewiesen werden. Dies gilt ebenfalls für die dritte vorgestellte Geometrievariante, bei der im Targetzentrum, also im Bereich geringen Abtrags, kleine Scheiben des zu dotierenden Materials mittels eines Eisenkerns fixiert werden, der durch den Kathoden-Magneten angezogen wird. Der besondere Vorteil dieser Variante ist darin zu sehen, daß zur Stöchiometrieänderung die zentralen Scheiben sehr einfach bei montierter Kathode ausgetauscht werden können und daß mit diesen Targets besonders niedrige Konzentrationen im Bereich von wenigen Atomprozent zu realisieren sind. Auch bei dem zweiten im IFIA verwendeten Magnetrontyp, dem Invertierten Zylindermagnetron mit ringförmiger Erosionszone, läßt sich das ungleichmäßige Abtragsverhalten analog ausnutzen. Damit sind auch die durch Planarmagnetron-Anlagen nicht reproduzierbar zu übertragenden Mischoxide dem vorgestellten Dotierungsverfahren zugänglich.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen erwarten, daß die vorgestellten Varianten zur Targetgeometrie auch auf eine Vielzahl anderer Materialien anwendbar sind. Damit steht ein einfaches, kostengünstiges und zudem vielseitig einsetzbares Verfahren zur gezielten Herstellung dünner Schichten aus mehreren Komponenten mit definierter Stöchiometrie in einem weiten Konzentrationsbereich zur Verfügung. Mit diesem Handwerkszeug lassen sich dann z.B. sensitive Schichten für Gas- oder elektrochemische Sensoren bezüglich ihrer Eigenschaften (Sensitivität, Selektivität, etc.) über die Schichtzusammensetzung mit sehr geringem Aufwand optimieren.

## 6 Literatur

- [1] W. Hoffmann, M. Bruns, B. Büsgens, E. Bychkov, E. Eggert, W. Keller, D. Maas, R. Rapp, R. Ruprecht, W. Schomburg, W. Süß, Proceedings of the  $\mu$ TAS '94 Workshop, Enschede (1994) 215
- [2] P. Althainz, J. Goschnick, *Multigassensorchip auf Metalloxidbasis für Prozeßsteuerung und Umweltüberwachung*, 2. Statuskolloquium des Projekts Mikrosystemtechnik, (1995) FZKA 5670
- [3] H. Frey, G. Kienel, *Dünnschichttechnologie*, VDI-Verlag, Düsseldorf (1987)
- [4] R.F. Bunshah (ed.), *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, 2. Auflage, Noyes Publications, Park Ridge, U.S.A. (1994)
- [5] J. Geerk, G. Linker, O. Meyer, Mater. Sci. Rep., **4** (1989) 193
- [6] M. Bruns, R. Schlesinger, H. Klewe-Nebenius, R. Becht, H. J. Ache, Mikrochim. Acta, **124** (1995) 73
- [7] E.A. Bychkov, M. Bruns, H. Klewe-Nebenius, G. Pfennig, W. Hoffmann, H.J. Ache, Sensors and Actuators B, **24-25** (1995) 733
- [8] M. Bruns, H. Klewe-Nebenius, G. Pfennig, E. Bychkov, and H.J. Ache, *Production and Surface Analytical Characterization of Various Chalcogenide Glass Thin Films for Analytical Micro Devices*, Fifth International Conference on Plasma Surface Engineering, PSE'96, Garmisch-Partenkirchen (1996)
- [9] J.H. Scofield, J. Elec. Spectr. Relat. Phenom. **8** (1976) 389
- [10] E.A. Bychkov, M. Bruns, U. Geckle, W. Hoffmann, R. Schlesinger, H.J. Ache, Solid State Ionics, **74** (1994) 165
- [11] J. Engqvist, U. Jansson, Thin Solid Films, **263** (1995) 54
- [12] G. Pfennig, H. Moers, H. Klewe-Nebenius, R. Kaufmann, H.J. Ache, Mikrochim. Acta, **11** (1985) 113
- [13] S. Hoffmann, S.M. Sanz, J. Trace and Microprobe Techn. **1** (1982) 213
- [14] K.S. Kim, N. Winograd, Chem. Phys. Lett., **31** (1975) 312
- [15] C.D. Wagner, D.E. Passoja, H.F. Hillery, T.G. Kinisky, H.A. Six, W.T. Jansen, J.A. Taylor, J. Vac.Sci.Technol., **21** (1982) 933
- [16] S.A. Chambers, D.M. Hill, F. Xu, J.H. Weaver, Phys. Rev. B, **35** (1987) 634
- [17] M. Maar-Stumm, Dissertation, Universität (TH) Karlsruhe (1990) und KfK-Report 4704 (1990)
- [18] B.M.J. Smets, R.G. Gossink, Fresenius Z.Anal.Chem., **314** (1983) 285
- [19] A. Antonovic, Diplomarbeit, Universität (TH) Karlsruhe und FZK/IRCH (1995)
- [20] W. Göpel, T.A. Jones, M. Kleitz, J. Lundström, T. Seiyama (Hrsg.), *Sensors 2: Chemical and Biochemical Sensors Part I*, VCH, Weinheim (1991) 245
- [21] C. R. Aita, J. Appl. Phys., **58** (1985) 3169
- [22] D. Briggs, M.P. Seah (Hrsg.), *Practical Surface Analysis Vol. 1, Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, 2. Auflage, Wiley & Sons, Chichester (1990) 183

- [23] R. Behrisch (Hrsg.), *Sputtering by Particle Bombardment II- Sputtering of Alloys and Compounds, Electron an Neutron Sputtering, Surface Topography*, Topics Appl. Phys. 52, Springer, Berlin (1983)
- [24] N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, K. Morita, R. Shimizu, H. Tawara, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **31** (1984) 1
- [25] F. Finsterwalder, Diplomarbeit, Universität (TH) Karlsruhe und FZK/IRCH (1995)
- [26] L. Kövér, Zs. Kovács, R. Sanjinés, G. Moretti, I. Cserny, G. Margaritondo, J. Pálincás, H. Adachi, *Surf. Interface Anal.*, **23** (1995) 461
- [27] J.E. Drawdy, G.B. Hoflund, M.R. Davidson, *Surf. Interface Anal.*, **19** (1992) 559