



Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5789

**Modifizierung von SnO_2 -
Gasdetektoren durch
Beschichtung mit selektiv
permeablen SiO_2 -Membranen**

A. E. M. Dahlke

Institut für Instrumentelle Analytik
Projekt Mikrosystemtechnik

Dezember 1996

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 5789

Modifizierung von SnO₂-Gasdetektoren
durch Beschichtung mit
selektiv permeablen SiO₂-Membranen

Almut Esther Maria Dahlke

Institut für Instrumentelle Analytik
Projekt Mikrosystemtechnik

Von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
1996

**Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

ISSN 0947-8620

Modifizierung von SnO₂-Gasdetektoren durch Beschichtung mit selektiv permeablen SiO₂-Membranen

Mit Gassensoren auf der Basis von Metalloxidhalbleitern lassen sich Luftanalysen besonders einfach, kostengünstig und platzsparend durchführen. Für die Detektion organischer Luftbestandteile, gerade in variablen Mischungen, ist allerdings die Selektivität dieser Systeme unzureichend.

Daher wurde ein neuartiges Sensorsystem entwickelt, bei dem mit semipermeablen SiO₂-Membranen, aufgebracht auf Metalloxidgasdetektoren, die Selektivität der Sensoren eingestellt wird. Die Herstellung der Selektormembranen erfolgte durch Gasphasenabscheidung von ca. 10⁻² mbar Phenyltriethoxysilan unter gleichzeitigem Beschuß mit Ar⁺- oder O⁺-Ionen der Energie 1-2.5 keV bei Substrattemperaturen von 25°C bis 300°C. Die chemische Charakterisierung der Schichten wurde mit Photoelektronenspektroskopie und Sekundärneutralmassenspektrometrie durchgeführt. Das Herstellungsverfahren ermöglicht die Präparation homogener, abdeckender Membranen mit bis zu 85 atom-% Kohlenstoff in Alkyl-, Carbonyl-, Carboxyl- und SiC-Form. Die Zusammensetzung ist in weiten Grenzen durch die Herstellungsbedingungen einstellbar. Eine anschließende Temperaturbehandlung bei 350°C, der Betriebstemperatur der Sensoren, hinterläßt C-freie SiO₂-Membranen von wenigen nm Dicke. Die Wirkung der Schichten auf das Sensorverhalten wurde an reaktiv aufgesputterten SnO₂-Sensoren erprobt. Während Schichten mit geringem C-Gehalt vor der Temperung (VTCG unter 10 atom-%) eine gröbenseparierende Filterwirkung unter gleichzeitiger Verlängerung der Ansprechzeit bewirken, zeigen Selektorschichten mit hohem VTCG (>40 atom-%) einen bevorzugten Nachweis von großen organischen Molekülen und Aromaten. Dabei wird sogar eine Empfindlichkeitszunahme und eine Abnahme der Ansprechzeit gegenüber den nackten SnO₂-Sensoren gefunden, die sich durch eine katalytische Wirkung der Selektormembran erklären ließe. Diese Wirkung nimmt mit zunehmender Membranschichtdicke zu. Membranen mit hohem VTCG bewirken darüberhinaus eine Erniedrigung des temperaturabhängigen Nachweismaximums um 100°C, so daß diese Sensoren bereits bei 250°C im Empfindlichkeitsmaximum arbeiten. Die Beschichtung bewirkt, neben der Selektivitätsveränderung, auch eine Schutzfunktion, die sich in verbesserter Langzeitstabilität der Sensoren ausdrückt.

Es steht damit ein Verfahren zur Verfügung, das es erlaubt, durch Einbinden von unterschiedlich beschichteten Sensoren in ein Sensorarray, eine wirtschaftliche Analyse des Luftbestandes durchzuführen.

Modification of SnO₂ gas sensors by coating with selective permeable SiO₂ membranes

Gas sensors based on semiconductor metal oxide allow easy, economical and miniaturised air analysis. However, these systems show a lack of sufficient selectivity in the detection of organic air compounds, especially when presented with variable mixtures of these compounds.

In order to overcome this problem, a new kind of sensor system was developed in which semipermeable SiO₂ membranes, layered on metal oxide gas detectors conduct the desired selectivity. These selector membranes were made by chemical vapour deposition of 10⁻² mbar Phenyl-tri-ethoxysilane and simultaneous bombardment with Ar⁺ - or O⁺ - ions having an energy of 1-2.5 keV. The substrate temperatures varied between 25°C and 300°C. Chemical analysis of the layers was performed with x-ray excited photo electron spectroscopy (XPS) and secondary neutral mass spectroscopy (SNMS). Using this production process, the preparation of homogenous membranes with up to 85 atomic-% carbon in alkyl-, carbonyl- and SiC - groups was possible. The chemical constitution can be varied extensively by alteration of the production parameters. A subsequent heating to 350°C, which is also the operating temperature of the actual sensor, gives carbon-free SiO₂ membranes of some nm thickness. The effect of the layers on the sensor behaviour was investigated with reactive sputtered SnO₂-sensors. While membranes with a low carbon content before tempering (under 10 atomic-%) have a molecule-size-dependent filtering behaviour, selector layers with high carbon content before tempering (> 40 atomic-%) show a response in favour of large organic molecules and aromatics. With this composition an increase in the sensitivity and a decrease in the response time compared to the bare SnO₂-sensors are achieved. This could be explained by the catalytic operation of the sensor membrane. The effect increases with increased thickness of the membrane. Layers with high carbon content before tempering have the additional benefit of lowering the temperature dependent sensitivity maximum by 100°C and enable the sensors to work at a reduced optimum temperature of 250°C. Apart from the selectivity enhancement, the membrane delivers a protective function resulting in an improved long term stability of the detectors.

The described process allows, by aggregating distinctively coated sensors into a sensor array, an economical analysis of organic air compounds.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Sensorkonzept	3
3. Theoretischer Teil	5
3.1 Wirkungsprinzip von SnO ₂ -Gassensoren	5
3.2 Beschichtungstechniken für ultradünne, keramische Filme	6
3.3 Analytische Methoden	7
3.3.1 Röntgenangeregte Photoelektronen-Spektroskopie	7
3.3.2 Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie	8
4. Apparatives	11
4.1 Präparationskammer zur Dünnschichtherstellung	12
4.2 Analysenkammer zur Schichtcharakterisierung	13
4.3 Sensortestapparatur	14
5. Präparation	16
5.1 SnO ₂ -Schichtpräparation	16
5.1.1 Spincoating von Zinnsäure und Dehydrierung	16
5.1.2 Aufspütern von Zinn und Oxidation	17
5.1.3 Aufdampfen von Zinn und Oxidation	17
5.1.4 Reaktives Aufspütern von Zinndioxid	18
5.2 Selektorfilmherstellung	19
5.2.1 Koexposition von Alkoxysilan und Wasser	19
5.2.2 Ionenstrahlunterstützte Alkoxysilanexposition	20
6. Experimentelles	21
6.1 Photoelektronen-Spektroskopie	21
6.1.1 Versuchsdurchführung und Meßbedingungen	21
6.1.2 Auswertung der Meßergebnisse	21
6.1.3 Vergleichsmessungen	24
6.1.3.1 Reines SnO ₂	24
6.1.3.2 Reines SiO ₂	24
6.1.3.3 Polymerisiertes Phenyltriethoxysilan	25
6.2 Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie	27
6.2.1 Versuchsdurchführung und Meßbedingungen	27
6.2.2 Auswertung der Meßergebnisse	27
6.2.3 Vergleichsmessungen zur Tiefenkalibrierung	28
6.2.3.1 Granulares SnO ₂	28
6.2.3.2 Glattes SnO ₂	29
6.2.3.3 Glattes SiO ₂	29
6.2.3.4 Organisch modifiziertes SiO ₂	30
6.2.3.5 Organisch modifiziertes SiO ₂ nach Temperaturbehandlung	31
6.3 Sensortests	31
6.3.1 Versuchsbedingungen	31
6.3.2 Auswertung der Meßergebnisse	32
6.3.3 Vorversuche	34

7. Entwicklung eines planaren Zinndioxid-Detektors	35
7.1 Charakterisierung der unterschiedlichen Detektormaterialien.....	35
7.1.1 Morphologische Beschaffenheit	35
7.1.1.1 Sn(OH) ₄ -Filme nach Dehydrierung	35
7.1.1.2 Oxidierte Zinnfilme	36
7.1.1.3 Filme durch reaktives Aufputtern von SnO ₂	36
7.1.2 Chemische Zusammensetzung der Oberfläche.....	36
7.1.2.1 Sn(OH) ₄ -Filme nach Dehydrierung	36
7.1.2.2 Oxidierte Zinnfilme	38
7.1.2.3 Filme durch reaktives Aufputtern von SnO ₂	39
7.1.3 Chemische Zusammensetzung im Schichtinnern	39
7.1.3.1 Sn(OH) ₄ -Filme nach Dehydrierung	39
7.1.3.2 Oxidierte Zinnfilme	40
7.1.3.3 Filme durch reaktives Aufputtern von SnO ₂	40
7.1.4 Vergleichende Übersicht.....	42
7.2 Sensorische Eigenschaften der unterschiedlichen Detektormaterialien	43
7.2.1 Spezifische Leitfähigkeit	43
7.2.2 Sensitivität.....	44
7.2.3 Selektivität.....	46
7.2.4 Ansprechzeit.....	46
7.2.5 Stabilität	46
7.2.6 Temperaturabhängigkeit des Nachweises.....	46
7.2.7 Vergleichende Betrachtung.....	48
7.3 Weiterführende Untersuchungen an reaktiv aufgesputterten Zinndioxid-Detektoren ...	49
7.3.1 Sensitivität und Selektivität	49
7.3.2 Ansprechzeit.....	51
7.3.3 Stabilität	51
7.3.4 Diskussion	53
8. Selektormembranen durch Koexposition von Alkoxysilan und Wasser.....	55
8.1 Charakterisierung.....	55
8.1.1 Chemische Zusammensetzung.....	55
8.1.2 Aufwachsmechanismus.....	57
8.1.3 Morphologische Beschaffenheit	60
8.1.4 Diskussion	60
8.2 Einfluß der Membranen auf die Sensoreigenschaften der SnO ₂ -Detektoren	62
8.2.1 Sensitivität.....	62
8.2.2 Selektivität.....	63
8.2.3 Ansprechverhalten	64
8.2.4 Temperaturabhängigkeit des Gasnachweises	65
8.2.5 Diskussion	66

9. Selektormembranen durch ionenstrahlunterstützte Gasphasenabscheidung von Phenyltriethoxysilan.....	67
9.1 Charakterisierung.....	67
9.1.1 Umsetzung mit Ar ⁺ -Ionen	67
9.1.1.1 Schichtpräparation bei 25°C.....	67
9.1.1.2 Einfluß der Herstellungstemperatur auf Schichtzusammensetzung.....	74
9.1.2 Umsetzung mit O ⁺ -Ionen.....	75
9.1.2.1 Schichtpräparation bei 25°C.....	75
9.1.2.2 Einfluß der Herstellungstemperatur auf Schichtzusammensetzung.....	77
9.1.3 Einfluß der thermischen Nachbehandlung auf Schichtzusammensetzung.....	78
9.1.4 Vergleichende Übersicht der einzelnen Herstellungsmethoden.....	82
9.2 Einfluß der Membranen auf die Sensoreigenschaften	84
9.2.1 Ar ⁺ -ionenunterstützte Gasphasenabscheidung	84
9.2.1.1 Schichtpräparation bei 25°C.....	84
9.2.1.1.1 Sensitivität	85
9.2.1.1.2 Selektivität.....	88
9.2.1.1.3 Ansprechzeit.....	91
9.2.1.1.4 IR-Experiment zur aktivierenden Wirkung der Membranen	93
9.2.1.1.5 Diskussion	94
9.2.1.2 Schichtpräparation bei 300°C.....	95
9.2.1.2.1 Sensitivität	95
9.2.1.2.2 Selektivität.....	96
9.2.1.2.3 Ansprechzeit.....	96
9.2.1.2.4 Diskussion	96
9.2.1.3 Temperaturabhängigkeit des Nachweises	97
9.2.1.3.1 Sensitivität	97
9.2.1.3.2 Selektivität.....	99
9.2.1.3.3 Diskussion	100
9.2.2 O ⁺ -ionenunterstützte Gasphasenabscheidung	102
9.2.2.1 Schichtpräparation bei 25°C.....	102
9.2.2.1.1 Sensitivität	102
9.2.2.1.2 Selektivität.....	102
9.2.2.1.3 Ansprechzeit.....	103
9.2.2.1.4 Diskussion	103
9.2.2.2 Schichtpräparation bei 150°C.....	104
9.2.2.2.1 Sensitivität	104
9.2.2.2.2 Selektivität.....	105
9.2.2.2.3 Ansprechzeit.....	106
9.2.2.2.4 Diskussion	106
9.2.3 Einfluß der Membranen auf die Langzeitstabilität der Sensoren	107
10. Vergleichende Diskussion der Selektormembranen.....	109
11. Zusammenfassung.....	113
Anhang A: Literatur	A I
Anhang B: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen	B I
Anhang C: Tabellen- und Abbildungsverzeichnis	C I

1. Einleitung

Die Bestimmung gasförmiger Luftbestandteile hat in letzter Zeit an Bedeutung gewonnen [1]:

- Umweltüberwachung und Arbeitsplatzhygiene fordern einen möglichst momentanen, selektiven Nachweis von Luftschadstoffen. Häufig ist dabei eine dichte, flächendeckende Erfassung erwünscht, die eine Vielzahl von Meßsystemen erfordert.
- Neu- und Fortentwicklung von Massenprodukten erfordern zunehmend, daß luftanalytische Daten kostengünstig verfügbar sind. So wird bereits eine automatische Steuerung der Frischluftzufuhr für einige Kraftfahrzeugtypen eingesetzt, die auf einer Messung des Schadstoffgehalts der Außenluft basiert [2, 3].
- Seitens der chemischen Industrie besteht weiterhin ein großes Interesse, Produktionsprozesse durch Analyse von Gasemissionen zu regeln.

Sowohl die große Anzahl einzusetzender Instrumente für dichte Meßnetze, als auch die breite Anwendung im Konsumgüterbereich erfordern niedrigste Herstellungskosten des gasanalytischen Systems. Daneben ist an viele Anwendungen die Forderung nach geringem Energiebedarf geknüpft, beispielsweise für mobile Meßstationen. Häufig besteht auch der Wunsch nach kleinen Abmessungen, da nur ein limitiertes Platzangebot zur Verfügung steht.

Die Analyse organischer Luftbestandteile steht für viele Anwendungen im Vordergrund, sei es bei der Charakterisierung verkehrsbelasteter Luft, der Steuerung lebensmitteltechnologischer Prozesse [4, 5] oder der Atemanalyse [6]. Gerade die Vielzahl organischer Substanzen erfordert einen hoch selektiven Nachweis des Luftbestandes.

Besonders kostengünstig lassen sich Luftanalysen mit Gassensoren auf der Basis halbleitender Metalloxide realisieren. Dabei wird die Abhängigkeit der Leitfähigkeit halbleitender Metalloxide von der Luftzusammensetzung ausgenutzt [7-11]. Die geringe Größe der Sensoren bringt dabei gleichzeitig den Vorteil des geringen Energiebedarfs im Betrieb. Hochempfindliche und gleichzeitig kleine Gassensoren solchen Typs finden bereits Verwendung, beispielsweise als Leckagemelder in Gasleitungen [12]. Für differenziertere Aufgabenstellungen eignen sich diese Gassensoren jedoch nur bedingt, denn ihre geringe Selektivität erschwert den Nachweis eines bestimmten Gases, bei Anwesenheit mehrerer variabler Komponenten. Zudem ist die Signalstabilität vielfach unzureichend.

Bisher wurde versucht, die Selektivität durch Auswahl eines geeigneten Metalloxides und durch Dotierung mit Fremdmetallen zu verbessern. Obwohl einzelne Erfolge für spezielle Gase, etwa der Nachweis von H_2S mit WO_3 [13], erzielt wurden, ist gerade beim Nachweis der Vielzahl organischer Gase, insbesondere in Gasmischungen, die Selektivität nach wie vor unzureichend.

Um der Forderung nach hoher Selektivität gerecht zu werden wird in dieser Arbeit ein neuartiges Konzept des Gassensorsystems verfolgt: Es besteht in einer Trennung der Rezeption der Gase vom Gasnachweis, um eine unabhängige Steuerung der Selektivität zu ermöglichen. Dazu wird eine selektiv wirkende, dünne keramische Membran über einem hochempfindlichen Metalloxid-Detektor angeordnet. Als zusätzlicher Nutzen wird eine Schutzfunktion des Detektors durch die Beschichtung erwartet, die sich in einer verbesserten Langzeitstabilität ausdrückt. Als Selektormaterial wurde SiO_2 ausgewählt, da dieses hohe chemische und thermische Resistenz besitzt und

darüber hinaus einfach herzustellen ist. SnO_2 wurde als Detektor verwendet, da es sich beim Nachweis organischer Gase bereits vielfach bewährt hat [14].

Ziel der Arbeit war somit, SiO_2 -Membranen auf planaren SnO_2 -Gasdetektoren herzustellen, chemisch zu charakterisieren und ihren Einfluß auf das Sensorverhalten zu untersuchen. Um die selektive Wirkung der Membran kontrollieren zu können, war zunächst ein Herstellungsverfahren für planare SnO_2 -Schichten auszuarbeiten, welches den hochempfindlichen Nachweis organischer Gase gewährleistet. Danach war ein Präparationsverfahren für ultradünne SiO_2 -Schichten von wenigen nm Dicke zu entwickeln, das die Selektivität der Membran, insbesondere für organische Gase, konfektionierbar macht, ohne Empfindlichkeit und Ansprechgeschwindigkeit wesentlich zu verschlechtern. Angesichts der vorgesehenen Verwendung der Schichten für Multisensorfelder mit Strukturgrößen unter $100\ \mu\text{m}$ war eine mikrosystemfähige Präparationsmethode gefordert, mit der auch vertikale Strukturen homogen beschichtet werden können.

2. Sensorkonzept

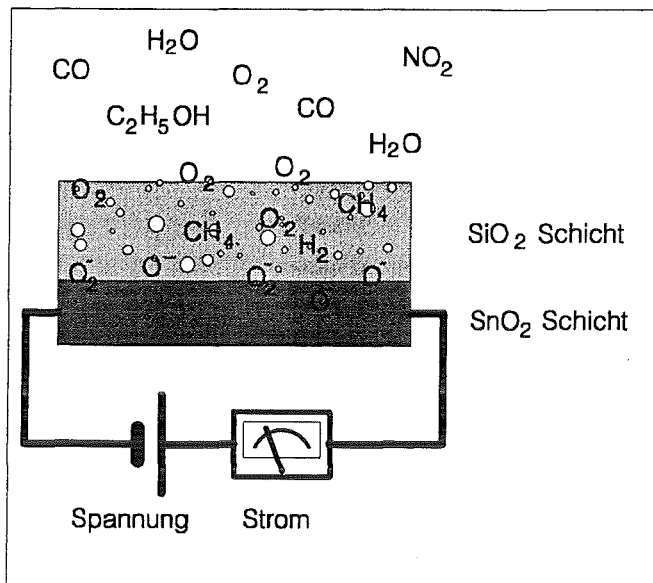


Abb. 1: Konzept eines Gassensorsystems, bestehend aus SnO₂-Detektor und SiO₂-Selektormembran

Das neuartige Konzept des zu entwickelnden Gassensorsystems besteht in einer von der Detektion (Signalerzeugung) der Gase getrennten Rezeption, die eine unabhängige Steuerung der Selektivität ermöglicht. Dieses Konzept erfordert zumindest einen Zweischichtaufbau, der in Abb. 1 gezeigt ist. Ein Metalloxidhalbleiterdetektor wird mit einer Selektormembran übermantelt. Als Selektormaterial wurde SiO₂ ausgewählt, welches große thermische und chemische Resistenz besitzt und zudem einfach herzustellen ist. Die gegenüber dem Detektormaterial veränderte Adsorption auf SiO₂, die für verschiedene Gase unterschiedliche Permeabilität der Membran und die veränderte Oberfläche des Metalloxids wirken selektiv auf den Nachweis. Zusätzlich kann die Detektions-

wirkung des Halbleiters, unabhängig von der Beschichtung, durch Auswahl des Metalloxids [14] oder durch Dotierungen [15, 16], verändert werden. Durch eine dritte, sehr dünne Beschichtung auf der SiO₂-Membran könnte zusätzlich das Adsorptionsverhalten auf der Selektormembran unabhängig von deren Permeabilität verändert werden. Daneben ist durch die Beschichtung eine Schutzfunktion für das Detektormaterial zu erwarten, die sich in einer verbesserten Langzeitstabilität des Sensorsystems bemerkbar machen sollte.

Die Anforderungen an das Detektormaterial sind hohe Empfindlichkeit, kurze Ansprechzeit und gute Stabilität. Da im Rahmen dieser Arbeit das Sensorsystem speziell auf den selektiven Nachweis organischer Gase ausgerichtet ist, fiel die Wahl für das Detektormaterial auf SnO₂, welches eine hohe Empfindlichkeit gegenüber organischen Gasen zeigt. Da eine Mikrostrukturierung des Gassensorsystems geplant ist, wurde für das Detektordesign ein planarer Aufbau gewählt, der sich auch durch kurze Ansprechzeit und niedrigen Energiebedarf beim Sensorbetrieb auszeichnet.

Die Anforderung an die Beschichtung besteht darin, die Selektivität der SiO₂-Membran konfektionierbar zu machen, ohne die Empfindlichkeit und die Ansprechzeit gegenüber dem unbeschichteten Sensor stark herabzusetzen. Da die Beschichtungen auch auf granularem Detektormaterial sowie auf mikrostrukturierten Sensorfeldern geplant sind, besteht darüber hinaus die Forderung nach einer Beschichtungstechnik, die unabhängig von der Orientierung der Substratoberfläche homogene Beschichtungen ermöglicht. Um den genannten Anforderungen an die Membran gerecht zu werden, wurde die Beschichtung mittels Gasphasenabscheidung ausgewählt. Um die Selektionswirkung der Beschichtung konfektionierbar zu machen, wurde der Einbau organischer Gruppen in die Membran vorgesehen, die die SiO₂-Gitterstruktur beeinflussen sollen. Um den Erhalt der Empfindlichkeit sowie der Ansprechzeit zu gewährleisten, wurden Membrandicken im Bereich weniger nm angestrebt.

3. Theoretischer Teil

3.1 Wirkungsprinzip von SnO₂-Gassensoren

SnO₂ weist in sauerstoffhaltiger Atmosphäre im Temperaturbereich 200°C - 600°C eine geringe Leitfähigkeit auf. Der Sauerstoff adsorbiert bei diesen Temperaturen auf der Oberfläche in reduzierter Form als O₂⁻, O⁻ oder O²⁻ und bindet damit die Leitungselektronen des n-leitenden Metalloxids an der Oberfläche [17]. Diese Verarmung der Ladungsträger im oberflächennahen Bereich bewirkt eine sehr niedrige elektrische Leitfähigkeit eines SnO₂-Filmes an der Luft. Organische Gase reduzieren bei hoher Temperatur die adsorbierten Sauerstoffspezies. Dies führt zur Entfernung der Sauerstoffspezies von der Oberfläche. Dabei kommt es zu einem Rücktransfer von Elektronen in das Leitungsband des n-Halbleiters, was mit einer Verminderung des Widerstandes verbunden ist. Auch Wasser reagiert als Elektronendonator, da dieses zu einem an der Oberfläche gebundenen OH, einem H⁺ sowie einem an das Leitungsband abgegebenen Elektron gespalten wird [18]. Für die Detektion organischer Gase mit dem SnO₂-Sensorsystem entsteht wegen der Reaktion von H₂O mit SnO₂ eine Querempfindlichkeit durch Luftfeuchte.

Die Temperatur hat großen Einfluß auf die Leitfähigkeit, besonders weil das chemische Gleichgewicht der adsorbierten Sauerstoffspezies temperaturabhängig ist. Wegen der großen Bandlücke bewirkt die Arbeitstemperatur des Sensors (350-550°C) noch keine Eigenleitung. Die Leitfähigkeit ist darüber hinaus abhängig von der Struktur des SnO₂, da es nach O₂-Adsorption an den Korngrenzen zu einer Potentialbarriere kommt [19]. Andere Autoren nehmen dagegen an, daß die Leitfähigkeit des SnO₂ überwiegend durch die O₂-Adsorption im Oberflächenbereich und die damit verbundene gesamte Energieanhebung des Leitungsbandes bestimmt wird [20].

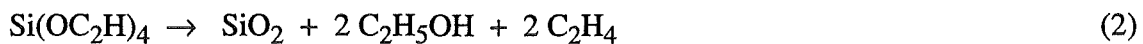
Experimentell wurde für die Abhängigkeit der Leitwertsänderung vom Gaspartialdruck des Analyten folgender Zusammenhang gefunden [21]:

$$\Delta\sigma = \sigma_0 \cdot A \cdot p^n \quad (1)$$

$\Delta\sigma$ ist die Leitwertsänderung, σ_0 die Leitfähigkeit in Reinluft, p der Gaspartialdruck, A und n sind gasspezifische und temperaturabhängige Konstanten.

3.2 Beschichtungstechniken für ultradünne, keramische Filme

Technisch werden dünne SiO₂-Filme, z.B. in der Halbleiterindustrie, überwiegend aus Silan und Sauerstoff bei Temperaturen zwischen 300° und 600°C im CVD-Verfahren (chemical vapor deposition) hergestellt. Die hohe Reaktionsgeschwindigkeit (Schichtwachstum von 50-100 nm/min) führt dabei jedoch dazu, daß der SiO₂-Film auf unebenen Oberflächen erhebliche, diffusionsbedingte Schichtdickenschwankungen aufweist [22]. Daher werden in neuerer Zeit Alkoxysilane als Ausgangssubstanzen eingesetzt, die eine geringere Reaktivität aufweisen. Die thermische Zersetzung ist dann reaktionskontrolliert, was bei verminderter Reaktionsgeschwindigkeit zu homogenen Glasfilmen führt. Hauptsächlich wird Tetraethoxysilan (TEOS) verwendet, welches nach folgender Reaktionsgleichung reagiert:



Die Reaktion weist eine Aktivierungsenergie von 1,9 eV [22] auf. Die Zersetzung erfordert daher Temperaturen zwischen 650° und 750°C. Nach Sze [22] erhält man mit LPCVD (low pressure CVD) einen nicht linearen Zusammenhang zwischen der Schichtwachstumsgeschwindigkeit und dem TEOS-Druck. Man findet bei $p(\text{TEOS}) = 0.04$ mbar ein Schichtwachstum von 7 nm/min. Für höhere TEOS-Drücke flacht die Druck/Geschwindigkeitskurve ab; so findet man bei 0.4 mbar TEOS nur noch eine Zunahme des Schichtwachstums auf 20 nm/min. Bei sehr hohen TEOS-Drücken kommt es zu einer Sättigung von adsorbiertem TEOS auf der Oberfläche, und die Depositionsrate wird unabhängig vom TEOS-Partialdruck [22].

Die TEOS-Zersetzung kann auch durch Einbringen in ein HF-Plasma erreicht werden. Der große Vorteil liegt darin, daß man bei niedrigen Temperaturen arbeiten kann und somit das Werkstück nicht belastet. Das Plasma führt im Gasraum, insbesondere wenn neben TEOS auch noch O₂ angeboten wird, zu einer Bildung reaktiver Spezies wie freien Radikalen und Ionen [23]. Man erhält bei einer Substrattemperatur von 300°C und einem O₂/TEOS-Verhältnis von 1 sowie einem Gesamtdruck von 1.5 mbar eine Wachstumsrate von 40 nm/min [24]. Die Porosität der erzeugten Filme nimmt mit wachsender Umsatzrate zu [25].

Daneben kann das Plasma auch durch Bestrahlung mit Laserlicht erzeugt werden; man spricht dann von LECVD (laser enhanced CVD). Dabei wird der Laserstrahl einige Millimeter oberhalb der Probe fokussiert und erzeugt dort eine reaktive Spezies im substratnahen Gasvolumen [26].

TEOS läßt sich auch nach Gleichung (3) und (4) unter Reaktion mit Wasser zu Kieselsäure hydrolysieren, die in einem Folgeschritt zu SiO₂ kondensiert:



Diese Reaktion ist in wässriger Phase als Sol-Gel-Prozeß gut bekannt [27]. Dabei werden zur Beschleunigung der Reaktion Säuren oder Basen als Katalysatoren zugesetzt. Als Gasphasenre-

aktion ist ein analoges Beispiel in der Literatur beschrieben [28]. Ti(OR)_4 und Wasser werden in Zeitabständen von 0.1 s hintereinander auf eine 100°C heiße Probe gegeben. Bei einem Druck von 1.5 mbar entsteht eine Wachstumsrate von 100 nm/min.

D. Leinen gibt an, daß $\text{Ti(OC}_2\text{H}_5)_4$ des Drucks $1.5 \cdot 10^{-5}$ mbar in der Gasphase unter O_2^+ -Ionenbeschuß der Energie 2-10 keV in TiO_2 umgesetzt wird [29].

3.3 Analytische Methoden

3.3.1 Röntgenangeregte Photoelektronen-Spektroskopie

Das **Prinzip** der Photoelektronenspektroskopie [31] basiert auf dem photoelektrischen Effekt. Röntgenstrahlen ausreichender Energie können Elektronen aus inneren Schalen der Elektronenhülle von Atomen freisetzen. Dabei muß die Energie der Strahlung $h\nu$ größer als die Bindungsenergie E_B der Elektronen in dem jeweiligen Orbital sein. Die freigesetzten Photoelektronen besitzen dann die kinetische Energie E_{Kin} :

$$E_{\text{Kin}} = h\nu - E_B \quad (5)$$

E_{Kin} bzw. E_B ist charakteristisch für das entsprechende Element sowie für das Orbital, aus dem die Elektronen stammen. Dieser Effekt wird bei der Photoelektronenspektroskopie ausgenutzt. Anzahl und Energielage der Photoelektronen werden gemessen, die eine Probe unter Beschuß mit Röntgenstrahlung einer bestimmten Wellenlänge ausgesendet.

Die Intensität der austretenden Elektronen, welche den Festkörper ohne Energieverlust verlassen, nimmt exponentiell mit der Austrittstiefe ab. Die damit verbundene geringe Informationstiefe macht die hohe Oberflächenempfindlichkeit der Methode aus.

Mit XPS ist eine **Elementidentifizierung** möglich: Gegenstand der Untersuchung sind die Elektronen, die aus kernnahen Orbitalen emittiert werden. Im XPS-Spektrum wird die Elektronenintensität gegen die experimentelle Bindungsenergie ($h\nu - E_{\text{Kin}}$) aufgetragen. Die Bindungsenergien der kernnahen Elektronen stellen atomspezifische Ionisierungsenergien dar; damit können diese zur Elementidentifizierung ausgenutzt werden. Die Elektronen aus Orbitalen der Nebenquantenzahl 0 erzeugen ein einzelnes Signal geringer Energiebreite bei der entsprechenden Bindungsenergie. Die Energiebreite wird im wesentlichen durch die Linienbreite der Anregung, das Auflösungsvermögen des Energieanalysators sowie ggf. ungleichmäßige Aufladung der Probe verursacht. Aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung erhält man für Elektronen mit einer von 0 verschiedenen Nebenquantenzahl verschiedene Gesamtdrehimpulse. Dies führt zu einer Aufspaltung des Signals. Zur Nomenklatur der Photosignale wird das Elementsymbol dem Orbitalkürzel vorangestellt, aus dem die entsprechenden Photoelektronen stammen (z.B. C 1s). Liegt Spin-Bahn-Kopplung vor, werden die aufgespaltenen Peaks zusätzlich mit den Quantenzahlen für den Gesamtdrehimpuls versehen (z.B. Sn $3d_{3/2}$ und Sn $3d_{5/2}$).

Darüber hinaus ist es möglich, mit XPS die **chemische Speziation** zu bestimmen: Die Energie-lage der XPS-Signale ist nicht nur charakteristisch für das Element, die genaue Lage läßt auch noch Aussagen über die Oxidationsstufe sowie über die chemische Umgebung des Elementes zu. Diese chemische Verschiebung gegenüber der Lage des Elementes ist darauf zurückzuführen, daß die Valenzelektronen, welche stark von der chemischen Umgebung des Elementes beeinflußt werden, eine gewisse Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Nähe des Kernes besitzen und damit auch zur Abschirmung der kernnahen Elektronen beitragen. Das führt zu einer Variation der Bindungsenergie der kernnahen Elektronen, die bis zu einigen eV beträgt. Es gilt allgemein: Je höher die Oxidationsstufe eines Atoms ist, um so schwächer wird die Abschirmung der Kernladung und um so größer wird die Bindungsenergie der kernnahen Elektronen.

Mit XPS kann eine **Quantifizierung** der Elemente in der Probe erfolgen: Die Photoelektronensignale besitzen endliche Energiebreite. Zur Bestimmung der Intensität eines Signals, also der Zahl der Elektronen, die zu dem entsprechenden Übergang beitragen, muß daher das Integral unter dem untergrundkorrigierten Signal berechnet werden. Elektronen, die inelastisch gestreut werden, erzeugen den Untergrund. Generell ist die Tiefenverteilung der Elemente zu berücksichtigen, weil die Signalintensität mit zunehmender Austrittstiefe nach einer e-Funktion abfällt. Es gilt folgende Beziehung:

$$I_A \propto \int_0^{\infty} N_A(z) \cdot \exp\left[-\frac{z}{\lambda_A(E_A)} \cos\varphi\right] dz \quad (6)$$

I_A	Intensität eines Photopeaks des Elementes A
$N_A(z)$	Atomkonzentration von A als Funktion der Tiefe z
z	Austrittstiefe
$\lambda_A(E_A)$	mittlere freie Weglänge der Elektronen von A im Festkörper, abhängig von der Elektronenenergie E_A
φ	Winkel zwischen Detektionsrichtung und Oberflächennormalen

3.3.2 Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie

Der Beschuß von Festkörpern mit Ionen einer Energie oberhalb etwa 100 eV führt zum Abtrag des Probenmaterials. Der Festkörper emittiert bei der Zerstäubung positive, negative und neutrale Teilchen. Der massenspektrometrische Nachweis der neutralen Teilchen wird Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS) genannt [32].

Da die Sekundärpartikel nur eine sehr geringe mittlere freie Weglänge im Festkörper besitzen, stammen die nachgewiesenen Teilchen aus dem Bereich der obersten zwei bis drei Atomlagen [32]. Das macht die Oberflächenempfindlichkeit dieser Analysenmethoden aus.

Der überwiegende Anteil der gesputterten Teilchen sind neutrale Atome [32]. Für eine Verbindung im Sputtergleichgewicht (Zerstäubungsstrom besitzt die Zusammensetzung des Festkörpers) gilt die Gleichung (7), wonach die atomare Intensität (Summe aller Isotope) eines Elementes j proportional zu der Atomkonzentration in der Probe ist [30].

$$I_{j,i} = i_p \cdot c_{j,i} \cdot Y_i \cdot \alpha_j \cdot g_j \cdot \beta_{j,i} \quad (7)$$

$I_{j,i}$	Intensität der gesputterten Atome j aus Verbindung i
i_p	Primärstromdichte
$c_{j,i}$	Konzentration der Atomsorte j in der Verbindung, bei reinen Verbindungen der stöchiometrische Anteil
Y_i	Sputterausbeute der Verbindung i
α_j	Nachionisierungswahrscheinlichkeit für Atom j
g_j	gerätespezifischer Parameter
$\beta_{j,i}$	Anteil der Atome j im Festkörper, die diesen als neutrale Atome verlassen

Die Proportionalitätskonstante Y_i heißt Sputterausbeute und gibt an, wieviele Einheiten der Verbindung i pro eintreffenden Projektils die Oberfläche verlassen.

Zur Schichtanalyse werden die massenspektrometrischen Signale im zeitlichen Verlauf des Zerstäubens aufgenommen; man erhält dann Zeitprofile. Bei bekanntem Tiefenvorschub kann die Zeitskala in eine Tiefenskala umgerechnet werden. Liegt eine homogene Beschichtung der Verbindung i vor, so ist der Tiefenvorschub nach Gleichung (8) proportional zur herrschenden Primärstromdichte sowie zur Sputterausbeute:

$$\frac{dz_i}{dt} = i_p \cdot \frac{1}{F} \cdot \frac{Y_i \cdot M_i}{\rho_i \cdot v_i} \quad (8)$$

$\frac{dz_i}{dt}$	Tiefenvorschub; z = Tiefenkoordinate
F	Faradaykonstante
M_i	Molmasse der Verbindung i
ρ_i	Dichte der Verbindung i
v_i	Zahl der Atome in stöchiometrischer Einheit

Auch unter Verwendung eines idealen Schichtsystems, welches ein scharfes Interface aufweist, findet man einen S-förmigen Verlauf im Tiefenprofil (siehe Abschnitt 6.2.3.3, Abb. 9). Dies ist darauf zurückzuführen, daß der gerasterte Ionenstrahl eine lateral inhomogene Verteilung besitzt, die Atome nicht nur aus der obersten Atomlage stammen, und daß während des Sputterns die obersten Atomlagen durchmischt werden. Ein Maß für diesen Fehler ist die Tiefenauflösung, die definitionsgemäß der Tiefendifferenz entspricht, innerhalb der das Signal von 84% auf 16% seines Anfangswertes abgefallen ist [34].

4. Apparatives

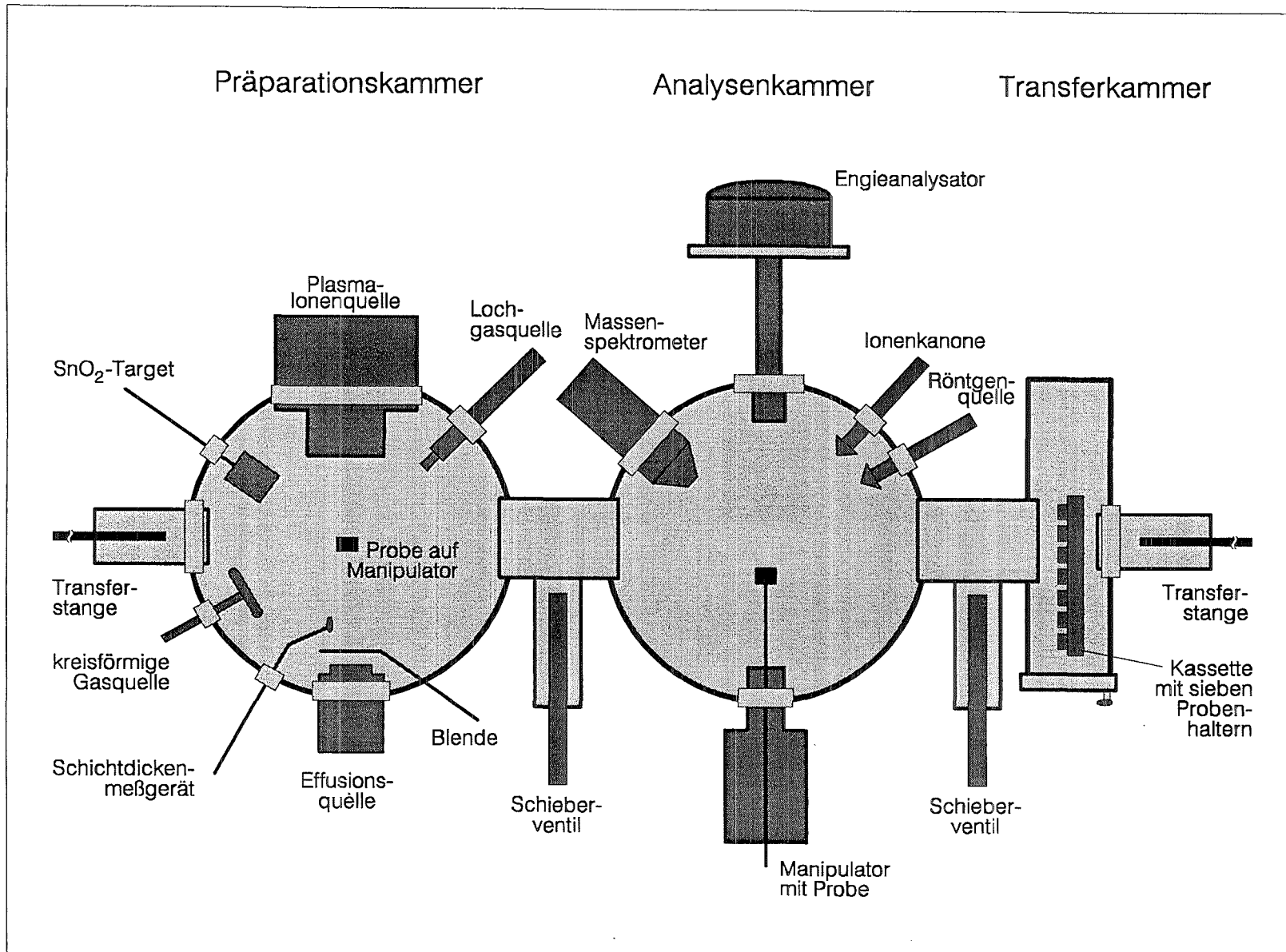


Abb. 2: Aufbau der Präparationskammer, Analysenkammer und Transferkammer

4.1 Präparationskammer zur Dünnschichtherstellung

Die Herstellung der SnO_2 - sowie der SiO_2 -Filme erfolgte in einer eigenentwickelten Ultrahochvakuum-Präparationskammer (PK), deren Aufbau Abb. 2 zeigt. Eine Turbomolekularpumpe sowie eine zweistufige Drehschieberpumpe als Vorpumpe evakuieren die Kammer bis zu einem Restdruck von 10^{-9} mbar. Gestaffelte Manometer zeigen den genauen Kammerdruck über den gesamten Druckbereich. Wird die Kammer für Präparationszwecke oberhalb 10^{-4} mbar betrieben, muß durch ein Ventil die Turbomolekularpumpe vom Rezipienten abgetrennt sein. Dann übernimmt die Vorpumpe die Evakuierung der Präparationskammer über eine Bypass-Leitung.

Innerhalb der PK bewegt ein Manipulator, der drei lineare und zwei Rotationsbewegungen ausführen kann, die Proben zu den verschiedenen Präparationsorten.

Die zur Sensorherstellung benutzten Substrate ($1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$ Quarzplättchen) befanden sich zur Präparation auf einem Probenträger. Dieser besteht aus einem gegen die Befestigung isolierten Metallblock, der mit einer Wolframdrahtheizung auf 1000°C geheizt werden kann. Ein mit flüssigem Stickstoff betriebener Kühlfinger kann die Probe auf -150°C abkühlen. Sechs Kontakte am Probenträger tasten separat das Befestigungs- bzw. Metallblock-Potential ab, versorgen die Heizung mit Strom und übertragen die Spannung des im Träger befindlichen Thermoelements.

An die Kammer ist eine Ionenquelle angeschlossen, die sowohl zur Zinnzerstäubung (siehe Abschnitt 5.1.2), als auch zur ionenstrahlunterstützten Gasphasenabscheidung (siehe Abschnitt 5.2.2) benutzt wurde. Es handelt sich dabei um eine Penning-Ionenquelle (Typ: IQP 10 der Fa. Leybold, Köln), die das in die Ionenquelle eingelassene Ar-Gas (Gasdruck ca. 10^{-3} mbar) durch Gasentladung unter Einfluß eines Magnetfeldes in einen Plasmazustand versetzt. Die Extraktionsspannung von bis zu 5 keV extrahiert die erzeugten Ar^+ -Ionen aus dem Reaktionsraum.

Die PK enthält ein bewegliches Zinntarget, welches zur Zinnzerstäubung unter den Ionenstrahl positioniert werden kann (siehe Abschnitt 5.1.2).

Für die Verdampfung von Zinn ist eine Effusionsquelle zuständig, die Temperaturen von maximal 1800°C erreichen kann (siehe Abschnitt 5.1.3). Vor der Effusionsquelle befindet sich eine Blende, die nach Öffnen das Abscheiden des Metallampfes auf das Substrat ermöglicht. Neben der Effusionsquelle befindet sich ein Schwingquarz-Schichtdickenmeßgerät für die abgeschiedenen Metallfilme.

Zum Einlaß von Gasen in die PK sind zwei Gasquellen vorhanden. Eine Quelle besteht aus einem Stahlrohr mit einem Durchmesser von 1 mm. An ihrem Ende befindet sich eine kreisförmige Austrittsöffnung von 0.3 mm. Die andere Gasquelle ist ein ringförmiges Stahlrohr mit 20 kreisförmigen 0.5 mm-Austrittsbohrungen. Die Gasquellen sind mit einem außerhalb der Präparationskammer befindlichen Gasmischsystem verbunden. Dieses Gasmischsystem wird separat mit einer zweistufigen Drehschiebervorpumpe bis zu einem Druck von 10^{-3} mbar gepumpt. Ein Kapazitätsmanometer und ein Wärmeleitfähigkeitsmanometer kontrollieren den Druck. An die Gasmischzelle sind mehrere Quarzglasbehälter für Flüssigkeiten angeschlossen. Diese Gefäße sind über Dosierventile von der Gasmischzelle getrennt. Das gesamte Mischsystem ist bis ca. 150°C beheizbar, um schwer flüchtige Flüssigkeiten zu verdampfen sowie eine Kondensation an den Wänden des Gasmischsystems zu verhindern. Durch leichte Umbaumaßnahmen kann das

Gasmischsystem in zwei unabhängigen Gasquellen getrennt werden. Die Gase haben dann vor dem Einlaß in die PK keinen Kontakt miteinander.

Nach Abschluß der Präparation lassen sich die Proben auf dem Probenträger mit Hilfe des Manipulators ohne Luftkontakt in die Analysenkammer überführen, in der die Schichtcharakterisierung durchgeführt wird.

4.2 Analysenkammer zur Schichtcharakterisierung

Die analytische Untersuchung der hergestellten Schichten erfolgte in einer Oberflächenanalysenanlage der Fa. Leybold (Köln). Der Aufbau kann Abb. 2 entnommen werden. In der Analysenkammer stehen die vier Methoden

- Photoelektronenspektroskopie (XPS),
- Sekundärneutralteilchen-Massenspektroskopie (SNMS),
- Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) und
- Gasmassenspektrometrie

zur Verfügung. Die Anlage besteht aus zwei voneinander unabhängig gepumpten Ultrahochvakuumbereichen: der Transfer- und der Analysenkammer. Eine Turbomolekularpumpe mit einer zweistufigen Drehschieberpumpe als Vorpumpe evakuiert sie bis zu einem Restdruck von 10^{-10} mbar. Der Arbeitsdruck beträgt ca. 10^{-8} mbar. Die Transferkammer dient als Schleuse für die Analysenkammer. Die Proben können aber auch direkt nach der Präparation aus der Präparationskammer in die Analysenkammer bewegt werden. Der Manipulator bewegt die Probe innerhalb der Analysenkammer zu den einzelnen Analysestationen. Die Temperatur des Probenträgers ist, wie in der Präparationskammer, zwischen -150°C und 1000°C einstellbar.

Zur Durchführung von Sekundärmassenspektrometrie sowie zur Gasanalyse ist ein Quadrupol-Massenspektrometer vorhanden. Dazu werden die Gasmoleküle oder gesputterten Neutralteilchen in einer Ionisatorsektion durch Elektronenstoß nachionisiert. Das Massenspektrometer verfügt über ein Energiefilter, welches thermische Gasmoleküle von hochenergetischen, gesputterten Teilchen separiert. Somit kann entweder Gasanalyse oder Sekundärneutralteilchen-Massenspektroskopie (SNMS) durchgeführt werden. Sekundärionen lassen sich ohne Nachionisation direkt nachweisen (SIMS). Das Quadrupolmassenfilter mit einer Massenauflösung von 1 amu separiert die Massen in einem Bereich von 2-1024 amu. Ein im Zählbetrieb arbeitender Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) registriert die das Quadrupol verlassenden Ionen.

Der Beschuß der Probe mit Ionen für die Sekundärmassenspektroskopie erfolgt durch eine Ionenkanone. Das in die Ionenquelle der Ionenkanone eingelassene Gas wird durch Elektronenstoß ionisiert und mit 1-5 keV auf die Probe beschleunigt. Der Ionenstrahl (Durchmesser ca. 1 mm) wird von elektrostatischen Ablenkeinheiten über eine Fläche von $4 \times 4 \text{ mm}^2$ der Probe gerastert, wo er im Winkel von 60° zur Probenfläche auftrifft. Dabei treten typische Stromdichten von $15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ auf, die mit einem Faradayschen Käfig gemessen wurden.

Für Photoelektronenspektroskopie ist eine Röntgenquelle vorhanden, die sowohl Mg- als auch Al-K α -Strahlung mit einer Leistung bis zu 300 bzw. 600 Watt erzeugen kann. Die Strahlung besitzt eine Halbwertsbreite von 0.7 bzw. 0.8 eV.

Ein Halbkugelkondensator als Energieanalysator übernimmt den Nachweis der von der Probe emittierten Elektronen. Dabei erfolgt der Energiedurchlauf über ein veränderliches Bremsfeld. Der Analysator wurde bei konstanter Passenergie von 50 eV betrieben, was eine konstante Energieauflösung von ca. 1 eV gewährleistet. Ein Kanalplattenpaar verstärkt die den Kondensator verlassenden Elektronen, die dann von einem Mehrstreifendetektor registriert werden. Er gibt seine Meßwerte zur Verarbeitung an einen Rechner weiter.

In einer getrennten Ultrahochvakuumkammer wurden rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt, um die morphologische Struktur von Oberflächen zugänglich zu machen. Die Energie der Elektronen betrug ca. 25 keV. Die laterale Auflösung beträgt ca. 10 nm.

Darüber hinaus wurden profilometrische Messungen mit einem Profilometer des Typs "Tencor P-2; long scan profiler" durchgeführt. Dabei bewegt sich eine feine Nadel horizontal über die Probe und mißt die vertikale Auslenkung. Die Auflösung bezüglich der vertikalen Achse beläuft sich auf etwa 0.2 nm.

4.3 Sensortestapparatur

Zur Untersuchung der Leitfähigkeitsänderung der Sensoren bei Exposition mit Testgasen wurde eine Sensortestapparatur entwickelt, deren Aufbau in Abb. 3 dargestellt ist.

Ein Gasflußregler mißt und regelt den Fluß der synthetischen Luft innerhalb der Sensorapparatur. Zur Erzeugung von Testgasatmosphären wird der Reinluft eine bestimmte Menge Prüfgas zugesetzt; die beiden Gasflußmesser regeln die Gasflüsse. Die eingesetzten Prüfgase der Fa. Alphagaz (Düsseldorf) enthalten das entsprechende organische Gas in einer Konzentration von 1000-2000 ppm in synthetischer Luft oder Stickstoff. Die Gasauswahl sowie die genaue Zusammensetzung der Gase entnehmen Sie bitte der Tabelle 1 in Abschnitt 6.3.1.

Die Testsensoren befinden sich in der Mitte eines Quarzglasrohres der Länge 50 cm. Die Gas-mischeinheit ist an dieses Quarzglasrohr angeschlossen, welches sich in einem Rohrofen befindet, der zur Einstellung der Betriebstemperatur dient.

Innerhalb des Quarzglasrohres befindet sich der Sensorhalter, auf dem bis zu vier Sensoren mittels Pt-Kontaktadeln befestigt und elektronisch kontaktiert sind¹ (siehe Abb. 3). Ein rechnergesteuertes Widerstandsmeßinstrument mit acht Eingängen mißt die Leitfähigkeit der Schichten mittels der Platinspitzen. Die Daten werden zur Auswertung an einen Rechner weitergeleitet.

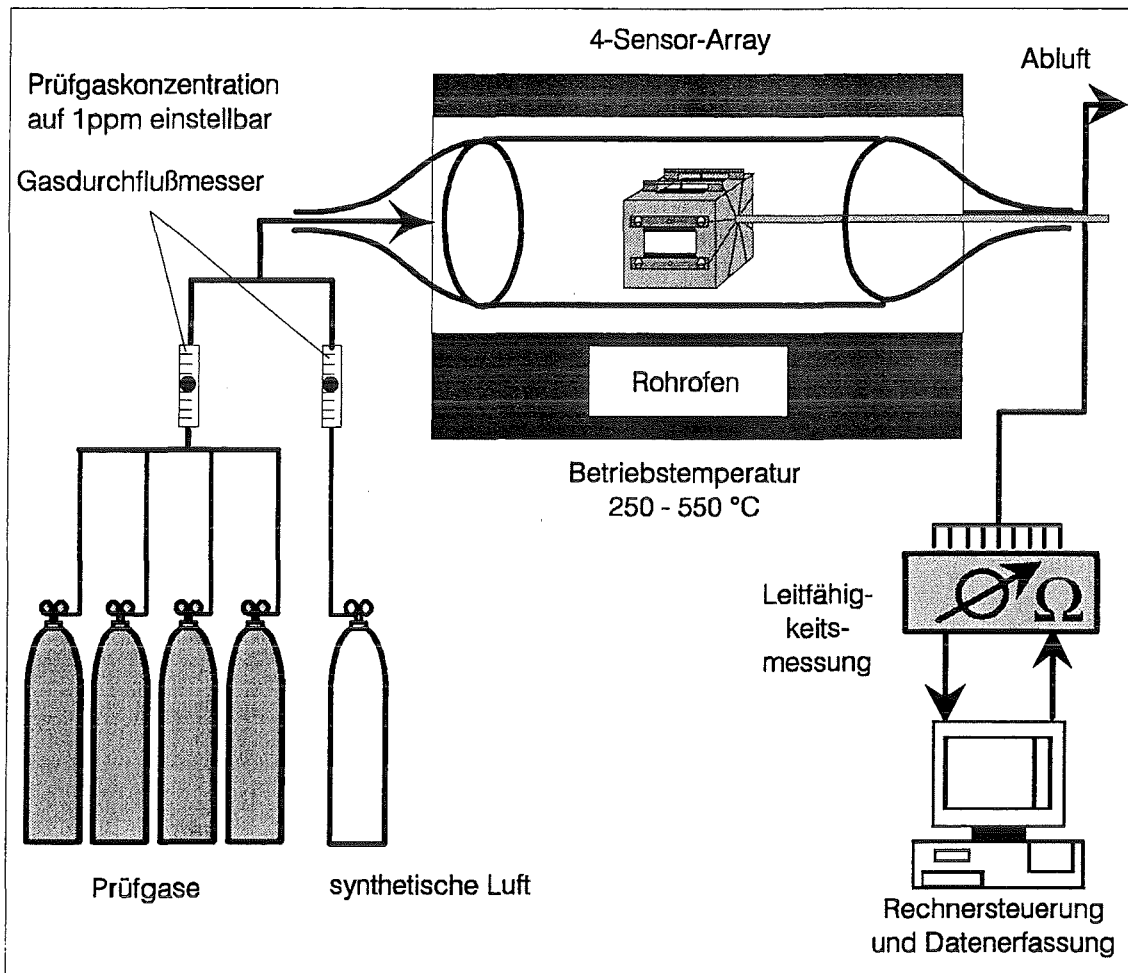


Abb. 3: Aufbau der Sensortestapparatur

¹Die zunächst verwandte Konstruktion, bei der die Sensoren auf einem Aluminiumträger hintereinander lagen und damit zeitlich versetzt dem Gasstrom ausgesetzt wurden, stellte sich als nur bedingt geeignet heraus. Bei dieser Anordnung war das Sensorverhalten abhängig von der Position auf dem Halter. Dies kommt dadurch zustande, daß die Gaszusammensetzung an den vier hintereinanderliegenden Sensoren nicht dieselbe ist, denn diese wird durch die Nachweisreaktion an den Sensoren sowie durch Adsorptionseffekte verändert. Daher wurde ein neuer Halter konstruiert, bei dem die Sensoren auf vier Flächen eines würfelförmigen Keramikträgers liegen.

5. Präparation

5.1 SnO₂-Schichtpräparation

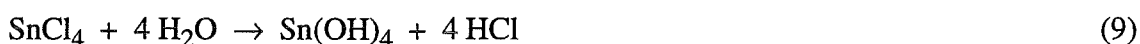
Zur Herstellung von planaren SnO₂-Detektoren wurden vier verschiedene Herstellungsarten erprobt:

1. Spincoating von Zinnsäure und Dehydrierung (SpinDehyd),
 2. Aufspütern von Zinn und Oxidation (SpOx),
 3. Aufdampfen von Zinn und Oxidation (DamOx) und
 4. reaktives Aufspütern von Zinndioxid (ReSp),
- die im folgenden beschrieben werden.

Anschließend wurden die erzeugten SnO₂-Schichten aus den vier Herstellungsverfahren unter Zuhilfenahme einer Maske mit zwei Platinkontaktstreifen besputtert. Die freie SnO₂-Oberfläche zwischen den Kontaktstreifen betrug meist $0.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$.

5.1.1 Spincoating von Zinnsäure und Dehydrierung (SpinDehyd)

Die SnO₂-Schichten entstanden durch Auftropfen eines SnCl₄/H₂O-Gemisches auf das rotierende Substrat (Spincoating) und durch anschließende Temperaturbehandlung. Folgende Reaktionen liegen dem Prozeß zugrunde:



Deckende Schichten konnten allerdings nur bei Tensidzusatz in der Lösung hergestellt werden. Es wurde eine an SnCl₄ gesättigte, wässrige Mischung hergestellt, die mit 10 Vol-% einer tensidischen Lösung versetzt wurde (70 mg Oktylphenolpolyethylenglycolether in 1 ml Methanol). Als Substrat fanden Quarzglasplättchen sowie Siliziumplättchen mit einer 30 nm dicken SiO₂-Schicht Verwendung. 300 µl der Lösung wurden auf das mit 4000 Umdrehungen pro Minute rotierende Substrat aufpipettiert. Nach dem Aufbringen der Lösung betrug die Rotationsdauer 25 s. Die Schichten wurden bei 100°C eine Std. lang getrocknet und danach vier Std. bei 450°C bis 650°C an Atmosphäre getempert, um die vollständige Entwässerung zu SnO₂ zu erreichen.

5.1.2 Aufputtern von Zinn und Oxidation (SpOx)

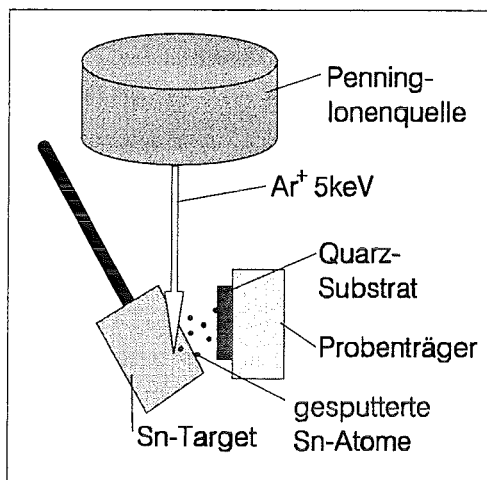


Abb. 4: geometrische Anordnung beim Aufputtern von Sn-Filmen

Zinn wurde in der PK (Abb. 2) auf ein Quarzglasplättchen aufgesputtert. Die geometrische Anordnung ist in Abb. 4 dargestellt. Zur Zinnzerstäubung wurden mit der Penning-Ionenquelle Ar⁺-Ionen erzeugt, durch eine Extraktionsspannung von 5 keV aus dem Reaktionsraum extrahiert und auf das Zinntarget beschleunigt. Die zerstäubten Zinnatome schlagen sich auf dem Substrat nieder, welches auf dem Probenträger angebracht ist. Der Abstand des Targets zum Substrat ist wegen der geometrischen Anordnung nicht konstant und beträgt durchschnittlich ca. 1 cm. Das Substrat steht senkrecht zum Ionenstrahl, um einen Abtrag des frisch deponierten Materials zu vermeiden. Die durchschnittliche Aufputterzeit für eine Schichtdicke von ca. 300 nm betrug 15 Stunden. Das entspricht einer Auf-

sputterrate von ca. 20 nm/Std. Der entstandene Metallfilm oxidierte anschließend in einem Ofen bei 650°C in ca. 15 Std. zu SnO₂.

5.1.3 Aufdampfen von Zinn und Oxidation (DamOx)

In der Präparationskammer wurde Zinn in einer Effusionsquelle durch Erhitzen auf etwa 700°C verdampft. Nach Öffnen einer Blende belegt der Metaldampf das Substrat (siehe Abb. 2). Das Schichtdickenwachstum betrug ca. 1 nm/min, was mit dem Schichtdickenmeßgerät überprüft wurde. Die Schichtdicke wurde zwischen 500 und 1000 nm variiert und der entstandene Zinnfilm bei 650°C für 15 Stunden an der Atmosphäre zu SnO₂ oxidiert.

5.1.4 Reaktives Aufputtern von Zinndioxid (ReSp)

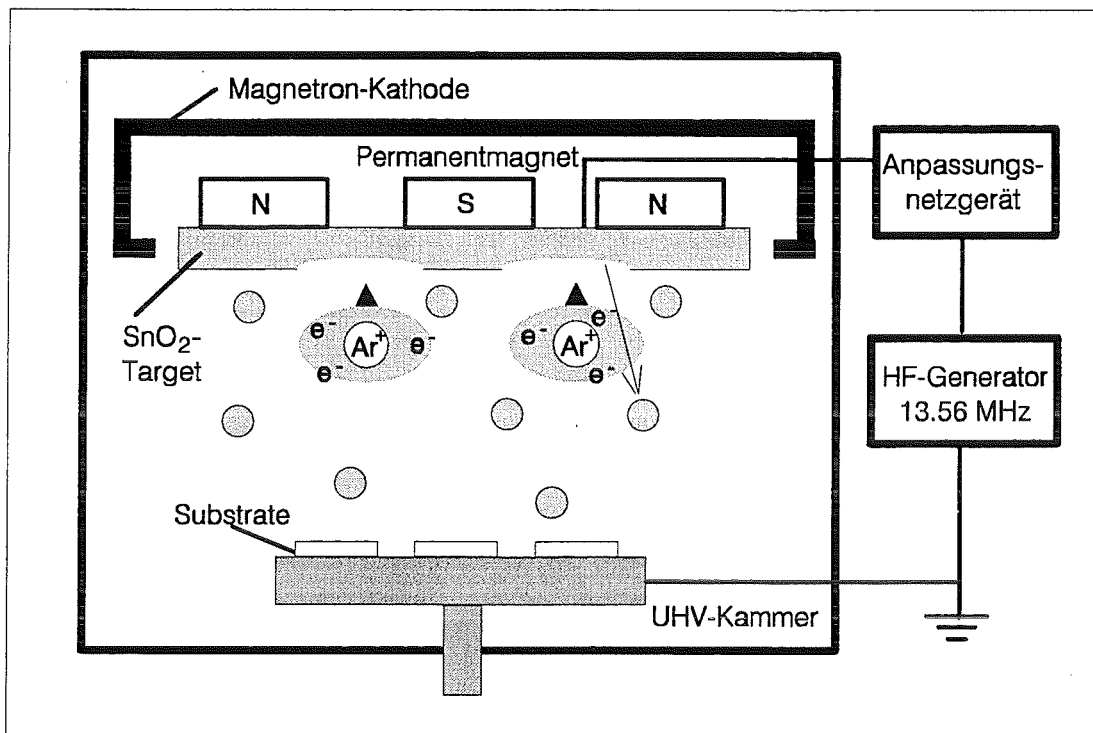


Abb. 5 : Herstellung von glatten SnO_2 -Filmen durch reaktives Sputtern eines SnO_2 -Targets.

Eine separate Magnetronsputteranlage (siehe Abb. 5) kann durch Reaktivsputtern (80% Ar, 20% O_2 ; mit Gesamtdruck von ca. 10^{-3} mbar) bis zu 12 Substratplättchen gleichzeitig mit SnO_2 beschichten [54]. Ein SnO_2 -Target wird dabei durch ein Hochfrequenz-Plasma (13.56 MHz) abgetragen und auf den darunterliegenden Quarzglasplättchen deponiert. Die Hochfrequenzleistung, und damit die Wachstumsgeschwindigkeit, wurde zwischen 60 und 120 Watt variiert. Jedoch nur die geringste Abtragsrate von 3.5 nm/min (60 Watt) erzeugte SnO_2 -Filme guter Haftung auf dem Quarzsubstrat. Die hergestellten Schichtdicken lagen bei 150, 300 und 600 nm. Die Dicken wurden während der Deposition mit einem Schwingquarz-Schichtdickenmeßgerät gemessen.

5.2 Selektorfilmherstellung

Zur Herstellung ultradünner SiO_2 -Filme auf SnO_2 wurden zwei Verfahren entwickelt. Dabei galt es eine Reihe von Anforderungen zu berücksichtigen:

- Eine strukturunabhängige Herstellung soll eine homogene Beschichtung gewährleisten, unabhängig von der Orientierung der Substratoberfläche. Damit wird eine gleichmäßige Bedeckung auf nicht planaren Oberflächen erreicht, die z.B. bei granularen Metalloxidschichten oder Mikrostrukturen mit vertikaler Topographie vorliegen.
- Daneben bestand die Forderung nach einer Herstellung, die bezüglich der Zusammensetzung der Schicht eine hohe Flexibilität besitzt und sich zum lagenweisen Aufbau der Schichten eignet, um auch mehrere verschiedene Selektorschichten übereinander anordnen zu können.
- Zur Steuerung der Selektivität der Membranen wurde der Einbau organischer Gruppen in das SiO_2 -Netzwerk erprobt. Der Einbau organischer Gruppen erfordert eine möglichst niedrige Herstellungstemperatur.

Diesen Anforderungen entspricht das Herstellungsverfahren chemischer Abscheidung aus der Gasphase. Allerdings können die üblicherweise angewendeten CVD-Verfahren (chemical vapour deposition; siehe Abschnitt 3.2) nicht direkt übernommen werden, da sie auf die Herstellung kompakter, reiner SiO_2 -Filme ausgerichtet sind, während hier der Einbau organischer Gruppen und ein gasdurchlässiger Aufbau angestrebt werden. Deshalb wurden zwei modifizierte Herstellungsmethoden entwickelt, die im folgenden erläutert werden.

5.2.1 Koexposition von Alkoxysilan und Wasser

Ausgehend von der Sol-Gel-Technik (siehe Abschnitt 3.2), die in flüssiger Phase aus einer TEOS/ H_2O -Lösung unter Hydrolyse und anschließender Kondensation SiO_2 herstellt, wurde diese Herstellungsmethode auf die Gasphase übertragen.

In Abb. 6 ist die Monomereexposition unter gleichzeitigem H_2O -Angebot schematisch dargestellt. Das Substrat wird 2 mm vor der Lochgasquelle (Durchmesser 0,3 mm) positioniert. Bei dieser geometrischen Anordnung herrscht auf der Probe ein um ein Vielfaches höherer Gasdruck als innerhalb der restlichen Kammer. Winkler [35] fand für eine vergleichbare geometrische Anordnung einen Druckverstärkungsfaktor von 40. Die Vorteile dieses Verfahrens liegen in der verminderten Deposition von Monomer auf den Kammerwänden bei gleichzeitig hohem Gasdruck auf dem Substrat. Darüber hinaus wird das Verhältnis von Monomer zum Restgas am Substrat möglichst hoch gehalten, um Verunreinigungen am Reaktionsort zu minimieren. Der isotrope Monomerdampfdruck betrug bei der Behandlung ca. $5 \cdot 10^{-2}$ mbar und wurde durch das Dosierventil und den Öffnungsgrad des Bypassventiles (siehe Abschnitt 4.1) eingestellt. Es wurden die Monomere Tetraethoxysilan (TEOS) und Phenyltriethoxysilan (ph-TEOS) verwendet. Da die beiden Gase unterschiedliche Dampfdrücke besitzen, wurde das Gasmischsystem bei der TEOS-Exposition auf 30°C , bei der ph-TEOS-Exposition auf 47°C geheizt. Unter diesen Bedingungen stellte sich der gewünschte Monomerdruck von $5 \cdot 10^{-2}$ mbar in der Präparationskammer ein.

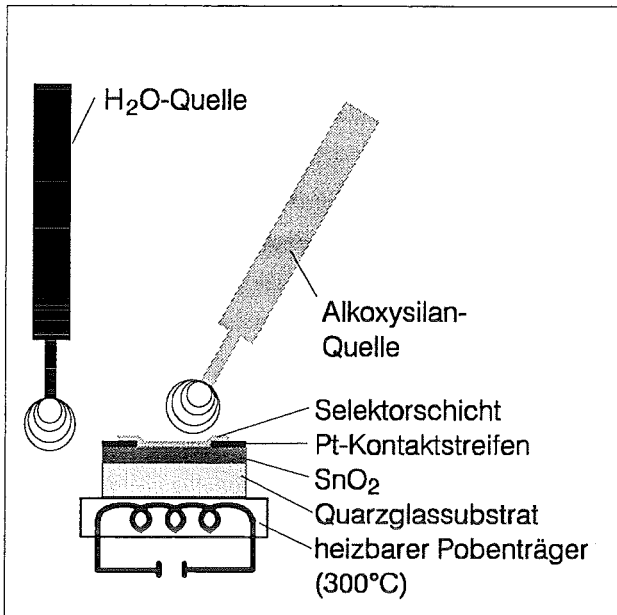


Abb. 6: Selektormembranherstellung durch Koexposition von H_2O und Alkoxy-silan

Gleichzeitig wurde aus einer zweiten, separaten Quelle ein isotroper H_2O -Druck von ca. $5 \cdot 10^{-2}$ mbar zudosiert. Die Gasquelle ist dabei nicht direkt auf das Substrat gerichtet. Die Umsetzung erfolgte bei einer Substrattemperatur von 300°C . In Vorversuchen konnte gezeigt werden, daß 300°C die minimale Temperatur darstellt, bei der praktikable Depositionsgeschwindigkeiten erreicht werden. Weitere Vorversuche zeigten, daß eine Umsetzung von TEOS mit H_2O nur stattfindet, wenn die Gase vor dem Substratkontakt nicht miteinander gemischt werden, sondern aus unterschiedlichen, räumlich voneinander getrennten Quellen stammen.

5.2.2 Ionenstrahlunterstützte Alkoxy-silanexposition

In Anlehnung an die plasmaunterstützte Gasphasenabscheidung, bei der die gasförmigen Ausgangssubstanzen (meist Tetraethoxysilan) durch Einbringen in ein HF-Plasma abgeschieden werden (vgl. Abschnitt 3.2), wurde die Polymerisation zum SiO_2 durch gleichzeitigen Beschuß mit Ionen hoher Energie eingeleitet.

In Abb. 7 ist die ionenstrahlunterstützte Gasphasenabscheidung von Alkoxy-silanen schematisch gezeigt. In der Präparationskammer wird das ca. 15 cm unterhalb der Penning-Ionenquelle (Typ: IQP 10; Beschreibung siehe Abschnitt 4.1) befindliche Substrat bei Raumtemperatur einem isotropen Monomerdruck von ca. $2 \cdot 10^{-2}$ mbar ausgesetzt. Der Ionenbeschuß erfolgt dabei senkrecht zur Substratoberfläche. Als Monomer kamen Tetraethoxysilan (TEOS) und Phenyltriethoxysilan (ph-TEOS) zum Einsatz. Nach Einstellung des Monomerdruckes wurden Ar^+ - oder O^+ -Ionen mit einer Energie von 1 - 2.5 keV auf die Probe beschleunigt und der auf die Probe treffende Teilchenstrom gleichzeitig gemessen. Der Ionenstrom lag, je nach Beschleunigungsspannung, Plasmaeinstellung und Monomerdruck, zwischen 1 - 60 μA . Die Substrattemperatur während der Umsetzung wurde zwischen 25°C und 300°C variiert. Durch den Einsatz unterschiedlicher Monomere und Beschußionen, durch die Wahl der Herstellungstemperatur und durch unterschiedliches Einstellen der Plasmaparameter (Probenstrom und Beschleunigungsspannung) bestehen eine Reihe von Optionen, auf die Eigenschaft der Schichten Einfluß zu nehmen.

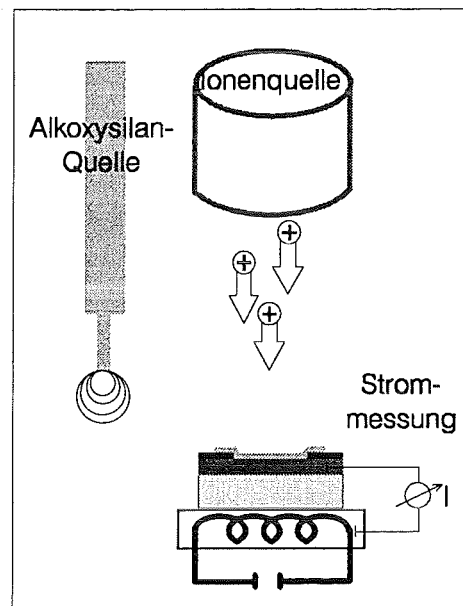


Abb. 7: Selektormembranherstellung durch ionenstrahlunterstützte Gasphasenabscheidung von Alkoxy-silan

6. Experimentelles

6.1 Photoelektronen-Spektroskopie

6.1.1 Versuchsdurchführung und Meßbedingungen

Zur XPS-Analyse wurde ausschließlich mit der Mg $K\alpha$ -Anregungsquelle gearbeitet, da deren Anregungslinie eine geringere Halbwertsbreite besitzt als die der Al $K\alpha$ -Anregung. Die Röntgenstrahlung hatte damit eine Energie von 1253.6 eV. Die Leistung der Anregung war bei allen Experimenten 140 Watt, da in diesem Bereich die Intensitäten ausreichend waren und so die Röntgenschädigung der Probe durch die Strahlung gering gehalten wird. Der Energieanalysator arbeitete jeweils bei einer konstanten Pass-Energie von 50 eV.

Frisch präparierte keramische Schichten wurden ohne Atmosphärenkontakt direkt aus der Präparations- in die Analysenkammer bewegt und somit ohne vorherigen Luftkontakt der XPS-Analyse unterzogen. Getemperte SiO_2 -Schichten und SnO_2 -Schichten wurden über die Transferkammer in die Analysenkammer eingeschleust, hatten also vor der Analyse Atmosphärenkontakt.

6.1.2 Auswertung der Meßergebnisse

Wie in Abschnitt 3.3.1 beschrieben, ergibt die Photoelektronenspektroskopie Spektren, in denen die Intensität der Photoelektronen gegen deren experimentelle Bindungsenergie aufgetragen ist. Die XPS-Spektren wurden mit einem Programmpaket der Fa. Leybold (Köln) aufgezeichnet, aufbereitet und ausgewertet.

Die Röntgenquelle sendet neben der charakteristischen $K\alpha$ -Strahlung auch noch Linien weit geringerer Energie aus, die ein energieverschobenes Spektrum geringerer Intensität verursachen. Diese sog. **Satellitenspektren** wurden berechnet und vom aufgenommenen Spektrum subtrahiert.

Inelastische Streuung der Elektronen führt zu einem Verlust an kinetischer Energie. Das macht sich in einem zu höheren Bindungsenergien ansteigenden **Untergrund** im Spektrum bemerkbar. Der Untergrundverlauf wurde durch die Shirley-Methode [31] berechnet und subtrahiert.

Zur Kalibrierung der **Energieskala** des Spektrometers wurden Messungen an Kupfer (Cu $2p_{3/2} = 934$ eV) und Gold (Au $4p_{7/2} = 85$ eV) [31,36] durchgeführt, deren Bindungsenergien im Spektrum weit auseinanderliegen.

Aufgrund von Aufladungseffekten der Probe während der XPS-Analyse kann es zu einer Verschiebung der XPS-Spektren zu kleineren Bindungsenergien kommen. Eine Energiekalibrierung der Spektren wurde durchgeführt, indem ein interner Standard² benutzt wurde. Für die Systeme,

²Als interner Standard wird ein an der Oberfläche vorhandenes, mit XPS nachweisbares Element bezeichnet, dessen Signallage bekannt ist und das zur Energiemarkierung benutzt wird [31].

die SnO₂ an der Oberfläche besitzen (nackte SnO₂-Sensoren sowie TEOS/H₂O/300°C-beschichtete Sensoren), wurde das Sn 3d_{5/2}-Signal auf 486.6 eV festgelegt. Dies bietet sich an, da das Sn 3d_{5/2}-Signal sowohl in SnO, als auch in SnO₂ dieselbe Bindungsenergie besitzt [31] und daher unabhängig von der vorliegenden Stöchiometrie eine einheitliche Energiekalibrierung gewährleistet wird. Für den Fall, daß kein Sn-Signal vorliegt (IBAD-Beschichtung), wird das C-Signal kleinster Bindungsenergie, welches von Kohlenstoff in Grafit oder von Kohlenwasserstoffen stammt und zumindest als Kontamination immer auf den Proben vorliegt, auf 284.6 eV festgelegt [31].

Zur **Quantifizierung** der Elementkonzentration in einer Probe **homogener Tiefenverteilung** ergibt sich nach den Ausführungen in Abschnitt 3.3.1 aus Gleichung (11):

$$I_A = k \cdot N_A \cdot S_A \cdot \lambda_A(E_{kin}) \cdot T(E_{kin}) \cdot L \quad (11)$$

I_A	Intensität eines Photopeaks
k	instrumentelle Proportionalitätskonstante
N_A	Atomkonzentration im beobachteten Volumen
S_A	Wirkungsquerschnitt für die Photoionisation des betrachteten Orbitales
$\lambda_A(E_{Kin})$	sog. inelastische mittlere freie Weglänge der austretenden Elektronen, d.h. die Weglänge ohne Energieverlust (energieabhängig)
$T(E_{Kin})$	Transmissionsfaktor des Spektrometers (energieabhängig)
L	Asymmetriefaktor, welcher den Anteil der räumlichen Intensitätsverteilung der Photoemission beschreibt, der vom Spektrometer aufgenommen wird.

Die instrumentellen Faktoren k und L können eliminiert werden, indem man Intensitätsverhältnisse benutzt, um Konzentrationsverhältnisse zu bestimmen. Für den Term $\lambda_A \cdot T \cdot S_A$ wird eine empirische Formel für den benutzten Energieanalysator EA11 angegeben, mit der sich für die einzelnen Orbitalelektronen von Elementen die Korrekturfaktoren $K_{(Element)}$ berechnen lassen [36]. Es ergibt sich dann der einfache Zusammenhang:

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A}{I_B} \cdot \frac{K_B}{K_A} \quad (12)$$

$N_A ; N_B$	Atomkonzentrationen
$I_A ; I_B$	untergrundkorrigierte Signalflächen
$K_B ; K_A$	Korrekturfaktoren zur Nachweiswahrscheinlichkeit

Standardmessungen (siehe Abschnitt 6.1.3) machten deutlich, daß für die Elemente Silizium, Kohlenstoff und Sauerstoff die Verwendung der Korrekturfaktoren, die für den Energieanalysator angegeben sind, zu richtigen Ergebnissen führt. Für Zinn wurde dagegen eine Differenz zwischen dem experimentellen und dem Literaturwert festgestellt. Es wurde für dieses Element der aus Standardmessungen erhaltene Korrekturfaktor eingesetzt (siehe Abschnitt 6.1.3.1).

Die im Ergebnisteil benutzten Atomgehalte beziehen sich jeweils auf die gemessenen Elemente Sauerstoff, Kohlenstoff, Zinn und Silizium. Beispielsweise ergibt sich für den Si-Gehalt in atom-%:

$$\text{Si-Gehalt [atom-\%]} = N_{\text{Si}} = \frac{\frac{I_{\text{Si}}}{K_{\text{Si}}}}{\frac{I_{\text{Si}}}{K_{\text{Si}}} + \frac{I_{\text{Sn}}}{K_{\text{Sn}}} + \frac{I_{\text{C}}}{K_{\text{C}}} + \frac{I_{\text{O}}}{K_{\text{O}}}} \quad (13)$$

Die aus Gleichung (13) erhaltenen Atomprozent sind somit unter Vernachlässigung des Elementes Wasserstoff berechnet, welches sich mit XPS nicht nachweisen läßt.

Für den Fall, daß beispielsweise das C-Signal aus mehreren Einzelsignalen zusammengesetzt ist, die von unterschiedlichen Kohlenstoffspezies herrühren, können mittels Kurvenanpassung die Signale in ihre Bestandteile zerlegt werden. Daraus ergeben sich dann die Intensitäten und Bindungsenergielagen der Komponenten. Die Intensitäten werden bezeichnet, indem dem Index für das Element die chemische Speziation in Klammern zugefügt wird, beispielsweise für Kohlenstoff in Carboxylform: $I_{\text{C}(\text{C}=\text{O})}$.

Die **Quantifizierung** für den Fall **inhomogener Tiefenverteilung** wird am Beispiel einer SnO_2 -Schicht diskutiert, die mit einer nicht deckenden SiO_2 -Schicht beschichtet ist. Die Elektronenintensität des Si 2p-Signals (I_{Si}) ist proportional zum flächenbezogenen Bedeckungsgrad der Probe. Liegt eine Schicht vor, deren Dicke unterhalb der Austrittstiefe der Photoelektronen liegt, so wird die Intensität des Si-Signals um den Anteil der Elektronen vermindert, die gegenüber homogener Schichtverteilung dem Signal wegen mangelnder Schichtdicke verloren gehen. Es ergibt sich dann folgende Beziehung:

$$I_{\text{Si}} = \left[\theta_{\text{SiO}_2} \cdot I_{\text{Si}}^{\infty} \right] - \left[\theta_{\text{SiO}_2} \cdot I_{\text{Si}}^{\infty} \cdot e^{-d_{\text{SiO}_2} / \lambda_{\text{SiO}_2}(E_{\text{Si}}) \cos \varphi} \right] \quad (14)$$

I_{Si}^{∞}	Intensität der Si 2p _{3/2} -Elektronen in reinem SiO_2 (homogene Schichtverteilung)
I_{Si}	Intensität der Si 2p _{3/2} -Elektronen aus der Probe
θ_{SiO_2}	Bedeckung des SnO_2 durch SiO_2
d_{SiO_2}	SiO_2 -Schichtdicke
$\lambda_{\text{SiO}_2}(E_{\text{Si}})$	inelastische mittlere freie Weglänge von Si 2p _{3/2} -Elektronen in SiO_2 (3.2 nm; [37])

Die Intensität der vom Zinn ausgesendeten Elektronen I_{Sn} setzt sich aus solchen zusammen, die von unbedeckten SnO_2 -Bereichen stammen sowie aus solchen, die die SiO_2 -Schicht passieren.

$$I_{\text{Sn}} = \left[I_{\text{Sn}}^{\infty} \cdot (1 - \theta_{\text{SiO}_2}) \right] + \left[\theta_{\text{SiO}_2} \cdot I_{\text{Sn}}^{\infty} \cdot e^{-d_{\text{SiO}_2} / \lambda_{\text{SiO}_2}(E_{\text{Sn}}) \cos \varphi} \right] \quad (15)$$

$\lambda_{\text{Si}}(E_{\text{Sn}})$	inelastische mittlere freie Weglänge von Sn 3d _{5/2} -Elektronen in SiO_2 (2.5 nm [37])
I_{Sn}^{∞}	Intensität der Sn 3d _{5/2} -Elektronen in reinem SnO_2

6.1.3 Vergleichsmessungen

6.1.3.1 Reines SnO₂

Zur genauen Energielagenbestimmung der Photoelektronen, welche die Elemente der Verbindung SnO₂ emittieren, wurden XPS-Standardmessungen an diesem Oxid (Fa. Merck mit p.a.-Reinheitsgrad) durchgeführt. Dazu wurde SnO₂-Pulver unter einem Druck von 25 kN/cm² zu Tabletten gepreßt. Das XPS-Spektrum von diesen SnO₂-Tabletten zeigt ein Signal in der Sn 3d_{5/2}-Region. Die Energielage dieses Signals wurde, wie in Abschnitt 6.1.2 beschrieben, auf 486.6 eV festgesetzt. In der O 1s-Region werden zwei Signale gefunden. Das Signal bei 530.6 eV entspricht dem Sauerstoff in SnO₂ oder SnO [31], das zweite Signal bei 532.2 eV entspricht Sauerstoff in Hydroxid [31]. Es kann ausgeschlossen werden, daß es sich bei diesem Signal um das O 1s-Signal von adsorbiertem Wasser handelt, da dieses bei 533 eV zu finden ist [31]. Das Intensitätsverhältnis der beiden O 1s-Signale $I_{O(\text{Sn-OH})}/I_{O(\text{Sn-O-Sn})}$ beträgt 1/3. Unter Zugrundelegung der allgemeinen Formel für z.T. hydrolysiertes Zinndioxid SnO_{2-x}(OH)_{2x} ergibt sich für die Standardprobe die Zusammensetzung SnO_{1.7}(OH)_{0.6}. Mit Gleichung (12) entsteht für das Verhältnis der Atomkonzentrationen $N_{\text{Sn}}/N_{\text{O}}$ folgende Gleichung (16) :

$$\frac{N_{\text{Sn}}}{N_{\text{O}}} = \frac{1}{1.7+0.6} = \frac{I_{\text{Sn}}}{I_{\text{O}}} \cdot \frac{K_{\text{O}}}{K_{\text{Sn}}} \quad (16)$$

Mit dem Korrekturfaktor zur Nachweiswahrscheinlichkeit $K_{\text{O}} = 0.79$ (für den Energieanalysator angegebener Wert) und dem gemessenen Intensitätsverhältnis $I_{\text{Sn}}/I_{\text{O}} = 2.73$ errechnet sich für Zinn ein Korrekturfaktor der Nachweiswahrscheinlichkeit von $K_{\text{Sn}} = 4.90$. Dieser Wert weicht von dem Wert 4.24 ab, der für den Energieanalysator angegeben ist. Im folgenden wurde der aus Standardmessungen ermittelte Wert eingesetzt.

6.1.3.2 Reines SiO₂

Als Standardprobe wurde eine 30 nm dicke SiO₂-Schicht, die einen Siliziumeinkristall bedeckt, verwendet. Dieser Aufbau vermeidet weitgehend Aufladungseffekte der Probe. Die Schichtdicke von 30 nm liegt oberhalb der Informatiestiefe von XPS³. Diese entspricht etwa der dreifachen mittleren freien Weglänge der Elektronen im Festkörper [31], für die Si 3p_{3/2} Elektronen (ca. 100 eV) in SiO₂ ca. 3×3.2 nm [37]. Dieser Wert liegt damit weit unterhalb der verwendeten SiO₂-Schichtdicke, wodurch das Signal der Siliziumunterlage wirksam abgeschirmt wird.

Diese Standardprobe wurde bei Raumtemperatur sowie nach Tempern für 20 min bei 600°C gemessen. Die Energiekalibrierung erfolgte, wie in Abschnitt 6.1.2 beschrieben, über das C 1s-Signal der Kontamination. Sowohl bei der ungetemperten, als auch bei der getemperten Standardprobe wurden im XPS-Spektrum ein O 1s-Signal bei 532.33 ± 0.04 eV, ein Si 2p_{3/2}-Signal bei 102.85 ± 0.05 eV gemessen. Die O-Si-Lagedifferenz berechnet sich daraus auf $429.48 \pm$

³ Informationstiefe heißt definitionsgemäß die Tiefe, aus der 95% des gemessenen Signals stammen [31].

0.01 eV. Als Korrekturfaktoren für die Nachweiswahrscheinlichkeit wurden, wie in Abschnitt 6.1.2 beschrieben, die für den verwendeten Energieanalysator EA11 angegebenen Werte eingesetzt. Das Si/O-Atomverhältnis berechnet sich dann zu 0.52 ± 0.003 , was stöchiometrischem SiO_2 entspricht. Die Verwendung der für den Energieanalysator angegebenen Korrekturfaktoren führt also zu richtigen Ergebnissen: $K_{\text{O}} = 0.76$ und $K_{\text{Si}} = 0.32$.

6.1.3.3 Polymerisiertes Phenyltriethoxysilan

Zur Ermittlung der Energielage von Kohlenstoff und Silizium in polymerisiertem Phenyltriethoxysilan (ph-TEOS) wurde zunächst das Polymerisat hergestellt. Dazu wurden ph-TEOS und Wasser im molekularen Verhältnis 1:3 gemischt. Zur Katalyse der Polymerisation wurde verdünnte HNO_3 zugesetzt (bis zu einem pH-Wert von 3) und das Gemisch bei 60°C gerührt, bis sich ein weißer Niederschlag bildete. Das Polymerisat wurde abgefiltert und mit Wasser gereinigt.

Die Elementanalyse mit XPS zeigt das Vorhandensein der drei Elemente Kohlenstoff, Silizium und Sauerstoff. In der C 1s-Region wird bei 284.6 eV ein Signal gefunden. Dieses stammt von den Phenylgruppen, die direkt an Silizium gebunden sind. Da nur ein C-Signal gefunden wird, kann angenommen werden, daß Kohlenstoff sowohl in der Form C-C als auch in der Form C-Si, bei einer Bindungsenergie von 284.6 eV liegt.

Für den Fall, daß das ph-TEOS unzersetzt polymerisiert wird, sollte man eine Stöchiometrie $\text{SiO}_{1.5}(\text{C}_6\text{H}_5)_1$ erwarten. Die quantitative Auswertung ergibt für die Atomverhältnisse mit den Korrekturfaktoren, die für den Energieanalysator EA11 angegeben sind ($K_{\text{C}} = 0.34$; sowie siehe Abschnitt 6.1.3):

$$N_{\text{Si}} : N_{\text{O}} : N_{\text{C}} = 12.6\% : 21.8\% : 65.6\% = 1 : 1.7 : 6 \times 0.9 \quad (17)$$

Dies entspricht der Stöchiometrie von $\text{SiO}_{1.7}(\text{C}_6\text{H}_5)_{0.9}$. Die allgemeine Stöchiometrie der substituierten Silikate $\text{SiO}_{(2-x)}\text{R}_{2x}$ ist damit in etwa erfüllt; allerdings hat die Präparation anscheinend zur teilweisen Substitution der Phenylreste in Hydroxylgruppen geführt. Der SiC-Bindungsanteil $A_{\text{Si}(\text{Si}-\text{C})}$, bezogen auf die gesamten am Silizium befindlichen Bindungen, wird definiert als:

$$A_{\text{Si}(\text{Si}-\text{C})} [\%] = \frac{(\text{SiC} - \text{Bindungen})}{(\text{SiC} - \text{Bindungen}) + (\text{SiO} - \text{Bindungen})} \cdot 100 \quad (18)$$

Dieser SiC-Bindungsanteil beläuft sich bei dem Polymerisat unter der Randbedingung, daß bei unzersetzter Polymerisation ein SiC-Bindungsanteil von 25 % vorliegt, auf:

$$A_{\text{Si}(\text{Si}-\text{C})}[\%] = \frac{v_{(\text{C}_6\text{H}_5)}(\text{Probe})}{v_{(\text{C}_6\text{H}_5)}(\text{unzersetztes Polymerisat})} \cdot 25\% = \frac{0.9}{1} \cdot 25\% = 21\% \quad (19)$$

$v_{(\text{C}_6\text{H}_5)}(\text{Probe})$ stöchiometrischer Faktor in $\text{Si}_{v_{\text{Si}}}\text{O}_{v_{\text{O}}}(\text{C}_6\text{H}_5)_{v_{(\text{C}_6\text{H}_5)}}$

$v_{(\text{C}_6\text{H}_5)}(\text{unzersetztes Polymerisat})$ stöchiometrischer Faktor in $\text{SiO}_{1.5}(\text{C}_6\text{H}_5)_1$

Der SiC-Bindungsanteil geht dabei mit einer Verschiebung der Si-Bindungsenergie einher. In Abb. 8 ist für drei unterschiedliche Fälle, die sich in ihrem SiC-Bindungsanteil unterscheiden, die Si-Lage in Abhängigkeit vom SiC-Bindungsanteil aufgetragen. 0 % SiC-Bindungsanteil entspricht reinem SiO_2 (siehe vorangehende Standardmessungen), 21 % SiC-Gehalt dem beschriebenen polymerisierten ph-TEOS, und 100 % SiC-Gehalt entspricht reinem SiC. Die Bindungsenergie für Silizium in SiC wurde hierbei der Literatur entnommen [31,33]. Man erkennt, daß ein linearer Zusammenhang zwischen der Si-Bindungsenergie und dem SiC-Bindungsanteil besteht. Entsprechend gibt es einen linearen Zusammenhang zwischen der Energiedifferenz der Bindungsenergien $E_{\text{B}}(\text{O } 1\text{s}) - E_{\text{B}}(\text{Si } 2\text{p}_{3/2})$ und dem SiC-Gehalt. Wie im folgenden noch näher ausgeführt wird, enthalten die zu untersuchenden kohlenstoffhaltigen Siliziumoxidschichten den Kohlenstoff häufig in unterschiedlichen Bindungszuständen. Damit wird die Si-Energiebestimmung über eine Kohlenstoffkalibrierung ungenau. Um unabhängig von dieser Energiekalibrierung zu werden, wird zur Berechnung des SiC-Gehaltes im folgenden die Energiedifferenz $E_{\text{B}}(\text{O } 1\text{s}) - E_{\text{B}}(\text{Si } 2\text{p}_{3/2})$ benutzt. Nach linearer Regression ergibt sich hierfür der folgende Zusammenhang:

$$A_{\text{Si}(\text{Si}-\text{C})}[\%] = \frac{\left(\left(E_{\text{B}}(\text{O } 1\text{s}) - E_{\text{B}}(\text{Si } 2\text{p}_{3/2}) \right) \right) [\text{eV}] - 429.48 [\text{eV}]}{0.0282 [\text{eV} / \%]} \quad (20)$$

$A_{\text{Si}(\text{Si}-\text{C})}$ SiC-Bindungsanteil, bezogen auf die gesamten am Si befindlichen Bindungen

$E_{\text{B}}(\text{O } 1\text{s})$ Bindungsenergie aus O 1s-Signal

$E_{\text{B}}(\text{Si } 2\text{p}_{3/2})$ Bindungsenergie aus Si 2p_{3/2}-Signal

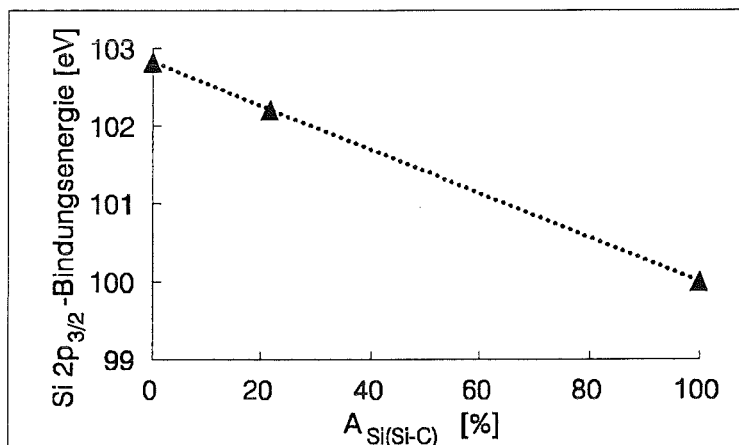


Abb. 8: Bindungsenergie des Si 2p_{3/2}-Signals in Abhängigkeit vom SiC-Bindungsanteil, bezogen auf die gesamten am Si befindlichen Bindungen. Für reines SiO_2 , SiC und polymerisiertes Phenyltriethoxysilan.

6.2 Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie

6.2.1 Versuchsdurchführung und Meßbedingungen

Die Proben wurden für die SNMS-Untersuchungen mit einer Blende, deren kreisförmige Öffnung einen Durchmesser von 2 mm hat, auf dem Probenträger befestigt. Der Ionenbeschuß wurde mit Ar^+ -Ionen der Energie 5 keV durchgeführt. Der Ionenstrahl wurde über eine Fläche von ca. $8 \times 8 \text{ mm}^2$ über die Probe gerastert. Auf der freien Probenoberfläche wurde so eine Stromdichte von ca. $14 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ erzielt, die mit einem Faradaybecher vor jeder Messung überprüft wurde. Die Rasterung des Ionenstrahls und die geringe Probenfläche im Zentrum des gerasterten Ionenstrahls führen zu homogenen Beschußbedingungen auf der Probe, was sich in einer guten Tiefenauflösung von ca. 7 nm bemerkbar macht (siehe Abschnitt 6.2.3.3).

6.2.2 Auswertung der Meßergebnisse

Die SNMS-Methode wurde zur Schichtcharakterisierung im Innern sowie zur Schichtdickenbestimmung benutzt. Die Intensitäten wurden im Hinblick auf die Isotopenverteilung der Elemente korrigiert. Zur Umrechnung der gemessenen Zeitprofile in Tiefenprofile wird der Tiefenvorschub beim Sputtern benötigt. Im folgenden werden drei Methoden zur Bestimmung des Tiefenvorschubes vorgestellt, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden:

1. Steht ein definiertes Schichtsystem zur Verfügung, beispielsweise 30 nm SiO_2 auf Silizium-einkristall, so wird zunächst ein SNMS-Zeitprofil von diesem System aufgenommen (siehe Abb. 9, Abschnitt 6.2.3.3). Das Si-Signal steigt nach Durchsputtern der SiO_2 -Schicht von $I_{\text{Si,Anfang}}$ auf $I_{\text{Si,Ende}}$ an. Die benötigte Sputterzeit, bis zu der das Si-Signal auf $I = (I_{\text{Si,Anfang}} + I_{\text{Si,Ende}})/2$ angestiegen ist, entspricht dann der Schichtdicke des Systems. Der Tiefenvorschub läßt sich aus der bekannten Schichtdicke sowie der dazu benötigten Sputterzeit bestimmen.
2. Liegt ein Schichtsystem vor, dessen Schichtdicke nicht bekannt ist, beispielsweise SnO_2 auf SiO_2 , so läßt sich zunächst ein Krater bis zur Grenzschicht sputtern und dann über profilometrische Messungen die Schichtdicke bestimmen. Der Schichtwechsel ist erreicht, wenn die Sn-Intensität auf die Hälfte der Anfangsintensität abgefallen ist. Der Tiefenvorschub läßt sich nun aus der gemessenen Schichtdicke sowie der dazu benötigten Sputterzeit bestimmen.
3. Der Tiefenvorschub beim Sputtern läßt sich auch aus dem Vergleich mit einem System, für das die Sputterausbeute bekannt ist, ermitteln. Ist beispielsweise für Silizium in SiO_2 die Sputterausbeute Y_{SiO_2} bekannt und es soll der Tiefenvorschub in SnO_2 ermittelt werden, kann durch einen Intensitätsvergleich $I_{\text{Si}}/I_{\text{Sn}}$, der aus Messungen an den Systemen SiO_2 und SnO_2 ermittelt wird, die Sputterausbeute für Zinn in SnO_2 bestimmt werden. Nach Gleichung (7) aus Abschnitt 3.3.2 gilt für das Intensitätsverhältnis:

$$\frac{I_{\text{Si}}}{I_{\text{Sn}}} = \frac{c_{\text{Si};\text{SiO}_2} \cdot Y_{\text{SiO}_2} \cdot \alpha_{\text{Si}} \cdot g_{\text{Si}} \cdot \beta_{\text{Si};\text{SiO}_2}}{c_{\text{Sn};\text{SnO}_2} \cdot Y_{\text{SnO}_2} \cdot \alpha_{\text{Sn}} \cdot g_{\text{Sn}} \cdot \beta_{\text{Sn};\text{SnO}_2}} \quad (21)$$

Mit der Sputterausbeute für SnO_2 ist für einen beliebigen Strom der Tiefenvorschub des SnO_2 aus Gleichung (8) errechenbar.

6.2.3 Vergleichsmessungen zur Tiefenkalibrierung

6.2.3.1 Granulares SnO_2

Der Tiefenvorschub in granularem SnO_2 wurde an Schichten, die durch Dehydrierung von $\text{Sn}(\text{OH})_4$ -Filmen erhalten wurden, nach der in Abschnitt 6.2.2 beschriebenen Methode 2 ermittelt. Dabei wurde bei einem Ar^+ -Ionenstrom von $19 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ein Krater bis zur Grenzschicht gebohrt, wozu 1120 s benötigt wurden. Anschließend wurde profilometrisch eine Kratertiefe von 180 nm ermittelt. Daraus ergibt sich für granulares SnO_2 bei diesem Strom ein Tiefenvorschub von 0.16 nm/s. Mit Gleichung (8) aus Abschnitt 3.3.2 und einer Dichte für SnO_2 von $6.95 \text{ g}/\text{cm}^3$ [45a] läßt sich daraus eine Sputterausbeute von

$$Y_{\text{SnO}_2} = 11.2$$

bestimmen, mit deren Hilfe man den Tiefenvorschub auch für andere Stromdichten berechnen kann. In der Literatur wurde für SnO_2 unter senkrechtem Kr^+ -Ionenbeschuß der Energie 10 keV eine Sputterausbeute von 15.3 gefunden [42]. Die Sputterausbeuten sind unter Kr -Beschuß etwa doppelt so groß wie für Ar -Beschuß [42, 43]. Bei der im Experiment verwendeten Anordnung wurde die Probe unter einem Winkel von 60° getroffen, was zu einer etwa dreifachen Sputterausbeute gegenüber senkrechtem Beschuß führt [44]. Daneben wurde bei den eigenen Experimenten eine etwa halb so große Energie, wie in der Literatur zitiert, verwendet. Daher erscheint die ermittelte Sputterausbeute plausibel.

Wie in Abschnitt 6.2.2 bei Methode 3 beschrieben, kann auch durch Vergleichsmessungen an einem System, für das die Sputterausbeute bekannt ist, auf die Sputterausbeute und damit auf den Tiefenvorschub im zu prüfenden Material geschlossen werden. SiO_2 in glatten Filmen hat eine Sputterausbeute von 6.9 (siehe Abschnitt). Ein Intensitätsvergleich (isotopenkorrigiert) für Silizium und Zinn bei gleicher Stromdichte, nämlich $14 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, ergibt nach Gleichung (21) (Abschnitt 6.2.2) die Sputterausbeute für SnO_2 . Die Elektronenstoßionisations-Wahrscheinlichkeiten bei einer Elektronenenergie von 55 eV wurde der Literatur entnommen [46, 47]. Der Berechnung liegt die Annahme zugrunde, daß der Anteil der Teilchen, die den Festkörper als Neutralteilchen verlassen, für Silizium aus SiO_2 und Zinn aus SnO_2 jeweils eins ist. Der gerätespezifische Faktor g_{Si} und g_{Sn} ist von der Oberflächenbeschaffenheit der Probe abhängig. Schneider [48] fand für dieselbe geometrische Anordnung beim Sputtern, daß dieser Wert bei glatten Schichten dreimal so hoch liegt wie bei granularen Schichten.

$$\frac{I_{\text{Si}}}{I_{\text{Sn}}} = \frac{1250\text{cps}}{1020\text{cps}} = \frac{Y_{\text{SiO}_2} \cdot \alpha_{\text{Si}} \cdot g_{\text{Si}} \cdot \beta_{\text{Si};\text{SiO}_2}}{Y_{\text{SnO}_2} \cdot \alpha_{\text{Sn}} \cdot g_{\text{Sn}} \cdot \beta_{\text{Sn};\text{SnO}_2}} = \frac{6.9 \cdot (3.6 \cdot 10^{-16} \text{cm}^2) \cdot 3 \cdot 1}{Y_{\text{SnO}_2} \cdot (5.8 \cdot 10^{-16} \text{cm}^2) \cdot 1 \cdot 1} \quad (22)$$

$$Y_{\text{SnO}_2} = 10.5$$

Dieser Wert unterscheidet sich damit nur wenig von dem mittels der Kratermessung erhaltenen Wert.

6.2.3.2 Glattes SnO₂

Der Tiefenvorschub in glatten SnO₂-Schichten wurde an mittels Reaktivsputtern von SnO₂ hergestellten ReSp-Schichten ermittelt. Da bei der Herstellung dieser Filme gleichzeitig ein Schichtdickenmeßgerät die Schichtdicke überprüft, kann man von einem definierten Schichtsystem ausgehen, für das der Tiefenvorschub nach Methode 1 (siehe Abschnitt 6.2.2) ermittelt werden kann.

Bei einem Strom von 51 μA/cm² wurde eine 600 nm dicke SnO₂-Schicht nach 1230 s durchgesputtert. Der Tiefenvorschub bei diesem Strom beträgt damit 0,49 nm/s. Die Sputterausbeute, die sich mit Gleichung (8) aus diesem Tiefenvorschub errechnen läßt und mit deren Hilfe für einen beliebigen Strom der Tiefenvorschub berechnet werden kann, ergibt sich zu

$$Y_{\text{SnO}_2} = 9.4 .$$

Dieser Wert ist etwas kleiner als der für granulare SnO₂-Schichten aus Kratermessungen ermittelte Wert für die Sputterausbeute von 10.5 bis 11.2. Das Ergebnis scheint plausibel, da granulare Systeme gewöhnlich eine größere Sputterausbeute besitzen als glatte Systeme.

6.2.3.3 Glattes SiO₂

Zur Bestimmung des Tiefenvorschubes in reinem SiO₂ wurden SNMS-Zeitprofile an glatten, definierten Schichtsystemen durchgeführt (Methode 1 in Abschnitt 6.2.2). Diese bestehen aus einer 30 nm dicken SiO₂-Schicht auf Siliziumeinkristall. Bei einem Strom von 10 μA/cm² wurde der Schichtwechsel nach 540±30 s erreicht. Daraus ergibt sich bei diesem Strom ein Tiefenvorschub von 0,055 nm/s. Dieses Ergebnis wurde durch profilometrische Messungen bestätigt, nach denen nach einer Sputterzeit von 540 s bei dem angegebenen Strom eine Tiefe von 30 nm gemittelt über den gesamten Krater erhalten wurde. Daraus ergibt sich mit einer Dichte für SiO₂ von 2,64g/cm³ (Wert für natürliches Quarz [45b]) eine Sputterausbeute von 6,9 für glatte SiO₂-Filme. In der Literatur wurde für SiO₂ bei senkrechtem Ar⁺-Ionenbeschuß der Energie 2 keV ein Wert von 1,2 [43] gefunden. Weil bei der verwendeten Geometrie (60°-Beschuß) die Sputterausbeute dreimal so groß sein sollte [44] und daneben eine größere Primärionenenergie vorlag, erscheint der ermittelte Wert plausibel.

In Abb. 9 ist das SNMS-Tiefenprofil einer 30 nm dicken SiO_2 -Schicht auf Silizium gezeigt, welches nach Umrechnung der Zeit in eine Tiefenskala entstand. Es ist zu erkennen, daß die Si-Intensität im Anfangsteil des Spektrums einen konstanten Wert besitzt und nach Durchsputtern der SiO_2 -Schicht auf eine höhere, dem Sputtern von reinem Silizium entsprechende Intensität anwächst. In einer Tiefe von 30 nm besitzt die Intensität, wie in Abschnitt 6.2.2 beschrieben, einen Wert von $I = (I_{\text{Si,Anfang}} + I_{\text{Si,Ende}})/2$.

Daneben konnte an diesem System die Tiefenauflösung⁴ der Methode unter den verwendeten experimentellen Bedingungen ermittelt werden. In Abb. 9 ist dieser Tiefenbereich eingezeichnet, die Tiefenauflösung beläuft sich auf 7 nm.

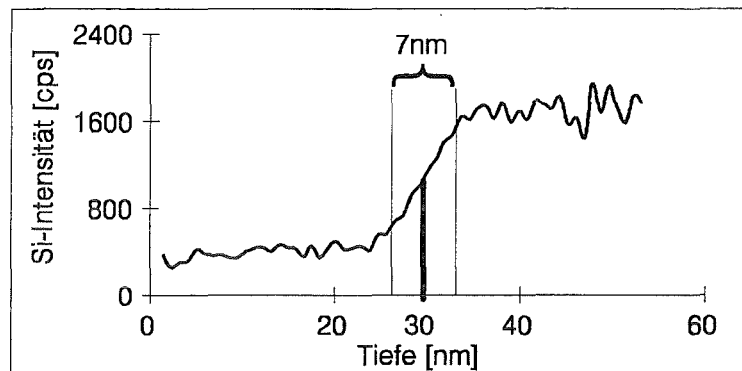


Abb. 9: SNMS-Tiefenprofil an Schichtsystem, welches aus 30 nm SiO_2 auf Si besteht. Tiefe: 30 nm; Tiefenauflösung: 7 nm

6.2.3.4 Organisch modifiziertes SiO_2

Der Tiefenvorschub in kohlenstoffhaltigen SiO_2 -Schichten, aus Ar^+ -ionenunterstützter Gasphasenabscheidung von Phenyltriethoxysilan (IBAD-Schicht), wurde ermittelt, indem bei einem Strom von $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ eine solche Schicht bis zum Interface durchgesputtert wurde und anschließend der Krater profilometrisch vermessen wurde (Methode 2 in Abschnitt 6.2.2). Bei der Schicht handelte es sich um eine bei 25°C aus ph-TEOS unter Ar^+ -Ionenbeschuß erhaltene Schicht, die ein C/Si-Atomverhältnis von 7.6 besaß. Nach einer Sputterzeit von 400 s wurde eine Kratertiefe von 23 nm erreicht. Daraus ergibt sich für den angegebenen Strom ein Tiefenvorschub von 0.058 nm/s . Dieser Wert für eine sehr C-reiche Schicht unterscheidet sich nur unwesentlich von dem für reines SiO_2 gefundenen Tiefenvorschub. Daher wird davon ausgegangen, daß auch bei veränderlichem C-Gehalt in der IBAD-Schicht der Tiefenvorschub bei einem bestimmten Strom vergleichbar mit dem in reinem SiO_2 ist. Da die Stromdichte großen Schwankungen unterliegt und außerdem die Stromdichtemessung mit einem großen Fehler behaftet ist, wurde für die Dickebestimmung von IBAD-Schichten so verfahren, daß unmittelbar vor oder nach der entsprechenden SNMS-Zeitprofilmessung eine SiO_2/Si -Standardprobe gemessen wurde und der so erhaltene Tiefenvorschub zur Umrechnung der Zeit- in eine Tiefenskala verwendet wurde.

⁴ Die Tiefenauflösung ist definiert als die Tiefe, innerhalb der das Si-Signal von 16 auf 84% des Endwertes ansteigt.

6.2.3.5 Organisch modifiziertes SiO₂ nach Temperaturbehandlung

Der Tiefenvorschub in getemperten IBAD-Schichten wurde ebenfalls nach Methode 2 aus Abschnitt 6.2.2 bestimmt. Bei der Beschichtung handelte es sich um eine bei 25°C aus ph-TEOS unter Ar-Ionenbeschuss hergestellte Schicht mit einem C/Si-Atomverhältnis vor Temperung von 6,9, die für 20 Stunden bei 350°C getempert wurde. Bei einer Stromdichte von 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ergab sich ein Tiefenvorschub von 0,056 nm/s, was etwa dem Tiefenvorschub in reinem SiO₂ entspricht. Daher wurde zur Dickebestimmung von getemperten IBAD-Schichten unmittelbar vor oder nach der SNMS-Zeitprofilmessung eine SiO₂/Si-Standardprobe gemessen und der erhaltene Tiefenvorschub zur Umrechnung der Zeit- in eine Tiefenskala verwendet.

6.3 Sensortests

6.3.1 Versuchsbedingungen

Vor der Durchführung der Sensortests wurden die Sensoren bei der Betriebstemperatur zwischen 250 - 550°C für 24 Stunden im Reinluftstrom getempert. Innerhalb dieser Konditionierungsphase verändert sich die Leitfähigkeit drastisch, um dann einen konstanten Wert anzunehmen. Dieser Drift der Leitfähigkeit ist hauptsächlich auf die Desorption von Wasser zurückzuführen.

Die Prüfung des sensorischen Verhaltens erfolgte, indem zwei Dosierverfahren benutzt wurden:

- Bei der Pulsmethode wird zu synthetischer Luft für die Zeitspanne von ca. 10 min Testgas einer bestimmten Konzentration zudosiert. Der gesamte Gasfluß wird dabei konstant gehalten; er betrug bei den Messungen immer etwa 50 l/Std. Vor der nächsten Exposition wurde abgewartet, bis sich die Ausgangsleitfähigkeit wieder eingestellt hatte.
- Beim additiven Dosierverfahren wird direkt nach dem ersten Expositionspuls die nächste Konzentration eingestellt. Dieses Verfahren bringt große Zeitersparnis, da die Abklingzeit nicht abgewartet werden muß.

Es wurde standardmäßig bei einer Temperatur von 350°C gearbeitet, da die überwiegend verwendeten SnO₂-Sensoren, die durch reaktives Sputtern von SnO₂ erhalten wurden, bei dieser Temperatur eine maximale Empfindlichkeit besitzen (Abschnitt 7.2.6). Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Sensorverhaltens wurde die Temperatur zwischen 250 und 550°C variiert. Die eingesetzten Gase können Tabelle 1 entnommen werden:

Gasart	Konzentration [ppm]	Trägergas
Methan	2000	synthetische Luft
Propan	2000	synthetische Luft
Benzol	2000	Stickstoff
Toluol	1000	Stickstoff
Isopropanol	1000	Stickstoff

Tabelle 1: Zusammenstellung der verwendeten Testgase

6.3.2 Auswertung der Meßergebnisse

In Abb. 10 ist die pulsformige Exposition mit Testgas im Wechsel mit Reinluft sowie die daraus resultierende Widerstandsänderung eines Sensors dargestellt.

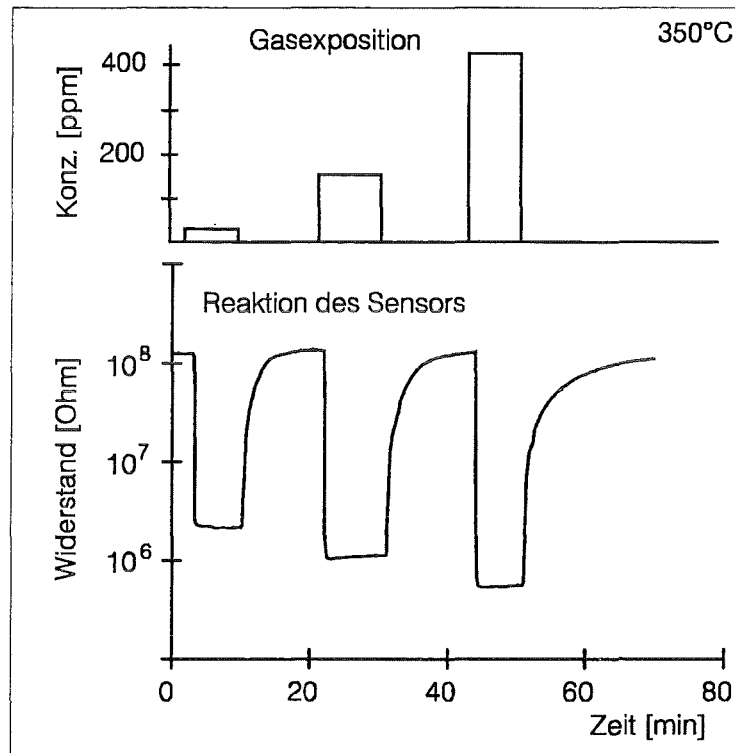


Abb. 10: pulsformige Gasexposition sowie daraus resultierende Widerstandsänderung eines ebenen SnO_2 -Sensors

Als Sensorsignal S_i auf das Gas i wird üblicherweise die relative Leitfähigkeitsänderung bei einer bestimmten Testgaskonzentration nach Gleichung (23) definiert.

$$S_i = \frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_0} \quad (23)$$

S_i Sensorsignal bei bestimmter Testgaskonzentration des Gases i
 σ gemessene Leitfähigkeit in kontaminierter Luft
 σ_0 gemessene Leitfähigkeit in Reinluft

Trägt man in einer doppelt logarithmischen Darstellung das Sensorsignal gegen die Konzentration auf, so erhält man Geraden (siehe Abb. 14 in Abschnitt 7.2.2). Aus dieser Potenzfunktion der Form

$$S_i = \text{Fak} \cdot [\text{Konz}]^{\text{Exp}} \quad (24)$$

Fak Faktor in der Potenzfunktion des Nachweisgesetzes
 Exp Exponent in der Potenzfunktion des Nachweisgesetzes

läßt sich dann das Sensorsignal für eine beliebige Konzentration berechnen. Für die Sensoren wurden jeweils bei verschiedenen Konzentrationen die Sensorsignale gemessen und der Faktor sowie der Exponent der Potenzfunktion des Nachweisgesetzes bestimmt. Zum Vergleich der Empfindlichkeit unterschiedlicher Sensoren wurde dann aus Gl. 24 das Sensorsignal für 1000 ppm berechnet

Zur Beurteilung des Einflusses von selektiven Membranen auf das Sensorverhalten wurden zwei Größen definiert: Der Einfluß der Membranen auf die Empfindlichkeit für ein bestimmtes Gas wird im folgenden durch das relative Sensorsignal, bezogen auf den nackten Sensor, beschrieben. Dieses berechnet sich aus den Sensorsignalen für 1000 ppm Gasbelastung vor und nach der Beschichtung mittels der Gleichung (25); die Angabe entspricht damit der verbleibenden Empfindlichkeit für ein bestimmtes Gas nach Beschichtung in Prozent.

$$A_i[\%] = \frac{S_{i(\text{besch.})}}{S_{i(\text{nackt})}} \cdot 100 \quad (25)$$

A_i relatives Sensorsignal, bezogen auf den nackten Sensor für 1000 ppm des Gases i
 $S_{i(\text{besch.})}$ Sensorsignal für 1000 ppm des Gases i für den beschichteten Sensor
 $S_{i(\text{nackt})}$ Sensorsignal für 1000 ppm des Gases i für den Sensor vor der Beschichtung

Liegt A_i unterhalb von 100 %, führt die Beschichtung zu einer Abschwächung, über 100 % zu einer Verstärkung der Empfindlichkeit gegenüber dem nackten Sensor.

Der Einfluß der Beschichtung auf die Selektivität wird durch den Selektivitätskoeffizienten des Gases i gegenüber dem Gas j beschrieben. Diese Größe ist in Gleichung (26) definiert:

$$P_{(i,j)} = \frac{A_i}{A_j} \quad (26)$$

$P_{(i,j)}$ Selektivitätskoeffizient von Gas i gegenüber Gas j (relativ zu nacktem Sensor)
 A_i relatives Sensorsignal für 1000 ppm des Gases i
 A_j relatives Sensorsignal für 1000 ppm des Gases j

Bewirkt eine Beschichtung eine gleichmäßige Empfindlichkeitsreduzierung für die Gase i und j , dann beträgt der Selektivitätskoeffizient 1, die Beschichtung bewirkt also bezüglich dieser beiden Gase keine Selektivitätsveränderung relativ zum nackten Sensor. Wird der Nachweis für Gas i durch die Beschichtung gegenüber dem Gas j bevorzugt, ergeben sich Werte oberhalb 1. Werte unterhalb 1 besagen, daß die Beschichtung eine Bevorzugung des Nachweises von Gas j gegenüber i bewirkt.

Um die Ansprechgeschwindigkeit des Sensors zu charakterisieren, wird im folgenden die Ansprechzeit $t(90)$ benutzt, welche die Zeit angibt, nach der 90 % des Endsignals erreicht sind.

6.3.3 Vorversuche

Um die Reproduzierbarkeit der Messungen zu untersuchen, wurde ein Sensor mehrmals im zeitlichen Abstand von etwa einer Stunde derselben Gaskonzentration (ca. 1000 ppm) ausgesetzt. Das Experiment wurde für die Gase Methan und Propan durchgeführt. Für die Sensorsignale ergaben sich aus den Messungen Abweichungen bis maximal 10 %. Dieser Fehler könnte durch Ungenauigkeiten beim Einstellen der Gasflüsse oder durch eine Veränderung des Sensorverhaltens nach der ersten Exposition verursacht sein.

Es wurde nachgewiesen, daß ein Sensor, der direkt hintereinander mit der Pulsmethode sowie der additiven Dosiermethode mit gleicher Testgaskonzentration behandelt wurde, mit etwa gleichem Sensorsignal reagiert. Die Unterschiede lagen bei maximal 15 %, also nur leicht oberhalb der Reproduzierbarkeit.

Die Meßgase Benzol, Toluol und Isopropanol befanden sich als Beimischung in Stickstoff. Beim Zudosieren des Testgases zu Reinluft wird damit die Konzentration des O_2 im Luftgemisch vermindert. Es wurden Versuche unternommen, um den Einfluß der veränderten Luftzusammensetzung zu überprüfen. Ähnlich wie bei der Exposition mit organischen Gasen, führt eine Zumischung von N_2 in Reinluft zur Erhöhung der Leitfähigkeit. Dieser Einfluß macht für Benzol in der verwendeten Testgasmischung, nämlich 2000 ppm Benzol in N_2 , über den gesamten Meßbereich (bis 1000 ppm Benzol) nur maximal 6 % des Sensorsignals aus. Dieser Anteil verringert sich noch für die Gase Toluol und Isopropanol, da bei diesen Gasen mit kleineren Konzentrationen gearbeitet wurde und darüber hinaus der Nachweis dieser Gase gegenüber Benzol empfindlicher ist.

7. Entwicklung eines planaren Zinn-dioxid-Detektors

Der erste Schritt bei der Entwicklung eines funktionsfähigen Zweischicht-Sensorsystems, aufgebaut aus SnO₂-Detektor und keramischer Selektor-Membran, bestand in der Bereitstellung eines geeigneten SnO₂-Detektors. Mit diesem können dann die sensorischen Eigenschaften der Selektorfilm überprüf werden. SnO₂ wurde als Detektormaterial ausgewählt, da im Rahmen dieser Arbeit der Schwerpunkt auf dem Nachweis organischer Gase lag und dieses Metalloxid sich bereits zum Nachweis organischer Gase bewährt hat. Es wurden, wie in Abschnitt 5.1 beschrieben, vier verschiedene Herstellungsverfahren angewendet, die zu unterschiedlichen SnO₂-Detektorschichten führen, was die folgenden Ausführungen zeigen werden.

Die Morphologie der Schichten wurde mit Rasterelektronenmikroskopie (REM) ermittelt. Zur chemischen Charakterisierung wurde mit XPS die Elementzusammensetzung an der Oberfläche bestimmt und mit SNMS ihre Tiefenverteilung ermittelt. Um das am besten geeignete Detektormaterial zu ermitteln, wurden, wie in Abschnitt 6.3 beschrieben, Leitfähigkeitstests unter Exposition mit verschiedenen Gasen als Luftzumischung an den Sensoren durchgeführt.

7.1 Charakterisierung der unterschiedlichen Detektormaterialien

7.1.1 Morphologische Beschaffenheit

Zur Ermittlung der morphologischen Beschaffenheit der SnO₂-Detektoroberflächen wurden REM-Bilder von der Oberfläche aufgenommen.

7.1.1.1 Sn(OH)₄-Filme nach Dehydrierung

In Abb. 56 (im Anhang) ist die REM-Aufnahme einer durch **Spincoating** und anschließende **Dehydrierung** einer Sn(OH)₄-Lösung hergestellten sog. SpinDehyd-Schicht gezeigt (zur Herstellung siehe Abschnitt 5.1.1). Man erkennt, daß diese Herstellungsart zu granularen Schichten führt. Die Partikelgröße beläuft sich auf etwa 50 nm, wobei die Partikel zu einem weitgehend geschlossenen Film verbunden sind. Der Film ließ sich mit einem weichen Tuch leicht vom Substrat ablösen, die mechanische Festigkeit ist also sehr gering.

7.1.1.2 Oxidierte Zinnfilme

Die durch Aufspütern von Zinn und anschließende Oxidation erhaltenen sog. SpOx-Filme besitzen ebenfalls granulare Struktur (siehe REM-Aufnahme in Abb. 57 im Anhang. Die Partikelgröße variiert hier zwischen 500 und 1000 nm. Dabei weisen die einzelnen Partikel Zerklüftungen im Bereich weniger 50 nm auf. Die granulare Struktur der Schichten wird wahrscheinlich dadurch erhalten, daß die Oxidationstemperatur oberhalb des Zinnschmelzpunktes liegt und sich das Metall vor der Oxidation wegen Oberflächenspannungseffekten auf dem Quarzglassubstrat zu Kügelchen zusammenzieht [38].

In Abb. 58 (Anhang) ist eine REM-Aufnahme einer durch Aufdampfen von Zinn und anschließende Oxidation erhaltene sog. DamOx-Schicht gezeigt. Es ist zu erkennen, daß die SnO₂-Schicht aus SnO₂-Flecken zusammengesetzt ist, die über schmale Brücken miteinander verbunden sind. Die laterale Ausdehnung der SnO₂-Flecken liegt zwischen 1000 und 2000 nm, die Brücken haben eine Breite von ca. 300-500 nm. Die einzelnen Flecken weisen innerhalb der Auflösung von REM (10 nm) eine glatte Oberfläche auf.

Im Gegensatz zu den SpinDehyd-Schichten sind die durch Oxidation von Zinnfilmen erhaltenen Detektorfilme mechanisch stabiler, sie lassen sich mit einem weichen Tuch nicht vom Substrat lösen.

7.1.1.3 Filme durch reaktives Aufspütern von SnO₂

Aus der REM-Aufnahme Abb. 59 (siehe Anhang) einer reaktiv aufgesputterten sog. ReSp-Schicht wird deutlich, daß es sich im Rahmen der Auflösung von REM (10 nm) um glatte Schichten handelt. Die Resp-Schichten zeigen eine gute mechanische Stabilität, auch durch Behandlung mit einer weichen Bürste ließen sich die Schichten nicht vom Substrat entfernen.

7.1.2 Chemische Zusammensetzung der Oberfläche

Die Zusammensetzung der Oberfläche der unterschiedlich hergestellten Detektorfilme erfolgte mit XPS-Analyse. Die Analysenbedingungen sind in Abschnitt 6.1.1 beschrieben. Die Energiekalibrierung wurde durchgeführt, indem das Sn 3d_{5/2}-Signal auf 486.6 eV [31] festgesetzt wurde. Die Empfindlichkeitskorrektur wurde, wie in Abschnitt 6.1.2 beschrieben, durchgeführt.

7.1.2.1 7.1.2.1 Sn(OH)₄-Filme nach Dehydrierung

Mit XPS-Messungen an SpinDehyd-Schichten wurden die Elemente Zinn, Sauerstoff und Kohlenstoff nachgewiesen. Abb. 11 zeigt ausschnittsweise das XPS-Spektrum einer solchen Schicht, bei der die Dehydratation bei 650°C erfolgte. In der Sn 3d_{5/2}-Region ist ein Signal bei 486.6 eV

(zu Energiekalibrierung festgelegt) zu erkennen. In der O 1s-Region sind drei Signale zu erkennen, die durch Kurvenanpassung in die Einzelsignale zerlegt wurden. Nach Vergleich mit den Messungen an SnO₂-Standardproben sowie einem Vergleich mit in der Literatur angegebenen Werten läßt sich das Signal bei 530.4 eV dem Sauerstoff in SnO₂ oder SnO zuordnen, während das Signal bei 531.8 eV zu Sauerstoff in Sn-OH gehört (siehe Standardmessungen und Literaturvergleich in Abschnitt 6.1.3.1). Der dritte Peak bei 533.2 eV stammt vermutlich von adsorbiertem Wasser. In der Literatur wird für das O 1s-Signal von H₂O, welches auf SiO₂ adsorbiert ist, eine Bindungsenergie von 533 eV angegeben [31, 41].

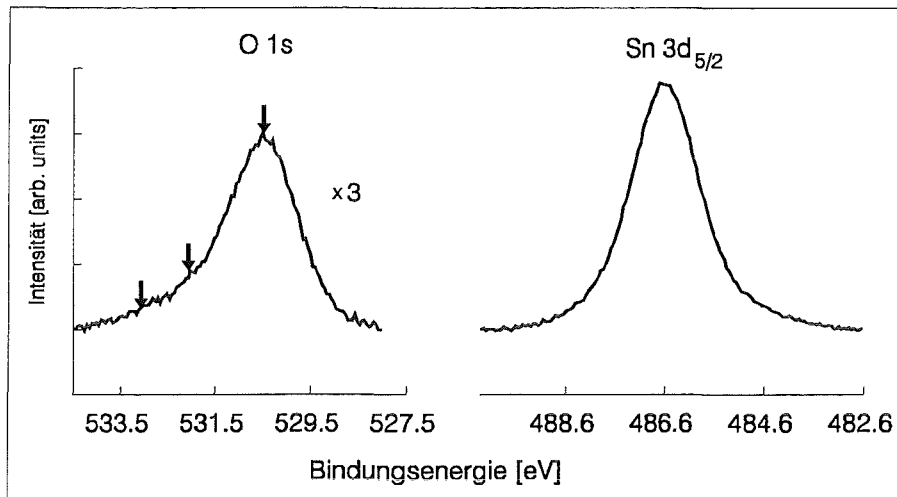


Abb. 11: Ausschnitte aus einem XPS-Spektrum einer durch Dehydrierung von Sn(OH)₄-Filmen hergestellten SnO₂-Detektorschicht. Die Dehydrierung erfolgte bei 650°C. In der Sn 3d_{5/2}-Region ist ein Signal zu sehen. In der O 1s-Region wurden, nach Kurvenanpassung, drei verschiedene O-Spezies gefunden: O in SnO₂ (530.4 eV), Sn-OH (531.8 eV) und O in adsorbiertem Wasser (533.2 eV).

Der Stöchiometriefaktor y in SnO _{$y-x$} (OH)_{2 x} läßt sich aus den mit XPS zugänglichen Intensitäten für oxidischen und hydroxylichen Sauerstoff sowie der Intensität für Zinn nach Gleichung (27) berechnen:

$$y = \frac{N_{\text{O}(\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn})} + \frac{1}{2} \cdot N_{\text{O}(\text{Sn}-\text{OH})}}{N_{\text{Sn}}} \quad (27)$$

$N_{\text{O}(\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn})}$ empfindlichkeitskorrigierte O-Intensität in der Energieregion um 530.4 eV (entspricht Sauerstoff in Sn-O-Sn)

$N_{\text{O}(\text{Sn}-\text{OH})}$ empfindlichkeitskorrigierte O-Intensität in der Energieregion um 531.7 eV (entspricht Sauerstoff in Sn-O-H)

N_{Sn} empfindlichkeitskorrigierte Sn-Intensität in der Energieregion um 486.6 eV

Die so ermittelte Stöchiometrie variiert von 1.9 bis 2.4 und ist abhängig von der Temperatur, bei welcher die Dehydrierung durchgeführt wurde. Bei einer Behandlungstemperatur von 450°C erhält man $y=2.4$, bei einer Temperatur von 650°C ist $y=1.9$. Mit zunehmender Temperatur nimmt also der Stöchiometriefaktor y ab.

Der Sauerstoffgehalt aus Hydroxylgruppen, bezogen auf die gemessenen Elemente Sauerstoff und Zinn, berechnet sich nach Gleichung (28):

$$O_{OH} - \text{Gehalt}[\text{atom} - \%] = \frac{N_{O(\text{Sn-OH})}}{N_O + N_{\text{Sn}}} \quad (28)$$

O_{OH} -Gehalt Sauerstoffgehalt aus Hydroxylgruppen
 N_O empfindlichkeitskorrigierte Intensitäten des gesamten O 1s-Signals

Der Sauerstoffgehalt aus Hydroxylgruppen bei SpOx-Schichten, die bei einer Temperatur von 450°C dehydriert wurden, entspricht 35%, bei einer Nachbehandlungstemperatur von 650°C beläuft sich der Wert auf 15%.

Der Sauerstoffgehalt aus Wassergruppen, analog dem Sauerstoffgehalt aus Hydroxylgruppen definiert, ist ebenfalls von der Dehydrierungstemperatur abhängig. Für die bei 450°C getemperten Schichten findet man einen Wasseranteil von 12%, im Fall der bei 650°C getemperten Schichten von 5%.

Auf den SpinDehyd-Schichten wurde darüber hinaus auch Kohlenstoff als Kontamination gefunden. Nach kurzem Sputtern der Oberfläche, was einem Schichtdickenabtrag von wenigen nm entsprach, konnte kein Kohlenstoff mehr auf der Oberfläche nachgewiesen werden.

7.1.2.2 Oxidierte Zinnfilme

Mit XPS-Elementanalyse an Schichten, die durch Aufputtern von Zinn und anschließende Oxidation erhalten wurden, konnten die Elemente Zinn, Sauerstoff und Kohlenstoff nachgewiesen werden. Man findet einen Sn 3d_{5/2}-Peak bei 486.6 eV (festgelegt). Daneben finden sich zwei O 1s-Signale bei 530.6 eV sowie bei 532.2 eV, die den Sauerstoff-Komponenten in SnO₂ bzw. SnO sowie in Sn-OH entsprechen (siehe Vergleichsmessungen Abschnitt 6.1.3.1). Der Stöchiometriefaktor γ berechnet sich zu 1.9, es liegt also im Rahmen der Meßgenauigkeit von XPS stöchiometrisches Zinndioxid vor. Der Sauerstoffgehalt aus Hydroxylgruppen, bezogen auf die gemessenen Elemente Zinn und Sauerstoff, beläuft sich direkt nach der Herstellung auf 10%, nach längerem Atmosphärenkontakt wächst er auf einen konstanten Endwert von 17%. Da in der O 1s-Region bei ca. 533 eV kein Signal gefunden wurde, kann angenommen werden, daß annähernd kein adsorbiertes Wasser an der Oberfläche vorliegt. Kohlenstoff wurde nur als Kontamination an der Oberfläche gefunden.

Die XPS-Analyse der DamOx-Schichten zeigt, daß diese Schichten in der chemischen Oberflächenzusammensetzung mit den SpOx-Schichten übereinstimmen.

7.1.2.3 Filme durch reaktives Aufputtern von SnO_2

Die mittels reaktivem Sputtern von SnO_2 erhaltenen ReSp-Schichten zeigen im XPS-Spektrum das Vorhandensein der Elemente Zinn, Sauerstoff und Kohlenstoff an. Man findet ein Signal in der Sn $3d_{5/2}$ -Region, welches zu Zinn in SnO oder SnO_2 gehört. In der O-Region werden zwei Peaks gefunden, und zwar bei 530.5 eV (Oxid) sowie bei 532 eV (Hydroxid). Der Stöchiometriefaktor y wurde zu 1.5 berechnet, es liegt also unterstöchiometrisches SnO_y vor. Der Sauerstoffgehalt aus Hydroxylgruppen, bezogen auf die gemessenen Elemente Zinn und Sauerstoff, beläuft sich auf etwa 12%. Die Abwesenheit eines O 1s-Signals bei etwa 533 eV deutet darauf hin, daß fast kein adsorbiertes Wasser an der Oberfläche vorliegt. Kohlenstoff befindet sich als Kontamination auf der Oberfläche.

7.1.3 Chemische Zusammensetzung im Schichtinnern

Zur Bestimmung der Zusammensetzung im Innern der Detektorschichten wurden SNMS-Zeitprofile von diesen aufgenommen. Die SNMS-Analysenbedingungen sind in Abschnitt 6.2.1 beschrieben. Mit Hilfe der Sputterausbeute für SnO_2 , deren Ermittlung in Abschnitt 6.2.3.2 beschrieben ist, wurde für die benutzte Abtragstromdichte der Tiefenvorschub ermittelt, mit dem die Zeitskala in eine Tiefenskala umgerechnet werden konnte.

7.1.3.1 Sn(OH)_4 -Filme nach Dehydrierung

In Abb. 12 ist das SNMS-Tiefenprofil einer Detektorschicht dargestellt, die durch Spincoating von Sn(OH)_4 und anschließende Dehydrierung erhalten wurde.

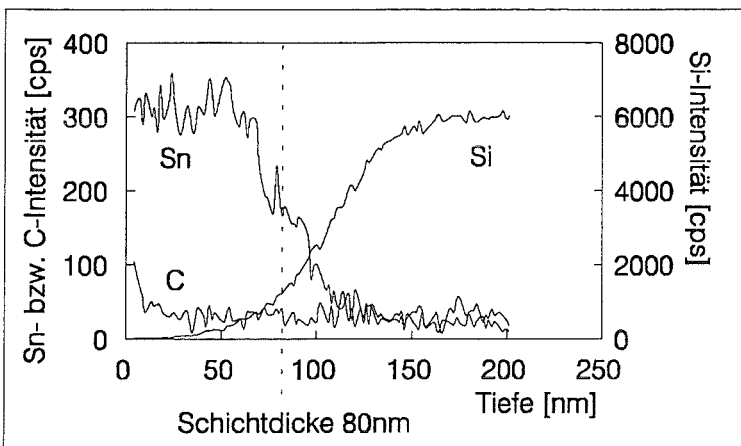


Abb. 12: SNMS-Tiefenprofil an einer durch Dehydrierung von Sn(OH)_4 -Filmen hergestellten SnO_2 -Detektorschicht. Die Dehydrierung erfolgte bei 650°C.

Man erkennt, daß das Sn-Signal über einen weiten Bereich der Schichtdicke einen konstanten Wert hat und dann im Verlauf des Schichtwechsels abfällt. Dieser über die Schichtdicke konstante Sn-Signalverlauf spricht dafür, daß die mit XPS ermittelte oberflächliche Zusammensetzung auch im Schichtinnern vorliegt. Gegenständig zum Sn-Verlauf steigt im Bereich des Schichtwechsels das Si-Signal des Trägermaterials an. Die Kohlenstoffkontamination sinkt nach Durchsputtern weniger nm auf

Untergrundniveau ab. Bei einer Schichtdicke von 80 nm ist das Sn-Signal auf die Hälfte seines

Anfangswertes abgefallen, woraus auf eine Schichtdicke von 80 nm geschlossen wird. Im Bereich des Schichtwechsels fällt das Sn-Signal innerhalb eines Tiefenbereiches von 40 nm von 84 % auf 16 % seiner Anfangskonzentration ab. Dieser Wert liegt höher als die gemessene Tiefenauflösung von 7 nm (siehe Abschnitt 6.2.3.3), was von vertikalen Schichtdickenvarianzen herührt, die sich aus der granularen Struktur der Schicht ergeben. Zur Bestimmung der lateralen Schichtdickenschwankung über die gesamte Sensoroberfläche wurden SNMS-Tiefenprofile an verschiedenen Stellen der Oberfläche mit einer 2 mm großen Lochblende aufgenommen. Bei der damit gewonnenen lateralen Auflösung von 2 mm wurde eine makroskopische Schichtdickeninhomogenität von $\pm 10\%$ gefunden.

7.1.3.2 Oxidierte Zinnfilme

SNMS-Tiefenprofile an SpOx-Schichten zeigen, daß die Sn- und die O-Intensität von den obersten Atomlagen bis zu der Tiefe des Schichtwechsels in etwa konstant sind. Es liegt also über die Schichtdicke eine homogene Elementverteilung vor. Aus dem gegenüber glatten Schichten langsamen Abfall des Schichtmaterials kann auf mikroskopische Inhomogenität der Filme geschlossen werden, die sich aus der granularen Struktur der Schichten ergibt. Die makroskopische Schichtdickenvarianz (laterale Auflösung von 2 mm) beläuft sich auf 50 %. Dies ergibt sich vermutlich aus der geometrischen Anordnung beim Aufputtern des Zinn, denn die Substratoberfläche hat keinen konstanten Abstand zum Sputtertarget (siehe Abb. 4 im Abschnitt 5.1.2). Die Schichtdicke der SpOx-Schichten ist abhängig von der Aufputterzeit des Zinn. Man erhält bei einer Aufputterzeit von 15 Std und anschließender Oxidation eine SnO₂-Schichtdicke von 300 nm.

Auch für DamOx-Schichten wurde anhand von SNMS-Tiefenprofilen bewiesen, daß sich die Oberflächenzusammensetzung im Schichtinnern fortsetzt. Es wurden Schichten zwischen 500 und 1000 nm hergestellt.

7.1.3.3 Filme durch reaktives Aufputtern von SnO₂

In Abb. 13 ist das SNMS-Tiefenprofil einer 600 nm dicken ReSp-SnO₂-Schicht gezeigt. Man erkennt, daß die Intensität des Sn-Signals bis zum Schichtwechsel annähernd konstant ist. Daraus kann auf eine weitgehend homogene Elementzusammensetzung im Schichtinnern geschlossen werden. Die mit XPS für die Oberfläche gefundene Sauerstoffunterstöchiometrie des SnO₂ läßt sich wegen der homogenen Tiefenverteilung also auch auf das Schichtinnere übertragen. In einer Tiefe von 600 nm ist das Sn-Signal auf die Hälfte der Endintensität abgefallen, woraus auf eine Schichtdicke von 600 nm geschlossen werden kann. Gegensinnig zum Zinn wächst die Intensität des Si-Signals der Unterlage im Schichtwechselbereich an. Die glatten ReSp-Schichten zeigen im SNMS-Tiefenprofil keinen scharfen Schichtwechsel, das Sn-Signal fällt innerhalb einer Schichtdicke von 250 nm von 86 % auf 16 % des Anfangswertes ab. Dieser Wert liegt über der ermittelten Tiefenauflösung von 7 nm, was daran liegen könnte, daß die Tiefenauflösung

schon bei einer Tiefe von 30 nm ermittelt wurde (siehe Abschnitt 6.2.3.3) und diese mit zunehmender Schichtdicke schlechter wird. Die Schichtdickenvarianz liegt dabei unter 3% [39].

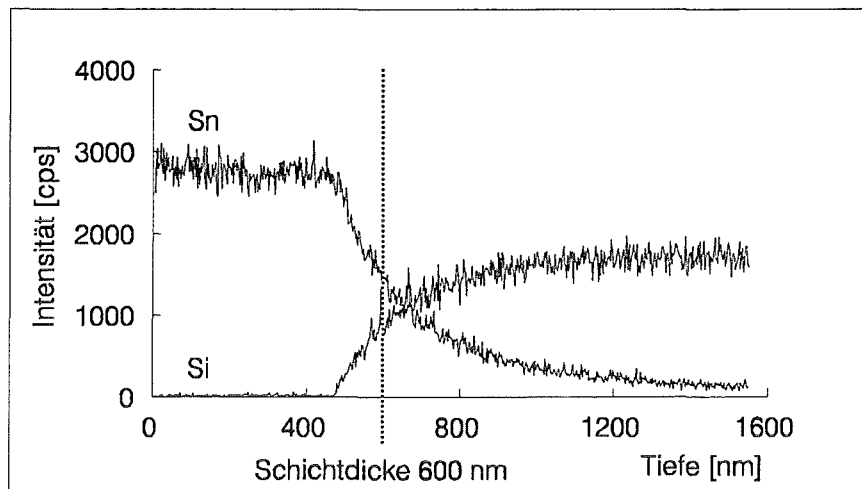


Abb. 13: SNMS-Tiefenprofil einer durch reaktives Aufputtern von SnO_2 erhaltenen sog. ReSp-Schicht

Darüber hinaus wurden röntgenspektrometrische Untersuchungen an den RESP-Schichten durchgeführt. Diese Methode gibt wegen der großen Eindringtiefe der Röntgenstrahlung Aussagen über den Aufbau im Schichtinnern. Die Abwesenheit der entsprechenden für SnO_2 typischen Beugungssignale zeigt, daß das mittels reaktivem Sputtern hergestellte SnO_2 eine amorphe Struktur besitzt. Dies entspricht den in der Literatur gefundenen Ausführungen, wonach mittels reaktivem Sputtern bei Raumtemperatur hergestellte Schichten ebenfalls amorphe Struktur besitzen [40].

7.1.4 Vergleichende Übersicht

Während es sich bei den SpinDehyd, SpOx und DamOx-Schichten um granulare Schichten handelt, besitzen die ReSp-Schichten innerhalb der lateralen Ausdehnung von 10 nm eine glatte Struktur. Die Partikelgröße der SpinDehyd-Schichten beträgt etwa 50 nm, die der SpOx-Schichten 500-1000 nm. Die DamOx-Schichten weisen mit 1000-2000 nm die größten Partikel auf.

In Tabelle 2 ist eine Zusammenstellung der Ergebnisse aus der Oberflächenanalyse der drei verschiedenen Detektorschichten SpinDehyd, SpOx und ReSp gegeben. Bei den SpinDehyd-Schichten (Dehydrierung bei 650°C) und den SpOx-Schichten liegt leicht unterstöchiometrisches $\text{SiO}_{1,9}$ vor. Die ReSp-Schichten weisen dagegen höhere Unterstöchiometrie von $\text{SnO}_{1,5}$ auf. Die angegebenen Verhältnisse lassen sich in etwa auf die Verhältnisse im Schichtinnern übertragen. Der Hydroxylanteil, bezogen auf den gesamten Sauerstoff-Gehalt, beläuft sich bei allen drei Schichten auf etwa 15%. Nur auf den SpinDehyd-Schichten läßt sich an der Oberfläche adsorbiertes Wasser nachweisen.

	Sn(OH) ₄ -Film nach Dehydrierung	aufgesputtertes Zinn nach Oxidation	aufgedampftes Zinn nach Oxidation	Filme durch reaktives aufsputtern von SnO ₂
Morphologie				
Struktur	granular	granular	granular	glatt
Partikelgröße	50 nm	500-1000 nm	1000-2000 nm	-
Chemische Zusammensetzung:				
Stöchiometriefaktor y in SnO _y	1.9	1.9	1.9	1.5
OH-Gehalt	15%	17%	15%	12%
H ₂ O-Gehalt	5%	-	-	-
Schichtaufbau	homogen	homogen	homogen	homogen
laterale Schicht- dickeninhomogenität	10%	50%	10%	< 3%

Tabelle 2: Vergleichende Übersicht über morphologische und chemische Zusammensetzung von vier unterschiedlichen Detektorarten

7.2 Sensorische Eigenschaften der unterschiedlichen Detektormaterialien

Die sensorischen Eigenschaften der unterschiedlichen Detektorschichten wurden in Sensortests ermittelt (siehe Abschnitt 6.3). Die dazu benutzte Apparatur ist in Abschnitt 4.3 beschrieben. Es wurde bei einer bestimmten Temperatur der Widerstand der Schichten in synthetischer Luft sowie in feuchter und organisch kontaminierter Luft gemessen. Daraus ließ sich nach Gleichung (23) Abschnitt 6.3.2 das Sensorsignal in kontaminierter Luft für eine bestimmte Gaskonzentration bestimmen. Zur Beurteilung der Ansprechgeschwindigkeit wurde aus den Leitfähigkeitstests, die nach der Pulsmethode durchgeführt wurden, die $t(90)$ -Zeit bestimmt (siehe Abschnitt 6.3.2). Zur Ermittlung der Langzeitstabilität wurden die Eigenschaften der Sensoren, die bei 350°C in synthetischer Luft aufbewahrt wurden, in zeitlichen Abständen mehrmals getestet.

7.2.1 Spezifische Leitfähigkeit

Die spezifische Leitfähigkeit der Sensoren berechnet sich aus den gemessenen Widerständen nach Gleichung (29):

$$\sigma_0 = \frac{1}{R} \cdot \frac{L}{d \cdot B} \quad (29)$$

σ_0	spezifische Leitfähigkeit [1/Ωcm]
R	Widerstand [Ω]
d	SnO ₂ -Schichtdicke [cm]
B	Breite der SnO ₂ -Oberfläche [cm]
L	Länge der SnO ₂ -Oberfläche [cm]

In Tabelle 3 sind für die vier verschiedenen Detektormaterialien die spezifischen Leitfähigkeiten in synthetischer Luft bei 350°C zusammengestellt. Die Abmessungen der Sensoren waren dabei unterschiedlich und können der Tabelle 3 entnommen werden.

Die größten spezifischen Leitfähigkeiten finden sich bei den SpinDehyd-Schichten, der Wert liegt zwischen 0.8 und 2.0 [1/Ωcm]. Bei den SpOx- sowie den DamOx-Schichten findet man, daß der Leitwert über drei Größenordnungen variiert, was daran liegen könnte, daß im speziellen Fall die Partikel nur schlecht miteinander verbunden sind, so daß der Leitwert durch begrenzende Engpässe zwischen den Partikeln bestimmt wird. Bei den ReSp-Schichten liegt die spezifische Leitfähigkeit zwischen $1 \cdot 10^{-4}$ und $7 \cdot 10^{-4}$ [1/Ωcm]. Diese Schwankungsbreite des Leitwertes um einen Faktor 7 wird auch bei Sensoren von anderen Abmessungen gefunden.

Detektormaterial	Abmessungen			spez. Leitfähigkeit [$10^{-4}/\Omega\text{cm}$]
	Dicke [nm]	Breite [cm]	Länge [cm]	
SpinDehyd	100	1	0.7	8000 - 20000
SpOx	200	1	0.7	10 - 7000
DamOx	500	1	0.7	1 - 5000
ReSp	300	1	0.5	1 - 7

Tabelle 3: Zusammenstellung der Sensorgeometrien und der dazugehörigen Leitwerte in Reinfluft für die vier verschiedenen Detektormaterialien

7.2.2 Sensitivität

Abb. 14 enthält für die SpOx-, DamOx- und ReSp-Detektoren die Sensorsignale bei 350°C in Abhängigkeit von der Konzentration der Gase Methan und Propan. Die Abmessungen des Sensorelements entsprachen dabei den in Tabelle 3 angegebenen Werten.

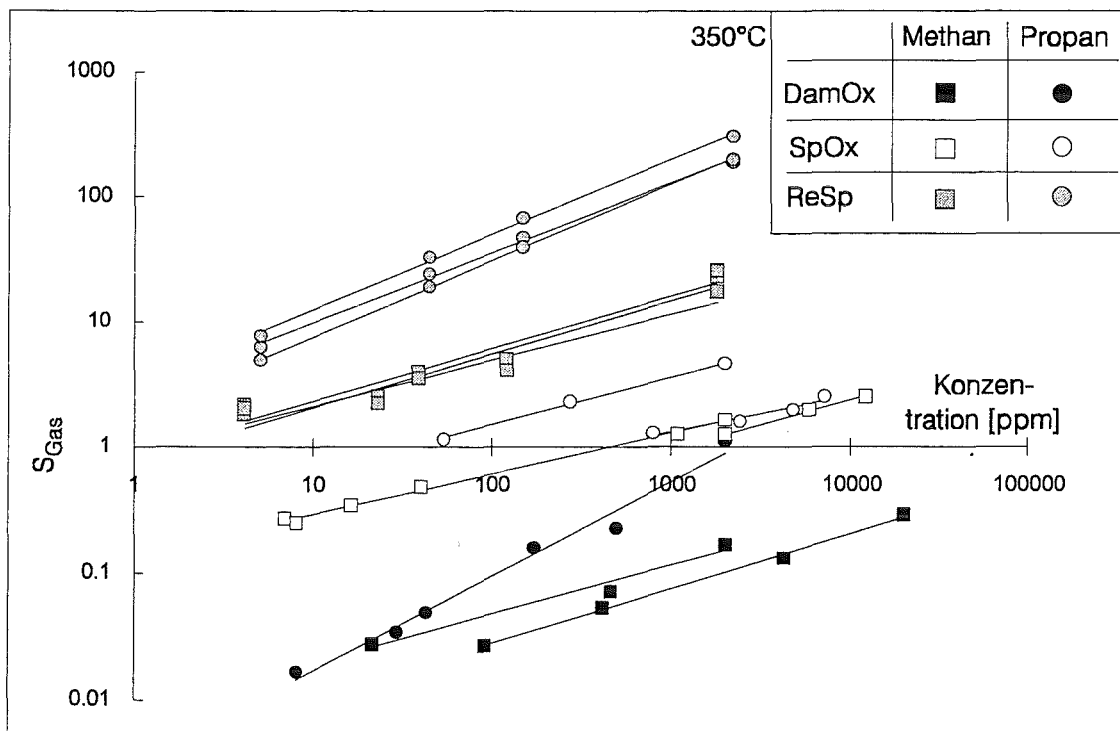


Abb. 14: Empfindlichkeit von unterschiedlichen nackten Detektormaterialien. Sensorsignale für Methan und Propan in Abhängigkeit von der Konzentration. Detektoren hergestellt durch reaktives Aufspütern von SnO_2 (ReSp) sowie Aufdampfen und Aufspütern von Sn mit anschließender Oxidation zu SnO_2 (DamOx; SpOx)

Die doppeltlogarithmische Darstellung der Meßergebnisse zeigt einen durch Geraden beschreibbaren Kurvenverlauf. Damit genügen alle Sensoren dem Potenzgesetz des Nachweises, welches in Abschnitt 6.3.2, Gleichung (24) angegeben ist. Die Exponenten in der Potenzfunktion, die sich in der Steigung ausdrücken, sind für die unterschiedlichen Gase sowie die unterschiedlichen Detektormaterialien in etwa gleich, während sich der Faktor im Nachweisgesetz deutlich unterscheidet.

Die Empfindlichkeiten für 1000 ppm der Gase Methan und Propan können aus den in Abb. 14 dargestellten Kurven berechnet werden. Die Werte sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Detektormaterial	Sensorsignal		$S_{\text{Propan}}/S_{\text{Methan}}$
	für 1000 ppm Methan	für 1000 ppm Propan	
SpinDehyd	0.001 (berechnet) ⁵		
DamOx	0.08 - 0.1	0.5	4.5
SpOx	1 - 1.3	1.3 - 3.5	1.4 - 2.7
ReSp	11 - 16	130 - 200	8 - 17

Tabelle 4: Sensorsignale für 1000 ppm der Gase Methan und Propan bei 350°C und das daraus berechnete Sensorsignalverhältnis $S_{\text{Propan}}/S_{\text{Methan}}$ für die vier Detektormaterialien

Die besten Empfindlichkeiten liegen bei den **ReSp**-Filmen vor. Die drei in der Abb. 14 dargestellten Sensoren zeigen für 1000 ppm Methan ein Sensorsignal von 11 - 16, für 1000 ppm Propan einen Wert von 130 - 200 (siehe Tabelle 4). Diese Werte liegen damit über den besten in der Literatur gefundenen Werten. Es wurde für das Sensorsignal bei 1500 ppm Methan und einer Temperatur von 450°C (Nachweismaximum dieser Sensoren) ein Sensorsignal von 3 gefunden [49]. Wie im folgenden noch näher erläutert wird, ergibt sich die Variationsbreite der Sensorsignale aus der unterschiedlichen spezifischen Leitfähigkeit der Sensoren. (Genauerer zur Empfindlichkeit von ReSp-Filmen, auch bezüglich weiterer Gase, siehe Abschnitt 7.3.1).

Die granularen **SpOx**-Filme haben dagegen Empfindlichkeiten, die für Methan um einen Faktor 10, für Propan sogar um einen Faktor 100 unter den Empfindlichkeiten der ReSp-Detektoren liegen. Die **DamOx**-Detektoren zeigen schlechtere Empfindlichkeiten; diese liegen für Methan und Propan jeweils etwa um einen Faktor 100 unter den mit ReSp-Detektoren erzielten Werten. Die genauen Werte können Tabelle 4 entnommen werden.

Für die granularen **SpinDehyd**-Detektoren sind die Empfindlichkeiten noch schlechter. Man findet für 1000 ppm Aceton ein Sensorsignal von 0.1. Man findet bei glatten ReSp-SnO₂-Detektoren, daß Aceton etwa um einen Faktor 100 besser nachgewiesen wird als Methan [50]. Damit erhielte man für die SpinDehyd-Detektoren bei 1000 ppm Methan ein Sensorsignal von ca. 0.001.

⁵Der Wert wurde aus dem Sensorsignal für Aceton berechnet, der um einen Faktor 100 über den Sensorsignalen für Methan liegt [50].

7.2.3 Selektivität

In Abb. 14 ist zu erkennen, daß für die einzelnen Detektorschichten das Methansignal jeweils unterhalb des Propansignals liegt. Mit zunehmendem C-Gehalt im nachzuweisenden Molekül wächst also die Empfindlichkeit für den Nachweis. Tabelle 5 enthält für die in Abb. 14 gezeigten Sensoren das Verhältnis der Sensorsignale $S_{(\text{Propan})}/S_{(\text{Methan})}$. Dieses Verhältnis beträgt für die glatten ReSp-Detektoren 8 - 17, für die SpOx-Detektoren 1.5 - 3, für die DamOx-Detektoren 4.5. Die selektive Wirkung in Richtung eines bevorzugten Propannachweises ist also bei den glatten ReSp-Schichten besser als bei den granularen Schichten. (Genauerer zur selektiven Wirkung von ReSp-Filmen, auch bezüglich weiterer Gase, siehe Abschnitt 7.3.1.)

7.2.4 Ansprechzeit

Die Ansprechzeiten der glatten ReSp- sowie der granularen SpinOx- und DamOx-Detektoren liegen bei einer Gasexposition von 1000 ppm für alle Gase zwischen 20-40 s. (Genauerer zur Konzentrationsabhängigkeit der Ansprechzeit für ReSp-Schichten siehe Abschnitt 7.3.2)

7.2.5 Stabilität

Die granularen SpinDehyd, SpinOx und DamOx-Schichten zeigen nach mehreren Wochen kein Sensorsignal mehr. Dies ist gleichzeitig mit einer starken Verminderung der spezifischen Leitfähigkeit in Reinluft verbunden. Dem gegenüber wurde bei einigen ReSp-Schichten auch nach neun Monaten noch eine Empfindlichkeit, bezogen auf die Messungen des ersten Meßtages, von 50- 70% für alle Gase festgestellt. (Genauerer zur Langzeitstabilität von ReSp-Schichten siehe Abschnitt 7.3.3).

7.2.6 Temperaturabhängigkeit des Nachweises

Zunächst sei die spezifische Leitfähigkeit in Reinluft eines ReSp- und eines SpOx-Detektors in Abhängigkeit von der Temperatur betrachtet, die in Abb. 15 gezeigt ist. Man erkennt, daß die glatte SnO₂-Detektorschicht ein Minimum der spezifischen Leitfähigkeit bei etwa 350°C besitzt, im Gegensatz zur granularen Schicht mit etwa 450°C.

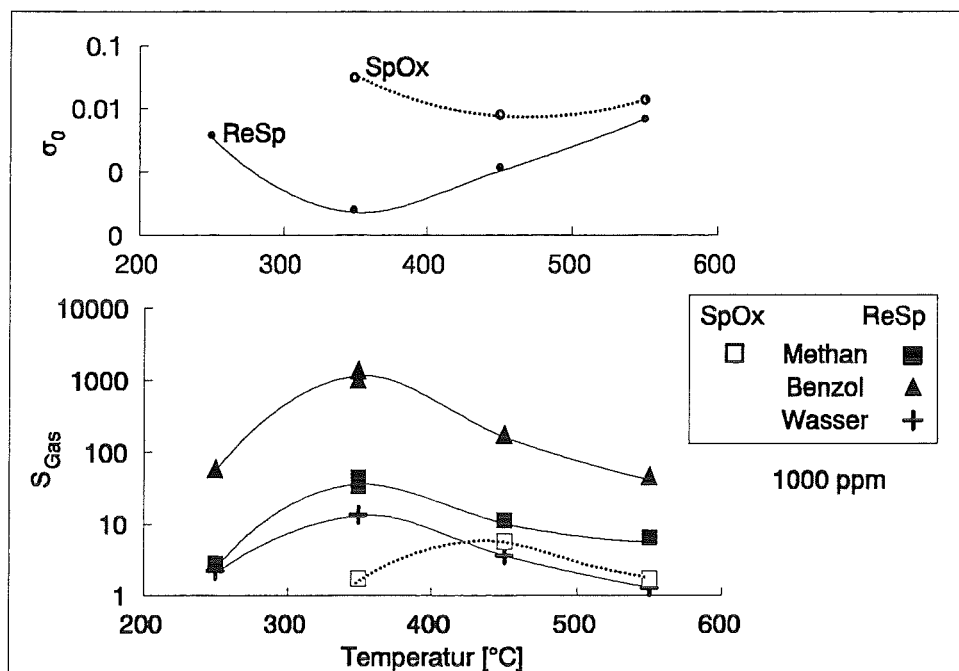


Abb. 15: Temperaturabhängigkeit des Nachweises von zwei nackten Detektortypen, die durch reaktives Aufsputtern von SnO_2 und durch Aufsputtern von Zinn und anschließende Oxidation erhalten wurden.

Oben: spezifische Leitfähigkeit in Reinsluft σ_0 , in Abhängigkeit der Betriebstemperatur

Unten: Sensorsignale für 1000 ppm Methan bzw. Methan, Propan und Benzol in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur

Für die Ermittlung der optimalen Betriebstemperatur sind in Abb. 15 für einen glatten ReSp- SnO_2 -Sensor die Sensorsignale der Gase Methan, Benzol und Wasser bei 1000 ppm in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur gezeigt. Außerdem enthält das Diagramm für einen granularen SpOx-Sensor das Sensorsignal bei 1000 ppm Methan. Man erkennt, daß das Nachweismaximum der ReSp-Schichten bei den gemessenen Gasen schon bei 350 °C liegt, während es sich für granuläre SpOx-Schichten bei 450 °C befindet. (Für SpOx-Schichten wurde dieses 450 °C-Maximum auch beim Propannachweis gefunden).

In der Literatur wird beschrieben, daß die spezifische Leitfähigkeit im Temperaturbereich 200-500 °C hauptsächlich davon abhängt, in welcher Form die Sauerstoffspezies auf der Oberfläche adsorbiert sind. So findet Chang für Tagushi-Gassensoren, daß es zwischen 260 °C und 390 °C zu einer dissoziativen Adsorption von Sauerstoff zu O^- und O^{2-} kommt, was die Leitfähigkeit erniedrigt [51]. Ab 390 °C beginnt O^- bzw. O^{2-} zu desorbieren, wobei die Leitfähigkeit wieder steigt.

Anscheinend führt die unterschiedliche chemische Beschaffenheit der glatten ReSp- gegenüber den granularen SpOx- SnO_2 -Schichten dazu, daß eine Verschiebung dieser temperaturabhängigen Adsorptionsgleichgewichte eintritt. Danach würden dann bei glatten ReSp-Schichten schon bei 350 °C große Mengen an O^- und O^{2-} vorliegen. Bei granularen SpOx-Schichten sind diese Komponenten offenbar erst bei 450 °C in hohen Konzentrationen zugegen.

Das Empfindlichkeitsmaximum für den Nachweis von organischen Gasen liegt bei den glatten ReSp-Schichten bei 350°C, bei den granularen SpOx-Schichten bei 450°C. Man findet also für beide Detektorfilme eine Korrelation von spezifischer Leitfähigkeit und Empfindlichkeit und damit gleichzeitig die Korrelation, daß bei hohen O⁻- und O²⁻-Konzentrationen hohe Empfindlichkeiten vorliegen. Dies ist verständlich, da gerade die Sauerstoffspezies O⁻ und O²⁻ für die Nachweisreaktion, also die Oxidation der organischen Spezies, benötigt werden. Bei einer entsprechend hohen Konzentration dieser Komponenten kann dann eine entsprechend große Menge an organischem Material umgesetzt werden, was hoher Empfindlichkeit entspricht. Aber auch ausgehend von der Definition des Sensorsignals ist diese Korrelation aus spezifischer Leitfähigkeit und Sensorsignal nachvollziehbar; dies wird in Abschnitt 7.3.1 noch näher diskutiert.

Ein zweiter Effekt, der Einfluß auf die Empfindlichkeit nimmt, ist die Menge an adsorbiertem organischen Material auf der SnO₂-Oberfläche. Dabei nimmt mit zunehmender Temperatur die Menge an adsorbierter Organik ab. Hierin könnte ein Grund liegen, warum die Empfindlichkeit im Nachweismaximum (ReSp: 350°C; SpOx: 450°C) bei den glatten ReSp-Schichten höher ist als bei den granularen SpOx-Schichten.

7.2.7 Vergleichende Betrachtung

Im Hinblick auf die Empfindlichkeit sowie die Stabilität der Sensoren werden die besten Eigenschaften bei den glatten ReSp-Schichten gefunden. Diese verbesserte Empfindlichkeit bezüglich organischer Gase könnte an der starken Sauerstoffunterstöchiometrie des SnO₂ in ReSp-Schichten liegen.

Die glatten ReSp-Detektoren haben ihr temperaturabhängiges Nachweismaximum bei 350°C, während dies bei den granularen Detektoren erst bei 450°C liegt. Dies macht den Einsatz von ReSp-Schichten attraktiv, da mit geringerer Betriebstemperatur ein geringerer Energieaufwand verbunden ist.

Wegen der Überlegenheit der ReSp-Sensoren gegenüber den anderen Detektormaterialien wurden für die Beschichtung der Sensoren fast ausschließlich die glatten ReSp-Schichten eingesetzt, wobei als Betriebstemperatur standardmäßig 350°C gewählt wurde.

Im folgenden werden die Sensoreigenschaften der glatten ReSp-Schichten näher erläutert.

7.3 Weiterführende Untersuchungen an reaktiv aufgesputterten Zinndioxid-Detektoren

7.3.1 Sensitivität und Selektivität

Zur näheren Untersuchung der Sensoreigenschaften der ReSp-Detektoren wurden zusätzlich zu Methan und Propan weitere Gase vermessen. In Abb. 16 ist für zwei Sensorgruppen unterschiedlicher geometrischer Abmessung das mittlere Sensorsignal (jeweils 10 Sensoren) sowie deren Schwankungsbreite bei 350°C für jeweils 1000 ppm der Gase Wasser, Methan, Propan, Benzol, Toluol und Isopropanol gezeigt. Bei den Sensorabmessungen handelt es sich um die Anordnung Länge×Breite = 0.5 cm × 1 cm bzw. 0.5 cm × 1.5 cm. Die Schichtdicke belief sich in beiden Fällen auf 300 nm. Die dazugehörigen Leitwerte in Reinluft betragen $1 \cdot 10^{-4}$ bis $6 \cdot 10^{-4}$ bzw. $6 \cdot 10^{-4}$ bis $35 \cdot 10^{-4}$ [$1/\Omega\text{cm}$].

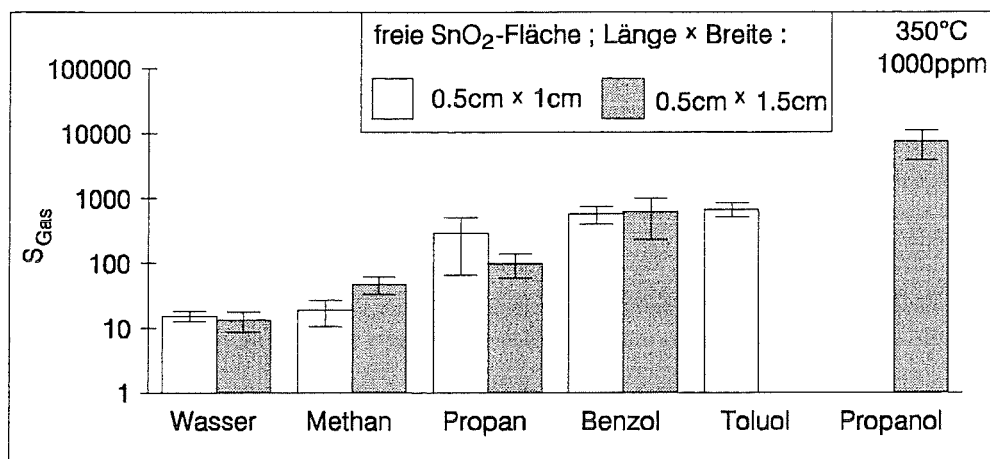


Abb. 16: Sensorsignale von SnO₂-Detektoren, die durch reaktives Sputtern von SnO₂ hergestellt wurden, für 1000 ppm der Gase Wasser, Methan, Propan, Benzol, Toluol und Isopropanol bei 350°C. Die zwei Sensorgruppen unterscheiden sich in ihren Sensorabmessungen.

Man erkennt, daß mit zunehmendem C-Gehalt im nachzuweisenden Molekül die Sensorsignale steigen. Dies liegt an dem höheren Sauerstoffverbrauch pro umgesetztem Molekül. Darüber hinaus ist auffällig, daß Isopropanol gegenüber Propan um einen Faktor 7.5 empfindlicher nachgewiesen wird, daß also Alkohole gegenüber den homologen Alkanen wegen der funktionellen Gruppe besser nachgewiesen werden [52]. Die Veränderung der Sensorgeometrie wirkt sich am stärksten auf den Nachweis von Propan aus. Sensoren mit geringerem Leitwert in Reinluft besitzen dabei für den Propannachweis höhere Empfindlichkeit, jedoch auch schlechtere Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Die Abweichung der Signale für Sensoren gleicher Abmessung kann bis zu einem Faktor 2 betragen, was sich nicht durch den Meßfehler von maximal 10% begründen läßt (siehe Abschnitt 6.3.3). Vielmehr scheint die hohe Schwankungsbreite des Leitwertes in Reinluft dafür verantwortlich zu sein. In Abb. 17 sind dazu die Sensorsignale für 1000 ppm der Gase Methan, Propan und Benzol bei 350°C in Abhängigkeit von dem Kehrwert der spezifischen Leitfähigkeit in synthetischer Luft aufgetragen. Die Bandbreite des Leitwertes in Reinluft, die bei Sensoren gleicher Abmessung bis zu einem Faktor 7 beträgt, wurde dabei durch unterschiedliche geometrische Abmessungen der Sensoren vergrößert. Das Verhältnis Breite/Länge

variierte in den Grenzen 1.5 - 3.1. Die Schichtdicke wurde bei den Untersuchungen konstant gehalten⁶ und betrug jeweils 300 nm. Man erhielt spezifische Leitfähigkeiten, die zwischen 5 - 350 [$10^{-5}/\Omega \text{ cm}$] variierten.

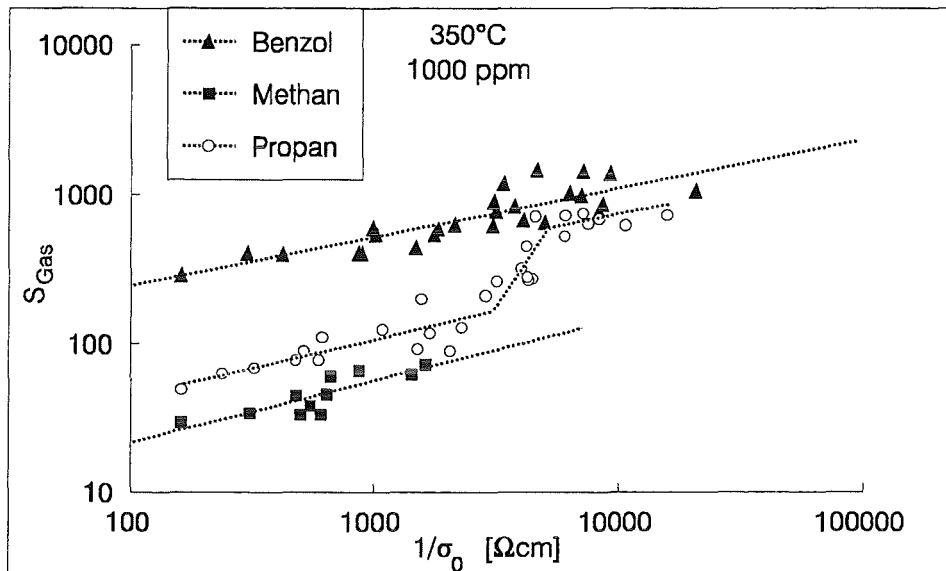


Abb. 17: Sensorsignal von reaktiv aufgesputterten SnO_2 -Detektoren in Abhängigkeit vom Kehrwert der spezifischen Leitfähigkeit in Reinfluft $1/\sigma_0$ (bei 350°C für 1000 ppm der Gase Methan, Propan und Benzol)

In Abb. 17 ist zu erkennen, daß mit abnehmendem Leitwert in Reinfluft die Sensorsignale für alle gemessenen Gase zunehmen. Dies wird verständlich, wenn man sich die Definition der Sensorsignale nochmals vor Augen führt. Nach Gleichung 23 aus Abschnitt 6.3.2 gilt:

$$S_i = \frac{\sigma_A - \sigma_0}{\sigma_0} \quad (23)$$

S_i Sensorsignal für Gas i bei bestimmter Konzentration (hier 1000 ppm)
 σ_0 spezifische Leitfähigkeit in Reinfluft
 σ_A spezifische Leitfähigkeit in Gas A

Danach ist das Sensorsignal umgekehrt proportional zum Leitwert in Reinfluft. Da kein linearer Zusammenhang zwischen S_A und $1/\sigma_0$ gefunden wird, kann man darauf schließen, daß die Ladungsdifferenz $(\sigma_A - \sigma_0)$ ebenfalls vom Leitwert in Reinfluft abhängt.

Der Nachweis von Benzol genügt über den gesamten Leitwertbereich in etwa einem Potenzgesetz für den Zusammenhang zwischen S_A und $1/\sigma_0$. Auch für den Nachweis von Methan gilt solch ein Potenzgesetz, allerdings nur für Sensoren gleicher geometrischer Abmessungen (in

⁶Dies ist nötig, da sich die Pt-Kontakte nur auf der SnO_2 -Oberfläche befinden, also den Widerstand nicht über die gesamte Schichtdicke abnehmen, und sich daher nicht ausschließen läßt, daß bei den Sensoren nur Oberflächenleitfähigkeit vorliegt. Da die Schichtdicke jedoch in die Berechnung des Leitwertes eingeht, wurde diese konstant gehalten.

Abb. 17 sind für Methan nur Sensoren einer geometrischen Abmessung gezeigt). Für Propan findet sich solch ein Gesetz, wenn in drei verschiedene Leitwertbereiche eingeteilt wird, innerhalb derer jeweils ein unterschiedliches Potenzgesetz gilt.

7.3.2 Ansprechzeit

Zur Beurteilung der Ansprechzeiten der ReSp-Detektoren sind in Abb. 18 für unterschiedliche Gase die $t(90)$ -Zeiten gegen die Konzentration aufgetragen. Die Werte stammen dabei von mehreren Sensoren. Für die großen Moleküle Propan, Benzol und Toluol liegt bei niedrigen Konzentrationen (ca. 10 ppm) eine $t(90)$ -Zeit von etwa 40 s vor, die zu höheren Konzentrationen auf unter 20 s absinkt. Wasser besitzt bei 200 ppm eine $t(90)$ -Zeit von 40 s und sinkt ebenfalls zu höheren Konzentrationen auf einen Wert von 20 s. Nur für Methan findet man eine stärkere Abhängigkeit der Ansprechzeit von der Konzentration. Hier beträgt die $t(90)$ -Zeit bei 5 ppm ca. 200 s und sinkt mit größerer Konzentration auf einen Endwert von ca. 30 s. Die Ansprechzeiten verschiedener Sensoren variieren bei einer Konzentration um maximal 50 %.

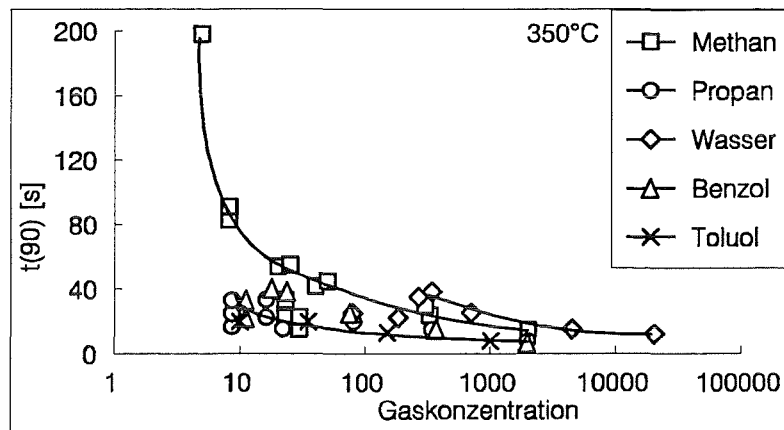


Abb. 18: Ansprechzeiten von reaktiv aufgesputterten SnO_2 -Detektoren in Abhängigkeit von der Gaskonzentration (für die Gase Methan, Propan, Benzol, Toluol und Wasser)

7.3.3 Stabilität

Die Langzeitstabilität wurde geprüft, indem in zeitlichen Abständen die Sensoreigenschaften mehrmals getestet wurden. In der dazwischenliegenden Zeit wurden die Sensoren bei 350°C in synthetischer Luft aufbewahrt. Als Maß für die Sensitivitätsentwicklung mit der Zeit wurde ein relatives Sensorsignal, bezogen auf die Messung am ersten Tag $S_{(\text{rel}; 1.\text{Meßtag})}$, nach Gleichung (30) definiert:

$$S_{(A,x)}^{\text{rel}} [\%] = \frac{S_{(A,x)}}{S_{(A,x=1)}} \cdot 100 \quad (30)$$

- A Gas
 x Alterungstage
 $S_{(A,x)}^{\text{rel}}$ relatives Sensorsignal für Gas A am x. Meßtag bezogen auf die erste Messung
 $S_{(A,x)}$ Sensorsignal für Gas A am x. Meßtag
 $S_{(A,1)}$ Sensorsignal für Gas A am ersten Meßtag. (Die Messung am ersten Tag erfolgte nach der in Abschnitt 6.3 beschriebenen Konditionierungsphase von 24 Std in synthetischer Luft bei 350°C.)

Abb. 19 enthält die relativen Sensorsignale eines Sensors für die Gase Methan, Propan und Benzol am x-ten Meßtag. Bereits nach 14 Tagen ist annähernd der Endwert der Empfindlichkeit erreicht. Dieser beläuft sich für den in Abb. 19 gezeigten Sensor auf etwa 5-15 % der Empfindlichkeit des ersten Meßtages. Dieser Endwert der Empfindlichkeit variiert bei den verschiedenen Sensoren stark. Für die angesprochenen Gase findet sich eine Variationsbreite der Endempfindlichkeit von 3 - 80 %.

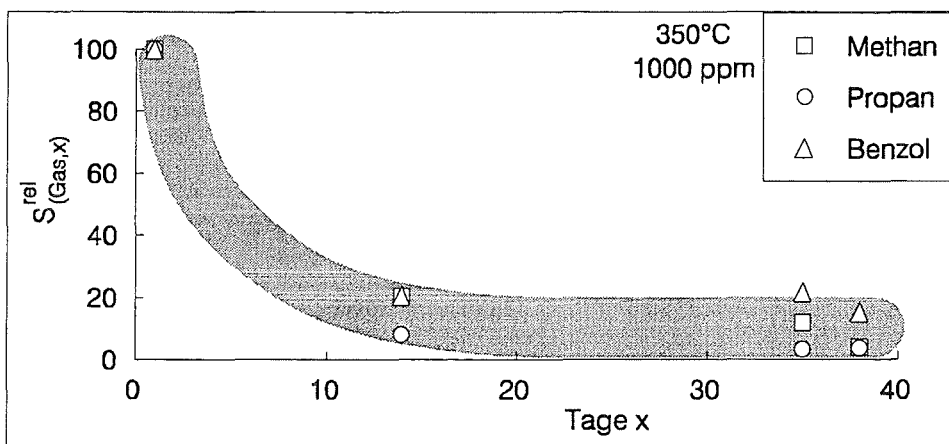


Abb. 19: Langzeitstabilität von reaktiv aufgesputterten SnO_2 -Detektoren. Es ist das relative Sensorsignal, bezogen auf die Messung am 1. Meßtag $S_{(\text{Gas},x)}^{\text{rel}}$, aufgetragen, gegen die Anzahl der Alterungstage x.

Wie in Abb. 19 zu sehen ist, verändert sich mit der Alterung auch die Selektivität der Sensoren. Die Beschichtung der Sensoren sowie deren erneute Messung im Sensortest verlief immer im Zeitraum von vier Tagen. Innerhalb dieser Zeit hat man eine Veränderung der Selektivitätskoeffizienten, die unter 10% liegt. Dies wurde an drei verschiedenen Sensoren getestet, wobei sich herausstellte, daß die Schwankung des Selektivitätskoeffizienten $P_{(\text{Benzol};\text{Methan})}$ am vierten Meßtag, bezogen auf den ersten Meßtag, zwischen 2 und 8 % lag.

7.3.4 Diskussion

Die ReSp-Sensoren zeigen sehr hohe Empfindlichkeiten, die über den in der Literatur angegebenen Werten liegen. Daher eignen sie sich für die weiteren Untersuchungen, bei denen durch Beschichtungen die Selektivität verändert werden soll, wobei Empfindlichkeitseinbußen zu erwarten sind.

Die Empfindlichkeit des Nachweises organischer Moleküle wird mit zunehmender Anzahl der Kohlenstoffatome im nachzuweisenden Molekül verbessert. Für Sensoren einer Geometrie Länge×Breite = $0.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$ findet man für Propan ein etwa dreimal so hohes Sensorsignal (1000 ppm; 350°C) als für Methan. Innerhalb der Alkane scheint also die Reaktivität der Kohlenstoffatome vergleichbar zu sein. Bei Aromaten liegt diese höher, obwohl Benzol gegenüber Methan nur die sechsfache Anzahl an C-Atomen pro Molekül besitzt, liegen die Sensorsignale für Benzol um einen Faktor 15 höher als für Methan. Befinden sich Alkoholgruppen in dem nachzuweisenden Molekül, so wird der Nachweis noch stärker begünstigt. So wird Isopropanol um einen Faktor von 7.5 empfindlicher nachgewiesen als das homologe Alkan Propan [52].

Da die Sensoren trotz gleichbleibender Herstellung und Abmessung eine Leitwertvarianz um einen Faktor 7 aufweisen und die Unterschiedlichkeit des Leitwertes einen großen Einfluß auf Sensitivität und Selektivität der Sensoren hat, wurden die Sensoren vor ihrer Beschichtung jeweils bezüglich ihrer Sensoreigenschaften getestet und die beschichteten Sensoren dann immer im Vergleich zu den entsprechenden nackten Sensoren beurteilt.

Bei hoher spezifischer Leitfähigkeit in Reinluft verändert sich das Sensorsignal mit dem Leitwert nur noch geringfügig. Eine Miniaturisierung des Sensors, was gleichzeitig eine Erhöhung der spezifischen Leitfähigkeit bedeutet, scheint daher ohne große Einbußen in der Empfindlichkeit möglich zu sein. Dies konnte tatsächlich von Ehrmann nachgewiesen werden. Für einen entsprechenden miniaturisierten Aufbau, bei dem die Elektroden einen Abstand von $150 \mu\text{m}$ voneinander haben, wurde bei 350°C für 1000 ppm Toluol und Isopropanol eine um einen Faktor 10 verringerte Empfindlichkeit, gegenüber den in dieser Arbeit verwendeten Sensoren (Geometrie Länge×Breite = $0.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$), gefunden [53].

Stabilitätsuntersuchungen zeigen, daß das Sensorsignal nach ca. zwei Wochen den Endwert der Empfindlichkeit erreicht hat. Daher erscheint es ratsam, die Konditionierungsphase, die bei den Experimenten bei zwei Tagen lag, für den kommerziellen Einsatz der Sensoren auf zwei Wochen zu verlängern.

Innerhalb der ersten vier Tage verändert sich die Selektivität der Sensoren nur unwesentlich. Da innerhalb dieses Zeitraumes die Beschichtungen durchgeführt wurden und die beschichteten Sensoren erneut vermessen wurden, ist bezüglich der Aussagen über den selektiven Einfluß der Beschichtung mit keiner Störung durch Alterungseffekte zu rechnen.

Es steht also ein geeignetes planares SnO_2 -Detektormaterial zur Verfügung, mit dessen Hilfe der Einfluß von selektiven Membranen beurteilt werden kann.

8. Selektormembranen durch Koexposition von Alkoxysilan und Wasser

Zur Steuerung der selektiven Eigenschaften der SnO_2 -Detektoren wurden diese mit SiO_2 -Membranen beschichtet. Die Anforderungen an die Selektormembranen waren zum einen die Herstellung ultradünner Filme im Bereich weniger nm, um die Empfindlichkeit und die Ansprechzeit durch die Membran nur wenig zu verschlechtern, zum anderen die Einführung organischer Gruppen in die SiO_2 -Matrix, um die selektiven Eigenschaften konfektionierbar zu machen. Die Membranen wurden im Hinblick auf Zusammensetzung, Schichtdicke und Morphologie untersucht und deren Einfluß auf die Sensoreigenschaften getestet.

8.1 Charakterisierung

8.1.1 Chemische Zusammensetzung

Wie in Abschnitt 5.2.1 beschrieben, wurden SnO_2 -Schichten bei gleichzeitiger TEOS/ H_2O -Koexposition und einer Substrattemperatur von 300°C beschichtet. In Abb. 20 sind Ausschnitte aus den XPS-Spektren einer granularen SnO_2 -Probe vor und nach der Beschichtung dargestellt. Die XPS-Analysebedingungen sind in Abschnitt 6.1.1 beschrieben.

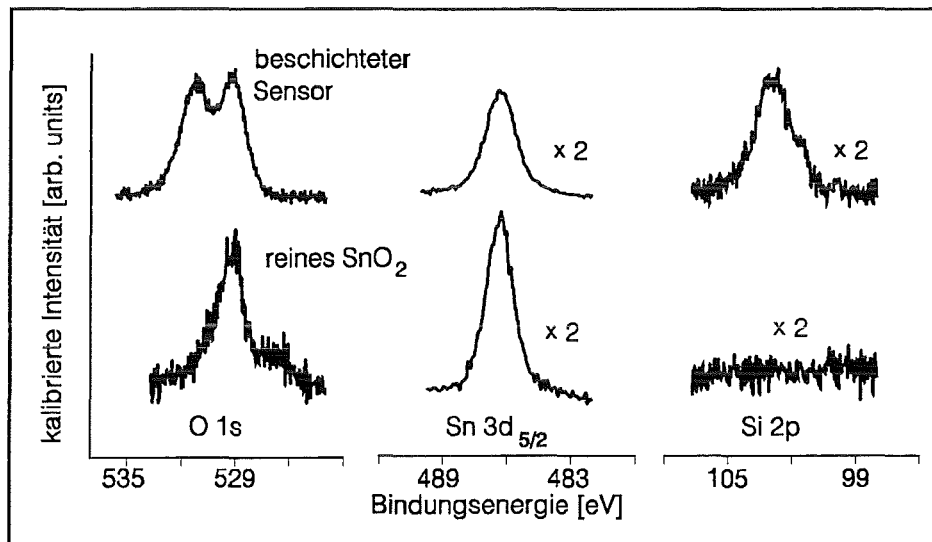


Abb. 20: XPS-Spektrum einer granularen SnO_2 -Oberfläche vor und nach Koexposition mit TEOS (Dosis = 12 mbar·min) und Wasser bei 300°C

Das Spektrum der granularen SnO_2 -Schicht zeigt zwei Signale, nämlich in der $\text{Sn}3d_{5/2}$ - sowie der O 1s-Region. (Nähere Erläuterung zu XPS-Spektren an SnO_2 -Schichten siehe Abschnitt 7.1.2.2). Das andere Spektrum stammt von derselben Probe nach TEOS/ H_2O -Exposition mit einer TEOS-Dosis von 8.4 mbar·min. Man erkennt, daß in der Si 2p_{3/2}-Region bei 103.1 eV und in der O 1s-Region bei 532.6 eV jeweils ein zusätzliches Signal entstanden ist.

Diese Bindungsenergien entsprechen den Signalen von Silizium bzw. Sauerstoff in SiO_2 , was durch entsprechende Messungen an SiO_2 -Standardproben überprüft wurde (siehe Vergleichsmessungen Abschnitt 6.1.3.2). Das Atomverhältnis Si/O, welches unter Annahme homogener Tiefenverteilung aus dem Si- sowie dem zusätzlichen O-Signal nach Gleichung (13) (Abschnitt 6.1.2) berechnet wurde, liegt bei 0.5 und entspricht damit stöchiometrischem SiO_2 . Das Elementverhältnis in der beschichteten Probe beträgt 13 % Zinn, 20.5 % Silizium sowie 25.5 % Sauerstoff in SnO_2 und 41 % Sauerstoff in SiO_2 . Neben den in Abb. 20 gezeigten Signalen findet sich auf der Oberfläche auch noch Kohlenstoff als Kontamination. Um beurteilen zu können, ob die TEOS/ H_2O /300°C-Behandlung zu einem Einbau von Kohlenstoff in die SiO_2 -Schicht führt, wurden Versuche unternommen, bei denen zunächst die SnO_2 -Oberfläche thermisch von der Kohlenstoffkontaminationsschicht befreit wurde (15 min, 700°C im Vakuum) und anschließend die Beschichtung durchgeführt wurde. Bei den XPS-Messungen konnte kein Kohlenstoff an der Oberfläche nachgewiesen werden, woraus deutlich wird, daß die TEOS/ H_2O /300°C-Behandlung zu keinem Einbau von Kohlenstoff in der Beschichtung führt. Die angegebene Temperaturbehandlung vor der Beschichtung eignet sich jedoch nicht zur Herstellung von Sensoren, da durch die Temperaturbehandlung das SnO_2 unter Verlust von Sauerstoff partiell in SnO umgewandelt wird, was in Vorversuchen festgestellt wurde.

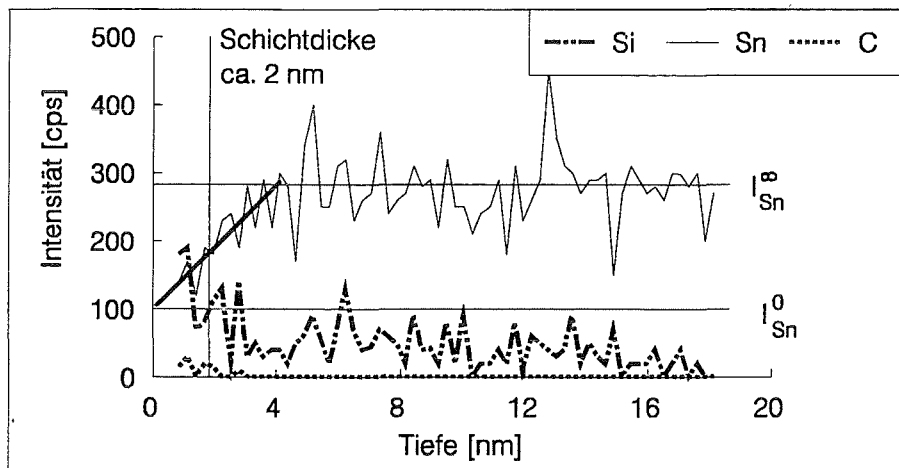


Abb. 21: SNMS-Tiefenprofil einer SiO_2 -Schicht aus Koexposition von TEOS (Dosis = 12 mbar·min) und Wasser bei 300°C auf granularem SnO_2 . Der Sn-Intensitätsverlauf wird zur Bestimmung von Schichtdicke und Belegung verwendet. Durch lineare Extrapolation im Anfangsbereich der Sn-Intensität kann auf die Anfangsintensität I_{Sn}^0 geschlossen werden. Die Sn-Endintensität entspricht I_{Sn}^∞ . Die Tiefe, nach der die Intensität $(I_{\text{Sn}}^\infty - I_{\text{Sn}}^0)/2$ erreicht ist, entspricht der Schichtdicke.

In Abb. 21 ist das SNMS-Tiefenprofil einer Probe nach TEOS/ H_2O -Exposition mit einer TEOS-Dosis von 12 mbar·min gezeigt. Die Umrechnung der Zeit- in eine Tiefenskala erfolgte, wie in Abschnitt 6.2.3 beschrieben, durch eine Vergleichsmessung an einem bekannten SiO_2 /Si-Schichtsystem (30 nm SiO_2 auf Siliziumeinkristall), aus dem der Tiefenvorschub in SiO_2 bei den benutzten Einstellungen der Ionenkanone bestimmt wurde. Das Si-Signal nimmt mit zunehmender Tiefe ab, während das Sn-Signal gegenläufig dazu zunimmt. Bei einer Tiefe von ca. 2 nm ist das Sn-Signal auf die Hälfte des Endwertes angestiegen, woraus auf eine Schichtdicke von etwa 2 nm geschlossen wird. Außerdem erkennt man, daß das Sn-Signal am Anfang nicht Null ist. Die SiO_2 -Schicht ist also nicht deckend.

Aus den Anfangs-Sn-Intensitäten I_{Sn}^0 im Vergleich zu den Sn-Intensitäten der Probe I_{Sn}^∞ nach Absputtern des SiO_2 läßt sich mit Gleichung (31) der flächenbezogene Bedeckungsgrad θ des SnO_2 durch SiO_2 bestimmen.

$$\theta = 1 - \frac{I_{\text{Sn}}^0}{I_{\text{Sn}}^\infty} \quad (31)$$

Da die Intensitäten erst nach einer Sputterzeit von ca. 10 s gemessen werden, müssen die Anfangsintensitäten mittels einer linearen Extrapolation ermittelt werden. Wie in Abb. 21 zu sehen ist, wird für die Sn-Intensität im Anfangsbereich des Tiefenprofils durch lineare Regression auf die Schichtdicke 0 nm extrapoliert, was zum Wert I_{Sn}^0 führt. Die Intensität I_{Sn}^∞ wird bestimmt, indem die mittlere Sn-Intensität nach Durchsputtern der SiO_2 -Schicht berechnet wird. Für den angegebenen Fall erhält man damit eine Bedeckung von etwa 0.6.

In Vorversuchen konnte festgestellt werden, daß bei der Umsetzungstemperatur von 300°C die Anwesenheit von H_2O für die Reaktion erforderlich ist. So setzt sich TEOS bei Abwesenheit von H_2O -Dampf erst bei Temperaturen oberhalb 750°C zu SiO_2 um. Durch das gleichzeitige Angebot von H_2O im Reaktionsgemisch kann also die nötige Umsetzungstemperatur gegenüber dem herkömmlichen LPCVD-Verfahren (siehe Abschnitt 3.2) gesenkt werden. Trotz dieser Senkung der Umsetzungstemperatur war es jedoch nicht möglich, Kohlenstoff in die Beschichtung einzuführen. So wurde auch bei der Umsetzung von Phenyltriethoxysilan als Monomer mit H_2O bei 300°C kein Kohlenstoff in die SiO_2 -Matrix eingebaut, was mit XPS und SNMS nachgewiesen wurde.

8.1.2 Aufwachsmechanismus

Zur Ermittlung des Schichtbildungsverhaltens wurden SiO_2 -Schichten mit verschiedenen TEOS-Dosen auf granularem SnO_2 hergestellt. Die Schichten wurden mittels XPS und SNMS untersucht. Die aus den SNMS-Tiefenprofilen ermittelten Schichtdicken sowie die mittels Gleichung (31) aus den SNMS-Ergebnissen erhaltenen flächenbezogenen Bedeckungsgrade sind in Abb. 22 in Abhängigkeit von der TEOS-Dosis dargestellt. Man erkennt, daß im Anfangsbereich innerhalb eines kleinen Dosisbereiches mit zunehmender TEOS-Dosis bis zu einem Wert von 20 mbar·min die Bedeckung zunächst stark ansteigt, dann jedoch bei ca. 0.7 stagniert. Der Anstieg erfolgt dabei sehr steil innerhalb eines kleinen Dosisbereiches. Daraus wird deutlich, daß schon bei Behandlung mit geringer TEOS-Dosis der maximal mögliche Umsatz erzielt wird, während auch bei weiterer Steigerung der Dosis eine vollständige Bedeckung nicht erreicht werden kann. Auf glatten SnO_2 -Schichten wurden etwas höhere SiO_2 -Bedeckungen von bis zu 0.9 erreicht. Aber auch auf diesen Substraten wurde keine vollständige Bedeckung erzielt. Die mit SNMS bestimmte Schichtdicke weist, wie Abb. 22 deutlich macht, einen etwa konstanten Wert von ca. 1.5 nm auf und ist unabhängig von der TEOS-Dosis, mit der behandelt wurde.

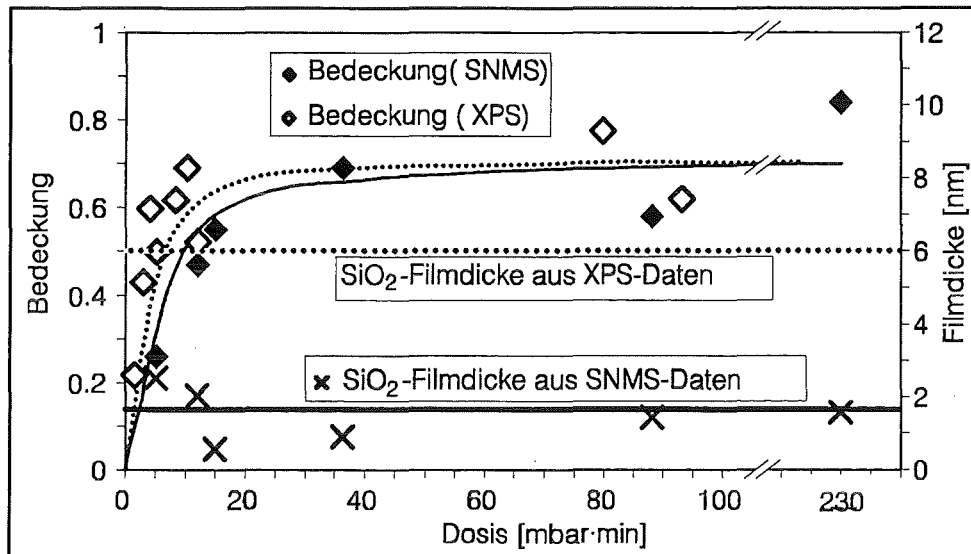


Abb. 22: Belegungsgrad granularer SnO_2 -Proben durch SiO_2 aus TEOS/ H_2O -Koexposition bei 300°C in Abhängigkeit von der TEOS-Dosis. Messung der Belegung mit SNMS und XPS. Darstellung der Schichtdicke, bestimmt durch SNMS in Abhängigkeit von der TEOS-Dosis sowie die aus XPS-Belegungsdaten berechnete Schichtdicke (siehe Text).

In Abb. 22 sind darüber hinaus die aus XPS-Daten erhaltenen Werte für die Schichtdicke sowie die Bedeckung in Abhängigkeit von der TEOS-Dosis eingezeichnet. Diese Werte sind erst nach entsprechender Umrechnung erhältlich:

Nach Gleichung (14) und Gleichung (15) in Abschnitt 6.1.3 hängen die aus XPS-Messungen erhältlichen Si- und Sn-Intensitäten von zwei probenspezifischen Größen ab, nämlich von der Schichtdicke des SiO_2 auf SnO_2 und von der Bedeckung. Für das aus den Messungen erhältliche Sn/Si-Intensitätsverhältnis ergibt sich:

$$\frac{I_{\text{Sn}}}{I_{\text{Si}}} = \frac{[I_{\text{Sn}}^\infty \cdot (1 - \theta_{\text{SiO}_2})] + [\theta_{\text{SiO}_2} \cdot I_{\text{Sn}}^\infty \cdot e^{-d_{\text{SiO}_2} / \lambda_{\text{SiO}_2}(E_{\text{Sn}}) \cos \varphi}]}{[\theta_{\text{SiO}_2} \cdot I_{\text{Si}}^\infty] + [\theta_{\text{SiO}_2} \cdot I_{\text{Si}}^\infty \cdot e^{-d_{\text{SiO}_2} / \lambda_{\text{SiO}_2}(E_{\text{Si}}) \cos \varphi}]}$$
 (32)

- I_{Si} Intensität des Silizium aus der Probe
- I_{Sn} Intensität des Zinn aus der Probe
- I_{Si}^∞ Intensität von Silizium in reinem SiO_2
- I_{Sn}^∞ Intensität des Zinn in reinem SnO_2
- θ_{SiO_2} Bedeckung des SnO_2 durch SiO_2
- d_{SiO_2} SiO_2 -Schichtdicke
- $\lambda_{\text{SiO}_2}(E_{\text{Si}})$ inelastische mittlere freie Weglänge (imfp) von Si $2p_{3/2}$ -Elektronen in SiO_2 (3.2 nm; [14])
- $\lambda_{\text{SiO}_2}(E_{\text{Sn}})$ imfp von Sn $3d_{5/2}$ -Elektronen in SiO_2 (2.5 nm [14])

Aus SNMS-Messungen wurde deutlich, daß eine konstante SiO_2 -Schichtdicke vorliegt, die unabhängig von der Bedeckung ist. Demzufolge wurde bei der XPS-Auswertung zugrunde gelegt, daß die SiO_2 -Schichtdicke eine Konstante darstellt. So ist es möglich, aus Gleichung (32) nach Umformung eine über den gesamten Bedeckungsbereich gültige Gleichung (33) anzugeben, mit der aus dem gemessenen XPS-Intensitätsverhältnis $I_{\text{Sn}} / I_{\text{Si}}$ auf den Bedeckungsgrad geschlossen wird.

$$\theta = \left[\left(1 - e^{-d_{\text{SiO}_2} / \lambda_{\text{SiO}_2}(E_{\text{Si}})} \right) + \left(1 - e^{-d_{\text{SiO}_2} / \lambda_{\text{SiO}_2}(E_{\text{Sn}})} \right) \cdot \frac{I_{\text{Sn}}}{I_{\text{Si}}} \cdot \frac{I_{\text{Si}}^{\infty}}{I_{\text{Sn}}^{\infty}} \right]^{-1} \quad (33)$$

Das Intensitätsverhältnis $I_{\text{Si}}^{\infty} / I_{\text{Sn}}^{\infty}$ wurde hierbei nach Gleichung (12) Abschnitt 6.1.2 berechnet, wobei die entsprechenden Korrekturwerte für den EA11 verwendet wurden und als Atomkonzentration im beobachteten Volumen die Flächendichte $\sqrt[3]{\delta_{\text{SiO}_2}^2}$ bzw. $\sqrt[3]{\delta_{\text{SnO}_2}^2}$ benutzt wurde ($\delta_{\text{SiO}_2} = 2.18$; $\delta_{\text{SnO}_2} = 6.95$ [15]). Es ergab sich ein Wert von 1.14.

Beim Auftragen der Bedeckung gegen die Dosis, unter Zugrundelegung der Schichtdicke 1.5 nm (aus SNMS-Messungen), erhält man aus Gleichung (33) eine Bedeckungsgradkurve, die nicht kongruent mit der aus SNMS-Daten erhaltenen Bedeckungsgradkurve ist. Daher wurde durch Variation der Schichtdicke die aus XPS-Daten ermittelte Bedeckungsgradkurve an die aus SNMS-Messungen erhaltene Kurve angepaßt. Beim Einsetzen einer Schichtdicke von 6 nm wurden die Kurven kongruent.

Berechnet man die Stöchiometrie des SiO_2 aus dem Si-Peak sowie dem O-Peak bei 532.5 eV, so erhält man für geringe Bedeckungsgrade einen Sauerstoffüberschuß. Dieser stammt vermutlich von Hydroxylgruppen, denn das O 1s-Signal in Si-OH bzw. Sn-OH besitzt dieselbe Energielage wie das O 1s-Signal in SiO_2 (vgl. Abschnitt 6.1.3.2 und [31]). Der Hydroxylgruppenanteil, bezogen auf den gesamten Sauerstoff, kann nun nach Gleichung (34) berechnet werden, wobei stöchiometrisches SiO_2 vorausgesetzt und der überschüssige Sauerstoff den Hydroxylgruppen zugeordnet wurde:

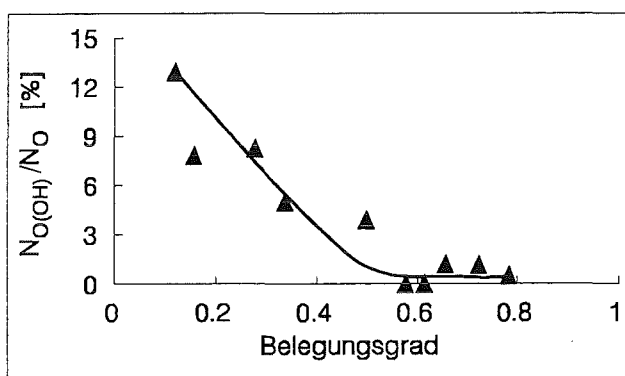


Abb. 23: Hydroxylanteil am gesamten Sauerstoff auf $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ -Oberfläche, die nach TEOS/ H_2O -Koexposition bei 300°C auf granularem SnO_2 erhalten wurde in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad des SnO_2 durch SiO_2 (Berechnung siehe Text).

$$\text{OH-Anteil} = \frac{N_{\text{O(OH)}}}{N_{\text{O}}} = \frac{N_{\text{O}_{532.5\text{eV}}} - 2 \cdot N_{\text{Si}}}{N_{\text{O}}} \quad (34)$$

$N_{\text{O(OH)}}$ berechenbare O 1s-Intensität aus Sauerstoff in Hydroxylgruppen

N_{O} empfindlichkeitskorrigierte gesamte O 1s-Intensität

$N_{\text{O}_{532.5\text{eV}}}$ empfindlichkeitskorrigierte O 1s-Intensität bei der Bindungsenergie um 532.5 eV

N_{Si} empfindlichkeitskorrigierte Si 2p_{3/2}-Intensität

In Abb. 23 ist dieser OH-Gruppenanteil, bezogen auf den gesamten O-Gehalt, in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad dargestellt. Der Bedeckungsgrad wurde dabei nach Gleichung (33) unter Zugrundelegung einer konstanten Schichtdicke von 6 nm aus den XPS-Daten bestimmt. Man erkennt, daß mit zunehmendem Bedeckungsgrad der Hydroxylanteil von ca. 15 % abnimmt, um bei einer Bedeckung von etwa 0.5 den Endwert von fast 0 % zu erreichen.

8.1.3 Morphologische Beschaffenheit

In Abb. 60 (Anhang) ist die REM-Aufnahme einer granularen SpOx-Schicht nach der TEOS/H₂O/300°C-Beschichtung gezeigt (vgl. Abb. 57; SpOx-Schicht ohne Beschichtung). Man erkennt, daß die Beschichtung zu einer starken Veränderung der Oberflächenstruktur führt. Während die nackten SpOx-SnO₂-Schichten auf den einzelnen SnO₂-Kügelchen starke Zerklüftung aufweisen, besitzen die beschichteten SnO₂-Kügelchen eine glattere Oberfläche. Da die Schichtdicke nur einige nm beträgt und die Zerklüftungen im Bereich von ca. 40 nm liegen, kann nicht davon ausgegangen werden, daß der beobachtete Effekt auf eine Abdeckung der Zerklüftung zurückzuführen ist. Vielmehr scheint die Behandlung des SnO₂ mit TEOS und Wasser bei 300°C zu einer Glättung der Oberfläche zu führen.

In Abb. 61 (Anhang) sind entsprechende Aufnahmen für DamOx-Schichten gezeigt. Auch dort führt die Beschichtung zu einer starken Veränderung der Oberflächenstruktur. Die beschichteten DamOx-Filme zeigen dabei analoge Strukturen zu den entsprechend beschichteten SpOx-Schichten, obwohl sich die Materialien vor der Beschichtung stark unterschieden.

8.1.4 Diskussion

Mit der beschriebenen H₂O-unterstützten Monomerexposition ist es also bei den angegebenen Reaktionsbedingungen möglich, reine SiO₂-Filme herzustellen, die eine Bedeckung von maximal 0.9 aufweisen und eine konstante, vom Bedeckungsgrad unabhängige, Schichtdicke von wenigen nm besitzen. Auch durch die Verwendung von Phenyltriethoxysilan als Monomer war das Einbinden von Kohlenstoff in die Matrix nicht möglich.

Der Hydroxylgehalt auf der Oberfläche nimmt mit zunehmender Bedeckung des SnO₂ durch SiO₂ ab und verschwindet bei einem Bedeckungsgrad von 0.5 fast vollständig. Da es vermutlich gerade die Hydroxylgruppen sind, die eine Anbindung des TEOS auf der Oberfläche ermögli-

chen, wird verständlich, warum die Umsetzung nie zu einer vollständigen Bedeckung der Oberfläche führt. SNMS-Messungen ergaben, daß die Schichtdicke trotz zunehmender TEOS-Dosis nicht anwächst. Dies könnte auf einen Aufwachsmechanismus hinweisen, nach dem sich Inseln konstanter SiO₂-Schichtdicke bilden, auf denen ihrerseits kein weiteres SiO₂ aufwächst, weil entweder die Adsorption von TEOS-Molekülen auf der Oberfläche oder ihre Vernetzung blockiert ist. Die außerdem gefundene dosisabhängige Zunahme der SiO₂-Bedeckung der Oberfläche läßt vermuten, daß die TEOS-Dosiszunahme nur zu einer Vermehrung der Inseln führt. Dabei wachsen die Inseln jedoch nicht zu einem völlig abdeckenden SiO₂-Film zusammen.

Das insuläre Wachstum ist über REM-Aufnahmen nicht zu beobachten, woraus geschlossen wird, daß die Inselgrößen wohl unterhalb des Auflösungsvermögens des verwendeten REM-Gerätes von 10 nm liegen.

8.2 Einfluß der Membranen auf die Sensoreigenschaften der SnO₂-Detektoren

Zur Ermittlung des Einflusses der Selektormembranen aus TEOS/H₂O-Koexposition bei 300°C auf das Sensorverhalten wurden an den Sensoren vor und nach der Beschichtung Sensortests durchgeführt. Dazu wurden die Sensoren, bei einer Betriebstemperatur von 350°C, wechselnd Reinluft und organisch kontaminierter Luft ausgesetzt, wobei die Leitfähigkeit gemessen wurde. Durch einen Vergleich des Sensorverhaltens vor und nach Beschichtung konnte auf die selektive Wirkung der Membranen geschlossen werden. Die dazu benutzten Größen, nämlich das relative Sensorsignal bezogen auf den nackten Sensor, der Selektivitätskoeffizient und die Ansprechzeit $t(90)$ sind in Abschnitt 6.3.2 definiert. Als Detektormaterial dienten sowohl granulare SpOx-, als auch glatte ReSp-SnO₂-Filme.

8.2.1 Sensitivität

In Abb. 24 ist das Sensorsignal für Propan und Methan eines nackten, granularen SpOx-Sensors in Abhängigkeit von der Gaskonzentration dargestellt. Derselbe Sensor wurde mittels TEOS/H₂O-Koexposition bei 300°C mit einem SiO₂-Film beschichtet. Die Dosis betrug 12 mbar·min TEOS, woraus sich aus Abb. 22 (Auftragung der Bedeckung gegen die TEOS-Dosis) direkt eine Bedeckung von ca. 0.55 ablesen läßt. Man erkennt, daß die Beschichtung zu einer Sensitivitätsverminderung führt. Des weiteren ist in der doppelt logarithmischen Darstellung des Sensorsignals in Abhängigkeit von der Konzentration zu erkennen, daß die Steigung der Geraden für Methan bzw. Propan vor und nach der Beschichtung konstant bleibt. Diese Steigung entspricht dabei dem Exponenten der Potenzfunktion des Nachweises (siehe Abschnitt 6.3.2). Der Faktor in dem Potenzgesetz wird dagegen vermindert. Während der nackte Sensor eine spezifische Leitfähigkeit von ca. 10^{-3} [1/Ωcm] besaß, verdoppelt sich diese durch die Beschichtung.

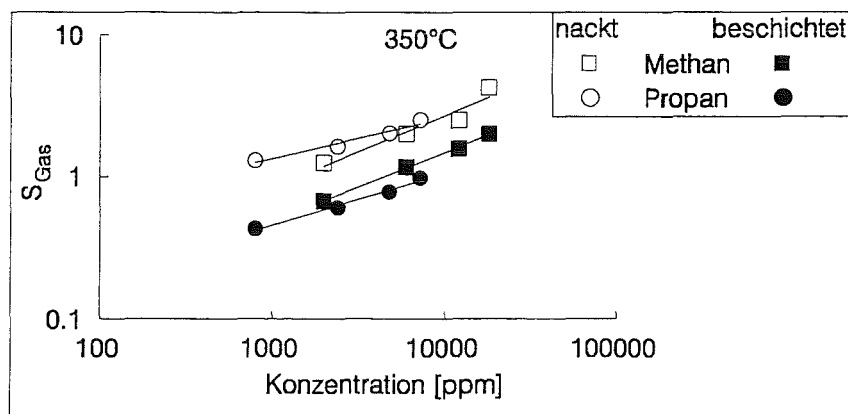


Abb. 24: Sensorsignale von granulearem Detektor (SpOx, siehe Text) vor und nach TEOS/H₂O-Koexposition bei 300°C für unterschiedliche Methan- und Propankonzentrationen bei 350°C Betriebstemperatur des Sensors

Auf glatten SnO₂-Detektoren führt die Beschichtung zu schlecht reproduzierbaren Veränderungen der spezifischen Leitfähigkeit in Reinluft σ_0 . Wie in Abschnitt 7.3.1 beschrieben, ist die Empfindlichkeit von Sensoren in starkem Maße von dieser spezifischen Leitfähigkeit des Detektors in Reinluft abhängig. Es findet sich dann für beschichtete Sensoren sowohl der Fall einer Empfindlichkeitserhöhung als auch einer Erniedrigung gegenüber dem nackten Sensor.

8.2.2 Selektivität

In Abb. 24 ist zu erkennen, daß das Sensorsignal für Propan durch die Beschichtung auf granularem SnO₂ stärker abgeschwächt wird als für Methan. Während der nackte Sensor Propan empfindlicher nachweist als Methan, kehren sich diese Verhältnisse nach der Beschichtung um.

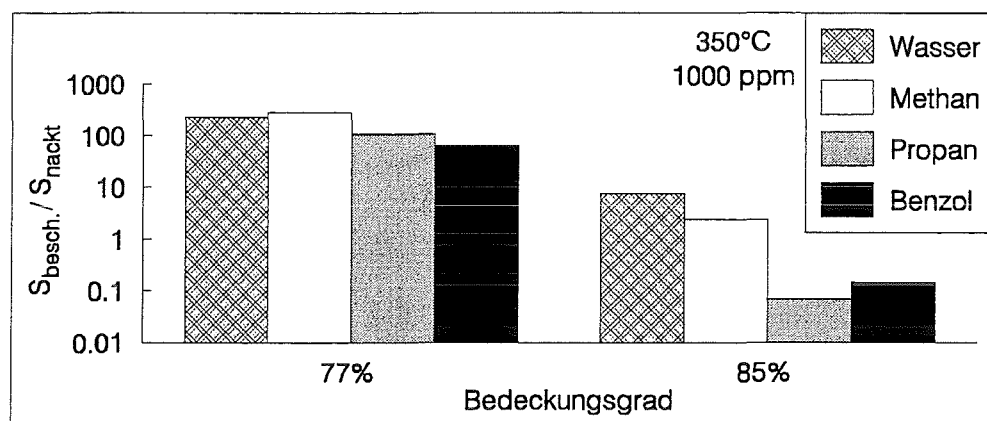


Abb. 25: Relative Sensorsignale von zwei glatten SnO₂-Detektoren nach TEOS/H₂O-Koexposition mit unterschiedlichen Belegungsgraden (bei 350°C für 1000 ppm Wasser, Methan, Propan und Benzol)

Auch nach TEOS/H₂O/300°C-Behandlung auf glatten SnO₂-Detektoren findet man diese gröbenseparierende Wirkung der SiO₂-Membran. In Abb. 25 sind dazu die relativen Sensorsignale, bezogen auf die nackten Sensoren, für zwei unterschiedlich dicht mit SiO₂ belegte Sensoren bei einer Gasbelastung von jeweils 1000 ppm Wasser, Methan, Propan und Benzol dargestellt. Mit zunehmender Molekülgröße werden die Sensorsignale durch die Beschichtung stärker abgeschwächt. Die zu 77% belegte Schicht bewirkt einen Selektivitätskoeffizienten $P_{(\text{Methan/Propan})}$ von 3, die zu 85% belegte Schicht einen solchen von 30 (siehe Abschnitt 6.3.2). Die stärkere Selektionswirkung wird also bei den Schichten mit höherer Bedeckung gefunden.

Um beurteilen zu können, ob die Selektionswirkung durch die SiO₂-Schicht signifikant ist, wurde diese mit dem Streubereich der nackten ReSp-Sensoren verglichen. Dazu enthält Tabelle 5 die Quotienten der Sensorsignale $S_{(\text{Propan})}/S_{(\text{Methan})}$ bzw. $S_{(\text{Benzol})}/S_{(\text{Methan})}$ von beschichteten Sensoren sowie diese Werte und deren Streubereich von nackten ReSp-Sensoren.

		$S_{\text{(Propan)}}/S_{\text{(Methan)}}$	$S_{\text{(Benzol)}}/S_{\text{(Methan)}}$
SiO ₂ -beschichteter ReSp-Sensor	77% belegt	0.6	2.3
	88% belegt	0.45	0.74
nackter ReSp-Sensor		7.1 ± 4.3	22 ± 6

Tabelle 5: Selektivitätswirkung - hier definiert als $S_{\text{(Propan)}}/S_{\text{(Methan)}}$ bzw. $S_{\text{(Benzol)}}/S_{\text{(Methan)}}$, jeweils bei 350°C und einer Gasbelastung von 1000 ppm gemessen - von TEOS/H₂O-beschichteten ReSp-Filmen gegenüber nackten ReSp-Sensoren.

Die Selektivitätsänderung durch die Beschichtung liegt außerhalb der Grenzen für nackte Sensoren. Damit ist eine signifikante Selektivitätsänderung eingetreten.

Die Beschichtung führt im Potenzgesetz des Nachweises nur zu geringfügigen Änderungen des Exponenten.

8.2.3 Ansprechverhalten

Die SiO₂-Beschichtung führt zu einer Verlängerung der Ansprechzeit. In Abb. 26 sind die t(90)-Zeit von einem ReSp-SnO₂-Sensor vor und nach der Beschichtung (80% Bedeckung) gezeigt. Die Ansprechzeit wurde dabei, wie in Abschnitt 6.3 beschrieben, aus pulsformig durchgeführten Leitfähigkeitstests ermittelt. Die Ansprechzeiten des beschichteten Sensors sind dabei im gesamten Konzentrationsbereich etwa um das fünf- bis siebenfache gegenüber dem nackten Sensor erhöht. Diese Verlängerung der t(90)-Zeit findet sich auch bei granularen beschichteten Detektoren.

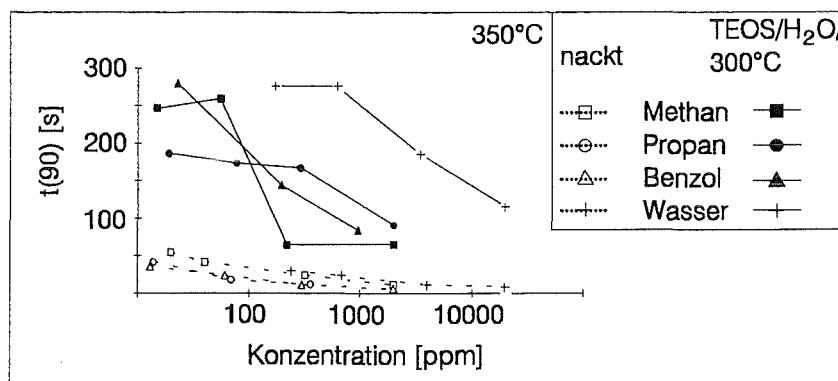


Abb. 26: t(90)-Zeiten von glattem SnO₂-Detektor vor und nach 80% SiO₂-Belegung aus TEOS/H₂O-Koexposition in Abhängigkeit von der Konzentration (bei 350°C für Methan, Propan, Benzol und Wasser)

8.2.4 Temperaturabhängigkeit des Gasnachweises

Um zu beurteilen, ob die Beschichtung zu einer Änderung der Nachweisreaktionen führt, wurde für nackte und beschichtete Sensoren die Temperaturabhängigkeit der Sensorsignale untersucht. In Abb. 27 ist dazu für einen nackten sowie einen TEOS/H₂O/300°C-beschichteten ReSp-Film das Sensorsignal bei 1000 ppm der Gase Wasser, Methan und Propan als Funktion der Sensorbetriebstemperatur dargestellt. Zunächst fällt auf, daß der beschichtete Sensor eine kleinere Temperaturabhängigkeit des Nachweises zeigt als der nackte Sensor. Das Nachweismaximum des nackten ReSp-Sensors für den Wasser-, Methan- und Benzolnachweis liegt bei etwa 350°C. Die SiO₂-Beschichtung führt dazu, daß das Nachweismaximum für Methan weiterhin bei 350°C liegt, während für Benzol und Wasser dieses Maximum zu höheren Temperaturen verschoben ist.

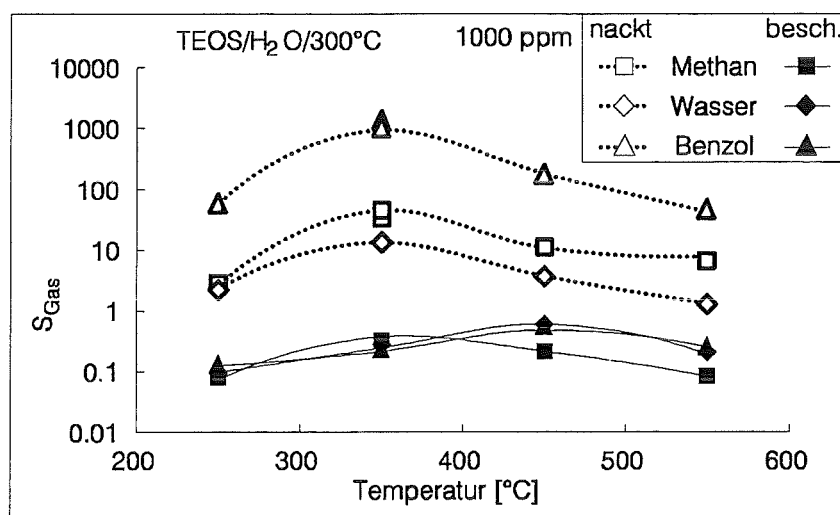


Abb. 27: Temperaturabhängigkeit des Nachweises von Sensoren, vor und nach SiO₂-Beschichtung unter TEOS/H₂O-Koexposition. Gezeigt ist das Sensorsignal für 1000 ppm der Gase Methan, Wasser und Benzol in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur für nackten und beschichteten Sensor (85% Bedeckung)

Nackte SpOx-Sensoren haben für die genannten Gase ein Nachweismaximum bei 450°C. Demgegenüber zeigen die beschichteten SpOx-Filme ein analoges Verhalten wie die beschichteten ReSp-Sensoren, d.h. für Methan liegt das Nachweismaximum bei 350°C, während dieses für Benzol und Wasser bei 450°C liegt. SiO₂-beschichtete Sensoren zeigen also für die Methannachweisreaktion eine geringere Aktivierungsenergie als für die Benzol- und Wassernachweisreaktion.

8.2.5 Diskussion

Die SiO_2 -Beschichtung, die durch Koexposition von Tetraethoxysilan und Wasser bei 300°C erhalten wird, führt im allgemeinen zu einer Verminderung der Empfindlichkeit gegenüber den nackten Sensoren. Dies könnte an einer Transportbarriere liegen, welche durch die Beschichtung verursacht wird. Für diese Erklärung spricht auch, daß die Ansprechzeit durch die Beschichtung erhöht wird. Die selektive Wirkung der Schicht besteht darin, daß die Sensorsignale für die kleinen Moleküle Methan und Wasser weniger abgeschwächt werden als für die großen Moleküle Propan und Benzol. Die Wirkung ist anscheinend gröÙenselektiv. Dies könnte daran liegen, daß die Transportbarriere gröÙenselektiv wirkt, wonach die kleinen Moleküle Methan und Wasser die Schicht leichter durchqueren können als die großen Moleküle Propan und Benzol. Vielleicht liegt aber auch ein verändertes Adsorptionsverhalten auf SiO_2 gegenüber SnO_2 vor, was den beschriebenen Effekt hervorruft.

Auf granularen SnO_2 -Detektoren führt die TEOS/ H_2O -Koexposition bei 300°C zu einer Glättung der rauhen Oberfläche (siehe Abschnitt 8.1.3). Damit verbunden ist eine Verminderung der aktiven Oberfläche des SnO_2 , was ebenfalls zu der erwähnten EmpfindlichkeitseinbuÙe beitragen könnte.

SiO_2 -beschichtete Sensoren zeigen für den Nachweis von Propan, Benzol und Wasser ein Nachweismaximum bei etwa 450°C , während dieses für Methan bei 350°C liegt, und zwar unabhängig davon, ob granulares oder glattes SnO_2 beschichtet wurde. Demgegenüber haben nackte Sensoren für die erwähnten Gase das gleiche Nachweismaximum. Nach der SiO_2 -Beschichtung liegt also die Aktivierungsenergie für die Methannachweisreaktion unter der für die Reaktion mit Benzol und Propan. Auch hiermit lieÙe sich die bei 350°C gefundene relative Verstärkung von Methan erklären.

9. Selektormembranen durch ionenstrahlunterstützte Gasphasenabscheidung von Phenyltriethoxysilan

9.1 Charakterisierung

Wie in Abschnitt 5.2.2 beschrieben, wurde versucht die Polymerisation von Alkoxysilanen durch Ionenbeschuß schon bei niedrigen Temperaturen auszuführen, um den Einbau von organischen Gruppen in die Schicht zu ermöglichen. In einer anschließenden Temperaturbehandlung werden diese organischen Gruppen dann weitgehend entfernt, und es verbleibt eine SiO_2 -Membran mit hoher Permeabilität.

9.1.1 Umsetzung mit Ar^+ -Ionen

9.1.1.1 Schichtpräparation bei 25°C

9.1.1.1.1 Chemische Zusammensetzung der Oberfläche (XPS)

In Abb. 28 ist das XPS-Spektrum einer Schicht gezeigt, die durch Ar^+ -ionenunterstützte Gasphasenabscheidung von Phenyltriethoxysilan bei Raumtemperatur auf einem glatten SnO_2 -Substrat erhalten wurde. In der $\text{Sn } 3d_{5/2}$ -Region ist kein Signal mehr festzustellen, wodurch auf eine abdeckende Beschichtung geschlossen werden kann. Man erkennt ein $\text{O } 1s$ -Signal bei 532.6 eV sowie ein $\text{Si } 2p$ -Signal bei 102.7 eV . Die Differenz der Bindungsenergien $E_B(\text{O } 1s) - E_B(\text{Si } 2p)$ berechnet sich damit zu 429.9 eV . Wie in Abschnitt 6.1.3.3 beschrieben, besteht ein linearer Zusammenhang zwischen dieser Differenz der Bindungsenergien und dem SiC -Bindungsanteil, der als Anteil der gesamten am Silizium befindlichen Bindungen definiert ist. Nach Gleichung (20) Abschnitt 6.1.3.3 ergibt sich damit für die angegebene Beschichtung, daß es sich bei der Verbindung um SiO_2 mit einem SiC -Bindungsanteil von 15% handelt.

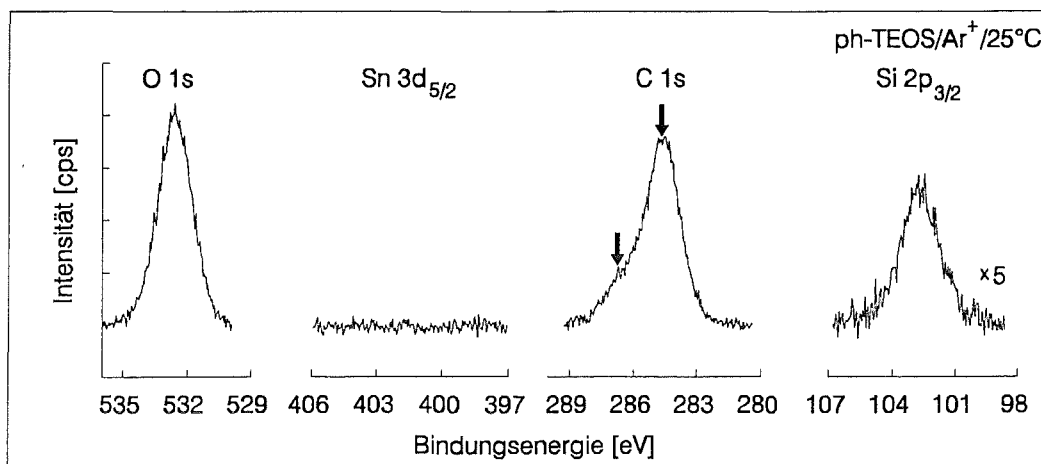


Abb. 28: XPS-Spektrum einer Selektormembran aus Ar^+ -ionenunterstützter Gasphasenabscheidung von ph-TEOS. Gezeigt sind die $\text{O } 1s$ -, $\text{Sn } 3d_{5/2}$ -, $\text{C } 1s$ - und $\text{Si } 2p_{3/2}$ -Region

In der C 1s-Region finden sich zwei Signale, die durch Kurvenanpassung in die Einzelsignale zerlegt wurden. Das Signal bei 284.6 eV könnte von Kohlenstoff aus Phenylgruppen, alkyli-schem, grafitischem oder direkt an Silizium gebundenem Kohlenstoff stammen. Dies läßt sich aus einem Vergleich mit Literaturwerten [31] sowie einer Gegenüberstellung mit Messungen an Vergleichsproben (siehe Abschnitt 6.1.3.3) schließen. Das Signal bei 286.6 eV gehört zu Kohlenstoff in der Verbindung C-OR (R=H oder ein organischer Rest) [31]. Wie im folgenden noch näher erläutert wird, handelt es sich hierbei um Ethergruppen. Der Kohlenstoff mit der Bindungsenergie 284.6 eV der Intensität $I_{C(C-H)}$ wird im folgenden Alkyl-Kohlenstoff, der bei 286.6 eV mit der Intensität $I_{C(C-O)}$ Etherkohlenstoff genannt.

Bei der Herstellung der Schichten durch ionenstrahlunterstützte Gasphasenabscheidung (IBAD) wurde die kinetische Energie der Beschußionen sowie ihre Stromdichte variiert. Das Produkt aus kinetischer Energie und Beschußdichte der Ionen entspricht dem Energieeintrag pro Zeiteinheit und Fläche in die Probe. Als Maß für diesen Energieeintrag kann das Produkt aus Beschleunigungsspannung und Probenstrom benutzt werden. Dies gilt unter der Voraussetzung, daß die auftreffenden Teilchen während des Fluges keine Energie verlieren und kein Ladungsaustrag von der Oberfläche stattfindet. Das Produkt aus Beschleunigungsspannung und Probenstrom wird nach Gleichung (35) als nominelle Sputterleistung definiert.

$$\text{nominelle Sputterleistung} = \text{Probenstrom} \times \text{Beschleunigungsspannung} \quad (35)$$

Für die bei unterschiedlicher nomineller Sputterleistung hergestellten sogenannten ph-TEOS/Ar⁺/25°C-Schichten zeigte sich, daß die qualitative Zusammensetzung auch bei veränderlichen Herstellungsparametern gleich bleibt. Die mit XPS gemessenen Gehalte⁷ der einzelnen Komponenten variieren dagegen mit den Herstellungsbedingungen.

Der Alkyl-C-Gehalt variiert je nach Parametereinstellung zwischen 20 und 70-atom%. In Abb. 29 ist der Alkyl-C-Gehalt gegen die nominelle Sputterleistung aufgetragen. Der Alkyl-C-Gehalt nimmt bis zu einer nominellen Sputterleistung von ca. 10 mWatt linear mit der Leistung von 45 auf 20 atom% ab. In Richtung höherer Leistung nimmt der Einbau von Alkyl-C wieder zu. So beträgt er bei einer Leistung von ca. 60 mWatt etwa 60 atom%.

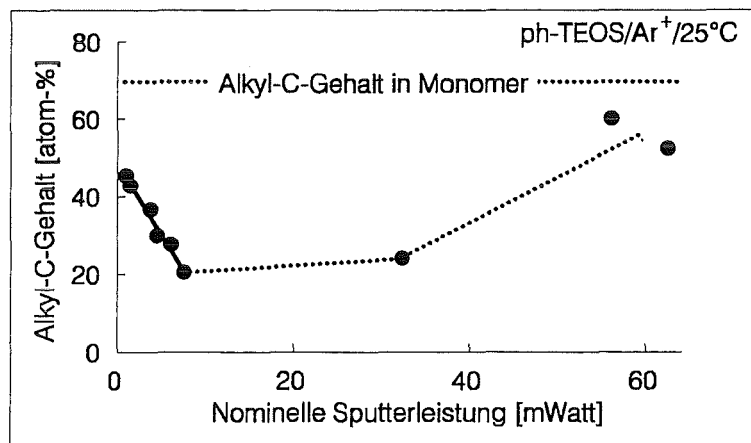


Abb. 29: Alkyl-C-Gehalt [atom-%] in ph-TEOS/Ar⁺/25°C-Schichten, in Abhängigkeit von der zur Herstellung benutzten nominellen Sputterleistung aufgetragen. Die Daten wurden aus XPS-Messungen ermittelt. Die unterbrochene Horizontallinie entspricht dem Alkyl-C-Gehalt in naßchemisch polymerisiertem ph-TEOS.

⁷Die Berechnung der Gehalte aus XPS-Daten wurde unter der Annahme homogenen Tiefenverteilung der Elemente durchgeführt.

Dagegen ist der Anteil des Ether-Kohlenstoffs weitgehend unabhängig von der nominellen Sputterleistung und beläuft sich auf ca. 15 ± 2 atom-%.

Die Menge an SiC-Bindungen verändert sich mit dem Alkyl-C-Gehalt. Es sei noch einmal daran erinnert, daß sich der Kohlenstoff in Si-C-Form auch im Alkyl-C-Gehalt befindet. In Abb. 30 ist für die ph-TEOS/Ar⁺/25°C-Schichten der SiC-Bindungsanteil gegen den Alkyl-C-Gehalt aufgetragen. Die nominelle Sputterleistung hat dabei auch einen Einfluß auf den SiC-Bindungsanteil in Abhängigkeit vom Alkyl-C-Gehalt.

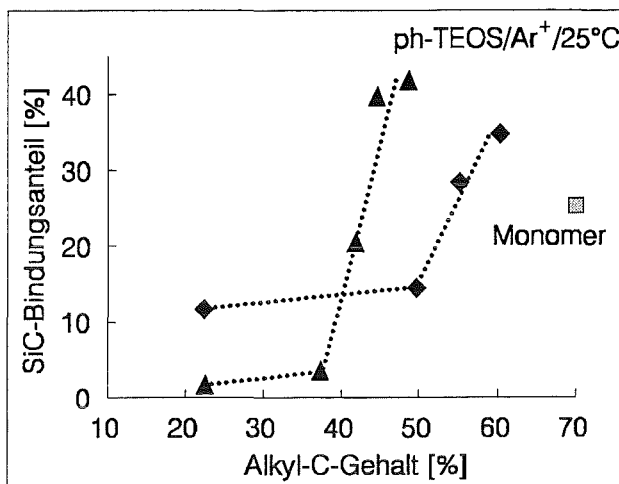


Abb. 30: SiC-Bindungsanteil, bezogen auf die gesamten am Si befindlichen Bindungen von ph-TEOS/Ar⁺/25°C-Schichten in Abhängigkeit vom Alkyl-C-Gehalt. Die Daten wurden aus XPS-Messungen ermittelt. Es wurden zwei Bereiche unterschiedlicher nomineller Sputterleistung unterschieden: bis 7.5 mWatt und größer als 15 mWatt. Das graue Quadrat entspricht den Verhältnissen in naßchemisch polymerisiertem ph-TEOS.

Für eine nominelle Sputterleistung oberhalb 15 mWatt wird deutlich, daß bis zu einem Alkyl-C-Gehalt von ca. 50% der SiC-Bindungsanteil konstant etwa 15% beträgt, also unabhängig vom Alkyl-Gehalt ist. Oberhalb eines Alkyl-C-Gehalts von 55% steigt der SiC-Bindungsanteil linear mit dem Alkyl-C-Gehalt an. Bei einem Alkyl-C-Gehalt von 60% findet man dann einen SiC-Bindungsanteil von etwa 35%. Bei nomineller Sputterleistung < 7.5 mWatt ist bis zu einem Alkyl-C-Gehalt von etwa 40% der SiC-Bindungsanteil konstant und beträgt nur etwa 4%, liegt also deutlich unter dem Wert, der bei höherer nomineller Sputterleistung erhalten wird. Oberhalb 40% Alkyl-C-Gehalt wächst der SiC-Bindungsanteil mit dem Alkyl-C-Gehalt linear an, und zwar steiler als bei der Herstellung unter geringerer nomineller Sputterleistung. Das naßchemisch hergestellte Polymerisat aus ph-TEOS besitzt einen SiC-Bindungsanteil von 25%. Da durch die ionenstrahlunterstützte Polymerisation von ph-TEOS SiC-Bindungsanteile oberhalb 25% gefunden werden, müssen die zusätzlichen SiC-Bindungen durch den Ionenbeschuß verursacht sein.

Um beurteilen zu können, ob die gefundene Gruppe C-OR als Ether oder Alkohol vorliegt, wurde die Stöchiometrie der C-O_y-Gruppe bestimmt. Dazu muß der Sauerstoffgehalt berechnet werden, der in C-O_y-Gruppen gebunden ist und ins Verhältnis zum C-Gehalt aus C-OR-Gruppen gesetzt werden. Die Berechnung erfolgte nach folgenden Überlegungen: Unter der Voraussetzung, daß Silizium immer vierbindig ist und nur an die Elemente Kohlenstoff und Sauerstoff gebunden ist, also keine Si-Si-Bindungen vorliegen, kann der Si-Gehalt aus den Valenzen, die als Si-O und Si-C vorliegen, nach Gleichung (36) ausgedrückt werden:

$$N_{\text{Si}} = \frac{V_{\text{Si}(\text{Si}-\text{O})} + V_{\text{Si}(\text{Si}-\text{C})}}{4} \quad (36)$$

- N_{Si} Si-Gesamtgehalt in atom-% (aus XPS-Messungen zugänglich)
 $V_{\text{Si}(\text{Si}-\text{O})}$ Valenzen des Siliziums, die an O gebunden sind
 $V_{\text{Si}(\text{Si}-\text{C})}$ Valenzen des Siliziums, die an Kohlenstoff gebunden sind

Die Valenzen des Siliziums, die an Kohlenstoff gebunden sind, lassen sich aus dem SiC-Bindungsanteil nach Gleichung (37) berechnen:

$$V_{\text{Si}(\text{Si}-\text{C})} = A_{\text{Si}(\text{Si}-\text{C})} \cdot N_{\text{Si}} \cdot 4 \quad (37)$$

- $A_{\text{Si}(\text{Si}-\text{C})}$ Anteil an gesamten Bindungen des Silizium, die an C gebunden sind (aus XPS-Messungen über Differenz der Bindungsenergien $E_{\text{B}}(\text{O } 1\text{s}) - E_{\text{B}}(\text{Si } 2\text{p})$ ermittelt)

Damit kann $V_{\text{Si}(\text{Si}-\text{O})}$ berechnet werden. Der O-Gehalt läßt sich unter der Voraussetzung, daß keine Carboxylgruppen vorliegen (mit XPS nachgewiesen), aus den Valenzen des Sauerstoffs nach Gleichung (38) ausdrücken:

$$N_{\text{O}} = \frac{V_{\text{O}(\text{Si}-\text{O})} + V_{\text{O}(\text{C}-\text{O})}}{2} = \frac{V_{\text{Si}(\text{Si}-\text{O})} + V_{\text{O}(\text{C}-\text{O})}}{2} \quad (38)$$

- N_{O} O-Gesamtgehalt in atom-%
 $V_{\text{O}(\text{Si}-\text{O})}$ Valenzen des Sauerstoffs, die an Silizium gebunden sind
 $V_{\text{O}(\text{C}-\text{O})}$ Valenzen des Sauerstoffs, die an Kohlenstoff gebunden sind

Damit läßt sich der $V_{\text{O}(\text{C}-\text{O})}$ berechnen. Das Verhältnis des Gehaltes dieses Sauerstoffs zum Kohlenstoff aus C-OR enthält nun die Stöchiometrie der C-OR-Gruppe. Als Mittelwert aus Messungen an neun ph-TEOS/Ar⁺/25°C-Schichten, deren SiC-Bindungsgehalte von 2 bis 48 % variierten, erhält man:

$$\frac{[V_{\text{O}(\text{C}-\text{O})}]^{1/2}}{[V_{\text{C}(\text{C}-\text{O})}]^{1/4}} = \frac{N_{\text{O}(\text{C}-\text{O})}}{N_{\text{C}(\text{C}-\text{O})}} = 0.5 \pm 0.1 \quad (39)$$

Daraus kann geschlossen werden, daß der Kohlenstoff des C-OR in Etherform vorliegt.

In Abb. 31 ist nun das Verhältnis $N_{\text{O}(\text{O}-\text{Si})}/N_{\text{Si}(\text{ges})}$ gegen den SiC-Bindungsanteil aufgetragen. Erwartungsgemäß steigt mit abnehmendem SiC-Bindungsanteil dieses Verhältnis und schneidet bei 0 % SiC-Bindungsanteil die y-Achse bei etwa 2, also dem Wert von stöchiometrischem SiO₂.

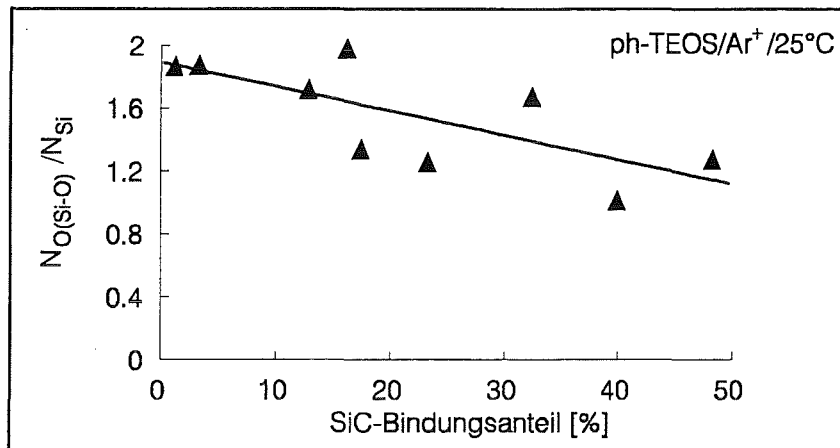


Abb. 31: Aus XPS-Daten berechnetes Verhältnis $N_{O(Si-O)}/N_{Si}$ (siehe Text), aufgetragen gegen den SiC-Bindungsanteil, bezogen auf die gesamten am Si befindlichen Bindungen. Messungen wurden an unterschiedlich hergestellten ph-TEOS/Ar⁺/25°C-Schichten vorgenommen.

Der SiO₂-Gehalt N_{SiO_2} in atom-% läßt sich nach der Gleichung (40) berechnen:

$$N_{SiO_2} = \frac{3/4 \cdot V_{Si(Si-O)}}{N_{Si} + N_O + N_C} \quad (40)$$

Dieser SiO₂-Gehalt variiert mit dem C-Gehalt und liegt unmittelbar nach der Präparation zwischen 10 bis 50 atom%.

9.1.1.1.2 Chemische Zusammensetzung im Schichtinnern (SNMS)

Abb. 32 zeigt ein SNMS-Tiefenprofil einer ph-TEOS/Ar⁺/25°C-Schicht, die direkt nach der Herstellung gemessen wurde. Die nominelle Sputterleistung betrug 38 mWatt, die Beschichtungsdauer 340 min. Der zur Umrechnung der Zeit- in eine Tiefenskala benötigte Tiefenvorschub in organisch modifiziertem SiO₂ wurde, wie in Abschnitt 6.2.3.4 beschrieben, bei dem verwendeten Abtragsstrom von 14 μA/cm² und einer Beschußenergie von 5 keV zu 0.06 nm/sec bestimmt. Man erkennt, daß bis zu einer Tiefe von ca. 50 nm konstante, hohe Intensitäten für Silizium sowie Kohlenstoff vorliegen, während die Sn-Intensität nahezu bei 0 cps liegt. Daraus wird, wie auch XPS-Messungen zeigen, auf eine abdeckende Beschichtung geschlossen. Bei einer Tiefe von 73 nm ist das Si- bzw. C-Signal auf die Hälfte seines Endwertes abgefallen und die Sn-Intensität auf die Hälfte des Endwertes angestiegen, woraus sich eine Schichtdicke von 73 nm ergibt. Die mittlere Schichtwachstumsgeschwindigkeit beträgt also etwa 0.2 nm/min, bei einer nominellen Sputterleistung von 38 mWatt sowie einem ph-TEOS-Druck von ca. 10⁻² mbar. Die Intensitäten des Si- und C-Signals verlaufen über die gesamte Schichtdicke etwa parallel. Zur besseren Beurteilung dieser Elementverteilung über die Tiefe ist in Abb. 32 das Si/C-Intensitätsverhältnis derselben Schicht in Abhängigkeit von der Schichtdicke dargestellt. Inner-

halb der äußeren 10 nm steigt das Si/C-Intensitätsverhältnis geringfügig von 1.8 auf 2.1 und bleibt dann über die gesamte Schichtdicke nahezu konstant, woraus geschlossen werden kann, daß die Elementzusammensetzung an der Oberfläche sowie im Innern der Schicht nahezu gleich ist. Der Unterschied der oberflächlichen Zusammensetzung zum Schichtinnern beläuft sich auf 15%. Dieser an der Oberfläche leicht verminderte Si-Gehalt gegenüber dem Schichtinnern wurde für alle ph-TEOS/Ar⁺/25°C-Schichten gefunden. Im Schichtwechsel zum SnO₂-Substrat scheint ein gegenüber Silizium vermehrter C-Gehalt vorzuliegen. Auch bezüglich Sauerstoff (in Abb. 32 nicht explizit aufgeführt) wurde diese über die Schichtdicke etwa konstante Elementverteilung gefunden. Hieraus ergibt sich, daß die Element- und die Verbindungszusammensetzung, die aus XPS-Daten für die Oberfläche erhalten wurden, in etwa auf das Schichtinnere übertragbar sind.

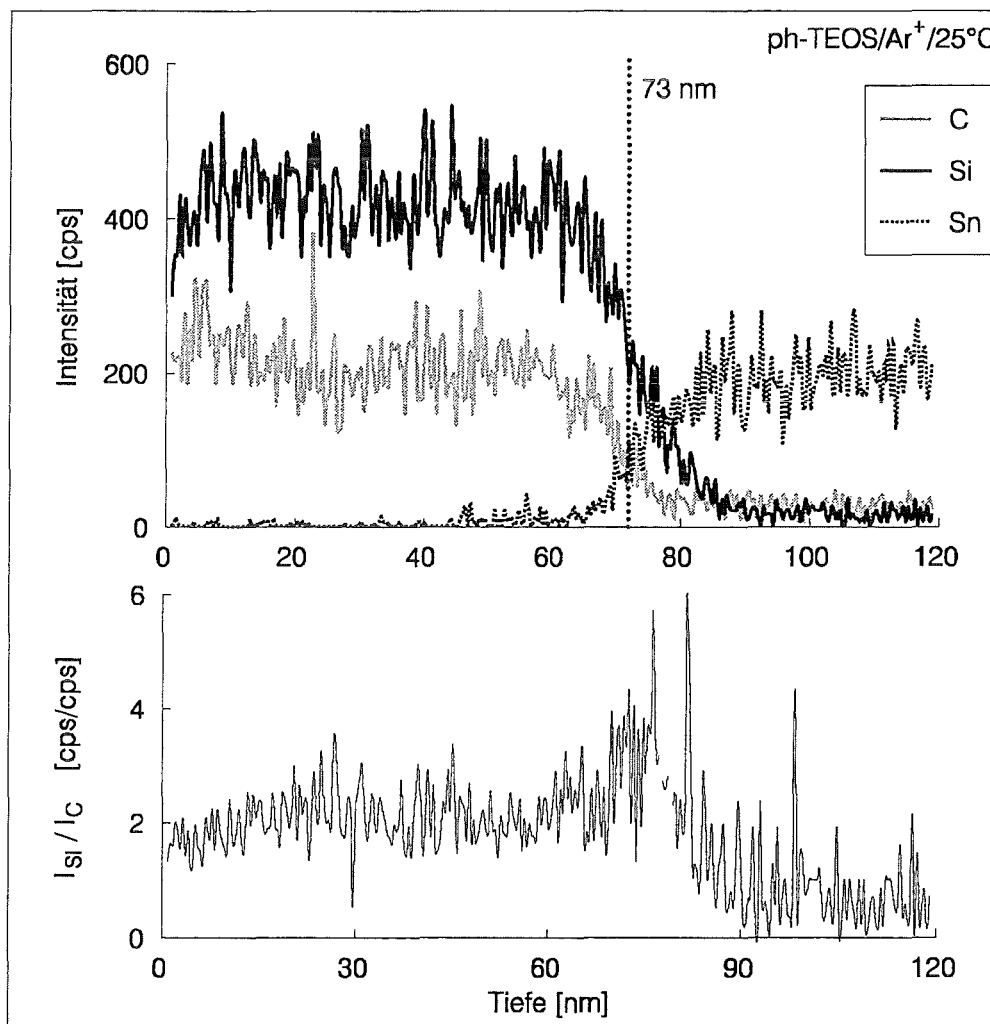


Abb. 32: Oberer Teil: SNMS-Tiefenprofil an ph-TEOS/Ar⁺/25°C-Schicht direkt nach der Herstellung. Es wurde mit Ar⁺-Ionen der Energie 5 keV gesputtert, die Stromdichte betrug 14 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Es wurden die Isotope C₁₂, Si₂₈ und Sn₁₂₀ verfolgt.

Unterer Teil: errechnetes Si/C-Intensitätsverhältnis in Abhängigkeit von der Tiefe

Unter dieser Voraussetzung kann aus einem Vergleich zwischen den Atomverhältnissen an der Oberfläche, die mit XPS ermittelt werden, mit den entsprechenden Intensitätsverhältnissen I_{Si}/I_C aus SNMS-Messungen auf eine empirische Umrechnungsformel geschlossen werden.

In Abb. 33 ist das Intensitätsverhältnis I_{Si}/I_C aus SNMS-Messungen gegen das aus XPS-Daten erhaltene Verhältnis der Gehalte $N_{Si(ges)}/N_{C(ges)}$ [atom-%/atom-%] aufgetragen. Die isopenkorrigierten SNMS-Intensitäten wurden hierbei innerhalb der gesamten Schichtdicke ermittelt. Man erkennt, daß sich ein linearer Zusammenhang ergibt. Der empirisch gefundene funktionelle Zusammenhang beläuft sich auf:

$$\frac{I_{Si}}{I_C} = 0.05 + 0.2 \cdot \frac{N_{Si}}{N_C} \quad (41)$$

$\frac{I_{Si}}{I_C}$ SNMS-Intensitätsverhältnis von Silizium zu Kohlenstoff in [cps/cps]

$\frac{N_{Si}}{N_C}$ XPS-Atomverhältnis von Silizium zu Kohlenstoff in [atom-%/atom-%]

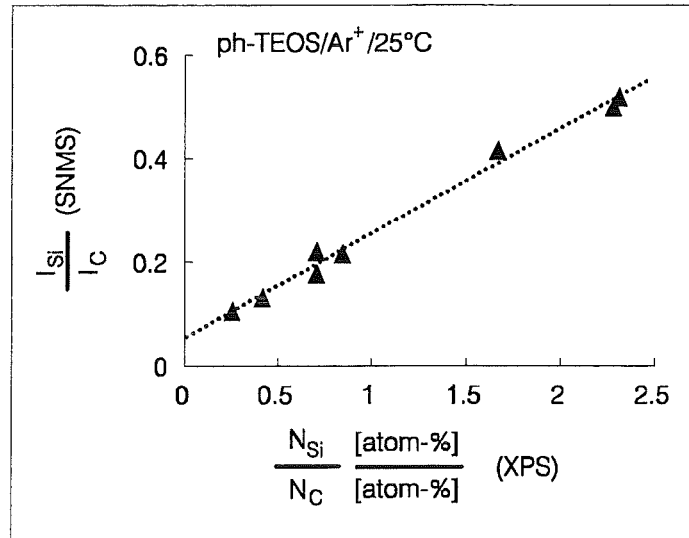


Abb. 33: Isotopenkorrigiertes Intensitätsverhältnis I_{Si}/I_C aus SNMS-Messungen, aufgetragen gegen das aus den XPS-Messungen erhaltene Verhältnis der Atomgehalte N_{Si}/N_C

Die Gerade schneidet die y-Achse nicht im Ursprung, da, wie erwähnt, im äußersten nm-Bereich eine geringfügige Siliziumverarmung gegenüber Kohlenstoff vorliegt.

Für die in Abb. 32 gezeigte Beschichtung findet man damit ein Si/C-Atomverhältnis von etwa 0.45.

Zur Bestimmung, ob es sich bei der Beschichtung um glatte Schichten handelt, wird der Schichtwechselbereich näher untersucht, an dem die C-haltige SiO_2 -Schicht an SnO_2 angrenzt. Das Si-Signal nimmt im Schichtwechselbereich innerhalb einer Schichtdicke von 13 nm von 84% auf 16% seines Endwertes ab. Die gleichartig definierte Tiefenauflösung an glatten SiO_2 -Schichten der Dicke 30 nm liegt bei den benutzten SNMS-Parametereinstellungen bei etwa 7 nm (siehe Abschnitt 6.2.3.3). Da mit zunehmender Schichtdicke die Tiefenauflösung schlechter wird und der erhaltene Wert von 13 nm in derselben Größenordnung wie für glatte Schichten liegt, kann daraus geschlossen werden, daß es sich bei den ph-TEOS/Ar⁺/25°C-Schichten um glatte Schichten handelt.

9.1.1.2 Einfluß der Herstellungstemperatur auf die Schichtzusammensetzung

Wird die Umsetzung von ph-TEOS unter Ar⁺-Beschluß bei erhöhter Temperatur durchgeführt, so erhält man gegenüber der Herstellung bei 25°C einen niedrigeren Kohlenstoff-Gehalt. Aus XPS-Messungen ergab sich bei einer Herstellungstemperatur von 70°C ein C-Gehalt von 33 atom-%, bei 120°C ein C-Gehalt von 26 atom-% und bei 300°C ein C-Gehalt von 20 atom-%. Auch in diesem Fall verteilt sich der Kohlenstoff auf zwei Spezies, nämlich auf Alkyl-C und auf Kohlenstoff in der Verbindung C-OR. Der Kohlenstoff ist über die Schichtdicke homogen verteilt, was SNMS-Tiefenprofile zeigen. Mit zunehmender Herstellungstemperatur nimmt hauptsächlich der Kohlenstoff in der Verbindung C-OR ab, während sich der Alkyl-C-Gehalt, der bei einer Herstellungstemperatur von 70°C etwa 20 atom-% beträgt, nur wenig ändert (siehe Tabelle 6). Die Differenz der Bindungsenergien (E_B O1s) - (E_B Si 2p_{3/2}) weist SiO₂ mit einem SiC-Bindungsanteil von maximal 5% aus (siehe Abschnitt 6.1.3.3). Der SiC-Bindungsanteil ist damit niedriger als bei den ph-TEOS/Ar⁺/25°C-Schichten. Die Berechnung der Stöchiometrie $N_{C(C-O)}/N_{O(C-O)}$ unter der Voraussetzung, daß der an Silizium gebundene Sauerstoff in Form von SiO₂ vorliegt, führt dazu, daß in einigen Fällen kein Sauerstoff mehr übrig bleibt, der an Kohlenstoff gebunden sein kann. Daher muß angenommen werden, daß das SiO_x unterstöchiometrisch vorliegt. Es wurde daher vorausgesetzt, daß die C-OR-Gruppen, wie bei den ph-TEOS/Ar⁺/25°C-Schichten, in Etherform vorliegen. Dann kann mit Gleichung (42) die O/Si-Stöchiometrie berechnet werden:

$$\frac{N_{O(Si-O)}}{N_{Si(Si-O)}} = \frac{N_O - 1/2 N_{C(C-O)}}{N_{Si} - [A_{Si(Si-C)} \cdot N_{Si}]} \quad (42)$$

Dieses Verhältnis beträgt bis zu einer Herstellungstemperatur von 150°C etwa 1.6, für die bei 300°C hergestellten Schichten dagegen 1.9. Im Fall von bei 300°C hergestellten Schichten liegt also in etwa stöchiometrisches SiO₂ vor. Daher wurden diese Schichten für die sensorischen Leitfähigkeitstests ausgewählt.

Herstellungstemperatur	$N_{C(C-H)}$	$N_{C(C-O)}$	Si-C-Bindungsanteil	$\frac{N_{O(Si-O)}}{N_{Si(Si-O)}}$
70°C	20%	13%	4%	1.6
120°C	20%	6%	5%	1.6
300°C	17%	2.5%	3%	1.9

Tabelle 6: Zusammenstellung der Ergebnisse aus XPS-Messungen für Schichten, die aus ph-TEOS unter Ar-Beschuß bei verschiedenen Temperaturen unter gleichen Plasmabedingungen hergestellt wurden. Der SiC-Bindungsanteil bezieht sich auf die Gesamtheit der an Silizium befindlichen Bindungen. Das $N_{Si(Si-O)}/N_{O(Si-O)}$ -Verhältnis wurde unter Abzug des an Kohlenstoff gebundenen Silizium bzw. unter Abzug des an Kohlenstoff gebundenen Sauerstoff errechnet (siehe Text).

9.1.2 Umsetzung mit O⁺-Ionen

9.1.2.1 Schichtpräparation bei 25°C

9.1.2.1.1 Chemische Zusammensetzung der Oberfläche

Die Umsetzung von ph-TEOS mittels O⁺-Ionen bei Raumtemperatur führt ebenfalls zur Bildung von kohlenstoffhaltigen Siliziumdioxidschichten. Das Si 2p_{3/2}-Signal liegt bei einer Bindungsenergie von 102.6 ± 0.1 eV, der O 1s-Peak bei 532 ± 0.05 eV. Die Differenz dieser Bindungsenergielagen spricht für SiO₂ ohne SiC-Bindungsanteil (siehe Abschnitt 6.1.3.3). In Abb. 34 ist die C 1s-Region einer ph-TEOS/O⁺/25°C-Schicht dargestellt. Zum Vergleich ist auch noch die C 1s-Region, die von einer ph-TEOS/Ar⁺/25°C-Schicht stammt, eingezeichnet. Man erkennt, daß die ph-TEOS/O⁺/25°C-Schichten drei Signale in der C 1s-Region besitzen. Das Signal bei einer Bindungsenergie von 284.6 eV könnte zu Kohlenstoff in Graphit, alkylichem Kohlenstoff [31], zu Kohlenstoff in Phenylgruppen oder zu Kohlenstoff in der Verbindung Si-C gehören (Vergleichsmessungen Abschnitt 6.1.3.3). Das Signal bei 286.5 eV gehört zu Kohlenstoff in der Verbindung C-OR (R = H oder organischer Rest). Das dritte C-Signal 288.9 eV weist Kohlenstoff carboxylierter Form aus [31]. Letztere Spezies stellt hierbei den Hauptbestandteil des Kohlenstoffs dar. Die ph-TEOS/Ar⁺/25°C-Schichten besitzen, wie bereits erläutert, demgegenüber nur die Alkyl- bzw. C-OR-Komponenten. Der Beschuß mit O⁺-Ionen führt also zu einem verstärkten Sauerstoffeinbau in die Matrix.

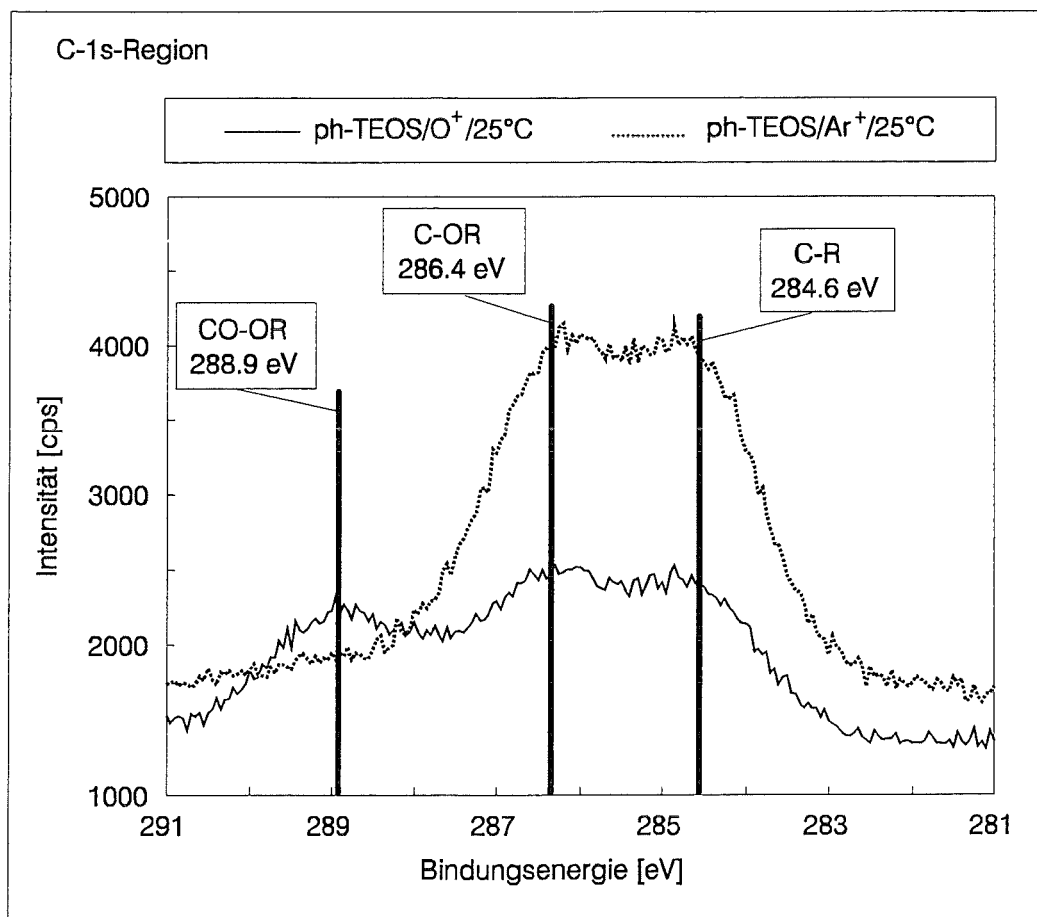


Abb. 34: XPS-Spektren der C 1s-Region von ph-TEOS/O⁺/25°C-Schicht und von ph-TEOS/Ar⁺/25°C-Schicht

Die quantitative Auswertung ergab, daß bei einer nominellen Sputterleistung bis 8 mWatt, bezogen auf die gemessenen Elemente Sauerstoff, Zinn, Kohlenstoff und Silizium, ein Kohlenstoffgehalt von etwa 10% vorliegt. Bei der Umsetzung mit O⁺-Ionen wird also weniger Kohlenstoff in die SiO₂-Matrix eingelagert als bei der Herstellung mit Ar⁺-Ionen. Die Komponenten C_(Alkyl,Graphit,SiC):C_(Ether):C_(Carboxyl) liegen etwa im Verhältnis 1:1:2 vor. Dies kann Abb. 35 (Abschnitt 9.1.2.2) entnommen werden. Hier sind für zwei bei Raumtemperatur unter O⁺-Ionenbeschuß hergestellte Schichten die C-Atomgehalte gegen deren Bindungsenergielage aufgetragen. Die Schichten unterscheiden sich dabei bezüglich ihrer nominellen Sputterleistung. Die Schicht, welche bei einer Leistung von 5.4 mWatt hergestellt wurde, enthält 13 atom% Kohlenstoff, die bei 8 mWatt erzeugte Schicht nur 9 atom-%. Man findet also, wie bei den mittels Ar⁺-Ionen hergestellten Schichten, daß bei einer Zunahme der nominellen Sputterleistung im unteren Leistungsbereich (bis 10 mWatt) der C-Gehalt abnimmt.

Unter der Voraussetzung, daß der Kohlenstoff in Ether- sowie Carboxylgruppen vorliegt, kann man den Rest-Sauerstoff berechnen, der an Silizium gebunden sein muß. Für die Stöchiometrie des SiO_x ergibt sich dann nach Gleichung (43):

$$\frac{N_{O(Si-O)}}{N_{Si(Si-O)}} = \frac{N_O - [1/2N_{C(C-O)} + N_{C(C=O)}]}{N_{Si}} = 2 \pm 0.1 \quad (43)$$

$N_{C(C-O)}$ Gehalt des C in der Form C-O (direkt aus XPS-Messungen erhältlich)

$N_{C(C=O)}$ Gehalt des C in der Form C=O (direkt aus XPS-Messungen erhältlich)

Die Berechnung für fünf verschiedene Schichten ergibt ein Verhältnis $N_{O(Si-O)}/N_{Si(Si-O)}$ von 2 ± 0.1 . Folglich liegt stöchiometrisches SiO₂ vor. Der SiO₂-Gesamtgehalt, der nach Gleichung (43) berechnet wurde, beläuft sich auf 82 ± 3 atom-%.

9.1.2.1.2 Chemische Zusammensetzung im Schichtinnern

Die SNMS-Tiefenprofile an mittels O⁺-Ionen bei Raumtemperatur aus ph-TEOS hergestellten Schichten zeigen, daß die Si-, C- und O-Gehalte über die Schicht gleichmäßig verteilt sind.

9.1.2.2 Einfluß der Herstellungstemperatur auf Schichtzusammensetzung

Setzt man ph-TEOS mit O^+ -Ionen bei erhöhter Temperatur um, so verringert sich der Kohlenstoffgehalt gegenüber der Herstellung bei 25°C . In Abb. 35 ist für verschiedene Herstellungstemperaturen der C-Gehalt der drei Kohlenstoffkomponenten (C-Alkyl, C-O und C=O) gegen deren Bindungsenergielage aufgetragen. Man erkennt, daß bei einer Herstellungstemperatur von 60°C noch alle drei Kohlenstoffspezies vorhanden sind. Der C-Gesamtgehalt ist dabei mit ca. 6 atom-% nur halb so groß wie der C-Gesamtgehalt der Schichten, die bei 25°C hergestellt wurden. Bei einer Herstellungstemperatur von 150°C wird kein Kohlenstoff gefunden.

Das $N_{O(Si-O)}/N_{Si}$ (Berechnung siehe Abschnitt 9.1.2.1.1) beläuft sich bei Herstellungstemperaturen oberhalb 60°C auf etwa zwei. Die Differenz der Bindungsenergien ($E_B O1s$) - ($E_B Si 2p_{3/2}$) beträgt jeweils etwa 429.3 eV und läßt damit auf SiO_2 ohne SiC-Bindungsanteil schließen.

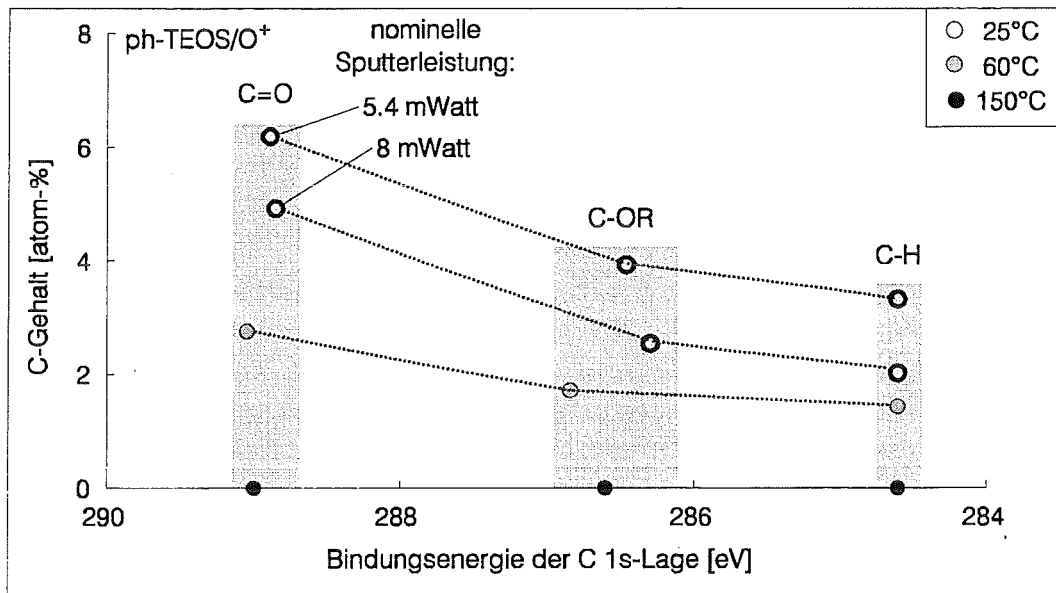


Abb. 35: Kohlenstoffgehalte der Kohlenstoffspezies C-H, C-O und C=O in ph-TEOS/ O^+ -Schichten, die bei 25°C , 60°C und 150°C hergestellt wurden. Aufgetragen wurden die mit XPS ermittelten C-Gehalte in atom-% gegen die Bindungsenergie.

9.1.3 Einfluß der thermischen Nachbehandlung auf die Schichtzusammensetzung

Um den Kohlenstoff aus der Schicht zu entfernen, der bei der Betriebstemperatur des Sensors von 350°C nicht stabil ist, wurden die Schichten für mindestens 20 Stunden einer Temperaturbehandlung bei 350°C ausgesetzt. In Abb. 36 sind die XPS-Spektren einer bei Raumtemperatur aus ph-TEOS unter Ar⁺-Ionenbeschuß erhaltenen Schicht vor und nach 20 Stunden Tempern in Atmosphäre bei 350°C zu sehen. Man erkennt, daß der C-Gehalt durch die Temperung abnimmt, während das Si- sowie das O-Signal zunehmen. Mit XPS wurde vor der Temperaturbehandlung ein C-Gehalt von ca. 50 atom-% festgestellt, der sich durch das Tempern auf 10 atom-% reduzierte. Die Temperung bewirkt den weitgehenden Verlust des Kohlenstoffs aus der Schicht. Außerdem ist zu beobachten, daß das Si-Signal nach der Temperung zu höherer Bindungsenergie verschoben ist. Die Bindungsenergielagedifferenz $E_B(\text{O } 1s) - E_B(\text{Si } 2p)$ vor der Temperung ist 429.8 eV, woraus auf einen SiC-Bindungsanteil von 10% geschlossen wird (siehe Gleichung (20) in Abschnitt 6.1.3.3). Bei der getemperten Schicht beträgt diese Differenz dagegen 429.4 eV, was SiO₂ ohne SiC-Bindungen entspricht. Die Temperung führt also zum weitgehenden Verlust des Kohlenstoffs und zum vollständigen Verlust der SiC-Bindungen. Das aus XPS-Messungen erhaltene Atomverhältnis $N_{\text{O}}/N_{\text{Si}}$ beträgt nach der Temperung 2.3. Es liegt damit ein Sauerstoffüberschuß gegenüber reinem SiO₂ vor. Weil die Bindungsenergie von Sauerstoff in SiO₂ sowie von Sauerstoff in Hydroxylgruppen gleich ist [31], kann vermutet werden, daß sich nach der Temperung Hydroxylgruppen an der Oberfläche befinden. Nach der Berechnung von Gleichung (34) kann, bezogen auf den gesamten Sauerstoff, ein Hydroxylgruppenanteil von 13% errechnet werden.

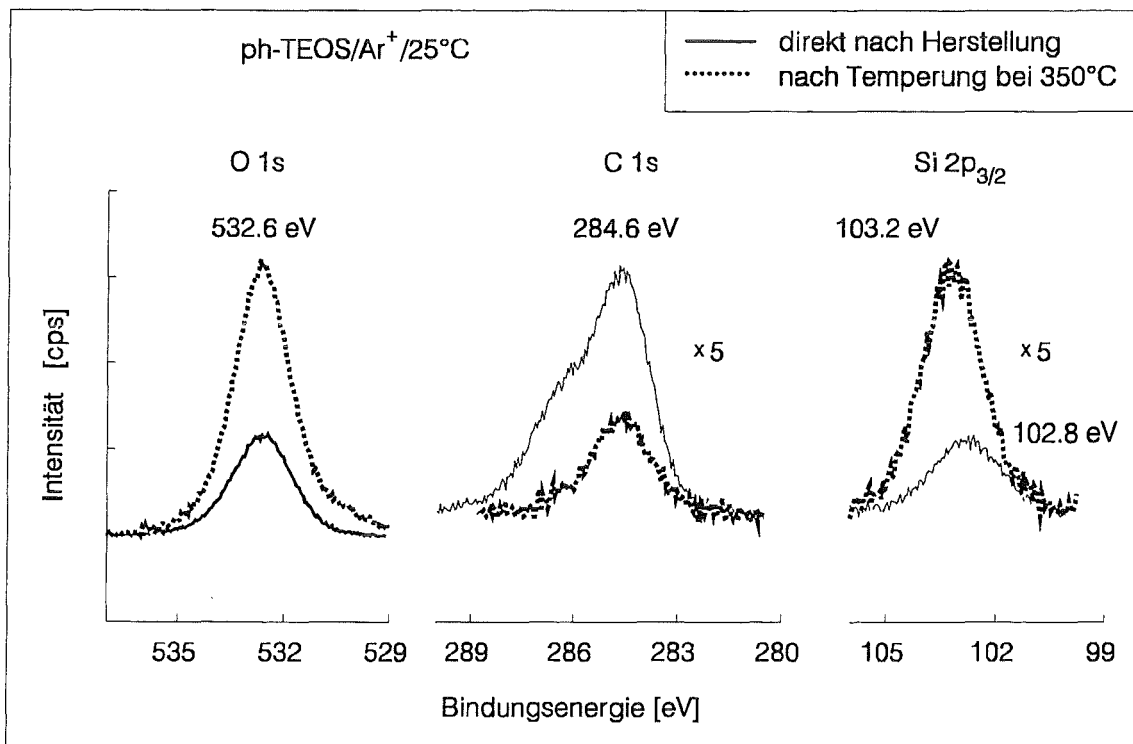


Abb: 36: XPS-Spektrum einer ph-TEOS/Ar⁺/25°C-Selektorschicht vor und nach der Temperaturbehandlung für 20 Stunden bei 350°C.

Zur Entscheidung der Frage, ob dieser Kohlenstoffverlust mit einer Dichteverminderung des Materials verbunden ist oder ob die Temperung zusätzlich zu einer Verdichtung der SiO₂-Schicht führt, wurde der Tiefenvorschub an getemperten ph-TEOS/Ar⁺/25°C-Schichten bestimmt und verglichen mit dem Tiefenvorschub an kompakten SiO₂-Membranen. Der Tiefenvorschub enthält nämlich eine Aussage über die Dichte des gesputterten Materials. Nach Gleichung (44)

$$\frac{dz_{\text{SiO}_2}}{dt} = i_p \cdot \frac{Y_{\text{SiO}_2} \cdot M_{\text{SiO}_2}}{F \cdot \rho_{\text{SiO}_2} \cdot v_{\text{SiO}_2}} \quad (44)$$

$\frac{dz_{\text{SiO}_2}}{dt}$	Tiefenvorschub; z = Tiefenachse
i_p	Primärstromdichte
Y_{SiO_2}	Sputterausbeute von SiO ₂
M_{SiO_2}	Molmasse von SiO ₂
F	Faradaykonstante
ρ_{SiO_2}	Dichte von SiO ₂
v_{SiO_2}	Zahl der Atome in stöchiometrischer Einheit

ist der Tiefenvorschub direkt proportional zur Sputterausbeute und umgekehrt proportional zur Dichte des Materials. Die Größen i_p , M_{SiO_2} und v_{SiO_2} sind bei den beiden Systemen, also den getemperten IBAD-Schichten sowie den kompakten SiO₂-Schichten, gleich. Der Tiefenvorschub in getemperten IBAD-Schichten, den man durch Kratermessungen erhält, beläuft sich bei einem Ar⁺-Ionenstrom von 14 μA sowie einer Beschußenergie von 5 keV auf 0.056 nm/s (siehe Vergleichsmessungen Abschnitt 6.2.3.5). Dieser Wert stimmt mit dem in gleicher Weise ermittelten Tiefenvorschub an kompakten SiO₂-Schichten bei denselben Beschußbedingungen von 0.055 nm/s überein. Es gilt dann für das Verhältnis zwischen den Dichten in kompaktem SiO₂ und in den getemperten IBAD-Schichten:

$$\frac{\rho_{\text{SiO}_2(\text{kompakt})}}{\rho_{\text{SiO}_2(\text{IBAD})}} = \frac{Y_{\text{SiO}_2(\text{kompakt})}}{Y_{\text{SiO}_2(\text{IBAD})}} \quad (45)$$

Mit abnehmender Dichte des Materiales wird die Energie des Projektils in tiefere Regionen getragen, woraus sich bei geringerer Dichte auch eine geringere Sputterausbeute ergibt. Daher ist denkbar, daß trotz gleichbleibendem Tiefenvorschub in den beiden Materialien bei den IBAD-Schichten eine geringere Dichte vorliegt, die sich in einer guten Permeabilität der Schichten für organische Gase ausdrückt.

In Abb. 37 sind SNMS-Tiefenprofile vor und nach der Temperung einer ph-TEOS/Ar⁺/25°C-Schicht mit ursprünglich 35 atom-% Kohlenstoff gezeigt. Man erkennt, daß die C-Intensität nach der Temperaturbehandlung fast im Untergrundrauschen liegt, daß der Kohlenstoff die Schicht

also durch die Temperung fast vollständig verläßt. Es bleibt im Innern lediglich ein C-Gehalt von 3 atom-% erhalten. Bei der Verwendung von Schichten mit ursprünglich noch mehr Kohlenstoff ist dieser verbleibende Gehalt etwas höher. Die Schichtdicke sinkt durch die Beschichtung von 73 auf 65 nm. Zur Bestimmung, ob es sich bei der Beschichtung um glatte Schichten handelt, wird der Schichtwechselbereich, an dem die C-haltigen SiO_2 -Schichten ans SnO_2 angrenzen, näher untersucht. Das Si-Signal nimmt im Interfacebereich innerhalb einer Schichtdicke von 11 nm von 84 % auf 16 % seines Endwertes ab. Die gleichartig definierte Tiefenauflösung an glatten SiO_2 -Schichten der Dicke 30 nm liegt bei den benutzten SNMS-Parametereinstellungen bei etwa 7 nm (siehe Abschnitt 6.2.3.3). Da die Werte in vergleichbarer Größe liegen und darüber hinaus bei größerer Schichtdicke mit einer Verschlechterung der Tiefenauflösung zu rechnen ist, kann man schließen, daß es sich bei den getemperten Filmen um glatte Schichten handelt.

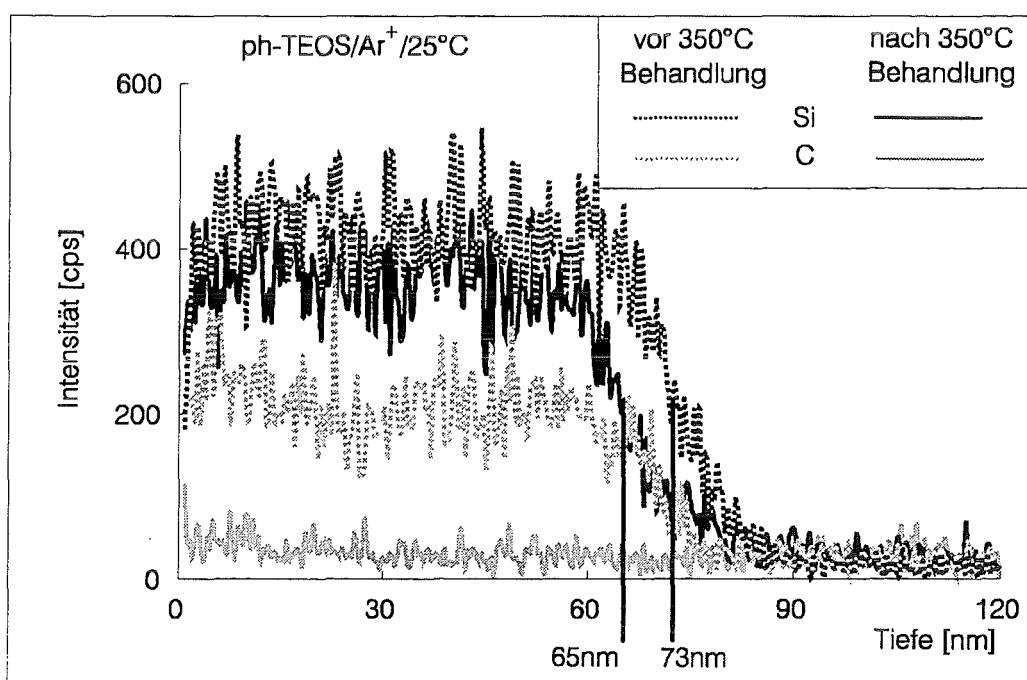


Abb. 37: SNMS-Tiefenprofil einer ph-TEOS/Ar⁺/25°C-Schicht vor und nach Temperaturbehandlung bei 350°C für 20 Stunden an Atmosphäre. Die Temperaturbehandlung entfernt Kohlenstoff weitgehend aus der Schicht, wobei die Schichtdicke um ca. 10% schrumpft.

Die aus ph-TEOS unter O⁺-Ionenbeschuss erhaltenen Schichten verlieren ebenfalls bei der Temperung auf 350°C ihren C-Gehalt weitgehend. Da dieser jedoch bei den frisch präparierten Schichten niedriger liegt als bei den mittels Ar⁺-Ionen erhaltenen Schichten, ist auch die Schichtdickeschumpfung durch die Temperaturbehandlung geringer. Kohlenstofffreie Schichten (Herstellung mit O⁺-Ionen bei 150°C) weisen keine Schichtdickeschumpfung durch die Temperaturbehandlung auf.

In Abb. 38 ist für ph-TEOS/Ar⁺/25°C-Schichten mit unterschiedlichem C-Gehalt vor der Temperung die prozentuale Schichtdickenschumpfung in Abhängigkeit vom Si/C-Atomverhältnis aufgetragen, die mit SNMS gemessen wurde. Es ist zu erkennen, daß mit steigendem C-Gehalt die Schumpfung zunimmt.

Für IBAD-Schichten die vor der Temperung nur bis zu ca. 5 nm Dicke besaßen, wurden nach der Temperung keine dekkenden SiO₂-Schichten mehr gefunden, denn sowohl mit XPS als auch mit SNMS konnte Zinn des Detektormaterialies im Oberflächenbereich nachgewiesen werden. Aus SNMS-Messungen kann nach

Gleichung (31), Abschnitt 8.1.1 der Bedeckungsgrad aus dem Verhältnis der Sn-Anfangs- zur Sn-Endintensität berechnet werden. Es wurde im Bereich bis 2 nm der getemperten Schicht ein linearer Zusammenhang zwischen dem Bedeckungsgrad und der Schichtdicke festgestellt.

In Abb. 63 und sind REM-Aufnahmen von ph-TEOS/Ar⁺/25°C-Schichten auf glattem SnO₂ vor und nach der Temperaturbehandlung gezeigt. Man erkennt, daß im Rahmen der Auflösung von REM in beiden Fällen glatte Schichten vorliegen.

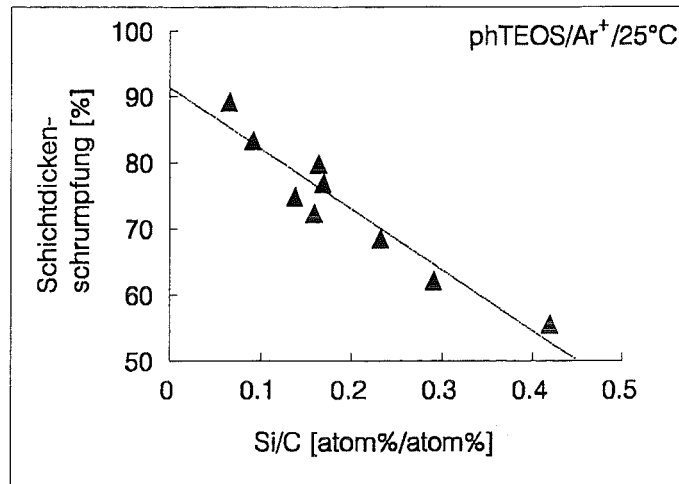


Abb. 38: Schichtdickenschumpfung von ph-TEOS/Ar⁺/25°C-Schichten in Abhängigkeit vom Si/C-Atomverhältnis. Die Daten wurden aus SNMS-Messungen erhalten und mit linearer Regression angenähert (gestrichelte Linie).

9.1.4 Vergleichende Übersicht der einzelnen Herstellungsmethoden

Die folgende Tabelle 7 enthält eine vergleichende Übersicht der analytischen Ergebnisse aus der Schichtpräparation mittels ionenunterstützter Gasphasenabscheidung von ph-TEOS bei verschiedenen Herstellungsbedingungen.

	Ar ⁺ /25°C	Ar ⁺ /300°C	O ⁺ /25°C	O ⁺ /150°C
vor Temperung				
SiO ₂ -Gehalt	10-50 %	77 %	80 %	100 %
SiC-Bindungsanteil	2-45 %	< 5 %	0 %	0 %
C-Gesamtgehalt	35-85 %	20 %	10 %	0 %
C ⁸ (Alkyl)-Gehalt	20-70 %	17 %	2.5 %	-
C(Ether)-Gehalt	15 %	3 %	2.5 %	-
C(Carboxyl)-Gehalt	-	-	5 %	-
Schichtaufbau	homogen glatt	homogen glatt	homogen glatt	homogen glatt
nach Temperung				
SiO ₂ -Gehalt	93-97 %	100 %	100 %	100 %
SiC-Bindungsanteil	0 %	0 %	0 %	0 %
C-Gesamtgehalt	3-6 %	0 %	0 %	0 %
Schichtaufbau	homogen glatt	homogen glatt	homogen glatt	homogen glatt
Schichtdicken- schrumpfung	15-90 %	bis 20 %	bis 10 %	0 %

Tabelle 7: vergleichende Übersicht der analytischen Ergebnisse aus der Schichtpräparation mittels ionenunterstützter Gasphasenabscheidung von ph-TEOS bei verschiedenen Herstellungsbedingungen. Ergebnisse jeweils vor und nach Temperung für 20 Stunden bei 350°C.

Mit der beschriebenen Herstellung der Selektormembranen durch ionenstrahlunterstützte Gasphasenabscheidung von ph-TEOS ist es also möglich, glatte, kohlenstoffhaltige SiO₂-Membranen herzustellen, deren homogene Zusammensetzung durch die Wahl der Beschußionen, der Herstellungstemperatur sowie der Beschußbedingungen in weiten Grenzen variiert werden kann. Unter Ar⁺-Ionenbeschuß erhält man bis zu 85 % kohlenstoffhaltige SiO₂-Membranen, der Kohlenstoff liegt in Alkyl-, Ether- sowie direkt an Silizium gebundener Form vor. Der Gehalt kann über die nominelle Sputterleistung eingestellt werden. Der SiC-Bindungsanteil, bezogen auf die gesamten am Silizium befindlichen Bindungen, ist ebenfalls über die nominelle Sputterleistung einstellbar und kann in den Grenzen 2-45 % variiert werden. Die Herstellung bei erhöhter Temperatur führt zu analogen Schichten mit geringerem C-Gehalt sowie SiC-Bindungsanteil.

⁸Beinhaltete Phenyl- und Alkylgruppen, Grafit und direkt an Silizium gebundenen Kohlenstoff.

Unter O^+ -Ionenbeschuß bei $25^\circ C$ setzt sich ph-TEOS zu kohlenstoffhaltigen Membranen um. Der Kohlenstoff, dessen Gehalt maximal 10 % beträgt, liegt in Form von Alkylgruppen, Ethergruppen und Carboxylgruppen vor; es sind keine SiC-Bindungen nachzuweisen. Herstellungstemperaturen ab $150^\circ C$ führen zu kohlenstofffreien SiO_2 -Filmen.

Die anschließende Temperaturbehandlung führt zum weitgehenden Entfernen des Kohlenstoffs aus der Membran; es verbleiben reine SiO_2 -Filme, ohne SiC-Bindungsanteil, die einen geringen Hydroxylanteil von etwa 10 % an der Oberfläche besitzen, bezogen auf den gesamten Sauerstoffgehalt. Die Temperaturbehandlung führt zum Schrumpfen der Schichtdicke. Es werden bei hohem C-Gehalt Schrumpfungen bis zu 10% der Ausgangsdicke beobachtet.

Ziel war es, ein Herstellungsverfahren zu entwickeln, mit dem der Einbau organischer Gruppen unterschiedlichster Art in eine ultradünne SiO_2 -Membran ermöglicht wird, um die Eigenschaften der Selektormembran steuern zu können. Mit der beschriebenen ionenstrahlunterstützten Gasphasenabscheidung ist es möglich, bis zu 90 % Kohlenstoff in die SiO_2 -Matrix einzulagern. Durch die Herstellungsbedingungen kann dabei sowohl die chemische Speziation des Kohlenstoffs als auch dessen Gehalt in weiten Grenzen variiert werden.

9.2 Einfluß der Membranen auf die Sensoreigenschaften

Zur Beurteilung des Einflusses von Schichten aus ionenstrahlunterstützter Gasphasenabscheidung (IBAD-Schichten) auf das Sensorverhalten wurden Sensortests mit reaktiv aufgesputterten SnO₂-Sensoren (ReSp) sowohl vor als auch nach der Beschichtung durchgeführt (siehe Abschnitt 6.3). Die ReSp-Sensoren hatten jeweils eine Dicke von 300 nm. Es wurde das veränderte Sensorverhalten durch die Beschichtung mit vier verschiedenen Selektormembrantypen untersucht. Es handelte sich um IBAD-Schichten, die aus ph-TEOS unter Ar⁺-Ionenbeschuß bei Raumtemperatur und bei 300°C sowie um Schichten, die aus ph-TEOS unter O⁺-Ionenbeschuß bei Raumtemperatur und bei 150°C hergestellt wurden (Zusammensetzung der Schichten siehe Abschnitt 9.1.4). Mit den Sensortests wurden Sensitivität, Selektivität und Ansprechverhalten bei einer Betriebstemperatur von 350°C ermittelt. Darüber hinaus wurden die unter Ar⁺-Ionenbeschuß erhaltenen Schichten bezüglich der Temperaturabhängigkeit des Nachweises untersucht. Zur Beurteilung der Langzeitstabilität wurden an den beschichteten Sensoren in zeitlichen Abständen mehrmals Sensortests durchgeführt.

9.2.1 Ar⁺-ionenunterstützte Gasphasenabscheidung

9.2.1.1 Schichtpräparation bei 25°C

Durch Variation der Herstellungsbedingungen (siehe Abschnitt 9.1.1.1) wurden mehrere ph-TEOS/Ar⁺/25°C-Schichten auf ReSp-Sensoren hergestellt, die sich in ihrer Zusammensetzung voneinander unterschieden. Die Schichten hatten dabei einen unterschiedlichen Kohlenstoffgehalt und SiC-Bindungsanteil vor der Temperaturbehandlung bei 350°C. Nach der Temperaturbehandlung haben die reinen SiO₂-Filme unterschiedliche Schichtdicken. Das im folgenden benutzte C/Si-Atomverhältnis vor Temperung wurde aus den SNMS-Tiefenprofilen an den ungetemperten Schichten bestimmt (siehe Abschnitt 9.1.1.2), die Schichtdicke wurde aus den SNMS-Tiefenprofilen an den getemperten Schichten ermittelt (siehe Abschnitt 6.2.3.5). Für die IBAD-Schichten wurde aus SNMS-Untersuchungen der ungetemperten Schichten deutlich, daß bei Schichtdicken unterhalb 2 nm eine unvollständige Bedeckung vorliegt, wobei mit zunehmender Schichtdicke bis zu 2 nm der Bedeckungsgrad steigt.

Im folgenden werden zwei Beschichtungsarten unterschieden, die sich in ihrem Kohlenstoffgehalt vor der Temperung unterschieden. Die SiO₂-Selektorschichten, die vor der Temperung ein C/Si-Atomverhältnis von 1.5 bis 4 hatten gehören zu der Gruppe der Schichten mit niedrigem Vortemper-Kohlenstoffgehalt im folgenden auch niedrigem VTCG genannt. Sie werden als SiO₂-Membranen des **Typs A** bezeichnet. Die Sensoren mit einem C/Si-Atomverhältnis vor der Temperung von 4 bis 12 gehören zu der Gruppe der Sensoren mit hohem VTCG, sie werden als SiO₂-Membranen des **Typs B** bezeichnet.

9.2.1.1.1 Sensitivität

Zur Bestimmung der Empfindlichkeit der beschichteten Sensoren für organische Gase wurden jeweils konzentrationsabhängige Sensortests bei 350°C mit den Gasen Methan, Propan und Benzol durchgeführt. Im folgenden werden für die Empfindlichkeit die Sensorsignale für 1000 ppm angegeben.

9.2.1.1.1.1 SiO₂-Membranen vom Typ A

Die Beschichtung mit ph-TEOS/Ar⁺/25°C-Schichten, die einen niedrigen Vortemper-Kohlenstoffgehalt (VTGG) besaßen, führt gegenüber nackten Sensoren zu einer Erhöhung der spezifischen Leitfähigkeit in Reinluft. Diese beläuft sich nach der Beschichtung auf einen um den Faktor 1.6 ± 0.5 höheren Wert als bei den nackten Sensoren.

Abb. 39 zeigt den Einfluß der SiO₂-Membranen des Typs A auf das Sensorverhalten. Hier ist das relative Sensorsignal bezüglich der nackten Sensoren für den Gasnachweis von 1000 ppm Methan, Propan und Benzol in Abhängigkeit von der Schichtdicke dargestellt. Die Empfindlichkeitsentwicklung ist eine Funktion der Schichtdicke. Bei fast allen Messungen, also unabhängig von Gassorte und Schichtdicke, liegt das relative Sensorsignal unter 100%. Dies bedeutet, daß die Selektormembranen mit niedrigem VTGG zu einer Verminderung der Empfindlichkeit führen. Diese Empfindlichkeitsveränderung ist dabei eine Funktion der Schichtdicke bzw. des Bedeckungsgrades:

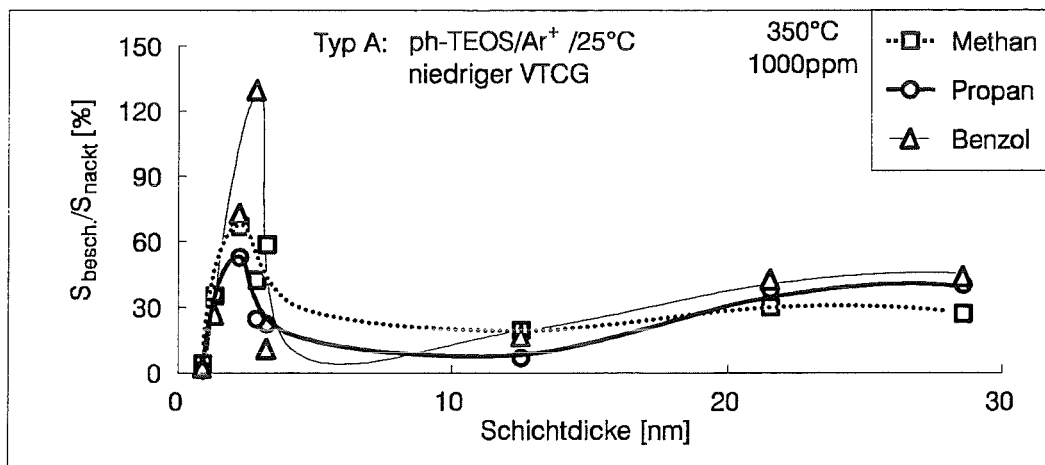


Abb. 39: Relatives Sensorsignal, bezogen auf nackten Sensor, von ebenen SnO₂-Sensoren, die mit SiO₂-Membranen des Typs A belegt sind (ph-TEOS/Ar⁺/25°C-Schichten mit niedrigem Vortemper-Kohlenstoffgehalt; siehe Text), in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Die Sensorsignale wurden bei 350°C für 1000 ppm der Gase Methan, Propan und Benzol bestimmt.

- Das Sensorsignal wird durch sehr dünne Schichten mit niedrigem Bedeckungsgrad für alle gemessenen Gase stark herabgesetzt.

- Mit zunehmender Schichtdicke (bzw. Bedeckung) nimmt das relative Sensorsignal zu und erreicht bei 2 nm, wo gerade vollständige Bedeckung erreicht ist, ein Maximum. Dieses Maximum ist für Benzol am stärksten ausgeprägt, hier liegt sogar mit 120 % relativem Sensorsignal gegenüber dem nackten Sensor eine leichte Empfindlichkeitserhöhung vor, die allerdings fast im Bereich der Reproduzierbarkeit der Messung von 10% liegt (siehe Abschnitt 6.3.3).
- Mit weiter zunehmender Schichtdicke nimmt nun das relative Sensorsignal bis zu einer Schichtdicke von etwa 12 nm ab.
- Mit noch weiter zunehmender Schichtdicke, bis zu etwa 28 nm, nimmt das relative Sensorsignal für alle gemessenen Gase wieder leicht zu.

9.2.1.1.2 SiO₂-Membranen vom Typ B

Die Beschichtung mit ph-TEOS/Ar⁺/25°C-Schichten mit hohem VTG (C/Si-Atomverhältnis > 4) führt gegenüber den nackten Sensoren zu einer Erhöhung der spezifischen Leitfähigkeit in Reinfluft um einen Faktor von 1.5 ± 0.5 .

Abb. 40 zeigt den Einfluß der SiO₂-Membranen des Typs B auf das Sensorverhalten. Hier ist das relative Sensorsignal bezüglich der nackten Sensoren für den Gasnachweis von 1000 ppm Methan, Propan und Benzol in Abhängigkeit von der Schichtdicke dargestellt. Die Empfindlichkeitsentwicklung ist eine Funktion der Schichtdicke:

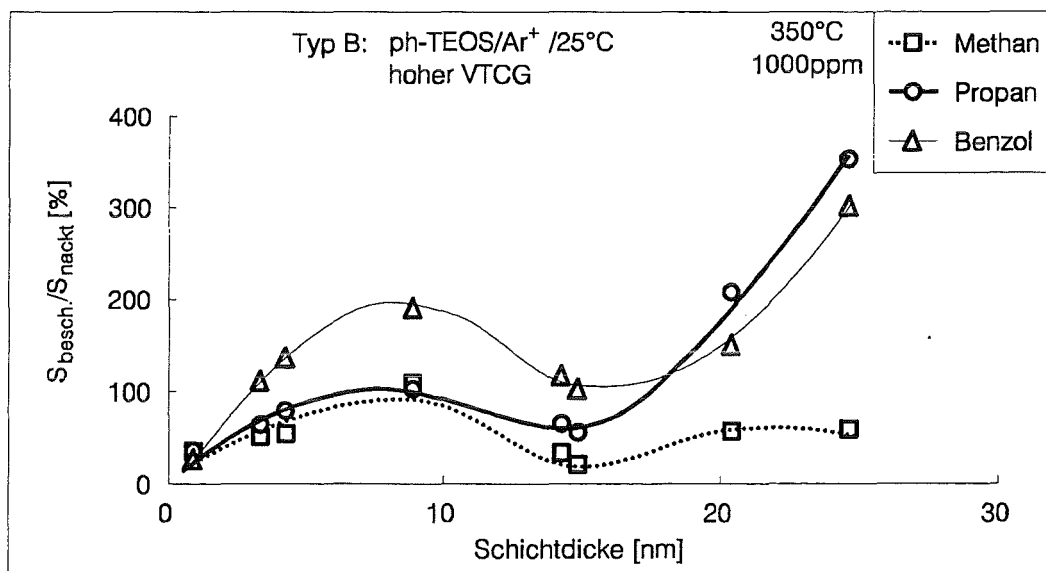


Abb. 40: Relatives Sensorsignal, bezogen auf nackten Sensor, von ebenen SnO₂-Sensoren, die mit SiO₂-Membranen des Typs B belegt sind (ph-TEOS/Ar⁺/25°C-Schichten mit hohem Vortemperatur-Kohlenstoffgehalt; siehe Text), in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Die Sensorsignale wurden bei 350°C für 1000 ppm der Gase Methan, Propan und Benzol bestimmt.

- Bei sehr dünnen Schichten (1 nm) ergibt sich zunächst eine Abschwächung des Sensorsignals durch die Beschichtung.

- Bis zu etwa 9 nm Schichtdicke steigt das relative Sensorsignal bei allen gemessenen Gasen und erreichen dort ein Maximum.
- Oberhalb 9 nm nehmen die Sensorsignale mit der Schichtdicke wieder ab.
- Ab einer Schichtdicke oberhalb 15 nm nimmt für Benzol und Propan das relative Sensorsignal mit zunehmender Schichtdicke stark zu, während für Methan mit wachsender Schichtdicke nur eine schwache Empfindlichkeitssteigerung festzustellen ist.

Für Benzol liegt durch die Beschichtung, außer bei sehr dünnen Schichten (< 3 nm), eine Verstärkung des Sensorsignals gegenüber dem nackten Sensor vor; das relative Sensorsignal liegt, je nach Schichtdicke, zwischen 110 und 300 %. Für den Propannachweis zeigen die Sensoren oberhalb einer Schichtdicke von 20 nm eine absolute Empfindlichkeitssteigerung gegenüber den nackten Sensoren, die relativen Sensorsignale liegen zwischen 200 und 350 %. Für Methan findet man über den gesamten Schichtdickenbereich eine Erniedrigung des Sensorsignals gegenüber den nackten Sensoren. Die relativen Sensorsignale liegen, je nach Schichtdicke bei 20-100 %.

9.2.1.1.1.3 Vergleichende Betrachtung

Im Bereich sehr dünner Schichten bis etwa 1 nm wurde, sowohl für SiO_2 -Schichten mit niedrigem, als auch mit hohem Vortemper-Kohlenstoffgehalt, eine Abschwächung der Sensorsignale gefunden. Diese ist vermutlich auf eine elektronische Veränderung des SnO_2 -Detektormaterialies zurückzuführen, denn beide Beschichtungsarten verursachen gegenüber den nackten Sensoren eine Erhöhung der spezifischen Leitfähigkeit in Reinluft um etwa das 1.5-fache. Wie für die nackten Sensoren diskutiert, führt eine Erhöhung der spezifischen Leitfähigkeit zur Verminderung der Empfindlichkeit des Sensors (siehe Abschnitt 7.3.1).

Mit zunehmender Beschichtungsdicke durchläuft die Empfindlichkeit für beide Beschichtungsarten ein Maximum, in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Dieses liegt bei den SiO_2 -Membranen des Typs A bei etwa 2 nm, bei denen des Typs B bei etwa 9 nm. Der Anstieg der Empfindlichkeit bis zu der Schichtdicke von 2 nm bzw. 9 nm könnte dabei an einer verbesserten Adsorption der organischen Moleküle auf der SiO_2 -Membran gegenüber SnO_2 liegen. Der Abfall der Empfindlichkeit oberhalb dieser Schichtdicken könnte an einer überlagerten Transporthemmung liegen. Die Tatsache, daß die Transporthemmung bei den Membranen mit hohem VTCG erst bei einer Schichtdicke von 9 nm zum Tragen kommt, läßt auf eine höhere Permeabilität gegenüber den Membranen mit niedrigem VTCG schließen.

Oberhalb einer Schichtdicke von etwa 10 nm bei Membranen des Typs A bzw. 15 nm bei Membranen des Typs B kommt es mit zunehmender Schichtdicke zu einer Empfindlichkeitssteigerung der Sensoren. Diese ist bei den SiO_2 -Membranen mit hohem VTCG für die Gase Propan und Benzol so groß, daß im Bereich zwischen 15 und 25 nm sogar eine absolute Empfindlichkeitssteigerung gegenüber nackten Sensoren von maximal Faktor 3.5 beobachtet wird. Eine solche Steigerung der Empfindlichkeit gegenüber den nackten Sensoren, die noch dazu mit steigender Schichtdicke zunimmt, läßt sich nur mit einer aktivierenden Wirkung der Membran selbst auf die Nachweisreaktion erklären. Bei den Schichten mit niedrigem VTCG ist die mit der Schichtdicke zunehmende Empfindlichkeit weniger stark ausgeprägt. Dies könnte zwei Ursachen haben:

Die Diffusionsbarriere durch die Schichten mit niedrigem VTCCG könnte so groß sein, daß der aktivierende Effekt weitgehend kompensiert wird. Es ist aber auch denkbar, daß die aktivierende Wirkung selbst eine Funktion des Kohlenstoffgehalts bzw. des SiC-Bindungsgehaltes vor Temperatur ist, und zwar in der Form, daß die aktivierende Wirkung mit wachsendem VTCCG bzw. SiC-Gehalt vor Temperatur steigt.

9.2.1.1.2 Selektivität

Zur Beurteilung der selektiven Wirkung der Beschichtung wurden die auf Methan bezogenen Selektivitätskoeffizienten betrachtet (Def. siehe Abschnitt 6.3), die sich aus den Sensorsignalen bei 1000 ppm der Gase bei einer Betriebstemperatur von 350°C ergaben. Neben Methan, Propan und Benzol wurden auch noch die Gase Toluol und Wasser betrachtet, Toluol, um die Wirkungsweise von Aromaten allgemein abschätzen zu können, und Wasser, um die Querempfindlichkeit durch Luftfeuchte zu untersuchen.

9.2.1.1.2.1 SiO₂-Membranen vom Typ A

Die Selektivitätswirkung der SiO₂-Membranen mit niedrigem VTCCG ist ebenfalls eine Funktion der Schichtdicke. Es lassen sich drei Dickenbereiche einteilen, innerhalb derer man tendenziell übereinstimmendes selektives Verhalten findet. Diese sind die Bereiche {< 2 nm}, {2-12 nm} und {> 12 nm}:

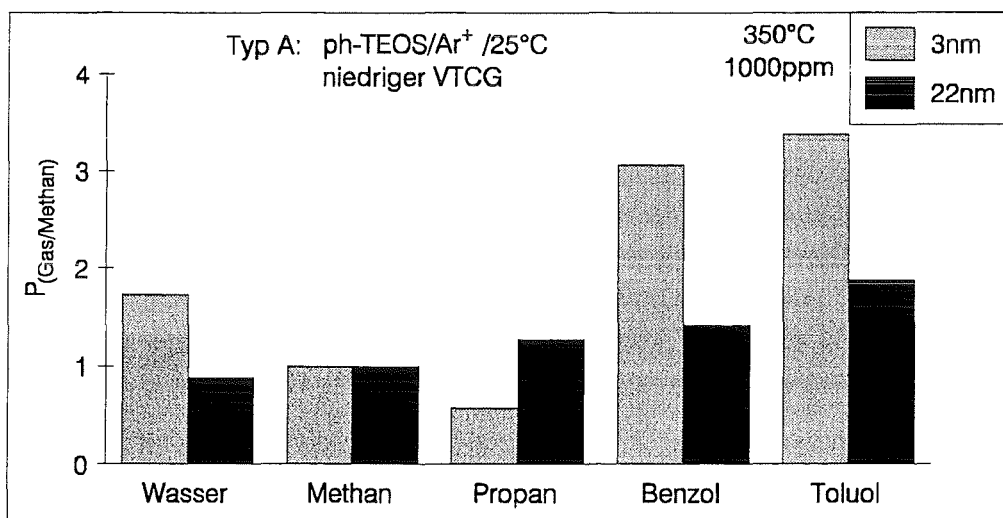


Abb. 41: Selektive Wirkung von glatten Sensoren mit SiO₂-Membranen des Typs A (ph-TEOS/Ar⁺/25°C-Schichten mit niedrigem VTCCG) im Dickenbereich {2-12 nm} und {>12 nm}, exemplarisch gezeigt an zwei Sensoren aus den entsprechenden Gruppen (3 nm und 22 nm). Darstellung enthält die auf Methan bezogenen Selektivitätskoeffizienten $P_{(\text{Gas};\text{Methan})}$ bei 350°C für 1000 ppm der Gase Wasser, Methan, Propan, Benzol und Toluol.

- Sehr dünne Schichten im Bereich $\{ < 2 \text{ nm} \}$, die unvollständige Bedeckung aufweisen, bewirken eine globale Empfindlichkeitsverminderung, wobei alle Gase in etwa gleich stark abgeschwächt werden. Es findet also keine Selektivitätsveränderung der Sensoren durch sehr dünne Beschichtung statt.
- Im Dickenbereich $\{ 2\text{-}12 \text{ nm} \}$ findet man dagegen einen Einfluß der Beschichtung auf das Selektivitätsverhalten des Sensors. Die prinzipielle Wirkung ist exemplarisch anhand eines Sensors aus dieser Gruppe (3 nm) in Abb. 41 gezeigt. Hier ist der Selektivitätskoeffizient $P_{(\text{Gas}; \text{Methan})}$ (siehe Abschnitt 6.3.2), der aus dem relativen Sensorsignal für 1000 ppm 350°C ermittelt wurde, für die Gase Wasser, Methan, Propan, Benzol und Toluol als Säulendiagramm dargestellt. Man erkennt, daß in der Reihenfolge Wasser/Methan/Propan, also mit zunehmender Molekülgröße, das Sensorsignal durch die Beschichtung abgeschwächt wird. Im Gegensatz zu den TEOS/H₂O/300°C-Beschichtungen setzt sich diese Entwicklung jedoch in Richtung der noch größeren Moleküle Benzol und Toluol nicht fort, vielmehr steigt der Selektivitätskoeffizient für Aromaten wieder an. Die selektive Wirkung läßt sich also als eine Größenseparation und eine überlagerte Bevorzugung des Nachweises aromatischer Moleküle beschreiben.
- Im Dickenbereich $\{ > 12 \text{ nm} \}$ weisen die Schichten eine selektive Wirkung auf, die in Abb. 41 exemplarisch für einen Sensor aus dieser Gruppe (22 nm) dargestellt ist. Die Selektionswirkung macht sich in einem mit der Molekülgröße steigenden relativen Sensorsignal bemerkbar.

Bezogen auf das Potenzgesetz des Nachweises (siehe Abschnitt 6.3.2), wurde für Wasser sowie die Alkane Methan und Propan ermittelt, daß sich der Exponent der Potenzfunktion durch die Beschichtung nicht ändert. Für die Aromaten ist dieser nach der Beschichtung größer als bei den nackten Sensoren. Für Benzol liegt das Verhältnis der Exponenten des Nachweisgesetzes $\text{Exp}_{(\text{besch})}/\text{Exp}_{(\text{nackt})}$ bei 1.3 ± 0.2 , für Toluol bei 1.2 ± 0.1 . Es wurde dabei keine Abhängigkeit dieses Verhältnisses von der Schichtdicke festgestellt.

9.2.1.1.2.2 SiO₂-Membranen vom Typ B

Abb. 42 zeigt den Selektivitätskoeffizienten gegenüber Methan $P_{(\text{Gas}; \text{Methan})}$ von Sensoren mit SiO₂-Membranen hohen VTCG für 1000 ppm der Gase Wasser, Methan, Propan und Benzol in Abhängigkeit von der Schichtdicke (Definition des Selektivitätskoeffizienten in Abschnitt 6.3.2).

Die Selektivitätswirkung ist eine Funktion der Schichtdicke. Sehr dünne Schichten verändern die Selektivität nicht, der Selektivitätskoeffizient aller Gase gegenüber Methan liegt bei etwa 1. Für Propan und Benzol findet man im Dickenbereich von ca. 1-5 nm zunächst eine mit der Schichtdicke zunehmende Bevorzugung des Nachweises gegenüber Methan, dann bis zu einer Schichtdicke von ca. 9 nm eine mit der Schichtdicke wieder abnehmende Bevorzugung. Ab dieser Dicke nehmen dann die relativen Sensorsignale dieser Gase gegenüber dem relativen Sensorsignal des Methans stark zu. Für Wasser ist festzustellen, daß bis zu einer Schichtdicke von ca. 15 nm dessen Nachweis gegenüber Methan erheblich verbessert wird. Oberhalb dieser Schichtdicke nimmt der Selektivitätskoeffizient wieder ab.

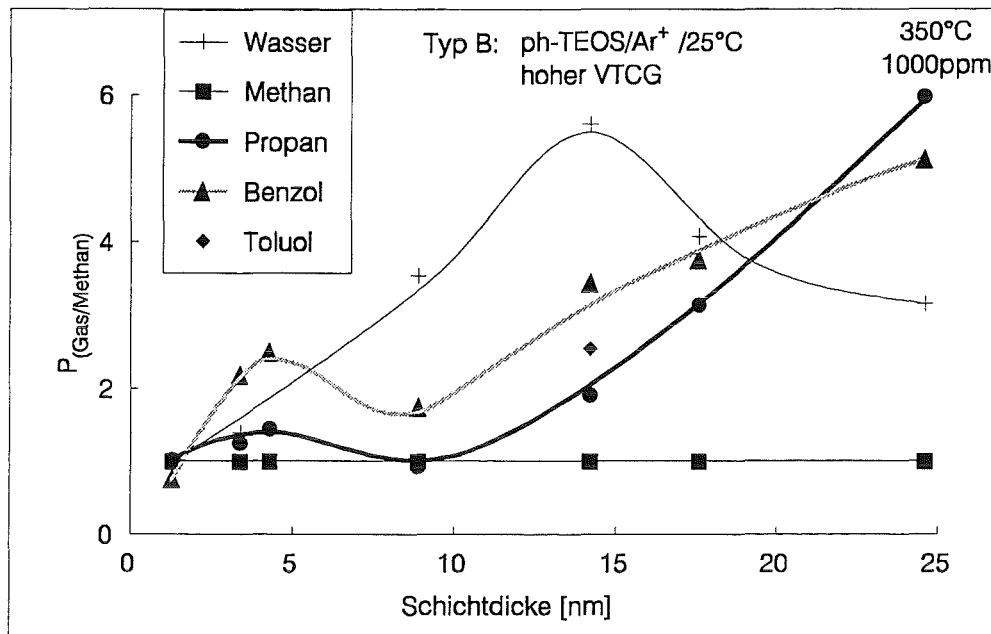


Abb. 42: Selektive Wirkung von ebenen Sensoren mit SiO₂-Membranen des Typs B (ph-TEOS/Ar⁺/25°C-Schichten mit hohem VTCG). Dargestellt sind die Selektivitätskoeffizienten $P_{(\text{Gas}; \text{Methan})}$ für 1000 ppm der Gase Wasser, Methan, Propan, Benzol und Toluol bei 350°C, in Abhängigkeit von der Schichtdicke.

Insgesamt findet man über den gesamten Dickenbereich, daß durch die Beschichtung der Wasser-, Benzol- und Propannachweis gegenüber dem des Methans begünstigt wird, denn die Selektivitätskoeffizienten $P_{(\text{Gas}; \text{Methan})}$ liegen bei diesen Gasen jeweils über 1.

Die Bevorzugung des Benzolnachweises gegenüber dem Methannachweis macht sich auch in der Potenzfunktion des Nachweisgesetzes bemerkbar. Das Verhältnis der Exponenten $\text{Exp}_{(\text{besch.})}/\text{Exp}_{(\text{nackt})}$ liegt bei 1.25 ± 0.1 . Eine Bevorzugung des Nachweises sowie eine Erhöhung des Exponenten im Nachweisgesetz findet sich auch für Toluol. Es handelt sich also um eine allgemeine Aromatenbevorzugung. Der Exponent wird dabei unabhängig von der Schichtdicke erhöht. Für Propan und Wasser findet man dagegen keine Veränderung des Exponenten im Nachweisgesetz. Die beste Benzol/Methan-Trennung zugunsten des Benzols tritt bei einer Schichtdicke von 25 nm ein, der Selektivitätsfaktor $P_{(\text{Benzol}/\text{Methan})}$ beträgt 5.

Für Propan läßt sich gegenüber Methan bis zu einer Schichtdicke von ca. 10 nm nur eine geringe selektive Verbesserung des Nachweises feststellen. Oberhalb dieser Schichtdicke liegt dagegen eine starke Bevorzugung des C-reicheren Gases Propan vor, bei einer Schichtdicke von ca. 25 nm beträgt der Selektivitätskoeffizient $P_{(\text{Propan}; \text{Methan})}$ ca. 6.

Die Benzol/Propan-Trennung ist über den Schichtdickenbereich 3-15 nm konstant, der Selektivitätskoeffizient $P_{(\text{Benzol}/\text{Propan})}$ beträgt 1.8. Die Aromatenbevorzugung gilt also nicht nur im Hinblick auf Methan, sondern allgemein.

9.2.1.1.2.3 Vergleichende Betrachtung

Für beide Beschichtungsarten findet man über den gesamten Schichtdickenbereich eine Verbesserung des Nachweises von Benzol und Toluol gegenüber Methan. Diese Bevorzugung macht sich auch in einer Veränderung des Nachweisgesetzes bemerkbar. Der Exponent der Potenzfunktion ist gegenüber den nackten Sensoren erhöht. Diese Exponentenerhöhung ist unabhängig von der Schichtdicke und daher entweder auf elektronische Veränderung des SnO_2 oder verändertes Adsorptionsverhalten auf SiO_2 gegenüber SnO_2 zurückzuführen.

Der aktivierende Effekt der Membran, welcher sich aus der Diskussion der Empfindlichkeitsentwicklung mit der Schichtdicke ergab, wirkt anscheinend selektiv auf den Nachweis. Es wird bei großer Schichtdicke für beide Beschichtungsarten ein bevorzugter Nachweis der großen Moleküle Propan, Benzol und Toluol gegenüber dem kleinen Methan gefunden. Die aktivierende Wirkung begünstigt also große Moleküle. Dabei ist ein Indiz für den aktivierenden Effekt, daß die selektive Wirkungsweise der Beschichtung mit zunehmender Schichtdicke stärker wird, denn das bedeutet gleichzeitig eine Erhöhung der Wechselwirkungsstrecke der organischen Gase mit der Membran. Die selektive Wirkung von ca. 20 nm dicken SiO_2 -Membranen ist bei solchen mit hohem VTCG sehr viel größer als bei Schichten mit niedrigem VTCG. Dies unterstützt die These, daß der hohe Vortemper-Kohlenstoffgehalt und der damit verbundene hohe SiC-Bindungsanteil vor Temperung die Stärke der aktivierenden Membranwirkung erhöht.

Die Wasserquerempfindlichkeit bezüglich des Methannachweises wächst bei den SiO_2 -Membranen mit hohem VTCG mit der Schichtdicke um bei ca. 15 nm ein Maximum zu durchlaufen. Anscheinend kann im unteren Schichtdickenbereich das kleinere H_2O besser durch die Schicht diffundieren als Methan. Oberhalb dieser Schichtdicke sinkt dann jedoch die Querempfindlichkeit. Es scheint als ob die aktivierende Wirkungsweise der Membran speziell auf organische Gase wirkt.

9.2.1.1.3 Ansprechzeit

Die Ansprechzeit der beschichteten Sensoren, insbesondere im Vergleich zu den nackten Sensoren, enthält eine Aussage über die Diffusionsbarriere, die durch die Beschichtung verursacht wird. Es wurde die $t(90)$ -Zeit für die Gase Methan, Propan und Benzol, jeweils im Konzentrationsbereich 5-15 ppm, gemessen. Da gerade in diesem unteren Konzentrationsbereich bei den nackten Sensoren eine Konzentrationsabhängigkeit der $t(90)$ -Zeit vorliegt (siehe Abschnitt 7.3.2), enthalten die Diagramme jeweils die Ansprechzeiten für die beschichteten sowie die nackten Sensoren bei der gewählten Konzentration.

9.2.1.1.3.1 SiO₂-Membranen vom Typ A

In Abb. 43 ist die $t(90)$ -Zeit von drei beschichteten Sensoren für die Gase Methan, Propan und Benzol in Abhängigkeit von der Beschichtungsdicke dargestellt. Außerdem enthält das Diagramm die entsprechenden Ansprechzeiten der nackten ReSp-Sensoren bei den gewählten Konzentrationen. Man erkennt, daß bei einer Beschichtungsdicke von 3 nm die Ansprechzeiten für alle Gase bei etwa 40 s liegen und damit auch im Bereich der Ansprechzeit von nackten Sensoren bei den entsprechenden Konzentrationen. Die 12 nm dicke Schicht bewirkt dagegen eine drastische Zunahme der $t(90)$ -Zeit für die Gase Methan, Propan und Wasser. Das Methan wird um das doppelte, Propan sogar um den Faktor 19 langsamer nachgewiesen.

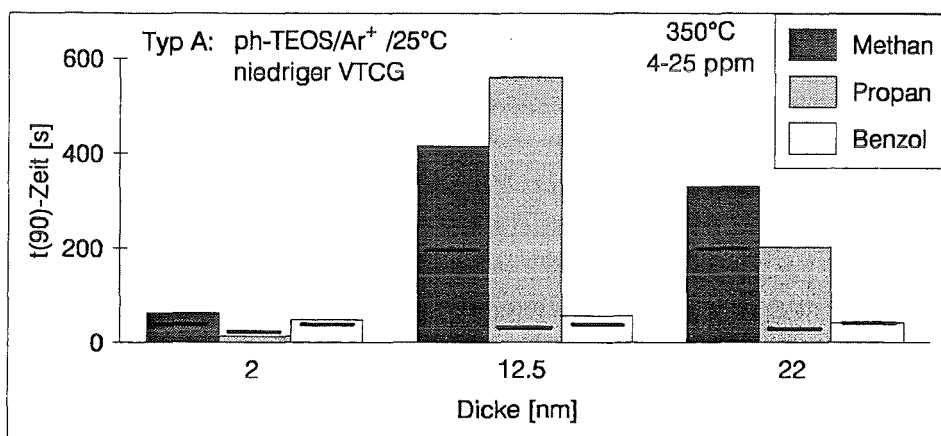


Abb. 43: Ansprechzeit von ebenen Sensoren mit unterschiedlich dicken SiO₂-Membranen des Typs A (ph-TEOS/Ar⁺/25°C-Schichten mit niedrigem VTTCG), für die Gase Methan, Propan und Benzol, im Konzentrationsbereich 4-25 ppm bei einer Betriebstemperatur von 350°C. Die Horizontallinien entsprechen den Ansprechzeiten der nackten Sensoren bei den speziellen Konzentrationen und Gasen.

Bei weiterer Zunahme der Schichtdicke findet man wieder eine Verringerung der $t(90)$ -Zeiten. Es ist auffällig, daß die Ansprechzeiten sehr gassortenabhängig sind. So führt die Beschichtung für Benzol im gesamten Schichtdickenbereich zu keiner Verlängerung der Ansprechzeit.

9.2.1.1.3.2 SiO₂-Membranen vom Typ B

In Abb. 44 ist für verschiedene, durch SiO₂-Membranen mit hohem VTTCG beschichtete Sensoren die $t(90)$ -Zeit für die Gase Methan (10 ppm), Propan (6 ppm) und Benzol (10 ppm) in Abhängigkeit von der Schichtdicke dargestellt. Zudem enthält das Diagramm die entsprechenden Ansprechzeiten der nackten Sensoren bei dieser Konzentration. Es ist zu erkennen, daß die Ansprechzeiten bei geringer Schichtdicke sogar unterhalb der Werte nackter Sensoren liegen. Für Methan wird über den gesamten Schichtdickenbereich eine Verminderung der Ansprechzeit gefunden.

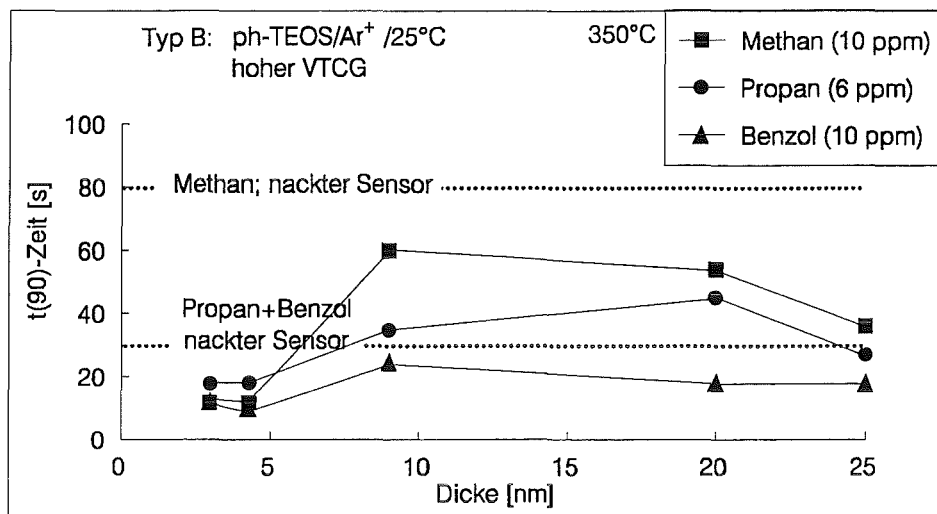


Abb. 44: Ansprechzeit von ebenen Sensoren mit SiO₂-Membranen des Typs B (ph-TEOS/Ar⁺/25°C-Schichten mit hohem VTTCG) für die Gase 10 ppm Methan, 6 ppm Propan und 10 ppm Benzol bei einer Betriebstemperatur von 350°C, in Abhängigkeit von der Schichtdicke aufgetragen. Die unterbrochenen Linien stellen die entsprechenden Ansprechzeiten der nackten Sensoren bei der gewählten Konzentration dar.

9.2.1.1.3.3 Vergleichende Betrachtung

Die SiO₂-Membranen mit niedrigem VTTCG führen bei Schichtdicken über 5 nm zu einer gravierenden Verlängerung der t(90)-Zeit. Demgegenüber bewirken die Schichten mit hohem VTTCG auch bei großer Schichtdicke von bis zu 25 nm keine Verlängerung der Ansprechzeit. Der hohe C-Gehalt vor Temperung führt also zu Membranen mit besserer Permeabilität. Die Tatsache, daß die Ansprechzeiten der Sensoren mit Membranen des Typs B überwiegend unter denen der nackten Sensoren liegen, spricht erneut für die aktivierende Wirkung der Membran auf den Nachweis. Auch die Beobachtung, daß bei den Sensoren mit Schichten des Typs A im Dickenbereich 15-22 nm die t(90)-Zeit mit der Schichtdicke abnimmt, könnte auf diese aktivierende Wirkung der Membran deuten.

9.2.1.1.4 IR-Experiment zur aktivierenden Wirkung der Membranen

Wie gerade beschrieben, führt die Beschichtung, vor allem mit dicken SiO₂-Membranen hohen VTTCG zu einem verbesserten Nachweis großer Moleküle. Daher wurden Experimente unternommen, diese Wirkung auch gasanalytisch nachzuweisen.

Dazu wurde ein nackter Sensor sowie ein mit einer 25 nm dicken SiO₂-Membran des Typs B (ph/Ar⁺/25°C-Schicht, hoher Vortemper-Kohlenstoffgehalt) versehener Sensor in einem abgeschlossenen Gefäß für 20 min einer toluolhaltigen (200 ppm) Atmosphäre ausgesetzt. Die Sensoren lagen dabei auf einer Heizeinrichtung, die auf 350°C geheizt wurde. Zum Blindversuch wurde die Heizung ohne den Sensor der gleichen Prozedur ausgesetzt. Die durch die Nachweisreaktion entstandene Gaszusammensetzung wurde im IR-Experiment untersucht. Danach waren

im Reaktionsraum an C-haltigen Gasen nur Toluol und CO₂ zugegen. Daraus wird geschlossen, daß, im Rahmen der Genauigkeit der Messung, bei der Oxidationsreaktion des Toluol neben CO₂ keine andersartigen C-haltigen Produkte gebildet werden. Die Gaskonzentration und die Expositionszeit wurden konstant gehalten, so daß die gebildete CO₂-Menge dann einer integralen Reaktionsgeschwindigkeit entspricht. Im Reaktionsraum oberhalb des beschichteten Sensors wurde eine um 7 % höhere CO₂-Konzentration festgestellt als beim nackten Sensor. Dies bedeutet, daß die Reaktion beim beschichteten Sensor um diesen Prozentsatz schneller abläuft als beim nackten Sensor. Dieses Experiment bestätigt die Annahme, daß die SiO₂-Membranen mit hohem VTTCG einen aktivierenden Einfluß auf den Nachweis großer Moleküle hat.

9.2.1.1.5 Diskussion

Die Beschichtung mit phTEOS/Ar⁺/25°C-Membranen führt zu einer Änderung der elektronischen Struktur des SnO₂, denn die spezifische Leitfähigkeit in Reinluft ist gegenüber den nackten Sensoren um einen Faktor von ca. 1.5 erhöht.

Es findet sich, unabhängig vom Vortemper-Kohlenstoffgehalt (VTTCG), eine Bevorzugung des Nachweises von Aromaten gegenüber den nackten Sensoren. Diese drückt sich auch in einer schichtdickenunabhängigen Erhöhung des Exponenten der Potenzfunktion des Nachweises aus, die ausschließlich für den Nachweis der Aromaten gefunden wurde. Für diesen Effekt kommt entweder eine Änderung der signalerzeugenden Metalloxidoberfläche oder der Austausch der adsorbierenden Oberfläche von Metalloxid zu SiO₂ als Ursache in Betracht.

Die Beschichtung mit niedrigem VTTCG führt zu einer Diffusionsbarriere. Diese macht sich in einer Verminderung der Empfindlichkeit auf durchschnittlich 40 % sowie einer Erhöhung der Ansprechzeit um einen Faktor von maximal 20 jeweils gegenüber den nackten Sensoren bemerkbar. Diese Diffusionsbarriere wird bei Schichten mit hohem VTTCG nicht festgestellt. Die Empfindlichkeiten liegen z.T sogar über den Werten für nackte Sensoren. Auch die Ansprechzeit ist im Vergleich zu den nackten Sensoren überwiegend vermindert. Daher kann angenommen werden, daß hohe VTTCG nach der Temperung zu Schichten hoher Permeabilität führen.

Die Schichten hoher Dicke führen zu einer aktivierenden Wirkung, die selektiv den Nachweis großer Moleküle begünstigt. Diese Wirkung wächst dabei mit zunehmendem VTTCG. Es gibt mehrere Indizien, die für solch eine aktivierende Wirkung der Membran sprechen:

- Es wurde bei den SiO₂-Membranen mit hohem VTGG ab einer Schichtdicke von 15 nm eine Empfindlichkeitssteigerung für den Propan- und Benzolnachweis gegenüber den nackten Sensoren gefunden, die mit zunehmender Schichtdicke und damit zunehmender Wechselwirkungsstrecke mit der Membran wächst.
- Die selektive Wirkung in Richtung einer Bevorzugung großer Moleküle wächst ebenfalls mit der Schichtdicke. Das widerspricht einer rein passiven Filterwirkung der Beschichtung, die gerade zu Unterdrückung großer Moleküle führen sollte.
- Die Ansprechzeit bei Membranen mit hohem VTTCG ist gegenüber den nackten Sensoren vermindert.

- IR-Experimente zeigen, daß die Nachweisreaktion an Sensoren mit SiO_2 -Membranen hohen VTCG schneller verläuft als an nackten Sensoren.

Ein hoher Vortemper-Kohlenstoffgehalt ist mit einem hohen SiC-Bindungsanteil vor der Temperung verknüpft (siehe Abschnitt 9.1.1). Bei der Temperung der Schichten werden nun diese SiC-Bindungen gebrochen, denn es verbleibt reines SiO_2 . Anscheinend führt dieser Bruch der SiC-Bindungen zu einem stark gestörten SiO_2 -Netzwerk, wobei einerseits eine Membran geringer Dichte und damit hoher Permeabilität verbleibt und andererseits die Störstellen einen aktivierenden Einfluß auf den Nachweis ausüben.

9.2.1.2 Schichtpräparation bei 300°C

9.2.1.2.1 Sensitivität

Der Einfluß von ph-TEOS/ Ar^+ /300°C-Schichten kann Abb. 45 entnommen werden. Hier ist das relative Sensorsignal (bezogen auf den nackten Sensor) für zwei Sensoren mit unterschiedlichen Membrandicken, für 1000 ppm der Gase Wasser, Methan, Propan, Benzol und Toluol dargestellt.

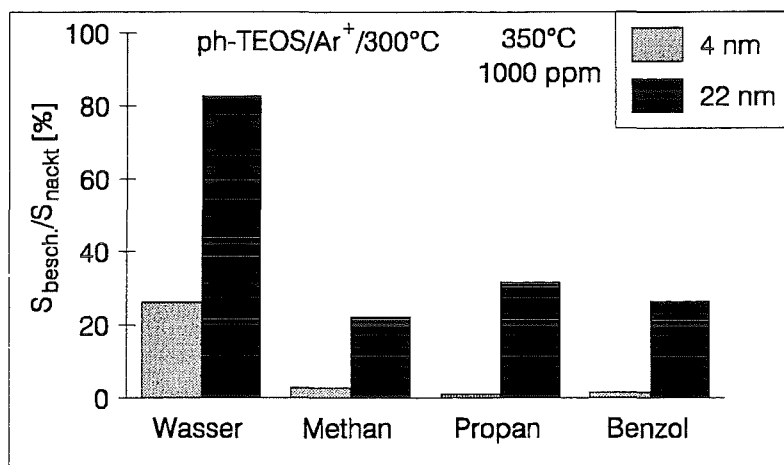


Abb. 45: Einfluß von ph-TEOS/ Ar^+ /300°C-Schichten auf Sensitivität und Selektivität der ebenen SnO_2 -Sensoren. Relatives Sensorsignal, bezogen auf den nackten Sensor, von zwei beschichteten Sensoren der Dicke 4 und 22 nm, für 1000 ppm der Gase Wasser, Methan, Propan, Benzol und Toluol, bei einer Betriebstemperatur von 350°C.

Die Beschichtung führt in beiden Fällen zu einer Verminderung des Sensorsignals für alle Gase. Die Verminderung ist bei der 4 nm dicken Schicht größer als bei der 21 nm dicken Schicht. Die 4 nm dicke Beschichtung führt zu einer Erhöhung des Leitwerts in Reinluft, bei der 21 nm dicken Schicht findet man eine entsprechende Verminderung, jeweils bezogen auf den Zustand des nackten Sensors. Damit wird, nach den Ausführungen zu nackten Sensoren, wonach mit zunehmendem Leitwert in Reinluft das Sensorsignal abnimmt, diese ungewöhnliche Empfindlichkeitssteigerung verständlich.

9.2.1.2.2 Selektivität

Die Beschichtung führt für organische Gase nur zu einer globalen Empfindlichkeitsverminderung, die Selektivität entspricht jedoch in etwa dem Zustand der nackten Sensoren. Für den Sensor mit der 4 nm dicken Beschichtung beläuft sich das mittlere relative Sensorsignal aus den Messungen an organischen Gasen auf $1.7 \pm 0.7 \%$, bei dem Sensor mit der 21 nm dicken Schicht auf $26 \pm 3.6 \%$. Aus den geringen Standardabweichungen wird die geringe selektive Wirkung der Beschichtung deutlich, die annähernd im Bereich der Reproduzierbarkeit der Messung liegt. Die einzige Veränderung liegt in der Bevorzugung des Wassernachweises durch die Beschichtung; das relative Sensorsignal für Wasser beläuft sich im ersten Fall auf 26%, im zweiten Fall auf 83%.

9.2.1.2.3 Ansprechzeit

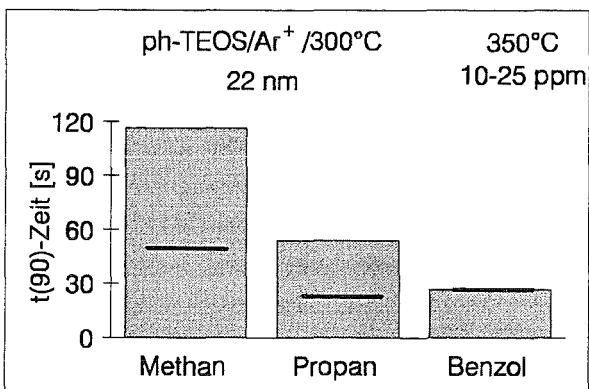


Abb. 46 zeigt die Ansprechzeit eines 22 nm dick ph-TEOS/Ar⁺/300°C-beschichteten Sensors bei Gasexposition zwischen 5 und 10 ppm der Gase Methan, Propan und Benzol. Zusätzlich enthält das Diagramm die vergleichbaren Ansprechzeiten der nackten Sensoren bei gleichen Konzentrationen. Man erkennt, daß die t(90)-Zeit von Methan und Propan verdoppelt sind; nur für Benzol bleibt diese in etwa gleich.

Abb. 46: Ansprechzeit von ebenen Sensoren mit 22 nm dicker ph-TEOS/Ar⁺/300°C-Schicht für die Gase Methan, Propan und Benzol, im Konzentrationsbereich 10-25 ppm bei einer Betriebstemperatur von 350°C. Die Horizontallinien entsprechen den Ansprechzeiten der nackten Sensoren bei den speziellen Konzentrationen und Gasen.

9.2.1.2.4 Diskussion

Die Beschichtung führt zu keiner selektiven Wirkung der Membran bezüglich der organischen Gase, sondern nur zu einer Empfindlichkeitsverminderung sowie einer Bevorzugung des Störgases Wasser. Darüber hinaus bewirkt die Beschichtung für Methan und Propan eine Verlängerung der Ansprechzeit gegenüber den nackten Sensoren. Daher ist diese Beschichtungsart für den Einsatz auf Sensoren, zumindest bei der Betriebstemperatur von 350°C, nur bedingt geeignet.

9.2.1.3 Temperaturabhängigkeit des Nachweises

Um beurteilen zu können, welche Betriebstemperatur einen optimalen Nachweis ergibt, wurde die Temperaturabhängigkeit des Nachweises für Schichten mit unterschiedlichem Vortemperkohlenstoffgehalt (VTCG) untersucht und mit den Werten nackter Sensoren verglichen. Zudem geben diese Messungen Auskunft darüber, ob durch die Beschichtung ein veränderter Nachweismechanismus vorliegt.

Verglichen wurden drei Sensoren, die alle aus ph-TEOS unter Ar^+ -Ionenbeschuß erhalten wurden. Zwei Schichten wurden bei Raumtemperatur hergestellt. Ein beschichteter Sensor, der im folgenden C^{++} -Sensor genannt wird, besaß eine Beschichtung mit einem C/Si-Atomverhältnis vor der Temperung von 6.3 (SNMS+XPS) sowie einem SiC-Bindungsanteil vor Temperung von 45.8 % (XPS). Der zweite, sog. C^+ -Sensor hatte eine Schicht mit einem C/Si-Atomverhältnis vor der Temperung von 4.55 sowie einem SiC-Bindungsanteil von 23.3 %. Die unterschiedliche Zusammensetzung wurde dabei durch Variation der Herstellungsbedingungen erzielt (siehe Abschnitt 9.1.1.1). Der dritte, sog. C^0 -Sensor war übermantelt mit einer Schicht, die bei 300°C hergestellt wurde und ein C/Si-Atomverhältnis vor der Temperung von 1.08 besaß, wobei annähernd keine SiC-Bindungen vorlagen. Nach Temperung bei 350°C hatten alle drei SiO_2 -Membranen eine Schichtdicke von ca. 20 nm. An diesen Sensoren sowie an einem nackten Sensor wurden Sensortests bei 250°C , 350°C , 450°C und 550°C durchgeführt und die Sensorsignale bei 1000 ppm Gasexposition der organischen Gase Methan und Benzol ermittelt. Zur Abschätzung der Wasserquempfindlichkeit wurden Vergleichsmessungen mit 1000 ppm H_2O durchgeführt.

9.2.1.3.1 Sensitivität

In Abb. 47 (oben) ist das Sensorsignal für Methan in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur der Sensoren aufgetragen. Bei dem C^{++} -Sensor liegt das Nachweismaximum unterhalb 250°C , bei dem C^+ -Sensor bei etwa 300°C und das Maximum des C^0 -Sensors bei etwa 400°C . Mit zunehmendem VTCG wird also das Nachweismaximum für Methan zu tieferen Temperaturen verschoben. Es ist darüber hinaus auffällig, daß alle drei beschichteten Sensoren bei 250°C ein höheres Sensorsignal besitzen als der nackte Sensor. Dabei nimmt innerhalb der Gruppe der beschichteten Sensoren das Sensorsignal bei einer Betriebstemperatur von 250°C mit steigendem VTCG zu. Für den C^{++} -Sensor wird bei 250°C ein Sensorsignal für 1000 ppm Methan von 200 erreicht. Dieser Wert liegt damit weit über dem bei nackten Sensoren für 350°C (optimale Betriebstemperatur der nackten Sensoren) gefundenen Wert von 34 ± 22 . Bei 550°C findet man, daß alle drei beschichteten Sensoren ein geringeres Sensorsignal für 1000 ppm Methan besitzen als der nackte Sensor.

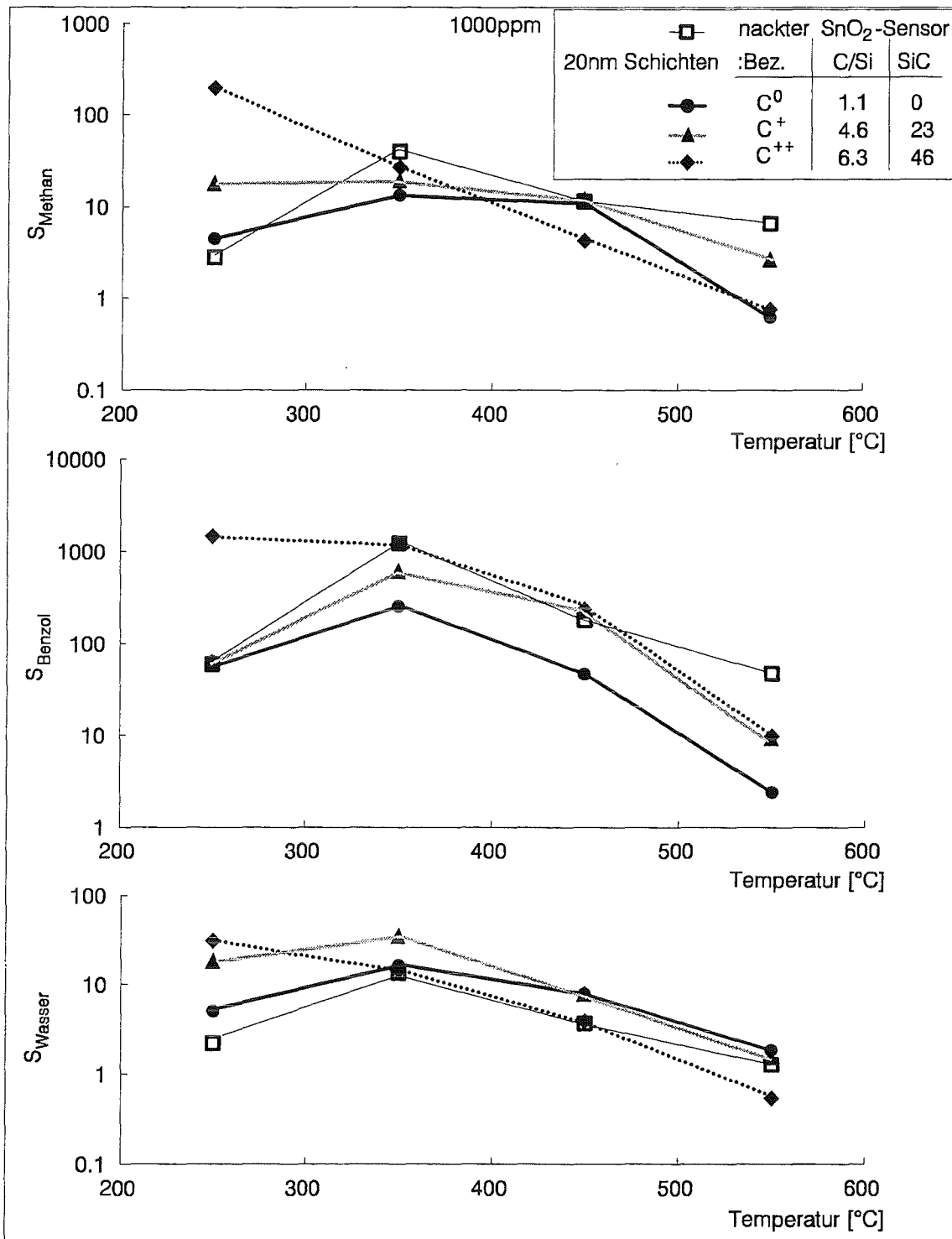


Abb. 47: Temperaturabhängigkeit der Sensorsignale von drei ph-TEOS/Ar⁺-beschichteten Sensoren (je 20 nm) mit unterschiedlichem VTCG und einem nackten Sensor (für 1000 ppm der Gase Methan, Benzol und Wasser)

Die Temperaturabhängigkeit des Benzolnachweises, in Abhängigkeit von der Beschichtungsart, kann Abb. 47 (Mitte) entnommen werden. Bei 250°C liegen die Sensorsignale oberhalb des Werts des nackten Sensors und nehmen mit steigendem C-Gehalt der ungetemperten Schicht weiter zu. Das absolute Sensorsignal des C⁺⁺-Sensors für 1000 ppm Benzol bei 250°C beträgt 1450. Auch dieser Wert liegt oberhalb der für nackte Sensoren gefundenen Werte von 650 ± 440 ,

die bei optimaler Temperatur von 350°C erhalten wurden. Er verhält sich damit wie beim Methannachweis. Bei 550°C liegen die Sensorsignale der beschichteten Sensoren jeweils unterhalb des Werts für den nackten Sensor.

Für die Temperaturabhängigkeit des H₂O-Nachweises, in Abhängigkeit von der Beschichtungsart, welche der Abb. 47 (unten) entnommen werden kann, findet man ebenfalls, daß bei 250°C die Sensorsignale oberhalb des Werts des nackten Sensors liegen. Mit steigendem C-Gehalt der ungetemperten Schicht nimmt dieser Wert zu.

Die Ansprechzeiten sind bei 250°C um maximal einen Faktor 7 größer als bei 350°C.

Die Beschichtung mit C-reichen ph-TEOS/Ar⁺/25°C-Schichten führt also zu Sensoren, die schon bei tieferen Betriebstemperaturen empfindlicher auf organische Gase reagieren als die nackten Sensoren. Dabei wächst die Empfindlichkeitssteigerung mit zunehmendem VTCG.

9.2.1.3.2 Selektivität

Betrachtet man nur einen Sensor und vergleicht die prozentualen Sensorsignale für verschiedene Gase, so erkennt man aus Abb. 47, daß die Temperaturabhängigkeit für verschiedene Gase differiert. Eine Veränderung der Sensorbetriebstemperatur bewirkt also eine Selektivitätsveränderung. Zur Verdeutlichung dieses Sachverhalts ist in Abb. 48 das Sensorsignalverhältnis von Benzol zu Methan bzw. von Methan zu Wasser (jeweils bei 1000 ppm Gasexposition), in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur der Sensoren C⁺⁺-Sensor, C⁰-Sensor und des nackten Sensors, gezeigt.

Für das $S_{(\text{Methan})}/S_{(\text{Wasser})}$ -Verhältnis ergibt sich beim nackten Sensor, daß mit ansteigender Temperatur dieser Wert zunimmt, daß also mit der Temperatur der Nachweis des Wassers gegenüber dem des Methans verschlechtert wird. Der gegenteilige Effekt ist beim C⁺⁺-Sensor zu beobachten. Hier wird mit zunehmender Temperatur Wasser gegenüber Methan immer besser nachgewiesen. Eine gute Unterdrückung des Störgases Wasser gegenüber Methan wird also beim C⁺⁺-Sensor schon bei 250°C erreicht, wohingegen beim nackten Sensor dafür eine Betriebstemperatur von 550°C notwendig ist. Der C⁰-Sensor zeigt über den gesamten Temperaturverlauf ein in etwa konstantes selektives Verhalten gegenüber den Gasen Methan und Wasser. Der Quotient $S_{(\text{Methan})}/S_{(\text{Wasser})}$ liegt jeweils unterhalb der entsprechenden Kurven vom nackten und vom C⁺⁺-Sensor. Die sich darin ausdrückende große Querempfindlichkeit gegenüber Wasser kann also beim C⁰-Sensor auch durch Temperaturvariation nicht vermindert werden.

Bezüglich des Verhältnisses $S_{(\text{Benzol})}/S_{(\text{Methan})}$ der drei Sensoren, in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur, findet man für den nackten Sensor die beste Trennung der Gase Benzol und Methan zugunsten Benzol bei 350°C. Für den C⁰-Sensor findet man ein analoges Verhalten. Bei 550°C wird für diese Sensoren die beste Methan/Benzol-Trennung zugunsten des Methans gefunden. Der Quotient $S_{(\text{Benzol})}/S_{(\text{Methan})}$ liegt bei etwa 5. Beim C⁺⁺-Sensor liegt hingegen eine noch stärkere Abhängigkeit der Selektivität von der Temperatur vor, wobei die beste Benzol/Methan-Trennung zugunsten des Benzols bei 450°C erzielt wird. Die Aromatenbevorzugung, die bei einer Betriebstemperatur von 350°C gefunden wurde, läßt sich also durch Temperaturerhöhung noch verstärken.

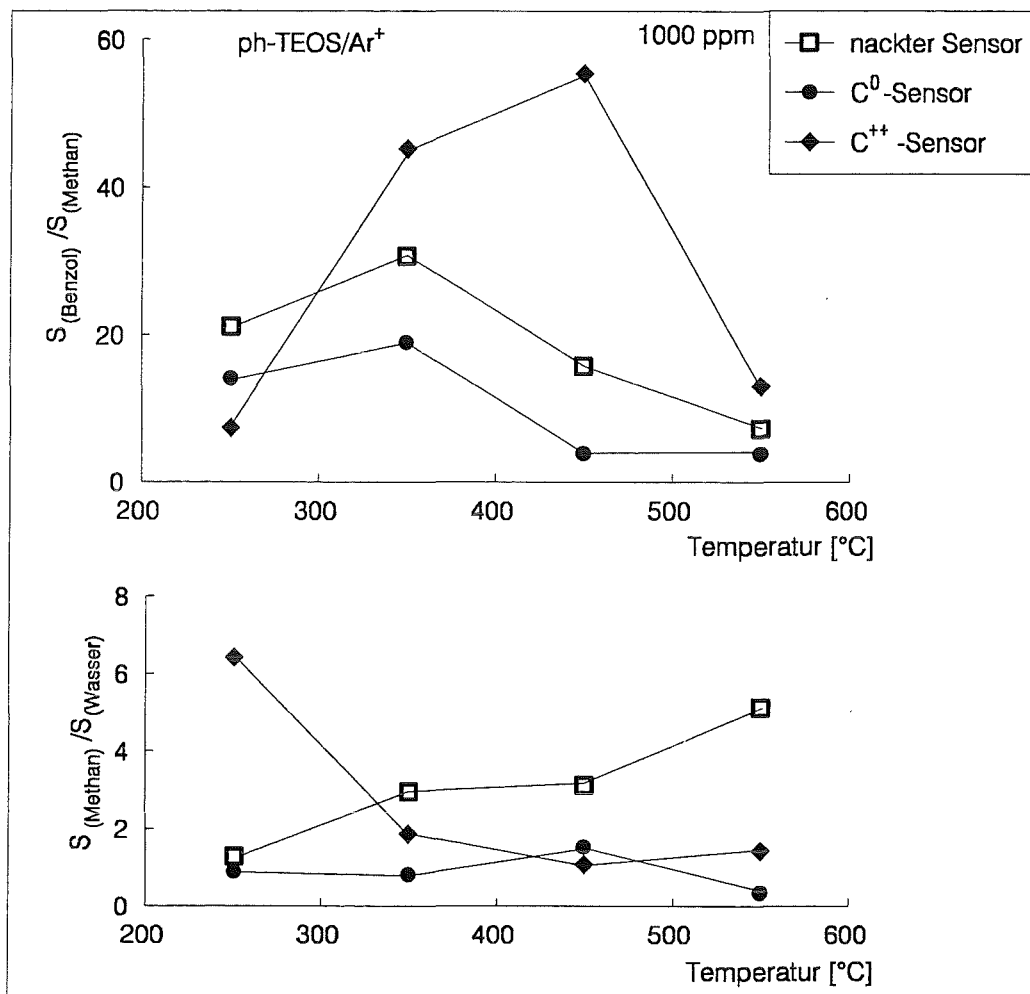


Abb. 48: Selektiver Einfluß der Betriebstemperatur auf nackten SnO₂-Detektor und auf Sensor mit ph-TEOS/Ar⁺/25°C-Beschichtung (C⁺⁺) sowie ph-TEOS/Ar⁺/300°C-Beschichtung (C⁰). Es ist das Sensorsignalverhältnis $S_{\text{Benzol}}/S_{\text{Methan}}$ sowie $S_{\text{Wasser}}/S_{\text{Methan}}$ in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur gezeigt.

9.2.1.3.3 Diskussion

Die Sensoren, die mit Ar⁺-ionenstrahlunterstützter Gasphasenabscheidung von Phenyltriethoxysilan beschichtet wurden, zeigen gegenüber den nackten Sensoren bei einer Betriebstemperatur von 250°C eine Erhöhung der Empfindlichkeit für organische Gase. Dabei wächst mit zunehmendem VTCCG, bzw. mit zunehmendem SiC-Bindungsanteil vor der Temperung, diese Empfindlichkeitssteigerung. So liegt bei dem Sensor, der mit einer SiO₂-Membran mit C/Si-Atomverhältnis vor Temperung von 6.3 übermantelt ist, das Sensorsignal bei 250°C für Methan und Benzol weit über den entsprechenden Werten von nackten Sensoren bei 350°C (optimale Betriebstemperatur der nackten Sensoren). Für diesen Sensor liegt das Nachweismaximum für alle gemessenen Gase schon bei 250°C. Für den Einsatz der Sensoren bedeutet dies, daß unter gleichzeitiger Empfindlichkeitssteigerung die Betriebstemperatur und damit der Energieaufwand für den Sensorbetrieb gesenkt werden kann.

Der Sensor mit einer SiO_2 -Membran mit sehr hohem VTTCG besitzt die beste H_2O -Unterdrückung bei 250°C , während eine ähnlich gute Leistung des nackten Sensors eine Betriebstemperatur von 550°C erfordert. Der beschichtete Sensor mit niedrigem VTTCG ohne SiC-Bindungen hat über den gesamten Temperaturbereich eine schlechtere H_2O -Unterdrückung als der nackte Sensor.

Die Beschichtung mit hohem VTTCG führt beim Sensor zu einer größeren Temperaturabhängigkeit der Selektivität als bei den nackten Sensoren. Eine starke Abhängigkeit der Selektivität von der Temperatur ist begrüßenswert, da der Einsatz dieser Schichten auf einem Multi-Sensor-Array mit Temperaturgradienten geplant ist und eine starke Musterveränderung innerhalb eines kleinen Temperaturintervalls die Gaserkennung erleichtert.

9.2.2 O⁺-ionenunterstützte Gasphasenabscheidung

9.2.2.1 Schichtpräparation bei 25°C

9.2.2.1.1 Sensitivität

Zur Beurteilung der Wirkung von phTEOS/O⁺/25°C-Schichten wurden zwei derart beschichtete Sensoren hergestellt und damit Sensortests bei 350°C durchgeführt. Die Sensoren unterschieden sich in ihrer Beschichtungsdicke von 3 nm bzw. 12 nm. Die spezifische Leitfähigkeit der Metalloxidoberfläche in Reinluft wurde durch die Beschichtung nicht beeinflusst. In Abb. 49 ist das relative Sensorsignal dieser Sensoren, bezogen auf den nackten Sensor, für 1000 ppm der Gase Wasser, Methan, Propan, und Benzol dargestellt. Für alle Gase ist eine Abschwächung der Sensorsignale gegenüber den nackten Sensoren festzustellen, denn alle relativen Sensorsignale liegen unterhalb 100%. Das relative Sensorsignal beträgt bei der 3 nm dicken Schicht über die gemessenen Gase durchschnittlich noch 33%, bei der 12 nm dicken Schicht nur noch 7%. Mit zunehmender Beschichtungsdicke ist also eine abnehmende Empfindlichkeit der Sensoren festzustellen.

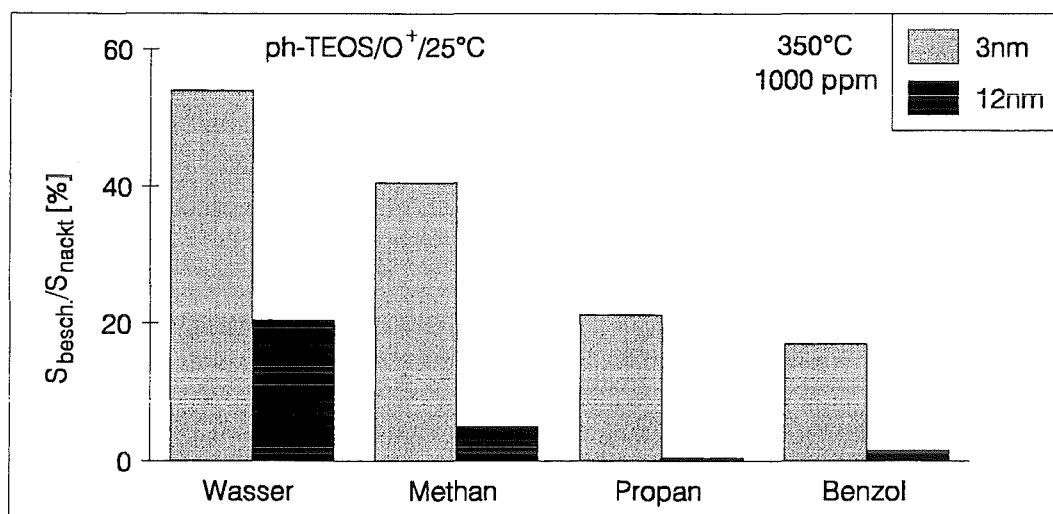


Abb. 49: Wirkung von ph-TEOS/O⁺/150°C-Schichten auf ebenen SnO₂-Detektoren. Gezeigt ist das relative Sensorsignal, bezogen auf den nackten Sensor, für 1000 ppm Wasser, Methan, Propan und Benzol, gemessen bei 350°C, für jeweils einen 3 nm bzw. 12 nm dick beschichteten Sensor.

9.2.2.1.2 Selektivität

Aus Abb. 49 ist zu erkennen, daß das relative Sensorsignal für die kleinen Moleküle stärker ist als für die großen und damit die ph-TEOS/O⁺/25°C-Schichten eine Größenseparation bewirken. Ihr Durchlaßvermögen für kleine Moleküle ist offenbar besser. Dieser selektive Effekt ist bei der dicken Schicht größer als bei der dünnen. So wird durch die 3 nm dicke Schicht das Methansignal gegenüber dem Propan-Signal im Vergleich zum nackten Sensor um den Faktor $P_{(\text{Methan/Propan})} = 2$ verstärkt, während die 12 nm dicke Schicht einen Selektivitätskoeffizienten $P_{(\text{Methan/Propan})}$ von 11 erreicht.

Die Beschichtung führt bezüglich der organischen Gase zu keiner Veränderung des Exponenten im Potenzgesetz des Nachweises.

9.2.2.1.3 Ansprechzeit

Abb. 50 zeigt die Ansprechzeit eines Sensors mit einer 12 nm dicken ph-TEOS/O⁺/25°C-Schicht bei einer Gasexposition von 5 bis 10 ppm für die Gase Methan, Propan und Benzol. Gleichzeitig sind die $t(90)$ -Zeiten bei den entsprechenden Konzentrationen für die nackten Sensoren eingezeichnet. Man erkennt, daß die Ansprechzeit oberhalb der für nackte Sensoren gefundenen Ansprechzeit liegt. Dabei wird die $t(90)$ -Zeit bei dem kleinen Molekül Methan etwa um einen Faktor 1.3 verlängert, während die Ansprechzeiten für die großen Moleküle Propan und Benzol etwa um einen Faktor 6 gegenüber den nackten Sensoren verlängert werden.

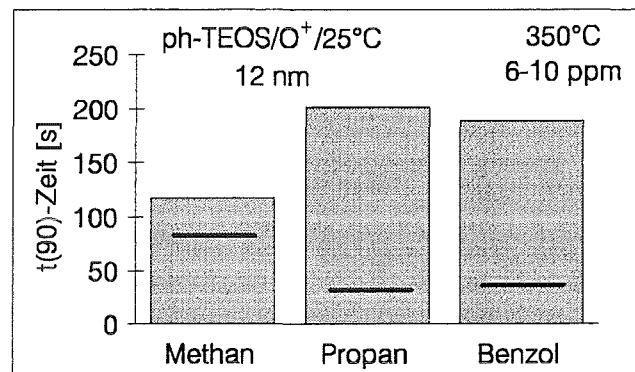


Abb. 50: Ansprechzeit von ebenen Sensoren mit 12 nm dicker ph-TEOS/O⁺/25°C-Schicht für die Gase Methan, Propan und Benzol im Konzentrationsbereich 6-10 ppm bei einer Betriebstemperatur von 350°C. Die Horizontallinien entsprechen den Werten nackter Sensoren für die speziellen Gaskonzentrationen.

9.2.2.1.4 Diskussion

Die SiO₂-Beschichtungen, die aus phTEOS unter O⁺-Ionenbeschuss bei 25°C erhalten werden, die einen Vortemper-Kohlenstoffgehalt von nur etwa 10% und keine SiC-Bindungen vor der Temperatur besitzen (siehe Abschnitt 9.1.2.1.1), führen zu folgenden Ergebnissen:

- Es liegt eine Verminderung der Empfindlichkeit durch die Beschichtung vor, die mit der Schichtdicke wächst.
- Die Sensorsignale werden mit zunehmender Größe des nachzuweisenden Gases sowie zunehmender Schichtdicke gegenüber den nackten Sensoren immer stärker abgeschwächt.
- Es findet eine Erhöhung der Ansprechzeit vor allem für die großen Moleküle statt.

Die beschriebenen Effekte sprechen alle für eine rein passive Filterwirkung der Membran. Der geringe Anfangsgehalt an Kohlenstoff und die Abwesenheit von SiC-Bindungen vor der Temperaturbehandlung scheinen eine nur geringe Störung des Gitters zu bewirken, die zu keiner aktivierenden Wirkung der Membran führt, wie im Fall der ph-TEOS/Ar+/25°C. Es kommt wohl schon bei der Schichtherstellung zu einer dichten Verknüpfung des SiO₂, die nach Kohlenstoffentfernung in einer kompakten Membran resultiert.

Über diese Filterwirkung hinaus liegt anscheinend keine Veränderung der elektronischen SnO₂-Struktur vor, denn der Leitwert in Reinfluft wird gegenüber den nackten Sensoren nicht verän-

dert. Auch liegen keine Änderungen in der Nachweisreaktion der Gase vor, denn der Exponent der Potenzfunktion des Nachweises ist für organische Gase vor und nach der Beschichtung gleich.

9.2.2.2 Schichtpräparation bei 150°C

9.2.2.2.1 Sensitivität

Zur Beurteilung der Wirkung der ph-TEOS/O⁺/150°C-Selektorfilme wurden vier unterschiedlich dick beschichtete Sensoren hergestellt. Die Schichtdicken betragen 1, 1.5, 2.5 und 12 nm. Der dünnste Selektorfilm mit 1 nm zeigte dabei keine vollständige Bedeckung, was aus SNMS-Messungen geschlossen wurde.

Die spezifische Leitfähigkeit in Reinfluft wurde durch die Beschichtung in allen vier Fällen auf etwa das Dreifache erhöht. In Abb. 51 sind die relativen Sensorsignale, bezogen auf den nackten Sensor, bei 350°C für 1000 ppm der Gase Methan, Propan und Benzol, in Abhängigkeit von der Schichtdicke, gezeigt. Die sehr dünne, unvollständig deckende Schicht von ca. 1 nm bewirkt zunächst eine Verminderung des relativen Sensorsignals auf durchschnittlich 27 %.

Beim Übergang zu dickeren Schichten (1.5-2.5 nm) nimmt das relative Sensorsignal mit zunehmender Schichtdicke bezüglich aller Gase zunächst zu. Beim Übergang zu noch dickeren Schichten erfahren die Sensorsignale für Methan und Propan eine weitere Steigerung, während der Nachweis des Benzols wieder leicht absinkt. Bei einer Schichtdicke von 2.5 nm liegt für Benzol eine absolute Empfindlichkeitssteigerung gegenüber dem nackten Sensor vor, für Propan gibt es solch eine Steigerung bei einer Schichtdicke von 12 nm. Das über die Gase Methan, Propan und Benzol gemittelte relative Sensorsignal beträgt bei der 2.5 nm dicken Schicht 96 %, bei der 12 nm dicken Schicht sogar 120 %.

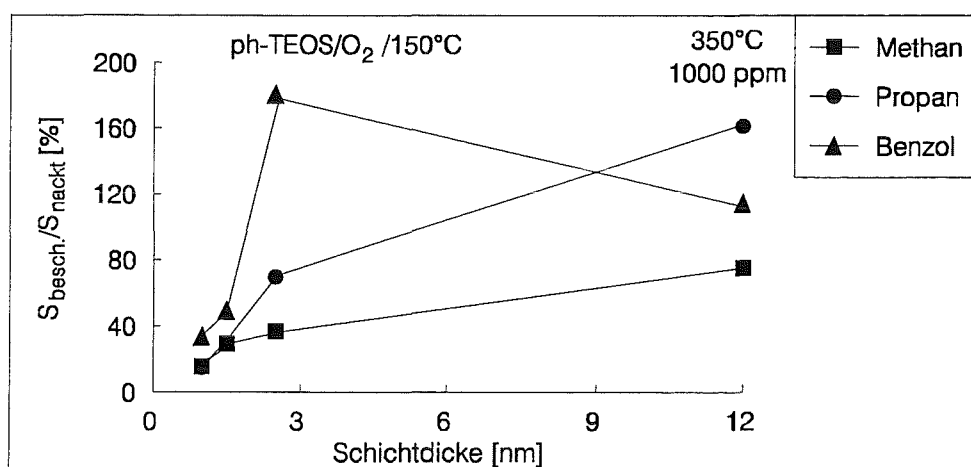


Abb. 51: Sensitivität von ebenen SnO₂-Detektoren, die mit ph-TEOS/O⁺/150°C-Schichten belegt sind. Gezeigt ist das relative Sensorsignal, bezogen auf den nackten Sensor, für 1000 ppm Methan, Propan und Benzol, gemessen bei 350°C, in Abhängigkeit von der Schichtdicke.

9.2.2.2.2 Selektivität

Zur Beurteilung der selektiven Wirkung der Schichten sind in Abb. 52 für die verschieden dick beschichteten Sensoren die Selektivitätskoeffizienten $P_{(\text{Wasser/Methan})}$, $P_{(\text{Propan/Methan})}$ und $P_{(\text{Benzol/Methan})}$, in Abhängigkeit von der Schichtdicke, aufgetragen. Die 1 nm dicke Schicht bewirkt keine Veränderung des Propannachweises gegenüber Methan, während für Benzol gegenüber dem nackten Sensor eine Verbesserung des Benzolnachweises gegenüber Methan um das Doppelte vorliegt.

Beim Übergang zu dickeren Schichten (2.5 nm) werden die großen Moleküle Propan und Benzol gegenüber Methan besser nachgewiesen, für Propan erhält man bei der 2.5 nm dicken Schicht einen Selektivitätskoeffizienten $P_{(\text{Propan/Methan})}$ von 2. Für Benzol beläuft sich dieser Wert $P_{(\text{Benzol/Methan})}$ sogar auf 5. Bei noch dickeren Schichten (12 nm) sinkt der Selektivitätskoeffizient für Benzol wieder, während der Propannachweis gegenüber dem Methannachweis noch eine leichte Verbesserung erfährt.

Das Störgas Wasser verursacht bei den mit einer dünnen Schicht bis 2.5 nm beschichteten Sensoren eine gegenüber den nackten Sensoren um das zwei- bis dreifache erhöhte Querempfindlichkeit gegenüber Wasser. Mit zunehmender Schichtdicke wird der Wassernachweis gegenüber Methan unterdrückt. Bei einer Schichtdicke von 12 nm ist der Wassernachweis auf die Hälfte des Wertes für die nackten Sensoren gesunken.

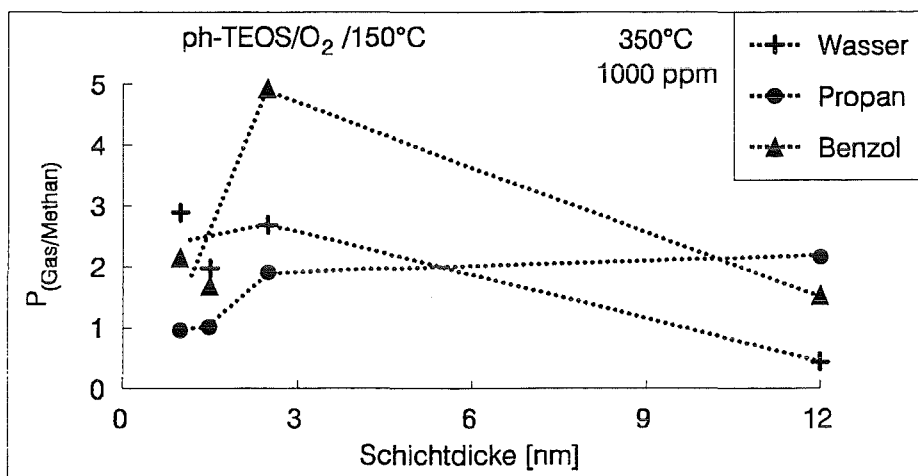


Abb. 52: Selektive Wirkung von ebenen SnO_2 -Detektoren, die mit ph-TEOS/ O^+ /150°C-Schichten belegt sind. Gezeigt ist der Selektivitätskoeffizient gegenüber Methan $P_{(\text{Gas}; \text{Methan})}$, der Gase Wasser, Propan und Benzol, gemessen für 1000 ppm bei 350°C, in Abhängigkeit von der Schichtdicke.

Das Potenzgesetz des Nachweises zeigt für den Propan- und Benzolnachweis keine Veränderung des Exponenten gegenüber den nackten Sensoren, während bei Methan etwa eine Halbierung dieses Exponenten vorliegt.

9.2.2.2.3 Ansprechzeit

In Abb. 53 ist die Ansprechzeit für zwei unterschiedlich dicke ph-TEOS/O⁺/150°C-beschichtete Sensoren, bei Gasexpositionen zwischen 10-15 ppm der Gase Methan, Propan und Benzol, gezeigt. Zusätzlich sind die Ansprechzeiten der nackten Sensoren bei den entsprechenden Konzentrationen eingezeichnet. Die Ansprechzeiten werden für den Methan- und Benzolnachweis durch die Beschichtung auf etwa die Hälfte verkürzt, nur für Propan verlängert.

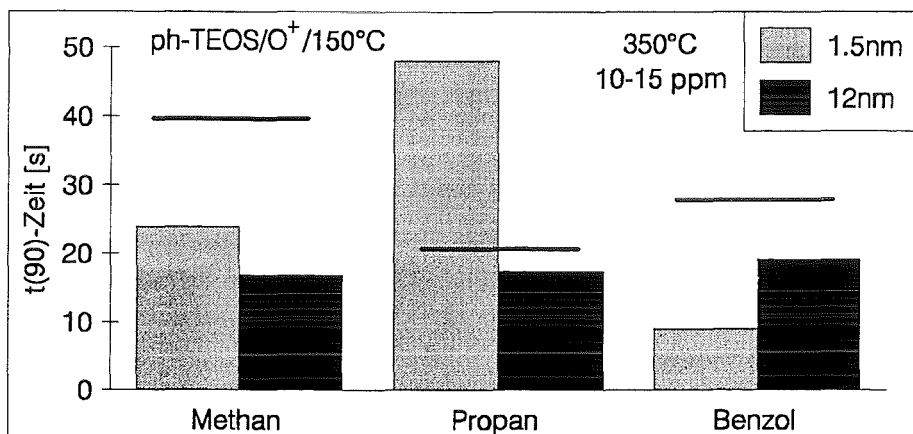


Abb. 53: Ansprechzeit von ebenen Sensoren mit 1.5 und 12 nm dicker ph-TEOS/O⁺/150°C-Schicht für die Gase Methan, Propan und Benzol im Konzentrationsbereich 10-15 ppm bei einer Betriebstemperatur von 350°C. Das Säulendiagramm enthält darüber hinaus die den speziellen Konzentrationen und Gasen vergleichbaren Ansprechzeiten der nackten Sensoren als Horizontallinien.

9.2.2.2.4 Diskussion

Die sehr dünne Schicht von ca. 1 nm Dicke, die das SnO₂ nicht vollständig abdeckt, bewirkt eine Verminderung des relativen Sensorsignals auf im Mittel 27%. Diese Verminderung ist vermutlich auf eine elektronische Veränderung des SnO₂ zurückzuführen. Ein Indiz für diese Vermutung ist die beschichtungsbedingte Verdreifachung der spezifischen Leitfähigkeit in Reinluft, die sich, unabhängig von der Schichtdicke, einstellt. Für nackte Sensoren wurde eine Abnahme der Sensorsignale mit zunehmender spezifischer Leitfähigkeit gefunden, was die Empfindlichkeitsverminderung erklären würde. Für die Gase Methan und Propan steigen mit zunehmender Schichtdicke die relativen Sensorsignale an. Der zu 12 nm dick beschichtete Sensor zeigt mit 160% relativem Propansignal sogar eine absolute Erhöhung der Empfindlichkeit gegenüber dem nackten Sensor. Diese mit der Schichtdicke zunehmende Empfindlichkeit der Sensoren für den Alkannachweis, die bei großer Schichtdicke die Ausgangsempfindlichkeit übersteigt, spricht für einen aktivierenden Effekt der Schicht auf die Nachweisreaktion. Diese Annahme wird auch durch die Ansprechzeiten bestätigt, wonach die t(90)-Zeit bei dem 12 nm dick beschichteten Sensor gegenüber dem nackten Sensor vermindert ist. Diese kleinen t(90)-Zeiten machen darüber hinaus deutlich, daß die bei 150°C hergestellten Schichten eine sehr gute Permeabilität für Gase besitzen. Auch für Benzol findet man bis zu einer Schichtdicke von 2.5 nm mit wachsender

Schichtdicke zunehmende relative Sensorsignale, bezogen auf den nackten Sensor. Dies könnte an verbessertem Haftvermögen des Benzols auf der Schicht liegen. Oberhalb dieser Schichtdicke sinkt das relative Sensorsignal wieder leicht. Zusammen mit der Beobachtung, daß mit zunehmender Schichtdicke die Querempfindlichkeit des Wassers vermindert wird, kann angenommen werden, daß bei großer Schichtdicke gerade der Nachweis der polaren (H_2O) und polarisierbaren (Benzol) Moleküle gegenüber dem der apolaren Alkane unterdrückt wird.

9.2.3 Einfluß der Membranen auf die Langzeitstabilität der Sensoren

Es wurde die Langzeitstabilität von ph-TEOS/Ar⁺/25°C-beschichteten Sensoren getestet. Dazu wurden Sensortests in zeitlichen Abständen mehrmals durchgeführt. Die Sensoren wurden zwischen den Messungen bei 350°C in Reinluft aufbewahrt. In Abb. 54 ist das relative Sensorsignal am x. Meßtag, bezogen auf die Messung am ersten Meßtag, $S_{(\text{Methan}; x)}/S_{(\text{Methan}; 1)} = S_{(\text{Gas}; x)}^{\text{rel}}$ für 1000 ppm Methan, Propan und Benzol bei 350°C, in Abhängigkeit der Alterungstage x, gezeigt (siehe auch Abschnitt 7.3.3). Die Messung am ersten Meßtag erfolgte dabei nach der Konditionierungsphase der Sensoren, wonach diese vor der Messung 48 Stunden in synthetischer Luft bei 350°C aufbewahrt werden. Man erkennt, daß die relativen Sensorsignale $S_{(\text{Gas}; x)}^{\text{rel}}$ im Verlauf der Zeit zunächst etwa exponentiell abfallen. Nach ca. drei Wochen ist für Methan und Benzol, nach etwa neun Wochen für Propan der Endwert der Empfindlichkeit $S_{(\text{Gas}; \infty)}^{\text{rel}}$ erreicht. Diese Endwerte betragen für Methan 24 ± 9 , für Propan 20 ± 8 und für Benzol 30 ± 10 . Die Ergebnisse stammen hierbei von unterschiedlichen Sensoren, deren anfängliche Qualität variierte. Für die nackten Sensoren ergab sich, daß die Anfangsqualität einen erheblichen Einfluß auf diesen Endwert der Empfindlichkeit hat; die Endwerte variierten je nach Sensor und Gasart zwischen 10 und 65%. Die alterungsbedingte Schwankungsbreite hinsichtlich Sensitivität und Selektivität wird also durch die Beschichtung vermindert.

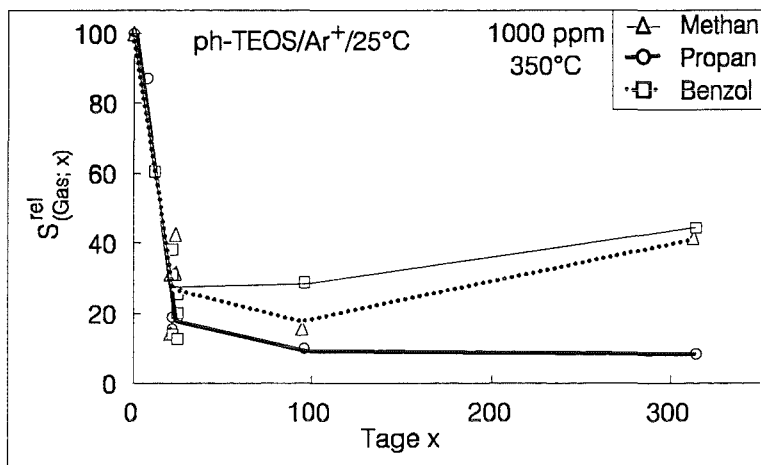


Abb. 54: Langzeitstabilität von ph-TEOS/Ar⁺/25°C-beschichteten Sensoren. Aufgetragen ist das relative Sensorsignal, bezogen auf die Messung am 1. Meßtag, in Abhängigkeit von den Alterungstagen.

10. Vergleichende Diskussion der Selektormembranen

In den vorangegangenen Ausführungen hat sich gezeigt, daß der Vortemper-Kohlenstoffgehalt (VTCG) in der Selektormembran einen wesentlichen Einfluß auf das veränderte Sensorverhalten hat. Im folgenden werden nun zunächst die beiden Extremfälle der Selektormembranen betrachtet, nämlich SiO₂-Membranen mit annähernd keinem VTCG und SiO₂-Membranen mit sehr hohem VTCG:

1. SiO₂-Membranen mit annähernd keinem VTCG:

Die nicht deckenden, C-freien SiO₂-Filme, aus der Herstellung durch TEOS/H₂O-Koexposition, zeigen eine passive Filterwirkung, die sich in einer gegenüber dem nackten Sensor verminderten Empfindlichkeit und einer gröbenselektiven Wirkung ausdrückt. Diese Transporthemmung verursacht auch eine Erhöhung der Ansprechzeit gegenüber den nackten Sensoren. Die Selektormembranen aus der O⁺-ionenstrahlunterstützten Gasphasenabscheidung mit geringem VTCG (<10%) ohne SiC-Bindungen zeigen ähnliches Verhalten wie die beschriebenen SiO₂-Filme aus TEOS/H₂O-Koexposition. Es liegt also bei gröbenselektiver Wirkung eine Empfindlichkeitsverminderung sowie eine Erhöhung der t(90)-Zeit vor. Der Vorteil dieser Schichten gegenüber den TEOS/H₂O-Schichten besteht darin, daß im Sensortest reproduzierbarere Ergebnisse erhalten werden. Die Schichten aus TEOS/H₂O-Koexposition bewirken für die Gase Benzol und Propan eine Erhöhung des temperaturabhängigen Nachweismaximums. Die höchsten Sensorsignale werden bei 450°C gefunden, während das Nachweismaximum der nackten Sensoren bei 350°C liegt.

2. SiO₂-Membranen mit sehr hohem VTCG:

Die Selektormembranen mit sehr hohem VTCG und SiC-Bindungsanteil vor der Temperung bewirken eine annähernd gegenteilige Wirkung wie die beschriebenen Membranen mit sehr geringem VTCG. Bei großer Schichtdicke findet man eine Erhöhung der Empfindlichkeit für den Nachweis großer Moleküle (Propan und Benzol), eine leichte Verminderung der t(90)-Zeit und eine Selektionswirkung, nach der mit zunehmender Molekülgröße⁹ der Nachweis bevorzugt wird (jeweils bezogen auf den nackten Sensor). Dies kann nur mit einer aktivierenden Wirkung der Membran selbst erklärt werden. Für diese Erklärung spricht auch, daß die beschriebene Wirkung mit steigender Schichtdicke zunimmt und daß im IR-Experiment eine gegenüber den nackten Sensoren erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit bei der Nachweisreaktion von Toluol gefunden wurde. Die Sensoren mit Schichten hohen VTCG bewirken für die Gase Wasser, Methan und Benzol eine Erniedrigung des temperaturabhängigen Nachweismaximums. Die höchsten Sensorsignale werden bei 250°C erhalten.

Die beiden beschriebene Fälle stellen bezüglich des VTCG sowie des SiC-Bindungsanteiles vor der Temperung Extremfälle dar. Selektormembranen mit einem mittleren VTCG weisen dann Selektoreigenschaften auf, die sich als Kombinationswirkung der beschriebenen Effekte verstehen lassen. Mit wachsendem VTCG sinkt also die Transporthemmung, und die aktivierende

⁹ bzw. Anzahl von Kohlenstoffatomen im nachzuweisenden Molekül

Wirkung steigt. Außerdem wird beobachtet, daß mit zunehmendem Vortemper-Kohlenstoffgehalt das Nachweismaximum zu tieferen Temperaturen verschoben wird. Schematisch sind diese Ergebnisse in Abb. 55 gezeigt.

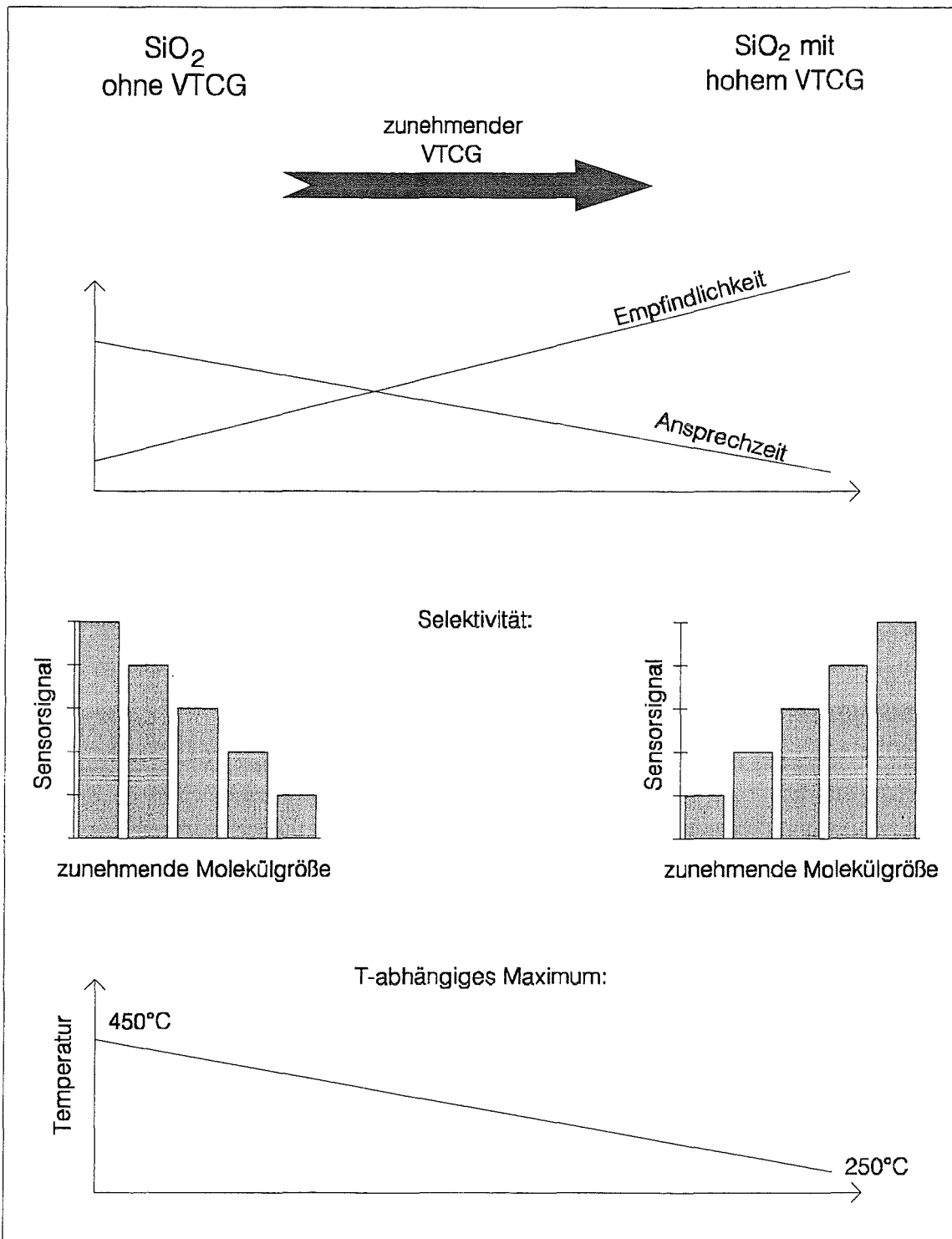


Abb. 55: Schematische Gegenüberstellung der Wirkung von Selektorschichten mit unterschiedlichem Vor-temper-Kohlenstoffgehalt auf die Sensoreigenschaften

Es ist verständlich, daß ein hoher VTCG zu Schichten mit geringerer Transportbarriere führt, denn der die Schicht verlassende Kohlenstoff wird eine Membran mit hoher Permeabilität hinter-

lassen. Die Tatsache, daß mit wachsendem VTCC bzw. SiC-Bindungsanteil vor Temperung die aktivierende Wirkung der Selektormembran steigt, legt nahe, daß der anfängliche C-Gehalt für die aktivierende Wirkung verantwortlich ist. Bei der Temperaturbehandlung, die den Kohlenstoff aus der Membran entfernt, scheinen gerade die SiC-Bindungen ein stark gestörtes SiO₂-Netzwerk zu hinterlassen, wobei die Störstellen anscheinend zu der beschriebenen aktivierenden Wirkung führen.

Neben den beschriebenen Wirkungen zeigen ph-TEOS/Ar⁺/25°C-Schichten noch einen bevorzugten Nachweis von Aromaten. Diese Wirkung wird unabhängig vom VTCC gefunden. Sie drückt sich in einer schichtdickenunabhängigen Erhöhung des Exponenten der Potenzfunktion des Nachweises aus. Diese Erhöhung wird ausschließlich für den Nachweis der Aromaten gefunden. Als Ursache dieses Effektes kommt entweder eine Änderung der signalerzeugenden Metalloxydoberfläche oder der Austausch der adsorbierenden Oberfläche von Metalloxid zu SiO₂ in Betracht.

Eine Ausnahme zu den vorangegangenen Ausführungen stellen die schon bei der Herstellung kohlenstofffreien Schichten dar, die unter O⁺-Ionenbeschuß aus ph-TEOS bei 150°C erhalten werden. Auch für diese Selektormembranen wird mit steigender Schichtdicke eine zunehmende Empfindlichkeit für den Alkannachweis, sowie eine sehr geringe Transporthemmung (Ansprechzeit gegenüber nacktem Sensor sogar vermindert, kein Empfindlichkeitsverlust durch Beschichtung) gefunden. Vermutlich führt der O⁺-Ionenbeschuß bei 150°C ebenfalls zu einem stark gestörten SiO₂-Gitter, einer Störungen, die der durch den Bruch von SiC-Bindungen beim Tempern ähnlich ist.

11. Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war die Entwicklung von SiO_2 -Beschichtungen für Metalloxid-Gasdetektoren, mit der Intention, die Nachweisselektivität für organische Gase konfektionierbar zu machen. Dazu war ein Herstellungsverfahren für die Präparation ultradünner SiO_2 -Membranen zu entwickeln, die Zusammensetzung der präparierten Schichten zu prüfen und mit dem Einfluß der Membran auf das sensorische Verhalten zu korrelieren.

Es wurden zwei Herstellungsverfahren zur Beschichtung der Detektoren mit ultradünnen (bis 30 nm) keramischen Membranen entwickelt, die beide nach dem Prinzip der chemischen Gasphasenabscheidung arbeiten. Ziel war die Einführung organischer Gruppen in die SiO_2 -Matrix, um deren Permeabilität zu steuern:

- durch Koexposition mit jeweils ca. 10^{-2} mbar Tetraethoxysilan oder Phenyltriethoxysilan und H_2O bei 300°C Substrattemperatur und
- durch Gasphasenabscheidung von ca. 10^{-2} mbar Phenyltriethoxysilan unter gleichzeitigem Beschuß mit Ar^+ - oder O^+ -Ionen der Energie 1-2.5 keV bei Substrattemperaturen von 25°C bis 300°C .

Zur chemischen Charakterisierung der adsorptionsrelevanten Oberflächenzusammensetzung wurde Photoelektronenspektroskopie eingesetzt. Die Elementverteilung im Schichtinnern wurde mit Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie ermittelt.

Das erste Herstellungsverfahren erzeugt kohlenstofffreie, wenige nm dicke SiO_2 -Schichten, die auch nach Behandlung mit sehr hoher Monomerdosis keine vollständige Bedeckung zeigen.

Das zweite Verfahren ermöglicht dagegen bei vollständiger Bedeckung den Einbau von bis zu 85 atom-% Kohlenstoff in die Membran. Dieser liegt in Form von Alkyl-, Ether- oder Carboxylgruppen vor, wobei auch direkt an Silizium gebundener Kohlenstoff auftritt. Es wird eine homogene Elementverteilung in der Schicht erreicht. Die Zusammensetzung der Schichten kann in weiten Grenzen durch die Herstellungsbedingungen gesteuert werden, wobei die Oxidationsstufe des eingebauten Kohlenstoffs hauptsächlich durch die Wahl der Beschüßionen bestimmt wird, während sich der Kohlenstoffgehalt durch die Substrattemperatur einstellen läßt. Durch anschließende Temperaturbehandlung bei 350°C wird der Kohlenstoff unter Schichtdickenschrumpfung aus den Schichten entfernt. Es verbleiben in allen Fällen reine SiO_2 -Membranen.

Um die selektive Wirkung der Membranen überprüfen zu können, wurde zunächst ein planarer Gasdetektor aus Zinndioxid erprobt, ein Material, das sich im hochempfindlichen Nachweis organischer Gase bereits vielfach bewährt hat. Dazu wurden vier verschiedene Herstellungsverfahren entwickelt und die unterschiedlichen SnO_2 -Detektoren im Sensortest auf Empfindlichkeit, Ansprechzeit, Langzeitstabilität und Reproduzierbarkeit des Gasnachweises untersucht. Die durch reaktives Sputtern erhaltenen glatten SnO_2 -Detektoren erwiesen sich in allen Kriterien überlegen und sind zudem am einfachsten herstellbar.

Zur Beurteilung des Einflusses der Beschichtung auf das Sensorverhalten wurden standardmäßig bei 350°C an den Gasdetektoren vor und nach Beschichtung Leitfähigkeitsmessungen bei Gasexpositionen durchgeführt. Wasser, Methan, Propan, Benzol und Toluol wurden als Luftbestandteile im Konzentrationsbereich 3 - 20000 ppm eingesetzt. Es stellte sich heraus, daß der Vortemper-Kohlenstoffgehalt (VTCG) der Schichten das Sensorverhalten wesentlich beeinflusst.

SiO₂-Schichten mit niedrigem VTCC bis 10 atom-% zeigen eine gröÙenselektive Wirkung, die mit einem Empfindlichkeitsverlust sowie einer Verlängerung der Ansprechzeit verbunden ist. Für das Vorhandensein dieser Diffusionsbarriere ist der geringe VTCC der Membranen bestimmend, nicht jedoch das Schichtherstellungsverfahren. Mit zunehmendem VTCC, bzw. direkt an Silizium gebundenem Kohlenstoff vor der Temperaturbehandlung, sinkt diese Diffusionsbarriere und es tritt ein aktivierender Effekt der Beschichtung auf. Diese Aktivierung besteht in einer bis zu 3.5-fachen Empfindlichkeitssteigerung gegenüber den nackten Sensoren und einem bevorzugten Nachweis der großen Moleküle. Dieser Effekt steigt mit zunehmender Schichtdicke bzw. zunehmendem C-Gehalt. Die aktivierende Wirkung macht sich darüber hinaus in einer Verminderung der Ansprechzeit der Sensoren und in einer Erhöhung der Geschwindigkeit der Nachweisreaktion bemerkbar. Das vorgeschlagene Erklärungsmodell ist, daß die Temperung der SiC-Bindungen Störstellen im SiO₂-Netzwerk hinterläßt, die aktivierend auf die Nachweisreaktion einwirken.

Für Selektormembranen mit einem VTCC von über 40 atom-% wird, neben der aktivierenden Wirkung, ein bevorzugter Nachweis von Aromaten festgestellt. Dieser äußert sich in einer schichtdickenunabhängigen Erhöhung des Exponenten der Potenzfunktion des Nachweisgesetzes und tritt entweder durch die Veränderung der signalgebenden Grenzfläche SiO₂/SnO₂ oder durch die Änderung der Adsorption beim Übergang von der SnO₂- zur SiO₂- Oberfläche auf.

Das temperaturabhängige Nachweismaximum liegt bei Sensoren mit SiO₂-Membranen hohen Vortemper-Kohlenstoffgehalts bei 250°C und damit 100°C unterhalb des Wertes für unbeschichtete Sensoren. Die Betriebstemperatur des Sensors kann also durch die Verwendung einer solchen Selektormembran gesenkt werden, wodurch neben Energieeinsparung gleichzeitig eine Empfindlichkeitssteigerung eintritt. Auch im Hinblick auf den Nachweis von Substanzen mit niedriger Explosionsgrenze ist eine Absenkung der Betriebstemperatur aus Sicherheitsgründen berußenswert.

Anders verhalten sich Schichten, die unter O⁺-Ionenbeschuß bei 150°C hergestellt wurden. Obwohl diese Membranen keinen Vortemper-Kohlenstoff besaßen, stellen sie keine Diffusionsbarriere dar, sondern bewirken eine mit der Schichtdicke zunehmende Empfindlichkeit, vermutlich wegen eines bei der Herstellung erzeugten gestörten SiO₂-Netzwerkes.

Neben dem Primärziel, durch die Sensorbeschichtung eine selektive Wirkung zu erzeugen, wurde auch eine Verbesserung des Sensor-Langzeitverhaltens erreicht. Nach ca. 4 Wochen ist für die nackten und die beschichteten Sensoren der Endwert der Empfindlichkeit erreicht. Bei den nackten Sensoren liegen nach dieser Zeit große qualitative Unterschiede vor: Es werden Empfindlichkeiten, bezogen auf den 1. Meßtag, zwischen 0 und 70 % festgestellt. Demgegenüber schwankt der Endwert der Empfindlichkeit für die beschichteten Sensoren nur zwischen 10 und 40 %, es liegt also eine definiertere Alterungsentwicklung vor.

Mit dem neuen Sensorkonzept wurde das gesteckte Ziel erreicht: durch Selektormembranen die Selektivität des Metalloxiddetektors in weiten Grenzen steuern zu können sowie eine Schutzwirkung auf den Detektor auszuüben. Die im speziellen Fall gefundene Empfindlichkeitssteigerung und die Verminderung der Ansprechzeit, aufgrund aktiver Effekte der Selektormembran, bringen weitere Vorteile gegenüber dem unbeschichteten Detektormaterial.

Es steht damit ein Verfahren zur Verfügung das es erlaubt, durch Einbinden von unterschiedlich beschichteten Sensoren in ein Sensorarray eine wirtschaftliche Analyse des Luftbestandes durchzuführen.

Anhang A: Literatur

- [1] P. Davids, M. Lange; "Die TA Luft '86 - Technischer Kommentar", VDI Verlag, Düsseldorf (1986)
- [2] G. Wiegleb, J. Heitbaum; "Semiconductor gas sensor for detecting NO and CO traces in ambient air road traffic", *Sensors and Actuators*, B17 (1994) 93
- [3] T. Nomura, H. Murayama, T. Amamoto, Y. Matsuura, Y. Kajima; "Development of Auto-damper Control System using Metal Oxide Gas Sensor", Extended Abstract No. 2019, The Electrochemical Society, Spring Meeting, Honolulu, Hawaii, 16.-21.5.1993
- [4] M. Egashira, Y. Shimizu, Y. Takao; "Trimethylamine Sensor Based on Semiconductive Metal Oxides for Detection of Fish Freshness", *Sensors and Actuators*, B1 (1990) 108
- [5] H. Nanto, T. Kawai, S. Tsubakino; "ZnO Thin Film Chemical Sensor for Trimethyl- and Dimethylamine Gases", Extended Abstract No. 2018, The Electrochemical Society, Spring Meeting, Honolulu, Hawaii, 16.-21.5.1993
- [6] J. Watson et al.; "The tin dioxide gas sensor", *Meas. Sci Technol.*, 4 (1993) 711
- [7] W. Göpel (ed.); "Sensors: a comprehensive survey, Vol. 3: Chemical and biochemical sensors", Verlag Chemie, Weinheim (1991)
- [8] P. T. Moseley and B. C. Tofield (ed.); "solid State Gas Sensors", Adam Hilger, Bristol, (1987)
- [9] M. J. Madou and S. R. Morrison; "Chemical Sensing with Solid State Devices", Academic Press, Boston, (1989)
- [10] D. Kohl; "Surface processes in the detection of reducing gases with SnO₂-based devices", *Sensors and Actuators*, 18 (1989) 71
- [11] G. Heiland and D. Kohl; "Physical and chemical aspects of oxidic semiconductor gas sensors", in "Chemical Sensor Technology", Volume 1, Ed. T. Seiyama, Elsevier (1988)
- [12] S. Matsuura; "New developments and applications of gas sensors in Japan", *Sensors and Actuators*, B13-14 (1993) 7
- [13] E. Barret; *Sensors and Actuators*, B1 (1990) 116
- [14] P. T. Moseley; "Materials selection for semiconductor gas sensors", *Sensors and Actuators*, B6 (1992) 149
- [15] N. Yamazoe, Y. Kurokawa and T. Seiyama; "Effects of additives on semiconductor gas sensors", *Sensors and Actuators*, 4 (1983) 283
- [16] D. Kohl; "The role of noble metals in the chemistry of solid-state gas sensors", *Sensors and Actuators*, B1 (1990) 158
- [17] S. R. Morrison; *Sensors and Actuators*, 11 (1987) 283
- [18] S.-C. Chang; *IEEE Trans. Electron. Devices* ED-26, (1979) 1875
- [19] K. Ihokura; *NTG-Fachber.*, 79 (1982) 312
- [20] R. Kowalkowsky; Dissertation, Universität Tübingen, (1987)
- [21] T. Seiyama; *Analyst Chem.*, 38 (1966) 1069

- [22] S. Sze (ed.); "VLSI Technology", McGraw-Hill Book Company, New York, 249
- [23] J. Batey; *J. Appl. Phys.*, 9 (1986) 60
- [24] J. Hsieh; *International IEEE VLSI*, 6, Santa Clara Calif., 12-13.6.1989
- [25] E. B. Priesley; *Thin Solid Films*, 69 (1980) 39
- [26] T. R. Jervis; "Proceeding of the tenth international conference on chemical vapour deposition 1987", edited by G. W. Cullen et al., Vol 87-8 (1987) 877
- [27] Brinker, Scherer; "Solid Gel Science", Academic Press Boston, (1990)
- [28] H. Döring; *Phys. Chem.*, 96(4) (1992) 620
- [29] D. Leinen, A. Fernandez, J.P. Espinos, T.R. Beldarrain, A.R. Gonzalez-Elipse; "Ion beam induces chemical vapor deposition for the preparation of thin film oxides", *Thin solid films*, 241 (1994) 198
- [30] U. C. Schmidt, M. Fichtner, J. Goschnick, M. Lipp, H. J. Ache; *Fresenius J. Anal. Chem.*, 341 (1991) 260
- [31] D. Briggs, M. P. Seah (ed.); "Practical Surface Analysis by Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy", Wiley Chichester (1983)
- [32] H. Oechsner; in "Secondary Neutral Mass Spectrometry and its Application to Depth Profile and Interface Analysis", edited by H. Oechsner, *Top. Curr. Phys.*, 37, Springer Berlin, (1984)
- [33] C. D. Wagner et al.; "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin-Elmer Corporation Minnesota, (1978)
- [34] S. Hofmann; *Surface and Interface Analysis*, 2(4) (1980) 148
- [35] T. Winkler; Dissertation, Universität Karlsruhe (1991)
- [36] "Handbuch des EA11", Fa. Leybold
- [37] S. Tamura; *Surface and Interface Analysis*, 17 (1991) 927
- [38] G. Sbervegneri, P. Nelli, C. Perego; "Detection of sub-ppm H₂S concentrations by means of SnO₂ (Pt) thin films, grown by the RGTO technique", *Sensors. and Actuators*, B15-16 (1993) 86
- [39] mündliche Auskunft von Herrn Dr. M. Bruns
- [40] K. H. Cha, H. C. Park, K. H. Kim; "Effekt of Palladium doping and thickness on H₂-gas sensing characteristics of SnO₂" *Sensors and Actuators*, B21(1994) 91
- [41] S. Ehrmann; Diplomarbeit Universität Karlsruhe (1993)
- [42] R. Kelley; zitiert in G. Betz, G. K. Wehner; in "Sputtering by Particle Bombardment 2" edited by R. Berisch, Springer Berlin, Vol. 52 (1983) 78
- [43] H. Bach, I. Kitzmann, H. Schröder; zitiert in G. Betz, G. K. Wehner; in "Sputtering by Particle Bombardment 2" edited by R. Berisch, Springer Berlin, Vol. 52 (1983) 78
- [44] P. C. Zalm; *Surface and Interface Analysis*, 11 (1988) 1
- [45a] R. C. Weast (ed); "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 69. Edition, B-140 (1989)
- [45b] R. C. Weast (ed); "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 69. Edition, B-127 (1989)

- [46] W. Lotz; Z. Phys., 232 (1979) 104
- [47] W. Lotz; Z. Phys., 216 (1968) 244
- [48] T. Schneider; Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1994)
- [49] D. Kohl, J. Stoev; Sensors and Actuators, B2 (1990) 223
- [50] mündliche Auskunft von Herrn S. Ehrmann
- [51] S.-C. Chang; J. Vac. Sci. Technol., 17 (1980) 336
- [52] K. D. Schierbaum, S. Vaihinger, W. Göpel; "Prototype Structure for systematic Investigations of Thin-film Gas Sensors", Sens. and Act., B1 (1990) 171
- [53] P. Althainz, J. Goschnick, S. Ehrmann, H. J. Ache; Multisenso Mikrosystem for Contaminants in Air, 8. International Conference on Solid State Sensors and Actuators and Euro-sensors IX Stockholm, Sweden, June 25.-29.1995, Vol.1, 699
- [54] V. V. Malyshev, A. A. Vasiliev et al.; "Gas sensitivity of SnO₂ and ZnO thin film resistive sensors to hydrocarbons, carbon monoxide and hydrogen", Sens. and Act., B10 (1992) 11

Anhang B: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen

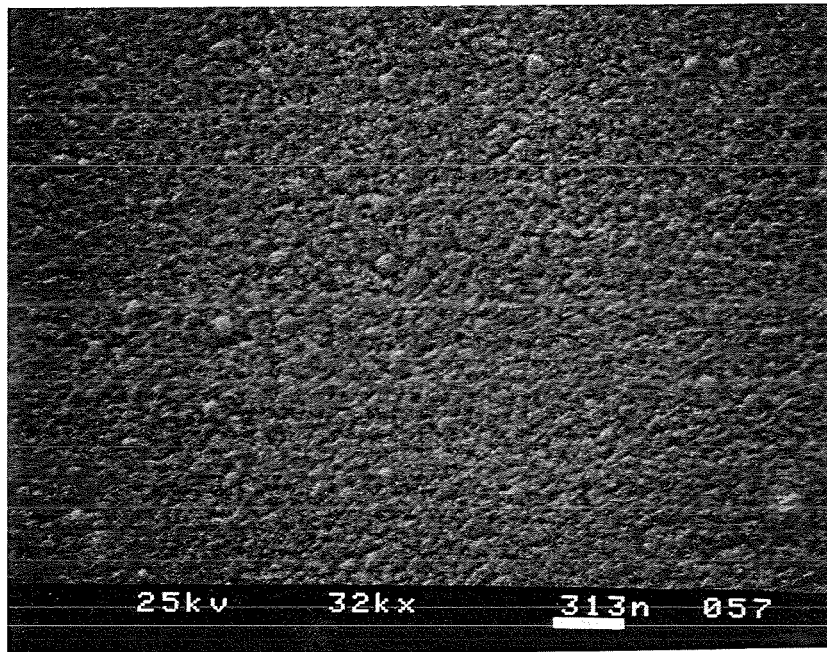


Abb. 56: SnO_2 -Schicht hergestellt durch spincoating einer $\text{Si}(\text{OH})_4$ -Lösung und anschließende Dehydrierung bei 650°C

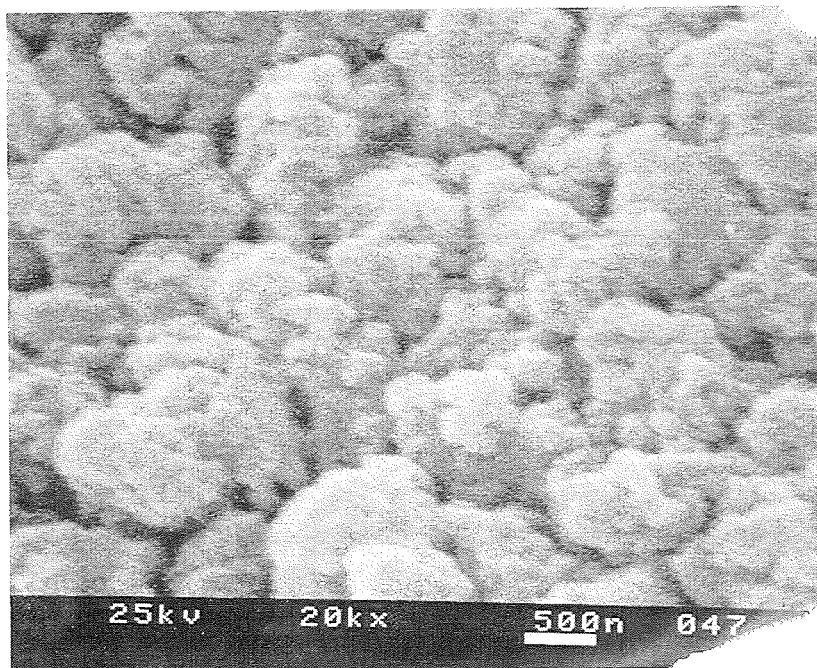


Abb. 57: SnO_2 -Schicht hergestellt durch Aufputtern eines Sn-Filmes und anschließende Oxidation

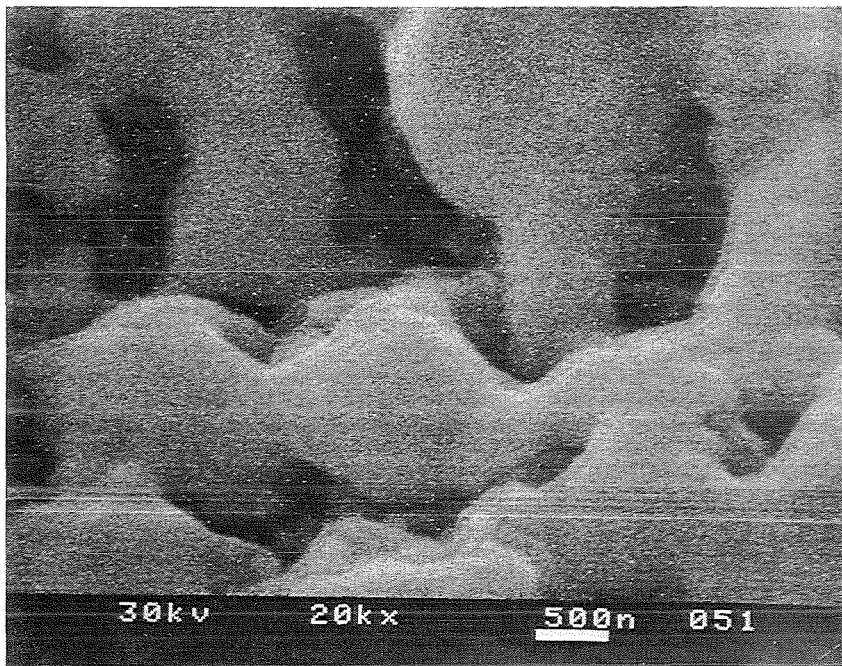


Abb. 58: SnO_2 -Schicht hergestellt durch Aufdampfen eines Sn-Filmes und anschließende Oxidation

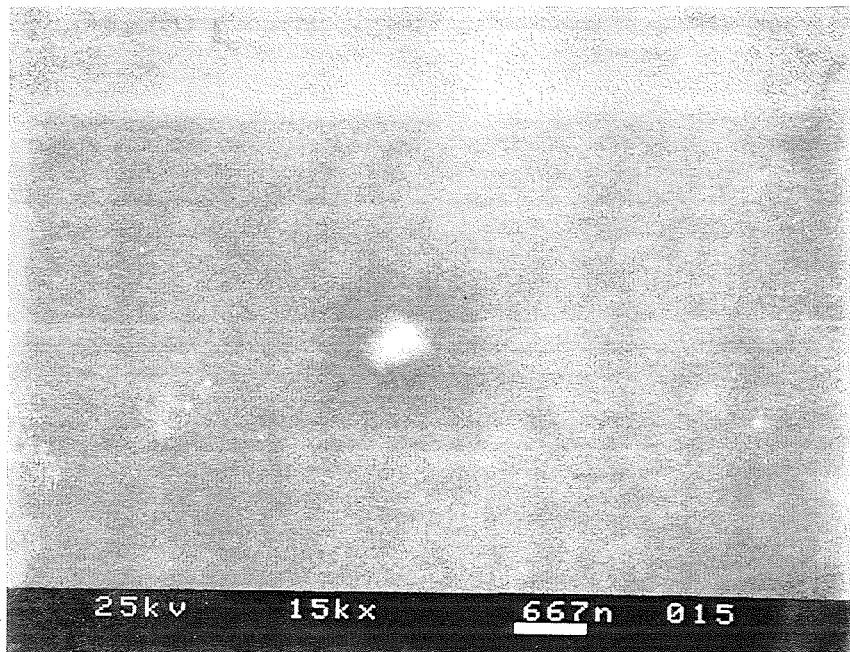


Abb. 59: SnO_2 -Schicht hergestellt durch reaktives Aufspalten von SnO_2

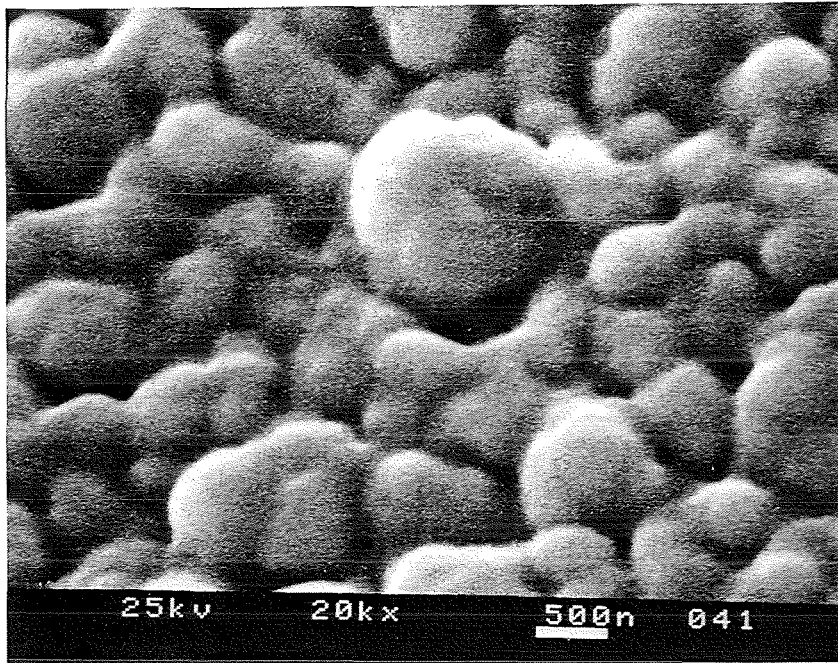


Abb. 60: SiO_2 -Schicht aus Koexposition von Tetraethoxysilan und Wasser bei 300°C auf granularem SnO_2 , welches durch Aufsputtern von Sn und anschließende Oxidation erhalten wurde.

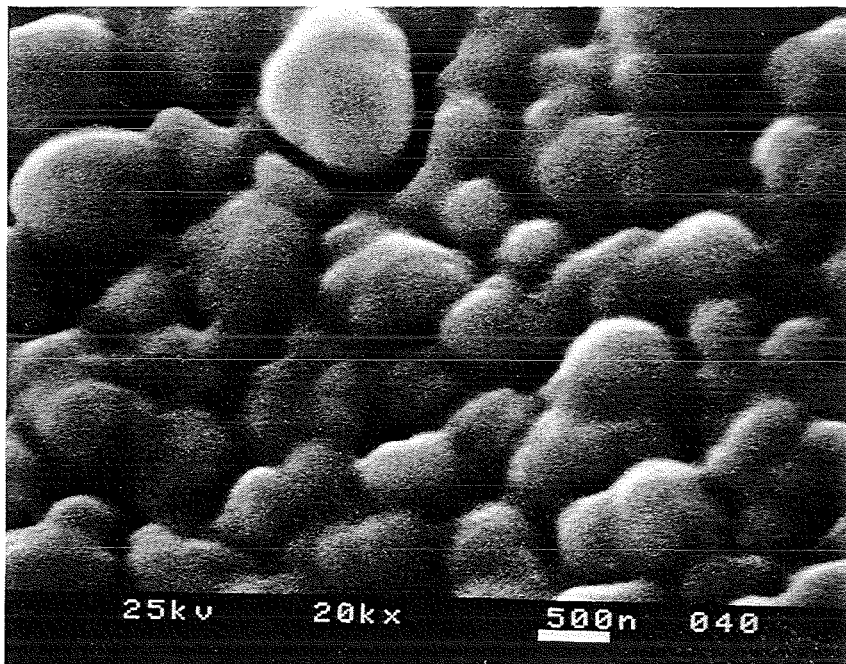


Abb. 61: SiO_2 -Schicht aus Koexposition von Tetraethoxysilan und Wasser bei 300°C auf granularem SnO_2 , welches durch Aufdampfen von Sn und anschließende Oxidation erhalten wurde.

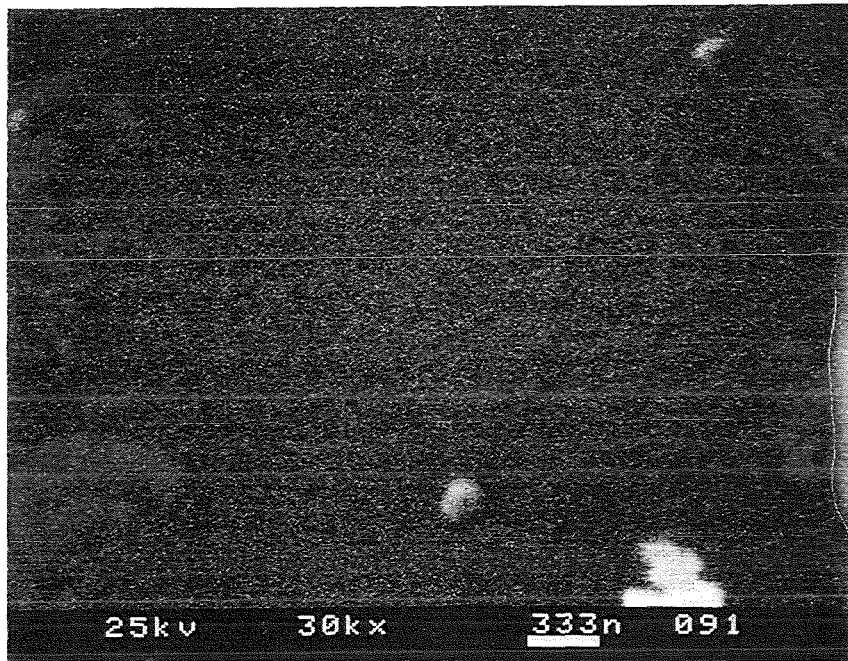


Abb. 62: SiO_2 -Schicht mit ca. 50% eingelagertem Kohlenstoff, erhalten aus der Ar^+ -ionenunterstützten Gasphasenabscheidung von Phenyltriethoxysilan bei 25°C auf glattem, reaktiv aufgesputtertem SnO_2 . Aufnahme direkt nach Herstellung.

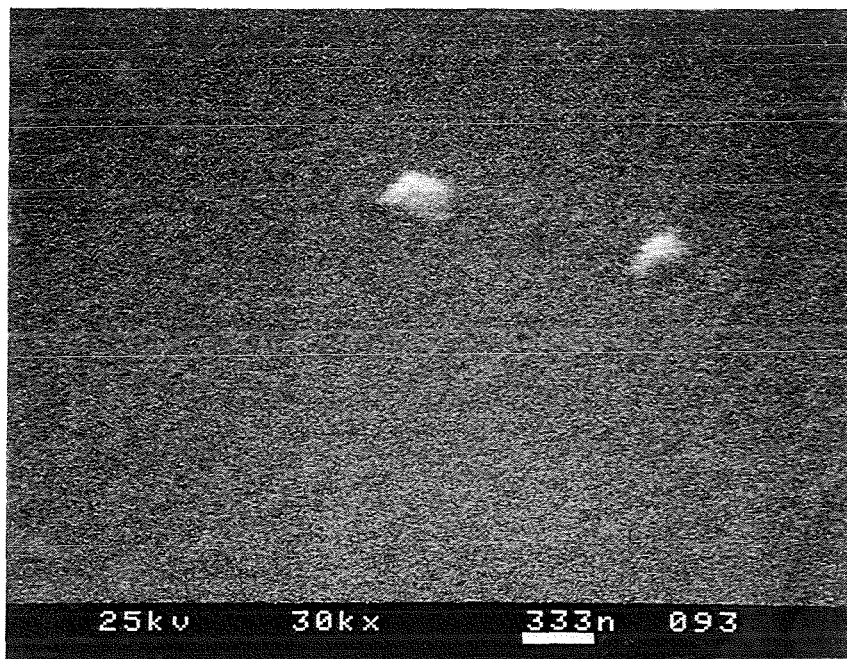


Abb. 63: SiO_2 -Schicht mit ca. 50% Vortemper-Kohlenstoffgehalt, erhalten aus der Ar^+ -ionenunterstützten Gasphasenabscheidung von Phenyltriethoxysilan bei 25°C auf glattem, reaktiv aufgesputtertem SnO_2 . Aufnahme nach Temperaturbehandlung für mehrere Tage bei 350°C .

Anhang C: Tabellen- und Abbildungsverzeichnis

Tabellen

- Tabelle 1: Zusammenstellung der verwendeten Testgase
- Tabelle 2: Vergleichende Übersicht der morphologischen und chemischen Zusammensetzung von vier unterschiedlichen Detektorarten
- Tabelle 3: Zusammenstellung der Sensorgeometrien und der dazugehörigen Leitwerte in Reinluft für die vier verschiedene Detektormaterialien
- Tabelle 4: Sensorsignale für 1000 ppm der Gase Methan und Propan bei 350°C und das daraus berechnete Sensor-signalverhältnis $S_{\text{Propan}}/S_{\text{Methan}}$ für die vier Detektormaterialien
- Tabelle 5: Selektivitätswirkung von TEOS/H₂O-beschichteten glatten SnO₂-Detektoren gegenüber nackten Detektoren (bei 350°C für 1000 ppm Propan und Benzol gegenüber Methan)
- Tabelle 6: Zusammenstellung der Ergebnisse aus XPS-Messungen für Schichten, die aus ph-TEOS unter Ar-Beschuß bei verschiedenen Temperaturen hergestellt wurden
- Tabelle 7: Vergleichende Übersicht der analytischen Ergebnisse aus der Schichtpräparation mittels ionenunterstützter Gasphasenabscheidung von ph-TEOS bei verschiedenen Herstellungsbedingungen. Ergebnisse jeweils vor und nach Temperung über 20 Stunden bei 350°C

Abbildungen

- Abb. 1: Konzept eines Gassensorsystems, bestehend aus SnO₂-Detektor und SiO₂-Selektormembran
- Abb. 2: Aufbau der Präparationskammer, Analysenkammer und Transferkammer
- Abb. 3: Aufbau der Sensortestapparatur
- Abb. 4: geometrische Anordnung beim Aufputtern von Sn-Filmen
- Abb. 5: Herstellung von glatten SnO₂-Filmen durch reaktives Sputtern eines SnO₂-Targets
- Abb. 6: Selektormembranherstellung durch Koexposition von H₂O und Alkoxysilan
- Abb. 7: Selektormembranherstellung durch ionenstrahlunterstützte Gasphasenabscheidung von Alkoxysilan
- Abb. 8: Bindungsenergie des Si 2p_{3/2}-Signals in Abhängigkeit vom SiC-Bindungsanteil für reines SiO₂, SiC und polymerisiertes Phenyltriethoxysilan
- Abb. 9: SNMS-Tiefenprofil an Schichtsystem, welches aus 30 nm SiO₂ auf Si besteht
- Abb. 10: pulsförmige Gasexposition und resultierende Widerstandsänderung eines ebenen SnO₂-Sensors
- Abb. 11: XPS-Spektrum einer durch Dehydrierung von Sn(OH)₄-Filmen hergestellten SnO₂-Schicht
- Abb. 12: SNMS-Tiefenprofil einer durch Dehydrierung von Sn(OH)₄-Filmen hergestellten SnO₂-Schicht
- Abb. 13: SNMS-Tiefenprofil einer reaktiv aufgesputterten SnO₂-Schicht
- Abb. 14: Empfindlichkeit von unterschiedlichen SnO₂-Detektormaterialien im Vergleich
- Abb. 15: Temperaturabhängigkeit des Nachweises zweier SnO₂-Detektortypen (reaktives Aufputtern von SnO₂ und Aufputtern von Zinn mit anschließender Oxidation)
- Abb. 16: Sensorsignale von reaktiv aufgesputterten SnO₂-Detektoren (bei 350°C für 1000 ppm Wasser, Methan, Propan, Benzol, Toluol und Isopropanol)
- Abb. 17: Sensorsignal von reaktiv aufgesputterten SnO₂-Detektoren in Abhängigkeit vom spezifischen Widerstand in Reinluft (bei 350°C für 1000 ppm Methan, Propan und Benzol)

- Abb. 18: Ansprechzeiten von reaktiv aufgesputterten SnO₂-Detektoren in Abhängigkeit von der Gaskonzentration (bei 350°C für Methan, Propan, Benzol, Toluol und Wasser)
- Abb. 19: Langzeitstabilität von reaktiv aufgesputterten SnO₂-Detektoren
- Abb. 21: SNMS-Tiefenprofil einer SiO₂-Schicht aus Koexposition von TEOS und Wasser bei 300°C auf granularem SnO₂
- Abb. 22: Belegungsgrad granularer SnO₂-Proben durch SiO₂ aus TEOS/H₂O-Koexposition bei 300°C in Abhängigkeit von der TEOS-Dosis
- Abb. 23: Hydroxylanteil nach TEOS/H₂O-Koexposition bei 300°C auf granularem SnO₂
- Abb. 24: Sensorsignale von granulearem Detektor vor und nach TEOS/H₂O-Koexposition für unterschiedliche Methan- und Propankonzentrationen bei 350°C
- Abb. 25: Relative Sensorsignale von glatten SnO₂-Detektoren nach TEOS/H₂O-Koexposition mit unterschiedlichem Belegungsgrad (bei 350°C für 1000 ppm Wasser, Methan, Propan und Benzol)
- Abb. 26: Ansprechzeiten von glatten SnO₂-Detektoren nach TEOS/H₂O-Koexposition in Abhängigkeit von der Konzentration (bei 350°C für Methan, Propan, Benzol und Wasser bei 350°C)
- Abb. 27: Temperaturabhängigkeit des Nachweises von Sensoren, vor und nach TEOS/H₂O-Koexposition
- Abb. 28: XPS-Spektrum einer Membran aus Ar⁺-ionenunterstützter Gasphasenabscheidung von ph-TEOS
- Abb. 29: Alkyl-C-Gehalt in ph-TEOS/Ar⁺/25°C-Schichten, in Abhängigkeit von der zur Herstellung benutzten nominellen Sputterleistung
- Abb. 30: SiC-Bindungsanteil von ph-TEOS/Ar⁺/25°C-Schichten in Abhängigkeit vom Alkyl-C-Gehalt
- Abb. 31: Verhältnis $N_{O(Si-O)}/N_{Si}$ in ph-TEOS/Ar⁺/25°C-Schichten aufgetragen gegen den SiC-Bindungsanteil
- Abb. 32: SNMS-Tiefenprofil an ph-TEOS/Ar⁺/25°C-Schicht direkt nach der Herstellung
- Abb. 33: SNMS-Intensitätsverhältnis I_{Si}/I_C aufgetragen gegen XPS-Atomgehaltsverhältnis N_{Si}/N_C
- Abb. 34: XPS-Spektrum der C 1s-Region von ph-TEOS/O⁺/25°C- und phTEOS/Ar⁺/25°C-Schichten
- Abb. 35: Kohlenstoffgehalte von C-H, C-O und C=O in ph-TEOS/O⁺-Schichten, die bei 25°C, 60°C und 150°C hergestellt wurden
- Abb. 36: XPS-Spektrum einer ph-TEOS/Ar⁺/25°C-Selektorschicht vor und nach der Temperaturbehandlung über 20 Stunden bei 350°C
- Abb. 37: SNMS-Tiefenprofil einer ph-TEOS/Ar⁺/25°C-Schicht vor und nach Temperaturbehandlung bei 350°C über 20 Stunden an Atmosphäre
- Abb. 38: Schichtdickenschumpfung von ph-TEOS/Ar⁺/25°C-Schichten in Abhängigkeit vom Si/C-Atomverhältnis vor Temperung
- Abb. 39: Relatives Sensorsignal ebener SnO₂-Sensoren mit SiO₂-Membranen niedrigen Vortemper-C-Gehalts in Abhängigkeit von der Schichtdicke (bei 350°C für 1000 ppm Methan, Propan und Benzol)
- Abb. 40: Sensorsignal ebener SnO₂-Sensoren mit SiO₂-Membranen hohen Vortemper-C-Gehalts in Abhängigkeit von der Schichtdicke (bei 350°C für 1000 ppm Methan, Propan und Benzol)
- Abb. 41: Selektive Wirkung von SiO₂-Membranen niedrigen Vortemper-C-Gehalts für verschiedene Schichtdicken (bei 350°C für 1000 ppm Wasser, Propan, Benzol und Toluol im Vgl. zu Methan)
- Abb. 42: Selektive Wirkung von SiO₂-Membranen hohen Vortemper-C-Gehalts in Abhängigkeit von deren Schichtdicke (bei 350°C für 1000 ppm Wasser, Propan, Benzol und Toluol im Vgl. zu Methan)
- Abb. 43: Ansprechzeiten von ebenen SnO₂-Sensoren mit SiO₂-Membranen niedrigen Vortemper-C-Gehalts in Abhängigkeit von der Schichtdicke (bei 350°C für 4-25 ppm Methan, Propan und Benzol)
- Abb. 44: Ansprechzeiten von ebenen SnO₂-Sensoren mit SiO₂-Membranen hohen Vortemper-C-Gehalts in Abhängigkeit von der Schichtdicke (bei 350°C für 6-10 ppm Methan, Propan und Benzol)
- Abb. 45: Einfluß von ph-TEOS/Ar⁺/300°C-Schichten verschiedener Dicke auf Sensitivität und Selektivität von ebenen SnO₂-Sensoren (bei 350°C für 1000 ppm Wasser, Methan, Propan, Benzol und Toluol)
- Abb. 50: Ansprechzeiten einer ebenen Sensors mit ph-TEOS/Ar⁺/300°C-Schicht (bei 350°C für 10-25 ppm Methan, Propan und Benzol)
- Abb. 47: Temperaturabhängigkeit der Sensorsignale von drei ph-TEOS/Ar⁺-beschichteten Sensoren (je 20 nm) mit unterschiedlichem Vortemper-C-Gehalt und einem nackten Sensor
- Abb. 48: Temperaturabhängigkeit der Selektivität von zwei ph-TEOS/Ar⁺-beschichteten Sensoren (je 20 nm) mit unterschiedlichem Vortemper-C-Gehalt und einem nackten Sensor

- Abb. 49: Einfluß von ph-TEOS/O⁺/150°C- Schichten verschiedener Dicke auf Sensitivität und Selektivität von ebenen SnO₂-Sensoren (bei 350°C für 1000 ppm Wasser, Methan, Propan und Benzol)
- Abb. 50: Ansprechzeiten eines ebenen Sensors mit ph-TEOS/O⁺/25°C-Schicht (bei 350°C für 6-10 ppm Methan, Propan und Benzol)
- Abb. 51: Relative Sensorsignale von ph-TEOS/O⁺/150°C-beschichteten ebenen SnO₂-Detektoren, in Abhängigkeit von der Schichtdicke (bei 350°C für 1000 ppm Methan, Propan und Benzol)
- Abb. 52: Selektive Wirkung von ph-TEOS/O⁺/150°C- Schichten auf ebenen SnO₂-Detektoren in Abhängigkeit von der Schichtdicke (bei 350°C für Wasser, Propan und Benzol im Vgl. zu Methan)
- Abb. 53: Ansprechzeiten von ebenen Sensoren mit ph-TEOS/O⁺/150°C-Schichten (bei 350°C für 10-15 ppm Methan, Propan und Benzol)
- Abb. 54: Langzeitstabilität von ph-TEOS/Ar⁺/25°C-beschichteten, ebenen SnO₂-Detektoren
- Abb. 55: Schematische Gegenüberstellung der Wirkung von Selektorschichten unterschiedlichen Vortemper-Kohlenstoffgehalts auf die Sensoreigenschaften
- Abb. 56: REM-Aufnahme einer SnO₂-Schicht, hergestellt durch Spincoating einer Si(OH)₄-Lösung und anschließende Dehydrierung bei 650°C
- Abb. 57: REM-Aufnahme einer SnO₂-Schicht, hergestellt durch Aufputtern eines Sn-Filmes und anschließende Oxidation
- Abb. 58: REM-Aufnahme einer SnO₂-Schicht, hergestellt durch Aufdampfen eines Sn-Filmes und anschließende Oxidation
- Abb. 59: REM-Aufnahme einer SnO₂-Schicht hergestellt, durch reaktives Aufputtern von SnO₂
- Abb. 60: REM-Aufnahme einer SiO₂-Schicht aus Koexposition von Tetraethoxysilan und Wasser auf granularem SnO₂, welches durch Aufputtern von Sn und anschließende Oxidation erhalten wurde
- Abb. 61: REM-Aufnahme einer SiO₂-Schicht aus Koexposition von Tetraethoxysilan und Wasser auf granularem SnO₂, welches durch Aufdampfen von Sn und anschließende Oxidation erhalten wurde
- Abb. 62: REM-Aufnahme einer ph-TEOS/Ar⁺/25°C-Schicht mit ca. 50 % eingelagertem Kohlenstoff auf glattem, reaktiv aufgesputtertem SnO₂ direkt nach Herstellung
- Abb. 63: REM-Aufnahme einer ph-TEOS/Ar⁺/25°C-Schicht mit ca. 50 % Vortemper-Kohlenstoffgehalt nach Temperaturbehandlung (350°C) zu SiO₂ auf glattem, reaktiv aufgesputtertem SnO₂.