

**Jan Spannhake**

**Hochtemperaturstabile Mikroheizer für  
miniaturisierte Sensorsysteme**



# Hochtemperaturstabile Mikroheizer für miniaturisierte Sensorsysteme

Von Jan Spannhake



Universitätsverlag Ilmenau  
2009

## Impressum

### **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Angaben sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Diese Arbeit hat der Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik der Technischen Universität Ilmenau als Dissertation vorgelegen.

Tag der Einreichung: 4. Januar 2008

1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Theodor Doll,  
Universität Mainz

2. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. rer. nat. Christian Knedlik,  
TU Ilmenau

3. Gutachter: Dr. rer. nat. Gerhard Müller,  
EADS, München

Tag der Verteidigung: 18. Dezember 2008

Technische Universität Ilmenau/Universitätsbibliothek

### **Universitätsverlag Ilmenau**

Postfach 10 05 65

98684 Ilmenau

[www.tu-ilmenau.de/universitaetsverlag](http://www.tu-ilmenau.de/universitaetsverlag)

### **Herstellung und Auslieferung**

Verlagshaus Monsenstein und Vannerdat OHG

Am Hawerkamp 31

48155 Münster

[www.mv-verlag.de](http://www.mv-verlag.de)

ISBN 978-3-939473-46-6 (Druckausgabe)

urn:nbn:de:gbv:ilm1-2008000294

---

Titelfoto: [photocase.com](http://photocase.com) | AlexFlint

meinem Sohn

Paul Henrik Spannhake

## Abstract

During the past decade the development of microheater devices has been an active field of investigation. Driver applications for such devices have been micromechanically fabricated metal oxide gas sensors. In the majority of these investigations standard silicon micromachining technologies have been employed to produce thermally insulated membrane structures, which feature low levels of heating power consumption (~50 mW at 400°C) and small thermal response times (~10 ms).

Up to the present time the heating of such structures is generally accomplished by passing currents through evaporated or sputtered films of noble metals, like platinum (Pt). Using such material combinations long-term stable device operation has been found feasible up to about 600°C. Over the years, an increasing demand of microheaters with higher operating temperatures for gas sensing systems as well as for thermal infrared (IR) sources in optical sensor systems arose. The currently employed metal heaters, however, have limited stability above 600°C and fail rapidly when operating at higher temperatures. The objective of the present thesis therefore was finding alternative heater materials and metallisation techniques to enable microsystems with prolonged operating temperatures of about 800°C and beyond.

As a representative high-temperature application, micromachined thermal infrared (IR) emitters have been realised and their performance characterised. The electric heating of the emitter hotplate is achieved with electrically conducting heater structures employing different kinds of metallic and semiconductor materials. In order to assess the long-term performance of these heater elements, accelerated degradation tests had been performed and the results compared to each other. The results clearly revealed that doped semiconductors provide a high-temperature performance that is superior to metallic ones. The best results so far have been obtained with antimony-doped tin oxide ( $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ ) heaters. This kind of heater metallisation combines the moderate electrical conductivity of doped semiconductors with the advantage of complete oxidation stability of stoichiometric oxides.

In the second part of this thesis detailed investigations of this new kind of heater metallisation are presented to reveal the high-temperature degradation mechanisms that limit the lifetime of  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$  heater elements. The results show that - unlike most other heater materials - the high-temperature stability of  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$  is not limited by electromigration but rather by outdiffusion and evaporation of Sb impurities from the  $\text{SnO}_2$  bulk. Continuing such heating experiments towards higher temperature revealed that  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$  coated hotplates can be heated up to the melting temperature of silicon (~1410°C) before they get destroyed. Aiming at even higher temperatures microheaters based on silicon carbide (SiC) have been realised. Apart from a much higher mechanical strength, SiC has a substantially higher temperature stability (up to ~2300°C).

The acquired knowledge leads to microheater devices with an estimated lifetime of 10 years at operation temperatures up to 950°C. Heater elements based on  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$  films therefore form a very useful complement to the existing silicon micromachining technology that opens up interesting new applications in the field of high-temperature MEMS devices.

## Kurzfassung

In den vergangenen Jahren war die Entwicklung von Mikroheizern ein sehr aktives Feld auf dem Gebiet der Mikrosysteme. Schwerpunkt hierbei war vor allem die Realisierung von mikromechanisch hergestellten Gassensoren. Als Heizerplattform wurde dabei vorwiegend eine Stegmembranstruktur aus Silizium (Si) mit geringem Leistungsverbrauch (~50 mW für 400°C) und schnellem thermischen Ansprechverhalten (~10 ms) verwendet.

Bis zum heutigen Tage wird das elektrische Heizen dieser Mikrosysteme überwiegend mit Strukturen aus aufgesputterten bzw. aufgedampften Platin verwirklicht. Der Einsatz dieses Materials ermöglicht Temperaturen von bis zu 600°C langzeitstabil zu realisieren. Im Laufe der Zeit wurden von Mikroheizern für die Gassensorik, aber auch für thermische Infrarotquellen zunehmend höhere Betriebstemperaturen bei gleicher bzw. sogar noch größerer Lebenserwartung gefordert. Bei Temperaturen von über 600°C stoßen jedoch die bisher verwendeten Heizermaterialien zunehmend an ihre Leistungsgrenzen. Ziel dieser Doktorarbeit war es daher, alternative Materialien und Technologien zu erforschen, welche einen langzeitstabilen Betrieb dieser Mikrosysteme auch bei Temperaturen von 800°C und mehr ermöglichen.

Als repräsentative Hochtemperaturanwendung wurden mikromechanisch hergestellte thermische IR-Emitter hergestellt und auf ihre Eigenschaften hin untersucht. Zur aktiven Beheizung der Stegmembran wird eine elektrisch leitfähige Heizstruktur eingesetzt. Hierbei kamen sowohl Platin, als auch alternative Materialien als Heizermetallisierungen zur Anwendung. Anschließend wurde die Degradation der eingesetzten Heizermetallisierung mit Hilfe von beschleunigten Alterungstests untersucht und deren Ergebnisse miteinander verglichen. Die Ergebnisse verdeutlichen, dass dotierte Halbleitermaterialien als Heizermetallisierung besser geeignet sind als metallische Materialien. Die beste Leistung bisher zeigte eine Heizermetallisierung aus Antimon-dotiertem Zinnoxid ( $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ ). Es besitzt die Vorzüge der dotierten Halbleiter, ist jedoch als Metalloxid zudem inert gegenüber auftretenden Oxidationseffekten.

Im zweiten Teil der Arbeit wird das als Heizermetallisierung verwendete  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  einer detaillierten Analyse unterzogen, um die Degradationsmechanismen des Materials zu verstehen und somit seine Leistungsgrenzen richtig abschätzen zu können. Die Resultate zeigen, dass die Hochtemperaturstabilität des  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  – anders als bei anderen Heizermaterialien – nicht durch Elektromigration, sondern durch eine Ausdiffusion und Verdampfung des als Dotiermaterials Sb aus der  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ -Schicht begrenzt wird. Neben Si wurde auch Siliziumkarbid ( $\text{SiC}$ ) für den Bau von Mikroheizern verwendet. Denn bei den mit  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  realisierbaren Temperaturen stößt das sonst als Trägermaterial eingesetzte Si an seine Grenzen ( $T_{\text{schmelz}} = 1410^\circ\text{C}$ ).  $\text{SiC}$  dagegen besitzt neben einer größeren mechanischen Stabilität auch eine wesentlich höhere Temperaturbeständigkeit (bis ~2300°C).

Die gewonnenen Erkenntnisse führten schließlich zur Entwicklung einer hochtemperaturfähigen Heizermetallisierung, welche einen permanenten Betrieb bei Temperaturen von bis zu 950°C über einen Zeitraum von mindestens 10 Jahren ermöglicht. Diese Tatsache eröffnet der Mikrosystemtechnik ein weites Feld neuer, potentieller Anwendungsgebiete im Hochtemperaturbereich.

# Thesen der Dissertation

- In den vergangenen Jahren war die Entwicklung von Mikroheizern ein sehr aktives Feld auf dem Gebiet der Mikrosysteme. Bis zum heutigen Tage wird das elektrische Heizen dieser Mikrosysteme überwiegend mit Strukturen aus Platin verwirklicht. Der Einsatz dieses Materials ermöglicht Temperaturen von bis zu 600°C langzeitstabil zu realisieren. Im Laufe der Zeit wurden von Mikroheizern für die Gassensorik, aber auch für thermische Infrarotquellen zunehmend höhere Betriebstemperaturen bei gleicher bzw. sogar noch größerer Lebenserwartung gefordert. Bei Temperaturen von über 600°C stößt jedoch das bisher verwendete Heizermaterial zunehmend an seine Leistungsgrenzen.
- Begründet sind diese Leistungsgrenzen im Wesentlichen durch Probleme mit Elektromigration und mechanischem Stress aufgrund eines zu niedrigen spezifischen Widerstandes und einem zu großem Unterschied des thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Trägersubstrat und Heizerstruktur. Bei Temperaturen oberhalb von 600°C führt dies zu einem raschen Versagen der Mikroheizer.
- Folglich musste eine alternative Heizermetallisierung entwickelt werden, welche einen langzeitstabilen Betrieb dieser Mikrosysteme auch bei Temperaturen von 800°C und mehr ermöglichen. Die Untersuchung und Bewertung potentieller Heizermaterialien stellt aus diesem Grund den Schwerpunkt dieser Doktorarbeit dar.
- Das Konzept eines mikromechanisch hergestellten thermischen Infrarotemitters stellt durch seine Anforderung an Material und Konstruktion ein typisches Beispiel für eine hochtemperaturfähige Anwendung dar und dient aus diesem Grund in dieser Arbeit als Testplattform für die Entwicklung einer Hochtemperaturmetallisierung.
- Die Realisierung des thermischen IR-Emitters mit unterschiedlichen Heizermaterialien ermöglicht es, die Degradation der eingesetzten Heizermetallisierungen bei unterschiedlichen Betriebstemperaturen mit Hilfe von beschleunigten Alterungstests zu untersuchen und die Ergebnisse miteinander zu vergleichen.
- Die Resultate verdeutlichen, dass dotierte Halbleitermaterialien als Heizermetallisierung besser geeignet sind als metallische Materialien. Die beste Leistung zeigte eine Heizermetallisierung aus Antimon-dotiertem Zinnoxid ( $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ ). Es besitzt die Vorzüge der dotierten Halbleiter, ist jedoch als Metalloxid zudem inert gegenüber auftretenden Oxidationseffekten.
- Die mechanischen, thermischen und elektrischen Eigenschaften von  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  machen es zu einer, im Vergleich zu den bisher gebräuchlichen Heizermaterialien, weit überlegenen Heizermetallisierung für die Realisierung von hochtemperaturfähigen Mikrosystemen.
- Als Metalloxid baut es problemlos kovalente Bindungen auf, wodurch es zu keinerlei Haftungsproblemen zwischen Heizermetallisierung und Trägersubstrat kommt. Des Weiteren liegt der thermische Ausdehnungskoeffizient des Materials relativ nahe am Si ( $\alpha_{\text{Si},20^\circ\text{C}}=2,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), wodurch sich auch bei höheren Temperaturen keine großen mechanischen Spannungen aufbauen.

- Als ein Halbleitermaterial mit einer Bandlücke von  $\sim 3,5$  eV bleibt  $\text{SnO}_2$  bis zu Temperaturen von über  $1400^\circ\text{C}$  extrinsisch und kann durch Einbringen von Elementen der Gruppe V, wie etwa dem verwendeten Sb, dotiert werden. Die dabei erreichte Leitfähigkeit entspricht mit  $\sim 4500 \mu\Omega\text{cm}$  etwa der von hochdotiertem Silizium.
- Als ein stöchiometrisches Oxid kann  $\text{SnO}_2$  auch bei sehr hohen Temperaturen nicht durch Oxidationseffekte – im Gegensatz zu anderen Halbleitermaterialien – zu Schaden kommen. Hierdurch kann  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  als Heizermaterial direkt in Umgebungsluft eingesetzt werden. Diese Tatsache macht eine aufwendige Kapselung des Heizers in inertem Gas oder Vakuum überflüssig.
- $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  als ein entartet dotiertes Halbleitermaterial besitzt eine elektrische Leitfähigkeit, die um etwa zwei Größenordnungen geringer ist, als die von metallischen Materialien. Dadurch wird eine Degradation der Heizer durch Elektromigration bei den hohen Betriebstemperaturen in Folge einer zu hohen elektrischen Stromdichte innerhalb der Heizermetallisierung vermieden.
- Aufgrund der realisierbaren hohen Betriebstemperaturen von  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  basierenden Heizersystemen stoßen Mikroheizer aus Si an ihre Grenzen ( $T_{\text{schmelz}} = 1410^\circ\text{C}$ ). Deshalb wurde während dieser Arbeit auch Mikroheizer basierend auf SiC entwickelt und erfolgreich demonstriert. SiC bleibt auch bei Temperaturen oberhalb von  $800^\circ\text{C}$  noch elastisch und besitzt neben einer größeren mechanischen Stabilität auch eine wesentlich höhere Temperaturbeständigkeit (bis  $\sim 2300^\circ\text{C}$ ).
- Die Analyse der thermisch beanspruchten  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ -Strukturen zeigt, dass die Leistungsfähigkeit des  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  als Heizermaterial lediglich ab Temperaturen größer als  $950^\circ\text{C}$  durch eine einsetzende Schichtdiffusion und Verdampfen des Dotanden Sb aus der  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ -Schicht limitiert wird.
- Die Verwendung von  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  als Heizermetallisierung steigert somit die Betriebstemperatur von Mikrosystemen von bisher maximal  $600^\circ\text{C}$  – welche momentan durch den Einsatz von auf Pt basierenden Heizern erreicht werden – auf langzeitstabil realisierbare Temperaturen von bis zu  $950^\circ\text{C}$ . Diese Tatsache eröffnet der Mikrosystemtechnik ein weites Feld neuer, potentieller Anwendungsgebiete im Hochtemperaturbereich.
- Eine industrielle Umsetzbarkeit dieser Mikrosysteme ist durch die Verwendung von Standardprozessen für den gesamten Technologieablauf gegeben. Somit können auf dieser Technologie basierende hochtemperaturfähige MST-Bauteile komplett von einer Silizium-Foundry gefertigt werden.

# Inhaltsverzeichnis

Abstract .....	VI
Kurzfassung .....	VII
Thesen der Dissertation .....	VIII
Symbole und Abkürzungen .....	XIII
1 Einleitung .....	1
2 Stand der Technik bei Mikroheizern .....	7
2.1 Prinzipieller Aufbau von mikromechanischen Heizern .....	7
2.1.1 Membrantypen und -materialien .....	9
2.1.2 Heizerkonzepte und -materialien .....	13
2.2 Beispiel eines SOI-basierten Mikroheizers .....	14
2.2.1 Limitierung der eingesetzten Technologien .....	16
2.3 Mechanismen der Elektromigration .....	17
2.3.1 Grundlagen der Elektromigration .....	18
2.3.1.1 Kräfte auf Metallionen in einem elektrischen Feld .....	18
2.3.1.2 Grundlegende Gleichungen .....	19
2.3.2 Materialdiffusion durch Elektromigration .....	21
2.3.2.1 Korngrenzendiffusion .....	22
2.3.2.2 Gitterdiffusion .....	23
2.3.2.3 Diffusion entlang heterogener Grenzflächen .....	23
2.3.2.4 Oberflächendiffusion .....	24
2.3.3 Verstärkung der EM durch thermische Effekte .....	24
3 Konzept & Design eines thermischen IR-Emitters .....	27
3.1 Generelles Konzept eines thermischen IR-Emitters .....	27
3.1.1 Betriebskonzept zur Stabilisierung der IR-Strahlung .....	29
3.1.2 Simulation der benötigten Heizleistung des IR-Emitters .....	32
3.1.3 Thermisches Widerstandsmodell .....	32
3.1.4 Wärmeleitung im Festkörper .....	33
3.1.5 Wärmeübertrag an die Luft .....	33
3.1.6 Konvektion der Luft .....	34
3.1.7 Thermische Strahlung .....	35
3.2 Design des thermischen IR-Emitters .....	38
4 Prozessierung des thermischen IR-Emitters .....	41
4.1 Prozessablauf der mikromechanischen Herstellung .....	43
4.2 Elektrische Passivierung des Wafers .....	44
4.3 Realisierung der Metallisierung .....	46
4.4 Nasschemische Membranätzung .....	47
4.5 Vereinzeln und Bonden der Bauteile .....	50

4.6	Realisierte Bauteile des thermischen IR-Emitters .....	51
5	Charakterisierung des thermischen IR-Emitters.....	53
5.1	Heizleistungscharakteristik des IR-Emitters .....	53
5.2	Spektrale Vermessung des thermischen Strahlers.....	56
5.2.1	Kalibrierung des Versuchsaufbaus .....	57
5.2.2	Vermessung der Emissivität des aktiven IR-Emitters .....	58
5.2.3	Vermessung der abgestrahlten Leistung.....	60
5.3	Homogenität der Temperatur des aktiven IR-Emitters.....	61
5.4	Maximale Modulationsfrequenz des IR-Emitters.....	62
6	Hochtemperaturfähige Metallisierungen .....	65
6.1	Platin – die Standardmetallisierung für Mikroheizer .....	65
6.2	Platin als Metallisierung des thermischen IR-Emitters .....	66
6.2.1	Langzeitheizversuch von Emittlern mit Pt-Heizern .....	67
6.3	Alternative Heizermaterialien für Mikroheizer .....	68
6.3.1	Platinsilizid als Heizermaterial .....	70
6.3.2	Thermischer IR-Emitter mit Si:B-Flächenheizer .....	71
6.3.3	Weitere untersuchte Heizermaterialien .....	72
6.4	Vergleich der untersuchten Heizermaterialien .....	73
6.4.1	Beschleunigter Alterungstest von Platin-Heizern .....	73
6.4.2	Aktivierungsenergie der Heizermaterialien.....	76
6.5	Lebensdauerabschätzung der untersuchten Materialien .....	78
6.6	Dotiertes Metalloxid als Heizermetallisierung.....	79
7	Dotiertes Zinnoxid als Heizermetallisierung.....	81
7.1	Herstellung einer Metallisierung aus SnO <sub>2</sub> :Sb.....	81
7.1.1	Präparierung des Aufdampfmaterials SnO <sub>2</sub> :Sb .....	81
7.1.2	Spezifischer Widerstand als Funktion der Sb-Beimischung .....	82
7.2	Kristallinität und thermische Aktivierung der Dotierung.....	84
7.2.1	XRD-Untersuchungen der Kristallinität.....	85
7.2.2	PDS-Untersuchungen der thermischen Aktivierung des Sb.....	86
7.3	Strukturierung der abgeschiedenen SnO <sub>2</sub> :Sb-Schicht .....	88
7.4	Beschleunigter Alterungstest von SnO <sub>2</sub> :Sb-Heizern.....	90
7.4.1	Direkter Vergleich von Pt und SnO <sub>2</sub> :Sb nach Langzeitbetrieb .....	92
7.5	Thermische Stabilität von SnO <sub>2</sub> :Sb .....	93
7.5.1	XPS-Untersuchung der getemperten Schichten .....	95
7.5.2	PDS-Messungen zur Untersuchung der Sb-Verarmung.....	96
7.6	Diskussion - E <sub>A</sub> und Lebensdauer der SnO <sub>2</sub> :Sb-Heizer .....	97
7.6.1	Bestimmung von E <sub>A</sub> der thermischen Degradation.....	98
7.6.2	Vergleich der Lebensdauerabschätzung von SnO <sub>2</sub> :Sb .....	99
7.6.3	Validierung der Lebenszeitabschätzung .....	100

7.7	Äußere Einflüsse auf die SnO <sub>2</sub> :Sb-Metallisierung .....	102
7.7.1	Gassensitivität der SnO <sub>2</sub> :Sb-Metallisierung .....	102
7.7.2	Heizerdegradation unter Sauerstoffabschluss .....	103
7.8	Maximale Betriebstemperatur von SnO <sub>2</sub> :Sb-Heizern .....	105
8	Hochtemperatur-Mikroheizer basierend auf SiC .....	109
8.1	Siliziumkarbid als Material .....	109
8.1.1	Eigenschaften von SiC im Vergleich zu Silizium .....	110
8.1.2	Eignung von SiC zum Einsatz in der Mikrosystemtechnik .....	111
8.2	SiC Depositionstechnologie bei EADS .....	113
8.2.1	Abscheidetechnologie zur Herstellung von SiC-Schichten .....	113
8.2.2	Epitaktisches Aufwachsen von SiC auf Si-Substrate .....	115
8.3	Design und Abmaße des SiC-Mikroheizers .....	119
8.4	Prozessierung des SiC-Mikroheizers .....	120
8.4.1	Selektive Epitaxie von SiC-Schichten auf Si .....	122
8.4.2	Elektrische Passivierung der SiC-Oberfläche .....	123
8.4.3	Aufbringen der Heizer- und Kontaktmetallisierung .....	124
8.4.4	Nasschemische Öffnung des Substrates .....	125
8.5	Betrieb des SiC-Mikroheizers .....	128
9	Potentielle Anwendungsfelder .....	131
10	Nachwort .....	135
	Danksagung .....	137
	Erklärung .....	138
	Literaturverzeichnis .....	139
	Publikationsliste .....	153
	Veröffentlichungen .....	153
	Patentanmeldungen .....	154
	Tagungsbeiträge .....	155
	Betreute studentische Arbeiten .....	155
	Anhang – Prozessprotokoll des IR-Emitters .....	157

# Symbole und Abkürzungen

## Symbole

$\alpha$	thermischer Ausdehnungskoeffizient
$\alpha$	Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes
$\alpha_{\text{abs}}$	Absorptionskoeffizient
$\alpha_{\text{Si}}$	thermischer Ausdehnungskoeffizient von Silizium
$\alpha_{\text{Pt}}$	thermischer Ausdehnungskoeffizient von Platin
A	Oberfläche
$A_{\text{Strahlung}}$	emittierende Fläche
$A_{\text{Brücke}}$	Querschnitt der thermischen Brücke
C	Leerstellenkonzentration
$C_{\text{B}}$	Konzentration von Boratomen in Si
$C_{\text{V}}$	spezifische Wärmekapazität
$\delta$	effektive Korngrenzweite
$\Delta$	Tolerierbare Widerstandsdrift des Heizers
$\Delta\alpha$	mittlerer Unterschied der thermischen Ausdehnungskoeffizienten
$\Delta T$	relative Temperaturabweichung
$\Delta T_{\text{Eigenheizung}}$	Temperaturanstieg durch elektrischen Stromfluss
$d_{\text{Korn}}$	Korngröße
d	Schichtdicke
D	Eigendiffusionskoeffizient
$D_{\text{eff}}$	effektive Diffusionskonstante
$D_{\text{G}}$	Gitterdiffusion
$D_{\text{I}}$	Interface-Diffusion
$D_{\text{K}}$	Korngrenzendiffusion
$D_{\text{O}}$	Oberflächendiffusion
$\varepsilon$	Emissivität
E	elektrisches Feld

$E$	Young Modul
$E_A$	Aktivierungsenergie
$E_{\text{ph}}$	Photonenenergie
$E_U$	Urbach Energie
$f$	Frequenz des Wechselstroms
$F_D$	Kraft auf ein Ion durch das E-Feld
$F_e$	elektrostatische Kraft
$F_p$	Kraft aus dem Impulsaustausch mit fließenden Ladungsträgern
$F_{\text{res}}$	resultierende Kraft
$I$	elektrische Stromstärke
$I_{\text{eff}}$	Effektivwert der elektrischen Stromstärke
$I_{\text{therm.}}$	thermische Stromstärke
$j$	Stromdichte
$J$	Ionenfluss
$J_{\text{Strahlung}}$	abgestrahlte Wärmeflussdichte
$k$	Korrekturfaktor
$k_B$	Boltzmann-Konstante
$\lambda_{\text{Luft}}$	temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit der Luft
$\lambda_{\text{Si}}$	spezifische Wärmeleitfähigkeit von Silizium
$\lambda_{\text{Si}_3\text{N}_4}$	spezifische Wärmeleitfähigkeit von Siliziumnitrid
$\lambda_{\text{SiC}}$	spezifische Wärmeleitfähigkeit von Siliziumkarbid
$\lambda_{\text{Festkörper}}$	Wärmeleitung in einem Festkörper
$l_{\text{Brücke}}$	Länge der thermischen Brücke
$l_{\text{mittel}}$	mittlere freie Weglänge
$\mu_{\text{ion}}$	Ionenbeweglichkeit
$m_{\text{H}_2\text{O}}$	molare Masse von Wasser
$m_{\text{N}_2}$	molare Masse von Stickstoff
$m_{\text{O}_2}$	molare Masse von Sauerstoff
$M_{\text{mol}}$	relative molare Masse

---

$\nu$	Wellenzahl
$\bar{v}_d$	mittlere Driftgeschwindigkeit eines Ions
$\nu_{\text{Poisson}}$	Poissonzahl
$\nu_{\text{Kollision}}$	Kollisionshäufigkeit
$\nu_0$	Verschiebefrequenz der Gitteratome bei $T = \infty$
$n$	Brechungsindex
$\Omega$	bestrahlter Raumwinkel
$P$	elektrische Leistung
$P_0$	abgestrahlte IR-Leistung
$P_D$	detektierte abgestrahlte IR-Leistung
$P_{\text{Heizer}}$	elektrische Heizleistungsversorgung
$q$	Elementarladung
$\rho$	spezifischer Widerstand
$\rho_{\text{Luft}}$	Massendichte der Luft
$\rho_{\text{Si:B}}$	spezifischer Widerstand von Si:B
$\rho_{\text{Pt}}$	spezifischer Widerstand von Platin
$R$	ohmscher Widerstand
$R_{\text{ges}}$	ohmscher Gesamtwiderstand
$R_{\text{Festkörper}}$	thermischer Widerstand der Wärmeleitung im Festkörper
$R_{\text{Luft}}$	thermischer Widerstand der Wärmeleitung in Luft
$R_{\text{Konvektion}}$	thermischer Widerstand des Wärmeverlustes durch Konvektion
$R_{\text{Strahlung}}$	thermischer Widerstand des Wärmeverlustes durch Strahlung
$R_{\text{therm.}}$	thermischer Gesamtwiderstand
$\sigma$	spezifische Leitfähigkeit
$\sigma_{\text{therm.}}$	thermische Verspannung
$\sigma_s$	Streuungsquerschnitt
$\sigma_{\text{SB}}$	Stephan-Boltzmann Konstante
$T$	Temperatur
$T$	Periodendauer

$T_a$	Temperatur
$T_{\text{Membran}}$	Membrantemperatur
$T_{\text{ref}}$	Referenztemperatur
$T_{\text{Schmelz}}$	Schmelztemperatur von Silizium
$T_{\text{Umgebung}}$	Umgebungstemperatur
$U_{\text{heiz}}$	Versorgungsspannung
$U_{\text{therm.}}$	thermische Spannung
$v_{\text{Luft}}$	Luftgeschwindigkeit
$Z^*$	effektive Wertigkeit
$Z_{\text{ion}}$	effektive Wertigkeit eines Ions
$Z_{\emptyset}$	thermische Impedanz

## **Abkürzungen**

<b>AES</b>	Auger-Elektronen-Spektroskopie
<b>AFM</b>	engl. Atomic Force Microscope
<b>BOX</b>	engl. Buried OXide
<b>CMOS</b>	engl. Complementary Metal Oxide Semiconductor
<b>CVD</b>	engl. Chemical Vapour Deposition
<b>EADS</b>	European Aeronautic Defence and Space Company
<b>EM</b>	ElektroMigration
<b>ESMA</b>	ElektronenstrahlMikroAnalyse
<b>FTIR</b>	Fourier-Transformations-InfraRot(-Spektroskopie)
<b>IBE</b>	engl. Ion Beam Etching
<b>IC</b>	engl. Integrated Circuit
<b>IDK</b>	InterDigitalkontakte
<b>IMS</b>	Ionen-Mobilitäts-Spektrometer
<b>IR</b>	spektraler Infrarotbereich
<b>KOH</b>	Kalilauge bzw. Kaliumhydroxid
<b>LPCVD</b>	engl. Low Pressure Chemical Vapour Deposition

<b>MOS</b>	engl. Metal Oxide Semiconductor
<b>MOSiC</b>	engl. Metal Oxide SiliconCarbide
<b>MOX</b>	MetallOXid
<b>MST</b>	MikroSystemTechnik
<b>NDIR</b>	NichtDispersives InfraRot
<b>NIR</b>	Nahes InfraRot
<b>PA</b>	PhotoAkkustik
<b>PDS</b>	engl. Photothermal Deflection Spectroscopy
<b>PVD</b>	engl. Physical Vapour Deposition
<b>REM</b>	Raster-ElektronenMikroskop
<b>RT</b>	RaumTemperatur
<b>sccm</b>	engl. standard cubic centimetre per minute
<b>SOI</b>	engl. Silicon On Insulator
<b>STS</b>	engl. Surface Technology Systems
<b>TMAH</b>	TetraMethylAmmoniumHydroxid
<b>TO-8</b>	Gehäusenorm für Mikrochips
<b>VIS</b>	Visuelles Spektrum
<b>XPS</b>	engl. X-ray Photoelectron Spectroscopy
<b>XRD</b>	engl. X-Ray Diffraction



# 1 Einleitung

Industriell relevante Anwendungen für temperaturstabile Sensoren und Aktoren ergeben sich in einer Vielzahl von Anwendungsgebieten, die Probleme der Sicherheits-, Betriebsüberwachungs-, und Umwelttechnik betreffen. Ein Beispiel ist die Gassensorik. Wichtige sensorische Größen sind hier spezifische Gaskonzentration, Temperatur, sowie Druck der Medien. Weitere Anwendungsbeispiele sind thermische IR-Emitter für optische Detektionssysteme, sowie Systeme für die Messung und Dosierung von Gasflüssen. Im Vergleich zu konventionellen makroskopischen Bauteilen zeichnen sich diese Mikrostrukturen durch geringe Heizleistungen, sowie sehr geringen thermischen Zeitkonstanten aus.

Im Laufe der Zeit wurden von diesen Mikrosystemen zunehmend höhere Betriebstemperaturen bei gleicher bzw. sogar noch größerer Lebenserwartung gefordert. So existiert unter anderem ein wachsendes Verlangen nach hochtemperaturfähigen Mikroheizern als Technologieträger in der Gassensorik aber auch für den Einsatz als thermische Emittter in optischen Mikrosystemen. Die bisher verwendeten Heizermaterialien stoßen jedoch bei Betriebstemperaturen von über 600°C zunehmend an ihre Leistungsgrenzen. Aus diesem Grund müssen alternative Materialien und Technologien erforscht werden, welche einen langzeitstabilen Betrieb auch bei Temperaturen von 800°C und mehr ermöglichen.

Ziel der Doktorarbeit war die Entwicklung einer Mikrosystem-Technologie für die Herstellung von langzeitstabil hochtemperaturfähigen Mikroheizern. Die Herstellung solcher hochtemperaturresistenten Mikrosysteme bedingt zum einen eine stabile Technologieplattform und zum anderen eine hochtemperaturstabile Metallisierung. Nur wenn man beides realisieren kann, ist man in der Lage derartige Systeme zu verwirklichen. Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden die Grundlagen gelegt, solche mikromechanisch hergestellten Hochtemperatur-Mikrosysteme zu verwirklichen.

Als Basismaterial bietet sich dabei Silizium (Si) aufgrund seiner guten mechanischen Strukturierbarkeit und seiner hochentwickelten Prozesstechnik an. Ein weiteres denkbares Basismaterial ist Siliziumkarbid (SiC). Es kann in Form polykristalliner und heteroepitaxial abgeschiedener Dünnschichten auf Siliziumsubstraten realisiert werden und weist bei einem Einsatz in rauen Umgebungsbedingungen und hohen Temperaturen in puncto mechanischer Belastbarkeit sowie Temperaturbeständigkeit bessere Eigenschaften als Silizium auf. So besitzt es eine 10-fach größere mechanische Belastbarkeit und bleibt auch bei Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur von Silizium von 1410°C noch stabil. Daneben zeichnet es sich durch eine sehr gute Resistenz gegenüber ätzenden Chemikalien aus. Infolgedessen stellt es für Anwendungen in chemisch aggressiven Umgebungen, sowie bei hohen Temperaturen, eine interessante Ergänzung in der Mikromechanik-Technologie als Basismaterial belastbarer hochtemperaturfähiger Technologieplattformen dar. Aus diesen Gründen wird im Rahmen dieser Arbeit auch die Eignung der SiC-Technologie für die Realisierung thermischer Mikrostrukturen untersucht.

Wesentliches Ziel hierbei ist die Erhöhung der mechanischen und thermischen Stabilität der Mikroheizer. Als Heizermetallisierung wird heutzutage meist Platin in der Mikrosystemtechnik verwendet. Es ist als Material hochtemperaturfest und inert gegenüber chemischen Reaktionen. Des Weiteren kann es durch seinen linearen Temperaturkoeffizienten des Widerstandes direkt zur Bestimmung der realisierten Temperatur eingesetzt werden.

Auf diese Weise lassen sich Temperaturen von bis zu 450°C relativ problemlos langzeitstabil mit mikromechanischen Systemen realisieren. Bei höheren Betriebstemperaturen treten jedoch zunehmend Probleme durch Elektromigration und mechanischen Stress auf. Begründet sind diese Probleme durch den niedrigen spezifischen Widerstand des Materials und der damit einhergehenden hohen Stromdichte, sowie durch den großen Unterschied in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen dem als Trägersubstrat eingesetzten Halbleiter Silizium und dem metallischen Heizer. Diese Eigenschaften führen bei Betriebstemperaturen von über 600°C relativ schnell zu einem Versagen der Heizerstruktur solcher Mikrosysteme. Folglich musste eine alternative Heizermetallisierung entwickelt werden, welche einen langzeitstabilen Betrieb auch bei diesen hohen Temperaturen ermöglicht. Die Untersuchung und Bewertung potentieller Heizermaterialien stellt aus diesem Grund den Schwerpunkt dieser Doktorarbeit dar.

Als repräsentatives Beispiel eines hochtemperaturfähigen Mikrostrukturbauteils, wurde das Konzept eines mikromechanisch hergestellten thermischen Infrarotemitters umgesetzt. Dieser Mikroheizer basiert auf einer mikromechanisch hergestellten Stegmembranstruktur aus Silizium, welche als mechanische Träger- und Heizerplattform dient. Durch diese Membranstruktur wird die thermische Masse des Mikroheizers stark reduziert und ein geringer Leistungsverbrauch gewährleistet. Für die Herstellung der Mikroheizer wurden ausschließlich Standardherstellungs- und Analysetechnologien der Mikrosystemtechnik verwendet. Zur Realisierung der Stegmembranstruktur wurden nass- und trockenchemische Ätzverfahren eingesetzt. Die Abscheidung der metallischen und leitfähigen Strukturen erfolgte durch physikalische Abscheidungsverfahren. Daneben kamen aber auch chemische Abscheidungsverfahren und thermische Oxidationsprozesse zum Einsatz.

Zur aktiven Beheizung der Stegmembran wird eine elektrisch leitfähige Heizermetallisierung eingesetzt. Hierbei kamen sowohl Platin, als auch alternative Materialien als Heizermetallisierungen zur Anwendung. Anhand der realisierten thermischen IR-Emitter wurden Heizversuche bei unterschiedlichen Betriebstemperaturen und Bedingungen durchgeführt. Anschließend wurde die Degradation der eingesetzten Heizermetallisierung untersucht und deren Ergebnisse miteinander verglichen. Die gewonnenen Erkenntnisse führten schließlich zur Entwicklung einer hochtemperaturfähigen Heizermetallisierung, welche einen permanenten Betrieb bei Temperaturen von bis zu 950°C über einen Zeitraum von mindestens 10 Jahren ermöglicht. Diese Tatsache eröffnet der Mikrosystemtechnik ein weites Feld neuer potentieller Anwendungsgebiete im Hochtemperaturbereich.

Die ausführliche Beschreibung der durchgeführten Arbeiten sowie der hierbei gewonnenen Erkenntnisse ist Gegenstand der nachfolgend aufgeführten Kapitel.

Im folgenden 2. Kapitel „*Stand der Technik bei Mikroheizern*“ wird der aktuelle Stand der Technologie von aktiv beheizbaren mikromechanischen Technologieplattformen sowie deren momentanen Leistungsgrenzen beschrieben. Ziel dieser Technologie ist die Realisierung von möglichst robusten Mikroheizern mit schnellem Ansprechverhalten und einem möglichst niedrigen Leistungsverbrauch sowie langer Lebensdauer. Im zweiten Teil des Kapitels wird auf die Grundlagen der Elektromigration eingegangen. Dieser Effekt hat einen entscheidenden Einfluss auf die Lebensdauer der eingesetzten Heizermaterialien und stellt einen Hauptgrund für die schnelle Degradation von metallischen Heizern bei Temperaturen von über 600°C dar. Im 3. Kapitel „*Konzept & Design eines thermischen IR-Emitters*“ wird das Konzept und Design eines thermischen IR-Emitters dargestellt. Ein thermischer IR-Emitter stellt durch seine Anforderung an Material und Konstruktion ein typisches Beispiel für eine hochtemperaturfähige Anwendung dar und dient aus diesem Grund in dieser Arbeit als Testplattform zur Entwicklung einer Hochtemperaturmetallisierung für die Realisierung langzeitstabil hochtemperaturfähiger Mikrostrukturbauteile. Daher wird in diesem Kapitel zuerst das generelle Konzept eines thermischen IR-Emitters aufgezeigt und anschließend das für die Realisierung des Emitter-Bauteils gewählte Design vorgestellt.

Im 4. Kapitel „*Prozessierung des thermischen IR-Emitters*“ wird dann die mikromechanische Realisierung des thermischen IR-Emitters beschrieben. Hierbei werden die einzelnen Prozessschritte zur mikromechanischen Herstellung des realisierten thermischen IR-Emitters aufgeführt. Zu diesem Zweck wird der verwendete Gesamtprozess kurz beschrieben und anschließend die wichtigsten Prozessschritte im Einzelnen erläutert.

Das anschließende 5. Kapitel „*Charakterisierung des thermischen IR-Emitters*“ beschäftigt sich mit der Charakterisierung des mikromechanisch hergestellten thermischen IR-Emitters. Der IR-Emitter wird dabei auf seine Funktion und Verwendbarkeit geprüft. Hier besteht die größte Herausforderung in der Bestimmung des genauen Verhältnisses zwischen verwendeter Heizleistung und erreichter Betriebstemperatur. Erst hierdurch lassen sich später verlässliche Aussagen über die Hochtemperaturfähigkeit der verwendeten Heizermetallisierungen machen. Des weiteren wurde auch die Emissivität, Temperaturverteilung, sowie die maximale Modulationsfrequenz des thermischen IR-Emitters untersucht.

Im 6. Kapitel „*Hochtemperaturfähige Metallisierungen*“ werden die zur Entwicklung einer langzeitstabilen Heizermetallisierung durchgeführten Versuche dargestellt und die erhaltenen Ergebnisse diskutiert. Bisher verwendete Heizermaterialien versagten jedoch bereits nach kurzer Zeit. Aus diesem Grund wurde der thermische IR-Emitter mit einer ganzen Reihe unterschiedlicher, potentiell hochtemperaturfähiger Heizermaterialien realisiert. Durch

Heizversuche konnte anschließend deren Eignung als Hochtemperatur-Metallisierung untersucht werden. Die gemessene temperaturabhängige Degradationsrate des Heizerwiderstandes ermöglichte eine Lebensabschätzung der verschiedenen Materialien in Abhängigkeit zu den veranschlagten Betriebstemperaturen. Die gewonnenen Erkenntnisse führten schließlich zu der Entwicklung einer für die Mikrosystemtechnik neuartigen hochtemperaturfähigen Heizermetallisierung basierend auf hochdotiertem Metalloxid.

Im folgenden 7. Kapitel „*Dotiertes Zinnoxid als Heizermetallisierung*“ wird daher die Herstellung und Charakterisierung einer Metallisierung basierend auf einem hochdotierten Metalloxid, als Heizermetallisierung für hochtemperaturfähige Mikroheizer beschrieben. Als Metalloxid wurde Zinnoxid ( $\text{SnO}_2$ ) und als Dotiermaterial Antimon (Sb) verwendet. Bereits im Vorfeld dieser Arbeit wurde  $\text{SnO}_2$  als gassensitives Material für Gassensoren verwendet. Wird es bei Temperaturen von über  $1000^\circ\text{C}$  für längere Zeit getempert, so ist es aufgrund seiner großen Bandlücke von  $3,5\text{ eV}$  ein guter Isolator. Als Dotiermaterial für  $\text{SnO}_2$  bietet sich das verwendete Antimon an. Im Periodensystem steht es direkt neben dem Zinn (Sn) und weist somit ähnliche physikalische Eigenschaften auf. Als ein Element der Gruppe V fungiert es als Elektronendonator. Das realisierte  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$  ist folglich n-dotiert. Die Anwendung von  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ , als neuartige Heizermetallisierung von Mikrostrukturbauteilen, erforderte eine Vielzahl von Vorversuchen. In Versuchsreihen wurde die beste Dotierkonzentration für eine maximale Leitfähigkeit der  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Schicht bestimmt und die optimale Temperatur und Dauer der Temperung zur Aktivierung des Dotiermaterials ermittelt. Daneben wurde die Strukturierbarkeit des Materials anhand verschiedener mikromechanischer Bearbeitungsverfahren geprüft. In Heizversuchen wurde die Heizerdegradation als Funktion der Betriebstemperatur bestimmt und deren Ursachen analytisch untersucht. Hierbei zeigte sich, dass  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$  als Heizermetallisierung allen bisher untersuchten Materialien bei weitem überlegen ist und für kurze Zeit sogar Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes von Silizium ( $T=1410^\circ\text{C}$ ) ermöglicht.

Das 8. Kapitel „*Hochtemperatur-Mikroheizer basierend auf SiC*“ beschreibt aus diesem Grunde die Realisierung eines auf SiC basierenden Mikrosystems. Wie auch der vorgestellte thermische IR-Emitter, so basieren bisherige Mikrostrukturen meist auf Silizium. Durch die gestiegenen Anforderungen an die Sensorik in punkto mechanischer Belastung, Korrosion und Temperatur, stößt jedoch auch Silizium zunehmend an seine Belastungsgrenzen. SiC stellt als Material mit seiner besonderen mechanischen und thermischen Belastbarkeit eine interessante Alternative zu einem auf Silizium basierenden Technologieträger dar. Es zeichnet sich durch eine hohe mechanische Stabilität sowie einer sehr guten Resistenz gegenüber ätzenden Chemikalien aus. Die Herstellung solcher auf SiC basierender Systeme stellt jedoch noch immer eine große technologische Herausforderung dar. In diesem Kapitel werden die Vorzüge eines solchen Systems detailliert dargestellt und die technologischen Schwierigkeiten eines auf SiC basierenden Herstellungsprozesses erläutert. Anhand der Entwicklung

eines auf SiC basierenden Hochtemperaturgassensors werden hierbei die Realisierbarkeit solcher Systeme demonstriert und die wesentlichen Herstellungsschritte bestehend aus selektiven SiC-Epitaxie, der Oxidation des Substrates, der Aufbringung einer Metallisierung, sowie der Membranätzung erläutert.

Im 9. Kapitel „*Potentielle Anwendungen*“ werden anschließend einige Anwendungsbeispiele für die entwickelten Mikroheizer beschrieben. Anhand dieser Beispiele wird die Fülle der neuen interessanten Anwendungsfelder verdeutlicht, welche durch den Einsatz dieser Technologie für die Mikrosystemtechnik erschlossen werden. So kann diese Technologie nicht nur zur Realisierung von IR-Emittern und Gassensoren, sondern auch zur Herstellung von Ionisationsquellen oder Mikrokatalysatoren genutzt werden.

Das abschließende 10. Kapitel „*Nachwort*“ fasst die gewonnenen Ergebnisse dieser Arbeit zusammen und legt dar, warum die entwickelte Heizermetallisierung aus  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$  eine so wertvolle Ergänzung zu der existierenden auf Silizium basierenden Mikrosystemtechnik darstellt. Dabei wird auch auf die Möglichkeiten einer industriellen Umsetzung dieser Heizertechnologie eingegangen.



## 2 Stand der Technik bei Mikroheizern

In diesem Kapitel wird der aktuelle Stand der Technologie von aktiv beheizbaren mikromechanischen Technologieplattformen sowie deren momentanen Leistungsgrenzen beschrieben. Ziel dieser Technik ist die Realisierung von robusten Mikroheizern mit schnellem Ansprechverhalten und einem möglichst niedrigen Leistungsverbrauch sowie langer Lebensdauer. Im zweiten Teil des Kapitels wird auf die Grundlagen der Elektromigration eingegangen. Dieser Effekt hat einen entscheidenden Einfluss auf die Lebensdauer der eingesetzten Heizermaterialien und stellt einen Hauptgrund für die schnelle Degradation von metallischen Heizern bei Temperaturen von über 600°C dar.

### 2.1 Prinzipieller Aufbau von mikromechanischen Heizern

In den vergangenen Jahren war die Entwicklung von Mikroheizern ein sehr aktives Feld auf dem Gebiet der Mikrosysteme. Vereinzelt sind solche Produkte auch bereits am Markt angekommen [Apl.04]. Schwerpunkt hierbei war vor allem die Realisierung von mikromechanisch hergestellten Gassensoren mit geringem Leistungsverbrauch und schnellem thermischen Ansprechverhalten [Mos.91, Sbe.97, Bra.00].

Ziel war die bisher kommerziell erhältlichen Gassensoren zur Schadstoffdetektion zu ersetzen. Diese Sensoren verwenden keramische Heizersubstrate auf denen durch Siebdruck metallische Heizerstrukturen und gassensitive Schichten aus Metalloxid (MOX) aufgebracht werden [UST, Fig]. Bedingt durch die vergleichsweise große Bauform und der schlechten thermischen Isolierung des beheizten Bereichs von der restlichen Umgebung, erfordern diese Sensoren relativ hohe Heizleistungen von ca. 0,5 bis 1 Watt für eine Betriebstemperatur von ~400°C. Aus diesem Grund wurde eine auf Silizium basierende Halbleitertechnologie entwickelt, welche es ermöglicht, Mikroheizer mit wesentlich kleineren beheizten Flächen und einer verbesserten thermischen Isolation zu realisieren. Durch diese Entwicklung konnte der Heizleistungsbedarf für eine sensortypische Betriebstemperatur von 400°C auf ~50 mW reduziert werden [Fri.03].

Abb. 2.1 verdeutlicht den prinzipiellen Aufbau eines solchen mikromechanisch hergestellten Mikroheizers. Das grundsätzliche Design dieser Mikroheizer basiert auf einer dünnen Membran aufgehängt innerhalb eines massiven Siliziumrahmens [Sue.93, Fun.95, Sbe.97, Sem.01]. Für die Realisierung dieser Membran wurde das Silizium unterhalb dieser Membran durch nass- oder trockenchemische Ätzprozesse entfernt, sodass nur eine dünne Membran auf der Vorderseite erhalten bleibt [Zen]. Die Heizung basiert normalerweise auf einem metallischen Dünnsfilm, der auf die Träger aufgedampft und anschließend strukturiert wird. Durch den ohmschen Widerstand dieser Heizerstrukturen wird die aufgebrachte elektrische Leistung in thermische Energie transformiert und in eine Temperaturerhöhung der Heizer-

strukturen und somit auch deren Träger umgesetzt. Diese relativ einfach zu realisierende Technologie erlaubt es, die für den Betrieb des Bauteils benötigte Temperatur durch das Beheizen einer mäanderförmigen Heizstruktur im zentralen Bereich der Membran zu realisieren. Um katalytische Interaktion des metallischen Heizers mit der Umwelt zu verhindern, kann über die Metallisierung eine dünne dielektrische Passivierungsschicht aus Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) abgeschieden werden. Die in Abb. 2.1a charakteristischen schrägen Flanken der Membranöffnung entstehen durch den Einsatz von anisotropen Ätzmedien zur Entfernung des Siliziums [Sei.90].

Ein niedriger elektrischer Leistungsverbrauch ist durch die gute thermische Isolation des thermisch aktiven Bereichs der dünnen Membran gegenüber dem Siliziumrahmen gewährleistet. Diese gute thermische Isolation der Membranen resultiert vor allem durch das große Aspektverhältnis zwischen dem Durchmesser ( $\sim 500 \mu\text{m}$ ) und der Dicke ( $\sim 0,2 \mu\text{m}$ ) solcher Membranen. Daneben ist ein schnelles thermisches Ansprechverhalten dieser Mikroheizer durch die geringe Masse der dünnen Membranstruktur gesichert. Hierdurch lassen sich Aufheizungs- und Kühlungsraten in der Größenordnung von  $10^5 \text{ grad/s}$  erreichen. Diese Eigenschaft ist besonders für den Einsatz der Mikroheizer als Massenflussdetektoren für die Mikrodosierung von Gasen und Flüssigkeiten u.a. in Automotoren interessant [Wes.94, Odh.92, Qiu.95, Bre.95, Dil.97, Hlp].

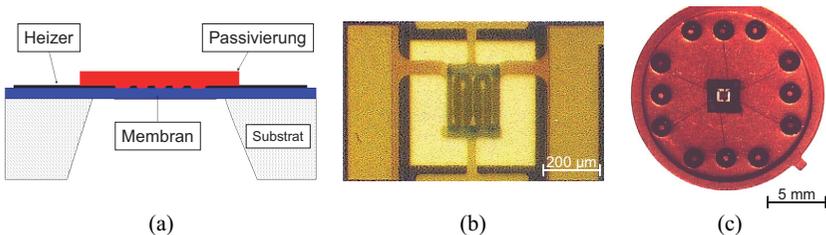


Abb. 2.1: Prinzipieller Aufbau eines mikromechanisch hergestellten Mikroheizers [Hel.95]. (a) schematischer Aufbau eines mikromechanisch hergestellten Mikroheizers; (b) Draufsicht eines realisierten Gassensors; (c) gebondeter Gassensor-Baustein auf einem TO8-Träger.

Die in Wärme umgesetzte elektrische Leistung wird durch die Wärmeleitung des Hotplates und der Umgebungsluft, sowie durch Konvektion und thermische Strahlung wieder an die Umwelt abgegeben. Eine theoretische Betrachtung der Betriebstemperaturen in Abhängigkeit zur eingespeisten elektrischen Leistung wird im Kapitel 3.1.2 ab Seite 32 gegeben. Für die Realisierung dieser Hotplates werden unterschiedliche Membranmaterialien und Technologien eingesetzt. Der folgende Abschnitt gibt einen kurzen Überblick über die gebräuchlichsten Materialien und Membrantypen.

### 2.1.1 Membrantypen und -materialien

Für eine geringe elektr. Leistungsaufnahme der Mikroheizer sollten diese auf einer möglichst dünnen Membran basieren. Zudem wird versucht, die thermische Isolation der beheizten Membranfläche zu optimieren. Durch die Verwendung von thermisch schlecht leitenden Materialien wie z.B. Siliziumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) oder  $\text{SiO}_2$  können thermisch isolierte Bereiche im Zentrum von geschlossenen dünnen Membranen realisiert werden. Gewöhnlich werden diese Materialien kombiniert als Siliziumoxinitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ ) eingesetzt. Hierdurch kann der Grad der mechanischen Zugspannung der späteren Membran festgelegt werden.

Durch den ineffizienten Wärmetransport innerhalb dieser dielektrischen Membranen, hängt der Wärmeverlust bzw. die Kühlung der beheizten Membranen im großen Maß von der Wärmeleitfähigkeit der sie umgebenden Luft ab. Dieser Umstand wird für die Realisierung von Wärmeleitungssensoren zur Detektion von explosiven Gasen, wie etwa Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) und Methan ( $\text{CH}_4$ ) genutzt [Tar.01].

Für die Herstellung einer solchen Membran aus Siliziumnitrid und Siliziumoxinitrid muss die Schicht zuerst durch eine thermische Zersetzung von Gasen auf der Oberfläche des Si-Wafers durch eine Chemische Dampfabscheidung, kurz CVD (engl. Chemical Vapour Deposition), erzeugt werden. Der Wafer dient dabei nur als Grundfläche und reagiert nicht mit den Gasen. Folglich müssen alle benötigten Materialien, wie auch das Silizium, im Prozessgas enthalten sein. Aufgrund der dielektrischen Eigenschaft der abgeschiedenen Schicht, können Metalle anschließend direkt aufgesputtert bzw. aufgedampft und zu Heizern und Elektroden strukturiert werden. Im weiteren Prozessverlauf dient die Schicht auch als Ätzmaskierung für das anisotrope Siliziumätzen[Bur, Sei.90]. Für die Anwendung der Mikroheizer als Technologieträger für Gassensoren wird abschließend ein gassensitives Metalloxid, wie z.B. Zinnoxid ( $\text{SnO}_2$ ), abgeschieden und getempert [Sbe.90, Sem.95, Dim.96, Com.02, Epi.06].

Als Alternative zu diesen dielektrischen Materialien kann die Membran bzw. das Hotplate auch aus monokristallinen Silizium (Si) oder aus Siliziumkarbid ( $\text{SiC}$ ) hergestellt werden [Sbe.97, Sol.00, Krö.96]. Vorteil dieser Materialien sind eine wesentlich höhere Temperaturbeständigkeit und mechanische Belastbarkeit [Sze.81]. Des Weiteren bewirkt die höhere Wärmeleitfähigkeit der Materialien ( $\lambda_{\text{Si}}$ : 156 W/mK bzw.  $\lambda_{\text{SiC}}$ : 450 W/mK) eine homogenere laterale Temperaturverteilung auf dem Hotplate. So weist eine Membran aus Si im Vergleich zu dem Material  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $\lambda_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ : 1,9 W/mK) eine fast 100-fach höhere Wärmeleitfähigkeit auf. Damit trotz dieser guten Wärmeleitung eine ausreichende thermische Isolierung mit akzeptablen Heizleistungswerten ermöglicht wird, müssen die Wärmeleitpfade geometrisch eingeschränkt werden. Aus diesem Grunde basieren mikromechanische Heizerkonzepte aus diesen Membranmaterialien nicht auf einer geschlossenen Membran, sondern basieren meist auf einem so genannten Stegmembran-Design [Fun.95, Bau.96, Düs.96, Gar.01a, Fri.03, Mül.03, Bar.04]. Abb. 2.2 veranschaulicht realisierte Gassensoren basierend auf einer Stegmembran aus SiC.

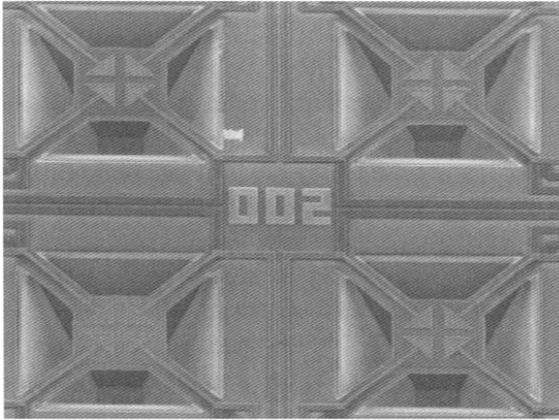


Abb. 2.2: Vorderansicht eines Arrays aus Stegmembranen, welche unabhängig voneinander beheizbar sind und sensitive Metalloxidschichten tragen (entnommen aus [Cav.01]).

Bei dieser Architekturvariante ist ein thermisch isolierter Zentralbereich über dünne Stege mit dem massiven Chiprahmen verbunden. Damit eine elektrische Isolation zwischen der Membran und der Metallisierung besteht, wird in einem thermischen Oxidationsprozess eine dünne dielektrische Schicht aus  $\text{SiO}_2$  auf der Oberfläche des Wafers realisiert und dient im weiteren Prozessverlauf auch als Ätzmaske [Feh.84].

Der generelle Prozessablauf für die Herstellung eines Stegmembranheizers gleicht im Wesentlichen der geschlossenen Membran [Hel.95]. Jedoch kann – im Unterschied zur geschlossenen Membran – eine Stegmembran auch durch eine mikromechanische Tiefenätzung von der Vorderseite des Wafers realisiert werden. Die beiden hierfür gebräuchlichsten nass-chemischen Techniken sind in Abb. 2.3 illustriert. Zum einen kann der Ätzprozess von der Vorderseite mit Ätzmedien wie Kalilauge (KOH) oder TMAH (Tetramethylammoniumhydroxid) durchgeführt werden (siehe Abb. 2.3a). Zum Anderen existiert die Ätzmethode der porösen Opferschichten [Fri.01, Rit.99]. Bei der letzteren Methode werden Teile des Wafers in einem elektrochemischen Prozess in poröses Silizium umgewandelt und danach die poröse Opferschicht aus dem Siliziumwafer mit kalter und verdünnter KOH aus dem einkristallinen Wafer herausgelöst (siehe Abb. 2.3b). Vorteil dieser Methoden ist, dass keinerlei Prozessierung von der Rückseite des Wafers durchzuführen ist [Sue.93]. Somit entfällt eine komplizierte Justage der Ätzmasken auf der Rückseite zu den Strukturen auf der Vorderseite des Wafers. Ein Nachteil dieser Methode ist jedoch, dass die Vorderseite der Stegmembranen chemisch aggressiven Medien ausgesetzt werden muss.

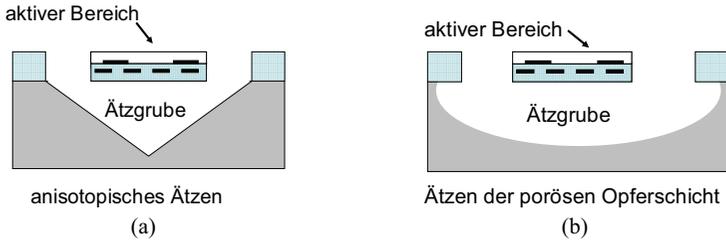


Abb. 2.3: Verschiedene Methoden der Membranätzung: (a) ist ein anisotroper Ätzprozess mit Hilfe von TMAH oder KOH. Die glatten Flanken ergeben sich durch die Kristallebenen des Siliziums; (b) durch Porösieren und Herauslösen des Siliziums wird eine freihängende Stegmembran realisiert. Dotierungsart und -grad bestimmen hierbei die Ätzrate [Wie.01].

Neben den bereits vorgestellten Mikroheizern existieren auch Varianten, welche Kombinationen aus verschiedenen Membranmaterialien verwenden. Ein Beispiel für diesen kombinierten Einsatz ist in Abb. 2.4 dargestellt. Der schematische Querschnitt dieser Heizervariante zeigt, dass auf der Unterseite der dielektrischen Membran aus  $\text{Si}_3\text{N}_4$  eine räumlich begrenzte Siliziumschicht, ein so genanntes „Silizium-Kissen“ existiert. Aufgrund der im Vergleich zu  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sehr viel höheren Wärmeleitung des Siliziums wird eine bessere laterale Verteilung des vom Heizmäander auf der Oberseite ausgehenden Wärmestroms erzielt. Die Effizienz dieser Maßnahme wird durch einen Vergleich der Wärmeleitfähigkeiten von Si ( $\lambda_{\text{Si}}$ : 156 W/mK) und  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $\lambda_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ : 1,9 W/mK) deutlich.

Die spezielle „Silizium-Kissen“-Architektur führt dazu, dass die von dem Heizer produzierte Wärme sich schnell und gleichmäßig über das Volumen des „Kissens“ verteilt, aber nur langsam und in geringem Maße über die Nitrid-Membran zum kalten Chiprahmen abfließen kann [Göp.00].

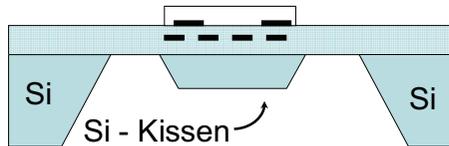


Abb. 2.4: Membranvariante mit Silizium-Kissen: Si hat eine 100-mal höhere Wärmeleitfähigkeit als  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Das „Silizium-Kissen“ auf der Membranunterseite führt zu einer homogenen Wärmeverteilung auf der aktiven Schicht [Gut.01].

Ein weiterer interessanter Ansatz für die Realisierung von Mikroheizern entsteht, wenn man statt eines einfachen Silizium-Wafers einen SOI-Wafer (engl. Silicon On Insulator) als Grundmaterial benutzt [Fri.03, Gar.01a].

Der prinzipielle Aufbau eines Mikroheizers basierend auf einem SOI-Wafer ist in Abb. 2.5a dargestellt. Auf der Vorderseite des Wafers besitzt diese Wafervariante eine weitere Siliziumschicht, welche vom restlichen Wafer durch eine vergrabene  $\text{SiO}_2$ -Schicht isoliert ist. Diese Schicht wird aus diesem Grund auch als BOX-Schicht (engl. Buried OXide) bezeichnet und besitzt gewöhnlich eine Dicke von einigen 100 nm. Die zusätzliche Si-Schicht auf der Vorderseite des Wafers ist hingegen meist einige  $\mu\text{m}$  dick [Mes.04].

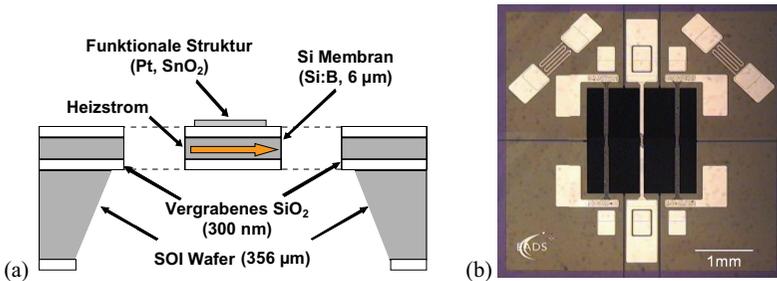


Abb. 2.5: Mikroheizer basierend auf SOI-Wafern: (a) schematischer Querschnitt eines SOI-Mikroheizers. Durch die elektrische Isolation der Si der vorderen Si-Schicht gegenüber dem restlichen Wafer, kann dieses auch für die Realisierung der Heizer eingesetzt werden; (b) SOI-basierendes Gassensor-Array bestehend aus zwei MOX-Gassensoren und einem Temperatursensor. Als Heizer dient das hochdotierte Si der Stege [Kre.05c].

Abb. 2.5b zeigt ein auf SOI basierendes Gassensor-Array. Die verwendeten SOI-Wafer besaßen in diesem Fall eine Gesamtdicke von  $356 \mu\text{m}$  mit einer  $6 \mu\text{m}$  dicken Siliziumschicht auf der Vorderseite des Wafers. Die Dicke der BOX-Schicht betrug hier  $300 \text{ nm}$ . Das Gassensor-Array besteht aus zwei seitlichen MOX-Gassensoren und einem Temperatursensor in der Mitte. Durch die elektrische Isolation von vorderer Si-Schicht und Wafer kann das hochdotierte Si der Stege als Heizer verwendet werden.

Bei der nasschemischen Realisierung der SOI-Membranen dient die vergrabene  $\text{SiO}_2$ -Schicht als genau definierter Ätzstopp. Durch diese Tatsache lassen sich Membranenheizer aus Si mit sehr präzisen Membrandicken realisieren. Aufgrund der genau reproduzierbaren Membrandicke besitzen alle Mikroheizer die gleiche Heizleistungscharakteristik und das gleiche thermische Responsverhalten [Fri.03, Fab.05].

Der Herstellungsprozess entspricht im Wesentlichen dem bereits dargestellten Prozessablauf des geschlossenen Membrantyps. Eine durch thermische Oxidation auf dem Wafer realisierte  $\text{SiO}_2$ -Schicht dient zur elektrischen Isolation und als Ätzmaske beim Herstellungsprozess [Feh.84]. Nach der nasschemischen Realisierung der Membran werden Metallisierung und evtl. gassensitive Schichten aufgebracht. Abschließend wird durch einen trockenchemischen Ätzprozess die Membran von der Vorderseite geöffnet, wodurch die Stegmembran realisiert wird [Fre.92].

Da der SOI-Wafer sowohl auf der Vorderseite als auch auf der Rückseite aus einkristallinem Silizium besteht, können auch aktive elektronische Bauelemente auf dem beheizten Bereich realisiert werden. Neben der Beschichtung mit gassensitiven Metalloxidschichten bietet sich hierdurch die Möglichkeit, gassensitive MOS-Kapazitäten (engl. Metal Oxide Semiconductor) bzw. MOS-Transistoren in die Stegmembranen zu integrieren [Gar.03, Bar.04, Kre.05a, Kre.05b]. Ein grundlegender Nachteil aller auf Silizium basierenden MOS-Sensoren ist jedoch die Beschränkung der maximalen Sensorbetriebstemperatur durch das Einsetzen intrinsischer Leitungsprozesse im Silizium. Hierdurch ist es nicht möglich, diese Sensoren bei Temperaturen zu betreiben, bei denen Kohlenwasserstoffe und andere interessante Gase nachgewiesen werden können. In der Literatur wird deshalb lediglich über Wasserstoff-Sensoren aus Silizium berichtet [Arb.93, Bri.00]. Höhere Sensorbetriebstemperaturen kann man prinzipiell erreichen, indem man SiC als Halbleitermaterial einsetzt. Die chemische Robustheit des SiCs erschwert jedoch eine mikromechanische Strukturierung und damit leistungsarm betreibbare SiC-MOS-Gassensor-Elemente (MOSiC) [Sch.02a]. MOSiC-Bauelemente ohne mikromechanische Strukturierung sind in der Literatur mehrfach beschrieben worden [Sch.02b, Spe.97, Tob.99].

Aufgrund der unproblematischen und vor allem reproduzierbaren Eigenschaften von Stegmembranen basierend auf SOI-Wafern, wurden diese auch im Rahmen dieser Arbeit für die Realisierung von Mikroheizern verwendet. Hierbei wurde eine auf SOI-Wafer als Prozessplattform aufbauender Prozess eingesetzt, welcher bereits zuvor für die Realisierung von MOS- und MOX-Gassensoren bei EADS entwickelt wurde [Kre.05a, Fri.03, Mül.03].

## 2.1.2 Heizerkonzepte und -materialien

Für die Realisierung der Metallisierung auf den Mikroheizern kann auf eine ganze Reihe verschiedener Materialien und Materialkombinationen zurückgegriffen werden. Jedoch wird in der Regel für die Heizer- und Kontaktstrukturen Platin (Pt) verwendet.

Ein Grund ist die gute Temperaturbeständigkeit des Materials und seine geringe Neigung zur Oxidation. Der wesentliche Vorteil von Pt als Heizermaterial ist jedoch sein nahezu linearer thermischer Widerstandskoeffizient. Hierdurch kann anhand des Widerstands einer Heizermetallisierung aus Pt direkt auf die vorliegende Temperatur geschlossen werden. Das Pt wird als dünner Film auf das spätere Hotplate durch Aufdampfen oder Sputtern aufgebracht und anschließend nasschemisch durch Königswasser oder trockenchemisch durch Ionenstrahlätzen strukturiert [Fre.92, Zen]. Derart eingesetzt ermöglicht es mikromechanisch hergestellte Hotplates mit Betriebstemperaturen von bis zu 600°C langzeitstabil zu betreiben. Auch in der Literatur findet man überwiegend Heizerstrukturen aus Platin mit und ohne Haftvermittler [Pui.93, Joh, Her].

Neben Platin als Heizermaterial werden aber auch andere Materialien wie z.B. dotiertes Polysilizium verwendet [Can.00, Lor.97]. Die Heizerintegration lässt sich hierdurch auch

CMOS-kompatibel durchführen. Des Weiteren findet man in der Literatur auch Heizer aus Tantalasilizid (TaSi) [Mur.01], Bor-dotiertem kristallinem Silizium (Si:B), Nickelchrom-Legierungen ( $\text{CrSi}_x\text{N}$ ) oder Hafnium-Diborid ( $\text{HfB}_2$ ) [Son.89, Sol.01].

Die Funktion dieser Heizer ist jedoch stets, eine definierte Betriebstemperatur zu realisieren. Dazu werden in der Literatur verschiedene Konzepte für Heizer und Thermometer vorgestellt. Gardner und seine Arbeitsgruppe integrierten Transistoren und Dioden zum Heizen der Membran und deren Temperaturkontrolle [Gar.01a, Gar.01b]. Andere Gruppen stellten Implantationsheizungen vor, die mit metallischen Temperaturfühler geregelt sind [Dil.97]. So kann auch bei den SOI-basierten Mikroheizern, wie bereits im vorherigen Abschnitt erläutert, bei ausreichender Dotierung der oberen Si-Schicht diese auch als Heizerstruktur eingesetzt werden. Eine Ausnahme in puncto Langzeitstabilität stellen die Mikroheizer dar, welche als Zünder in Airbags Verwendung finden. Diese Mikrosysteme müssen nur einmal zuverlässig funktionieren und dabei in extrem kurzer Zeit einen großen mechanischen Impuls generieren. Um diese Anforderung zu erfüllen, werden Implantationsheizer aus hochdotiertem Si in wenigen  $\mu\text{sec}$  über die intrinsische Temperatur des Siliziums geheizt [Bic]. Dies führt zu einer explosiven Verdampfung des Siliziums ( $T_{\text{Schmelz}} = 1410^\circ\text{C}$ ), wodurch sich das Material blitzartig auf das 1000-fache des ursprünglichen Volumens ausdehnt und Temperaturen von bis zu  $3000^\circ\text{C}$  erreicht. Dieser Mechanismus wird bei Airbags genutzt, um die eigentliche Treibladung zu zünden.

Die Variante einer metallischen Heizerstruktur auf der Oberfläche des Hotplates bleibt jedoch bis heute die am weit häufigsten angewandte Heizertechnologie für Mikrosysteme. Bereits im Vorfeld dieser Arbeit wurden bei EADS Mikroheizer mit dieser Technologie für gassensitive MOS- und MOX-Sensoren mit metallischen Widerstandsheizern entwickelt. Der Einsatz dieser Technologie und ihr aktueller Stand wird im folgenden Abschnitt anhand der realisierten gassensitiven Mikrosysteme dargelegt [Mü.03, Fri.03, Kre.05a, Ahl.02].

## 2.2 Beispiel eines SOI-basierten Mikroheizers

Im Folgenden soll hier der Stand der Technologie anhand eines in einem Vorgängerprojekt entwickelten Gassensor-Bauteils veranschaulicht werden. Ziel hierbei war die Entwicklung einer universell verwendbaren, miniaturisierten Sensorplattform bestehend aus einem Array von Mikroheizern, auf die verschiedene Arten von sensitiven Schichten aufgebracht werden können [Kre.05c].

Diese verschiedenen Metalloxid-Schichten besitzen unterschiedliche Querempfindlichkeitsverhalten, wodurch spezifische Gaskonzentrationen genauer gemessen werden können. Ein weiterer Punkt war die kurze thermische Ansprechzeit der Mikroheizer, wodurch ein geringerer Leistungsverbrauch und quasi-simultane Messungen bei verschiedenen Betriebstemperaturen ermöglicht werden. Abb. 2.6 zeigt ein mikromechanisch hergestelltes Bauteil eines Gassensor-Arrays mit insgesamt vier Mikroheizern. Die Vergrößerung eines einzelnen

Heizerstege ist in Abb. 2.6a dargestellt. Auf der Oberseite des Mikroheizers erkennt man deutlich die seitlichen Heizmäander und die Kontaktelektroden für die gassensitive Schicht.

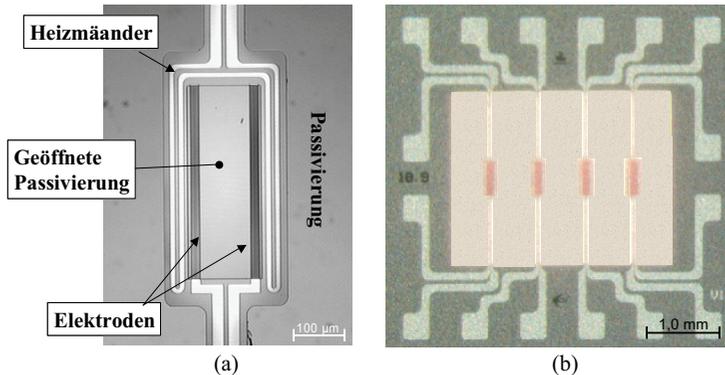


Abb. 2.6: Mikroheizer eines Gassensor-Arrays: (a) Vergrößerte Ansicht eines einzelnen Mikroheizers. Der Heizer ist mit Oxid bedeckt und die Kontaktelektroden liegen frei. Hierdurch kann ein Metalloxid-Film über die gesamte Struktur aufgedampft werden, ohne den Heizmäander kurzzuschließen; (b) Gesamtansicht des Bauteils mit vier Mikroheizern.

Zur Realisierung dieser Mikrosysteme wurden SOI-Wafer als Prozessplattform verwendet. Die SOI-Wafer besitzen auf der Vorderseite eine dünne einkristalline Siliziumschicht (Dicke ca.  $7\ \mu\text{m}$ ), unter der eine  $300\ \text{nm}$  dicke  $\text{SiO}_2$ -Schicht vergraben liegt; beide Schichten sind ihrerseits auf einem Wafersubstrat ( $350\ \mu\text{m}$  einkristallines Silizium) aufgebracht. Die dünne Siliziumschicht der Vorderseite wurde zur Realisierung einer Gruppe von dünnen Si-Stegen genutzt, welche später als beheizbare Trägerplattform dienen und die sensitiven Schichten tragen. Die Wafer wurden zunächst thermisch oxidiert (Dicke  $700\ \text{nm}$ ) und danach die Metallisierung für die Heizer und Elektroden aufgebracht. Dieses Metallisierungssystem besteht aus  $180\ \text{nm}$  Platin mit einer Haftschiicht aus  $20\ \text{nm}$  Tantal-silizid ( $\text{TaSi}_x$ ). Das Tantal-silizid als auch das Platin werden in Sputtertechnik aufgebracht und  $30\ \text{min}$  unter Formiergas bei  $800^\circ\text{C}$  siliziert. Für die elektrische Passivierung des Heizers wird eine  $400\ \text{nm}$  dicke Oxidschicht aufgebracht. Diese wird in einem plasmaunterstützten Aufdampfverfahren abgeschieden. Die mikromechanische Tiefenätzung geschieht mit TMAH von der Rückseite, nachdem dort das Oxid entsprechend geöffnet worden ist [Sei.90, Mer.93, Ger.97]. Dadurch entsteht eine dünne Silizium-Membran, aus der in einem Trockenätzprozess von der Vorderseite die Hotplate herausgeätzt wird [Fre.92].

Entscheidend für die Funktionsfähigkeit dieser Sensoren ist das thermische Verhalten der Stege als Mikroheizer [Fun.95]. Aus diesem Grund wurden die Grenzen der eingesetzten

Heizertechnologie hinsichtlich erreichbarer Betriebstemperaturen untersucht. Durchführung und Resultate dieser Untersuchungen werden im folgenden Abschnitt beschrieben.

### 2.2.1 Limitierung der eingesetzten Technologien

Für eine Lebenszeitabschätzung der exemplarisch vorgestellten Gassensoren, wurden einige Hotplate-Strukturen nach ihrer Realisierung auf ihre thermische Langzeitstabilität untersucht. Das hierbei kritischste Element bei diesen Strukturen ist der Heizer auf der Hotplate, welcher aufgrund von Elektromigrations-Effekten und thermischer Belastung im Betrieb degeneriert.

Um diese Degradationseffekte beurteilen zu können, wurden Versuche mit den Strukturen durchgeführt bei denen die Heizer bei sehr viel höheren Temperaturen als der für die Gassensorik notwendigen Temperatur von 400°C betrieben wurden. Durch die hierfür benötigte elektrische Heizleistung wurden Stromdichten erreicht, die weit über der kritischen Stromdichte für Elektromigration von  $10^5 \text{ A/cm}^2$  lagen [Bla.74].

Die Elektromigration verursacht bei diesen Stromdichten eine Materialabwanderung im Heizer, wodurch sich der Querschnitt des stromführenden Leiters verringert und sich die Stromdichte erhöht. Durch diesen sich selbst verstärkenden Effekt wird immer mehr Material an einer Stelle abgetragen und führt in relativ kurzer Zeit zu einer irreversiblen Zerstörung der Heizerstruktur [Lie.06]. Die folgende Abb. 2.7 zeigt das Resultat eines solchen Heizleistungstests.

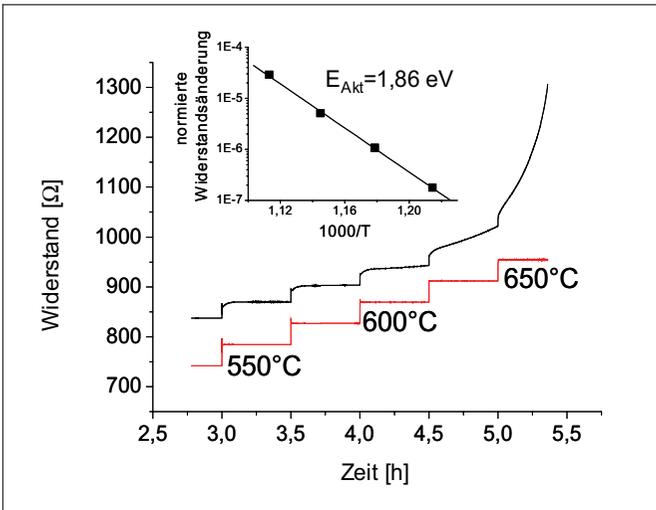


Abb. 2.7: Degradation der Heizerstruktur bei hohen Temperaturen. Ab 600°C kann ein deutliches Driften des Heizwiderstands beobachtet werden. Bei 400°C und 0,5% tolerierbarer Widerstandsänderung bedeutet dies eine Lebensdauer von ca. 40.000 h.

Es zeigt die beobachtete temperaturabhängige Zunahme der Widerstandsdrift des Heizers. Die Temperatur wurde während des Versuchs alle 30 min stufenweise um jeweils 25°C erhöht, wobei die Heizleistung durch Nachregeln auf jeder Temperaturstufe konstant gehalten wurde. Allgemein wird diese Art von Degradationsversuchen auch als „*Beschleunigter Alterungstest*“ bezeichnet. Im Graph des Heizwiderstands ist ab 600°C ein Driften des Heizwiderstandes zu erkennen. Diese Drift ist bei 625°C noch stärker ausgeprägt und verstärkt sich weiter bei 650°C. Am Ende der 650°C-Stufe ist der Heizwiderstand nicht mehr messbar. Unter dem Mikroskop wurde ein Loch im Heizer gefunden. Aus dem zeitlichen Widerstandsdriften  $dT/dt$  bei den jeweiligen Temperaturen wird in einem Arrhenius-Diagramm eine Aktivierungsenergie von ca. 1,9 eV extrahiert. Geht man bei 400°C von einer tolerierbaren Widerstandsänderung von 0,5% aus, so errechnet sich daraus eine Lebensdauer von etwa 40.000 h bzw. mehr als 4,5 Jahre. Abb. 2.7 zeigt jedoch auch, dass bei einer Betriebstemperatur größer als 600°C eine Degradation des Heizermaterials einsetzt, welche sich mit der Betriebstemperatur exponentiell erhöht.

Diese Degradation, verursacht durch die hohen Stromdichten und der dadurch einsetzenden Elektromigrationseffekte in Kombination mit der thermischen Belastung, führt somit zu einem schnellen Versagen der Mikroheizer. Die Resultate dieser Versuche zeigen somit, dass durch die verwendete Heizertechnologie stabile Betriebstemperaturen von bis zu 600°C für lange Zeit möglich sind. Werden jedoch höhere Temperaturen verlangt, so versagt der Heizer in relativ kurzer Zeit. Folglich ist die bisher eingesetzte Heizertechnologie auf zukünftige hochtemperaturfähige Mikroheizer mit Betriebstemperaturen von über 800°C nicht ohne weiteres übertragbar [Sue.93, Sbe.97, Vin.00]. Diese Überlegungen führen konsequenter Weise zu der Forderung nach neuen Technologien und Materialien für die Realisierung von langzeitstabil hochtemperaturfähigen Mikroheizern. Ausgehend von dem hier dokumentierten Stand der Technik war die Entwicklung und Untersuchung dieser Hochtemperatur-Mikroheizer die zentrale Aufgabenstellung für die vorliegende Dissertation.

Aufgrund der Bedeutung der Elektromigration als ausschlaggebender Degradationseffekt werden im folgenden Abschnitt die physikalischen Mechanismen der Elektromigration erläutert und die daraus resultierenden Degradationseffekte beschrieben.

## 2.3 Mechanismen der Elektromigration

Unter Elektromigration (EM) versteht man einen Materialtransport in festen Leitern, verursacht durch den elektrischen Strom im Leiter. Durch die Kollisionen der fließenden Elektronen mit den Ionen des Metalls und in geringerem Maß auch durch das elektrische Feld wird eine Kraft auf die Ionen ausgeübt, wodurch diese bevorzugt in eine bestimmte Richtung wandern. Die bestimmende physikalische Größe ist hierbei die elektrische Stromdichte. Durch die fortschreitende Miniaturisierung von Mikrosystemen und der Strukturen erhöht sich die Stromdichte und somit auch die praktische Bedeutung dieses Effektes.

Das Phänomen der Elektromigration ist seit mehr als 100 Jahren bekannt. Größere technische Bedeutung erlangte die Thematik ab etwa 1965, als entdeckt wurde, dass die in integrierten Schaltungen (ICs) verwendeten dünnen Aluminium-Leiterbahnen durch Elektromigration zerstört werden. Die theoretischen Grundlagen zur Erklärung der Elektromigration stellten 1961/62 in zwei Artikeln Huntington und Grone sowie Bosvieux und Friedel auf [Hun.61, Bos.62]. Eine Lebensdauervorhersage für durch Elektromigration geschädigte Leiterbahnen formulierte bereits 1966 James R. Black [Bla.66, Bla.69a].

Der Effekt der Elektromigration vermindert die Lebensdauer von mikroelektronischen Systemen beträchtlich. Im äußersten Fall kann sie sogar zum Totalausfall einer oder mehrerer Leitungen führen und somit zur Unbrauchbarkeit des gesamten Mikrosystems, wobei mit zunehmender Miniaturisierung der Strukturen sich der Degradationseffekt durch EM noch deutlich verstärkt. So wird durch die Verkleinerung der Struktur um den Faktor  $k$  die Leistungsdichte proportional zu  $k$  und die Stromdichte um  $k^2$  erhöht. Neben der Stromdichte spielt auch das verwendete Material eine wichtige Rolle. So wird in der Halbleiterelektronik anstelle von Aluminium zunehmend auch Kupfer als Leiterbahnmaterial eingesetzt, weil Kupfer nicht so anfällig für Elektromigration ist [Bla.69b, Cha.99]. Im Folgenden werden die Grundlagen der EM und die daraus resultierenden Degradationsmechanismen erläutert.

### 2.3.1 Grundlagen der Elektromigration

Die Materialeigenschaften der Metallleiterbahnen haben, wie bereits erwähnt, einen starken Einfluss auf die Lebensdauer. Zu diesen Eigenschaften gehören vorwiegend die Zusammensetzung der Leiterbahnlegierung und die Leitungsabmessungen, aber auch die Leitungsform, die kristallographische Orientierung der Körner, Eigenschaften der Passivierung und die Grenzflächen zu anderen Materialien. Die bei der Herstellung verwendeten Verfahren zur Schichtabscheidung und Wärmebehandlung wirken sich ebenfalls auf die Lebensdauer aus. Unterschiede resultieren auch aus den zeitlichen Verläufen des Stroms. So rufen Gleichstrom oder verschiedene Wechselstromformen jeweils unterschiedliche Effekte hervor.

#### 2.3.1.1 Kräfte auf Metallionen in einem elektrischen Feld

Zwei Kräfte wirken auf die ionisierten Atome im Leiter. Die direkte elektrostatische Kraft  $F_e$  resultiert aus dem elektrischen Feld und zeigt daher in Richtung des elektrischen Feldes, siehe Abb. 2.8. Die Kraft aus dem Impulsaustausch mit fließenden Ladungsträgern  $F_p$  zeigt in Richtung des Ladungsträgerflusses. In metallischen Leitern wird  $F_p$  durch den so genannten „Elektronenwind“ verursacht. Die resultierende Kraft  $F_{res}$  auf ein angeregtes Ion im elektrischen Feld ergibt:

$$F_{res} = F_e - F_p = q \cdot Z^* \cdot E = q \cdot Z^* \cdot j \cdot \rho \quad (2.1)$$

Hierbei führt man eine effektive Wertigkeit  $Z^*$  ein. In ihr sind sowohl direkte Kräfte als auch jene Kräfte, die durch Elektronen mit hoher Geschwindigkeit entstehen, zusammengefasst. Mit der Elementarladung  $q$  stellt das Produkt  $q \cdot Z^*$  damit die effektive Ladung des wandernden Ions dar. Laut Ohmschem Gesetz ist das elektrische Feld  $E$  das Produkt von Stromdichte  $j$  und spezifischem Widerstand  $\rho$ .

$$E = j \cdot \rho \quad (2.2)$$

Die Kraft  $F_p$  ist, wegen der abschirmenden Wirkung der Elektronen, meist die dominante Kraft. Die Kraft des elektrischen Feldes  $F_e$  auf die Ionen hingegen ist verhältnismäßig klein.

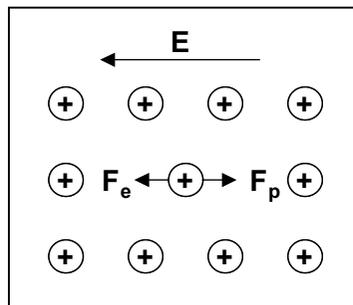


Abb. 2.8: Auf ein Ion in Sattelpunktlage (während des Platzwechsels) wirkende Kräfte. Aktivierte Metallionen in Sattelpunktlage haben eine höhere Wahrscheinlichkeit eine Leerstelle zu besetzen als andere Nachbarionen.

Als Folge hiervon bewegen sich Metallionen zur Anode, während sich Leerstellen zur Kathode bewegen. Durch Verdichtung von Leerstellen entstehen kleine Hohlräume (engl. „voids“), welche durch fortgesetzte Materialabtragung zu offenen Schaltkreisen führen. Kurzschlüsse zwischen Leiterbahnen entstehen dagegen durch hügelartige (engl. „hillocks“) oder filamentartige Strukturen (engl. „whiskers“). Sie entstehen durch Anlagerung von Ionen an Unregelmäßigkeiten im Kristall [Lie.02].

### 2.3.1.2 Grundlegende Gleichungen

Verschiedene Experimente haben gezeigt, dass sich Ionen in einem konstanten Feld mit einer konstanten Driftgeschwindigkeit bewegen. Die lineare Abhängigkeit des Stroms von schnell bewegten Elektronen kann allgemein als Konsequenz von Atomdiffusion aufgefasst werden, charakterisiert durch den Eigendiffusionskoeffizienten  $D$ . In Metallen entstehen freie Träger mit der Ladung  $Z_{ion} \cdot q$  durch Ionisationen im Metallgitter. In diesem Produkt ist  $Z_{ion}$  die effektive Wertigkeit des Ions.

Nach Nernst und Einstein wird die Beweglichkeit von Ionen, welche nur durch ein elektrisches Feld bewegt werden, durch die Ionenbeweglichkeit  $\mu_{ion}$  wie folgt beschrieben:

$$\mu_{ion} = Z_{ion} \cdot q \cdot \frac{D}{k_B T} \quad (2.3)$$

In der Gleichung ist  $k_B$  die Boltzmann-Konstante und  $T$  die absolute Temperatur. Somit bewegen sich die Ionen mit der mittleren Driftgeschwindigkeit von

$$\bar{v}_d = \mu_{ion} \cdot E \quad (2.4)$$

Deuten lässt sich die Gleichung indem man  $F_D = Z_{ion} \cdot q \cdot E$  als Kraft auf ein Ion durch das Feld  $E$  versteht, die im Gleichgewicht mit einer in umgekehrter Richtung wirkenden mikroskopischen Reibungskraft steht. Die den elektrischen Widerstand verursachende Reibungskraft entsteht durch Kollision von Elektronen mit Defekten und Gitterschwingungen, den so genannten Phononen.

Durch diese Kollisionen wird ein Impuls auf das Gitter übertragen, der dazu führt, dass die thermische Geschwindigkeit der Elektronen  $v_e$  ansteigt. Die Driftgeschwindigkeit, die sich daraus ergibt, ist durch  $v_e = DF_p / k_B T$  gegeben. Die direkte elektrostatische Kraft unterscheidet sich zwar von der Kraft durch Elektronen mit hoher Geschwindigkeit, es sind aber dieselben mikroskopischen Kräfte, die ihnen entgegenwirken und somit die Eigendiffusion und Driftgeschwindigkeit bestimmen. Daher kann man die beiden Effekte kombinieren und erhält nun für die Driftgeschwindigkeit

$$\bar{v}_d = Z^* \cdot q \cdot \frac{D}{k_B T} \cdot E \quad (2.5)$$

Der Ionenfluss  $J$  ist definiert durch das Produkt der Teilchendichte bzw. Leerstellenkonzentration  $C$  mit der mittleren Driftgeschwindigkeit.

$$J = C \cdot \bar{v}_d \quad (2.6)$$

Führt man nun die beiden letzten Gleichungen zusammen, so erhält man mit Hilfe des Ohmschen Gesetzes für den Ionenfluss und dem Eigendiffusionskoeffizienten  $D$

$$J = C \cdot Z^* \cdot q \cdot \frac{D}{k_B T} \cdot \rho \cdot j \quad (2.7)$$

Laut der Kontinuitätsgleichung ist die zeitliche Änderung der Teilchendichte die negative Divergenz des Ionenstroms. Mit der letzten Gleichung erhält man nun

$$- \operatorname{div} (J) = - \operatorname{grad} \left( \frac{C \cdot \rho \cdot Z^* \cdot q \cdot D}{k_B T} \right) \cdot j - \frac{C \cdot \rho \cdot Z^* \cdot q \cdot D}{k_B T} \cdot \operatorname{div} (j) \quad (2.8)$$

Unter Gleichstrombedingungen erhält man für die Kontinuitätsgleichung  $\operatorname{div}(j)=0$ . Somit verschwindet der zweite Term auf der rechten Seite. Der Diffusionskoeffizient  $D$  hängt negativ exponentiell von der Aktivierungsenergie  $E_A$  und dem Kehrwert der Temperatur  $T$  ab.

$$D = D_0 \cdot \exp \left( - \frac{E_A}{k_B T} \right) \quad (2.9)$$

Wenn man nun die letzte Gleichung in die Gleichung 2.7 einsetzt, wird ersichtlich, dass auch der Ionenfluss von  $T$  abhängig ist.

$$J = C \cdot Z^* \cdot q \cdot \frac{D_0}{k_B T} \cdot \rho \cdot j \cdot \exp \left( - \frac{E_A}{k_B T} \right) \quad (2.10)$$

$E_A$  ist dabei die Aktivierungsenergie in Elektronenvolt. Diese Betrachtungen sind Grundlage für die Blacksche Gleichung [Bla.69a, Bla.74]. Die Temperaturabhängigkeit der Blackschen Gleichung wird aktiviertes oder auch Arrhenius Verhalten genannt. Aus der Größe der experimentell bestimmten Aktivierungsenergie  $E_A$  kann auf diejenigen Effekte geschlossen werden, die maßgeblich an der Elektromigration beteiligt sind.

Diese Erkenntnisse können nun wieder in den Designprozess der entsprechenden Leiterstrukturen einfließen, so dass durch Veränderungen der Leiterbahngeometrie und den Einsatz neuer Materialkombinationen die Zuverlässigkeit der Leitungen verbessert wird. Im Folgenden werden die unterschiedlichen Diffusionsmechanismen erläutert, welche zu einer Degradation der Leiterstrukturen bis hin zu ihrem Totalausfall führen.

### 2.3.2 Materialdiffusion durch Elektromigration

Eine mögliche Ausfallursache ist die Diffusion von Ionen als Folge der EM. Dies kann geschehen durch Korngrenzendiffusion, Gitterdiffusion und Diffusion entlang heterogener Grenzflächen oder freier Oberflächen [She.63, Gui.92]. Im Folgenden werden diese Diffusionsprozesse kurz erläutert.

### 2.3.2.1 Korngrenzendiffusion

Aufgrund der niedrigen Aktivierungsenergie ist die Korngrenzendiffusion einer der wichtigsten Diffusionsmechanismen. Bei dieser Art von Diffusion findet der Massenfluss durch eine homogene Region als Folge von EM ohne die Bildung von „voids“ oder „hillocks“ statt. Die Divergenz des Ionenflusses, siehe Gleichung, ist Null. Treten jedoch Inhomogenitäten im Material auf, so ist die Divergenz des Ionenflusses von Null verschieden, und es treten makroskopische Defekte auf. Der Anteil des Ionenflusses aufgrund von EM an den Korngrenzen wird beschrieben durch:

$$J_k = C_k \cdot Z_k^* \cdot q \cdot \frac{\delta}{d_{\text{Korn}}} \cdot \frac{D_k}{k_B T} \cdot \rho \cdot j \quad (2.11)$$

Zu dieser Gleichung kommt das Verhältnis der effektiven Korngrenzenweite für den Massentransport  $\delta$  zur durchschnittlichen Korngröße  $d_{\text{Korn}}$ . Der Quotient ergibt sich auch aus der Fläche aller Korngrenzen und der Gesamtfläche der Leiterbahn. Eine entscheidende Rolle für Divergenzen im Ionenfluss sind Stellen, an denen, wie in Abb. 2.9 dargestellt, drei Korngrenzen aufeinander treffen.

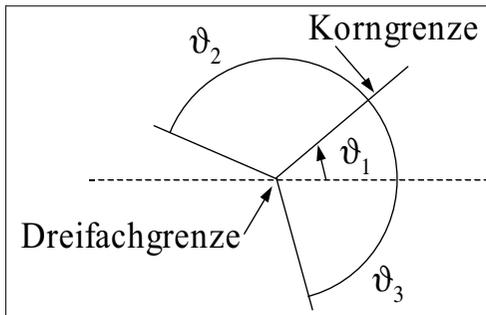


Abb. 2.9: Schematische Darstellung so genannter „Tripelpunkte“. Die Leiterbahnränder verlaufen parallel zur gestrichelten Linie.

Da der Massenfluss entlang der Korngrenzen in einen solchen Tripelpunkt ungleich dem Massenfluss aus diesem Grenzgebiet heraus ist, tritt Divergenz auf. Daher entstehen „voids“ und „hillocks“ bevorzugt an solchen Grenzen. In Abb. 2.9 wird für den Winkel von  $\vartheta_1=0^\circ$  und  $\vartheta_2=\vartheta_3\approx 120^\circ$  Material abgetragen und für  $\vartheta_2=\vartheta_3\approx 150^\circ$  Material angelagert. Man versucht diesem Effekt entgegen zu wirken, indem man die Kornstrukturen bei der Metallabscheidung und beim Annealen in die Größenordnung der Leiterbahnbreite bringt.

Die polykristalline Struktur einer solchen Leiterbahn ist in Abb. 2.10 anschaulich dargestellt. Durch die Größe der Kornstrukturen wird der Effekt der Korngrenzendiffusion minimiert. Hierdurch überwiegt in der Leiterbahn die Gitterdiffusion. Im Zuge der Miniaturisierung rückt die Korngrenzendiffusion deswegen zunehmend in den Hintergrund.

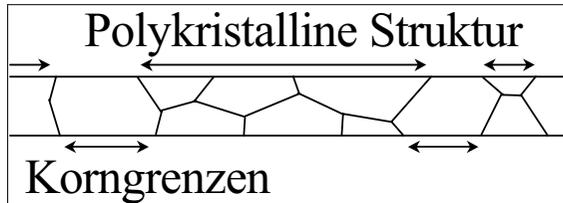


Abb. 2.10: Polykristalline Struktur einer Leiterbahn.

Ergebnisse von Black zeigen, dass sich im Vergleich zu feinkristallinen Leiterbahnen die Aktivierungsenergie bei Leiterbahnen in denen die Korngrößen etwa halb so groß sind wie die Leiterbahnbreiten fast verdoppelt [Bla.68, Kno.98]. Dabei ist der Prozess zur Metallabscheidung derselbe geblieben.

### 2.3.2.2 Gitterdiffusion

Die Aktivierungsenergie für EM innerhalb des Metallgitters ist sehr hoch. Dies ist zum einen bedingt durch die hohe Bindungsenergie der Atome im Gitter, zum anderen durch den Mangel an Fehlstellen.

$$J_G = C_G \cdot Z_G^* \cdot q \cdot \frac{D_G}{k_B T} \cdot \rho \cdot j \quad (2.12)$$

Einen entscheidenden Einfluss hat hierbei die kristallografische Orientierung der Atome im Gitter. So ist die durch EM limitierte Lebensdauer einer chemisch abgeschiedenen Kupferstruktur (111) viermal höher als die von (200) CVD Kupfer.

### 2.3.2.3 Diffusion entlang heterogener Grenzflächen

Aufgrund von Fehlstellen zwischen Metall und Passivierungsschicht, beziehungsweise Barriere und freien Bindungen der Metallatome, kommt es zur Grenzflächendiffusion. Sie wird auch als Interface-Diffusion  $D_I$  bezeichnet. Ursache dafür ist schlechte Haftung der beiden Schichten aneinander. Die Aktivierungsenergie ist daher abhängig von den Materialien der Leiterbahn und der Passivierung beziehungsweise der Barriere. Fehlstellen an der Grenzschicht begünstigen den Massentransport und freie Bindungen der Metallatome reduzieren die Aktivierungsenergie.

### 2.3.2.4 Oberflächendiffusion

Ein entscheidender Unterschied wurde zwischen passivierten und unpassivierten Leiterbahnen festgestellt. Die Aktivierungsenergie ist um fast 50% angestiegen, nachdem man die Leiterbahnen mit einer SiO<sub>2</sub> Passivierung versehen hatte. Durch die Passivierung wird die Oberflächendiffusion unterdrückt. Die durchschnittliche Geschwindigkeit der Atome an der Oberfläche, hervorgerufen durch eine konstante elektrische Kraft  $\mathbf{F}$ , beträgt:

$$\bar{v} = \frac{D_O \cdot F}{k_B T} \quad (2.13)$$

Wobei  $D_O$  der Oberflächendiffusionskoeffizient ist. Der Massentransport an der Oberfläche besteht überwiegend aus Diffusion und Elektromigration. Der Anteil den Adsorption und Desorption liefert ist vernachlässigbar klein. Die Oberflächendiffusion ist von der Orientierung der Atome im Kristall abhängig. Die Aktivierungsenergie ist bei einer (111) Ausrichtung wesentlich geringer als bei einer (001) oder (011). Die effektive Diffusionskonstante  $D_{eff}$  ergibt sich aus der gewichteten Summe der einzelnen Diffusionskonstanten:

$$D_{eff} = n_G \cdot D_G + \sum_n D_k \cdot \frac{\delta_k}{d} + 2 \cdot D_I \cdot \frac{\delta_I}{h} + 2 \cdot D_O \cdot \frac{\delta_O}{\omega} \quad (2.14)$$

Die Indizes G,K,I und O stehen dabei für Gitter-, Korngrenzen-, Interface- und Oberflächendiffusion.

### 2.3.3 Verstärkung der EM durch thermische Effekte

Bei den beschriebenen Diffusionsprozessen ist die Temperatur der Leiterstrukturen ein entscheidender Faktor. Die Temperatur wird vor allem durch thermische Effekte innerhalb des Leitermaterials bestimmt. Sie verstärkt den Degradationseffekt durch EM erheblich [Lou]. So verursacht die hohe Stromdichte eine Temperaturerhöhung in den Leiterstrukturen durch Joulesche Eigenheizung. Somit wird der Massentransport nicht nur durch die beschriebenen EM-Effekte ausgelöst, sondern auch durch Thermomigration, welche den Massentransport in den Leiterstrukturen noch erhöht. Grund für diese Eigenheizung ist die durch den Strom verursachte Verlustleistung  $P=I^2 \cdot R$ . Im Folgenden werden die physikalischen Beziehungen der Eigenheizung beschrieben. Die Metalltemperatur ist gegeben durch

$$T_m = T_{ref} + \Delta T_{Eigenheizung} \quad (2.15)$$

In dieser Gleichung ist  $T_m$  die Temperatur des Metalls,  $T_{ref}$  ist die Temperatur eines Bezugschips und  $\Delta T_{Eigenheizung}$  der Temperaturanstieg, welcher durch den Stromfluss verur-

sacht wird. Unter thermisch stationären Bedingungen ist die Temperatur durch Eigenheizung durch folgende Gleichung beschrieben

$$\Delta T_{\text{Eigenheizung}} = (T_m - T_{\text{ref}}) = \frac{1}{T} \cdot \int_0^1 I^2 \cdot R \cdot Z_{\vartheta} dt = I_{\text{eff}}^2 \cdot R \cdot Z_{\vartheta} \quad (2.16)$$

Dabei ist  $I_{\text{eff}}$  der Effektivwert des Stroms,  $R$  Leiterwiderstand,  $T$  die Periodendauer,  $f$  die Frequenz des Wechselstroms und  $Z_{\vartheta}$  die thermische Impedanz zwischen Leiterbahn und Substrat. Außerdem wird davon ausgegangen, dass die Stromfrequenz wesentlich größer ist als die inverse thermische Zeitkonstante. Das heißt wiederum, dass die Metalltemperatur kaum schwankt. Eine weitere Ausfallursache kann das Auftreten von Spannungen durch thermischen Versatz zwischen metallischen Leitern und Substratoberfläche sein. Dieses Phänomen wird auch „*stress migration*“ oder „*stress voiding*“ genannt. Stress Migration steht in unmittelbarem Zusammenhang mit der EM [Xia.98].



### 3 Konzept & Design eines thermischen IR-Emitters

In diesem Kapitel werden Konzept und Design eines mikromechanisch hergestellten thermischen IR-Emitters vorgestellt. Ein thermischer Emitter stellt durch seine Anforderung an Material und Konstruktion ein Standardbeispiel für eine hochtemperaturfähige Anwendung dar und dient aus diesem Grund in dieser Arbeit als Testplattform zur Entwicklung einer Hochtemperaturmetallisierung für die Realisierung langzeitstabil hochtemperaturfähiger Mikrostrukturbauteile.

Zu diesem Zweck wurde der thermische IR-Emitter mit einer ganzen Reihe unterschiedlicher potentiell hochtemperaturfähiger Heizmaterialien realisiert. Durch Heizversuche konnte anschließend deren Eignung als Hochtemperatur-Metallisierung untersucht werden. Diese Untersuchungen führten schließlich zur Entwicklung einer in der Mikrosystemtechnik neuartigen langzeitstabilen und hochtemperaturfähigen Heizmetallisierung durch deren Einsatz eine ganze Reihe neuer Anwendungsgebiete für die Mikrosystemtechnik (MST) eröffnet wird [Bau.96, Yua.97, Ohl.01, Lut.97]. In den folgenden Abschnitten wird das generelle Konzept eines thermischen IR-Emitters erläutert, eine Simulationsbetrachtung der benötigten Heizleistung beschrieben und anschließend das gewählte Design des realisierten Emitter-Bauteils vorgestellt.

#### 3.1 Generelles Konzept eines thermischen IR-Emitters

Ein miniaturisierter thermischer IR-Emitter ist ein Mikroheizer, dessen thermische Strahlung im Infrarotbereich (IR) genutzt wird. Anwendung finden solche IR-Quellen u.a. in optischen Detektionssystemen. Für eine geringe Leistungsaufnahme und schnelle thermische Responsezeiten sollte der Emitter auf einer mikromechanisch hergestellten Membranstruktur basieren [Sbe.97, Hei.99, Bra.00]. Durch die Verwendung einer Membranstruktur wird die zu beheizende Masse des Bauteils erheblich reduziert. Durch die geringe thermische Masse einer Si-Membran ist es innerhalb von kurzen Zeitintervallen möglich, die angestrebten Temperaturen zu erreichen. Aufgrund der benötigten Hochtemperaturfähigkeit sollte die Membran zudem aus einem Material bestehen, welches in der Lage ist, auch Temperaturen von über 1000°C für längere Zeit auszuhalten [Bau.96]. Mono-kristallines Silizium ist ein solches Material. Alternativ hierzu kann auch Siliziumkarbid (SiC) als Trägersubstrat verwendet werden [Cet.03]. Prinzipiell besitzt SiC die Vorteile einer größeren mechanischen Belastbarkeit, sowie einer noch höheren Temperaturbeständigkeit [Krö.95b]. So weist es eine 10-fach so große mechanische Belastbarkeit auf und bleibt auch bei Temperaturen oberhalb von 800°C noch elastisch. Die Herstellung von SiC-Schichten ist jedoch technologisch weitaus aufwendiger und bringt zusätzliche Probleme mit sich<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> Das Kapitel 8 „Hochtemperatur-Mikroheizer basierend auf SiC“ beschreibt die Realisierung solcher Systeme.

Aus diesem Grund wurde Silizium für die Realisierung der thermischen IR-Emitter gewählt. In normaler und somit sauerstoffhaltiger Luft neigt Silizium, wie auch SiC, dazu, eine natürliche Oxidschicht auf der Oberfläche zu bilden, wobei deren Wachstum diffusionskontrolliert und daher selbstlimitierend ist [Feh.84, Gui.92]. Diese Oxidschicht kann als elektrische Passivierung zwischen der Heizermetallisierung und der Membran als Trägersubstrat genutzt werden. Des Weiteren ermöglicht Silizium durch seine hohe thermische Leitfähigkeit kurze thermische Responszeiten, wodurch hohe Modulationsfrequenzen bei einem gepulsten Betrieb zu erreichen sind [Mos.91, Bar.99]. Eine solche hohe thermische Leitfähigkeit ist jedoch nur schlecht mit einer guten thermischen Isolation der beheizten Membran vereinbar. Durch den daraus resultierenden Abtransport der Heizleistung, ist die Anwendung eines geschlossenen Membransystems somit nur bedingt möglich. Um dennoch einen niedrigen Leistungsverbrauch zu gewährleisten, muss ein Kompromiss zwischen guten Responszeiten und der thermischen Isolation gefunden werden. Erreicht wird dies durch den Einsatz einer an dünnen Si-Stegen aufgehängten Membran, anstatt der Verwendung einer geschlossenen Membran. Die Abführung der Wärme wird durch die dünnen Zuleitungen der Stegmembran beschränkt, wodurch wesentlich geringere Heizleistungen benötigt werden.

Insgesamt wurden folgende Anforderungen an das Konzept eines thermischen IR-Emitter gestellt, die beim Design des Emitter-Bauteils berücksichtigt werden sollten [Bau.96]:

- Eine Heizerplattform bestehend aus einer dünnen Siliziummembran, die an vier Ecken über Stege in einem massiven Siliziumrahmen aufgehängt ist.
- Ein mäanderförmiger Heizwiderstand auf der Stegmembran zum elektrischen Beheizen der als thermischer Strahler verwendeten Membranoberfläche.
- Eine Widerstandsschleife aus Platin in der Mitte der beheizten Membran zur Temperaturbestimmung der Membranoberfläche ( $T_{\text{Membran}}$ ).
- Zusätzliche Widerstandsstrukturen auf dem massiven Siliziumrahmen zur Bestimmung der Umgebungstemperatur und als Referenzwiderstände zur Driftüberwachung ( $T_{\text{ref}}$ ).

Das umgesetzte Konzept des thermischen IR-Emitters ist in Abb. 3.1 anhand einer Vorder- und Rückseitenansicht veranschaulicht. Da dieser thermische Emitter als Quelle für Infrarotstrahlung eingesetzt werden soll, ist die Stabilität seiner Membrantemperatur und somit seiner abgestrahlten Leistung von großer Bedeutung. Aus diesem Grund wird das Betriebskonzept zur Stabilisierung der Infrarotstrahlung eigens im Folgenden detailliert beschrieben.

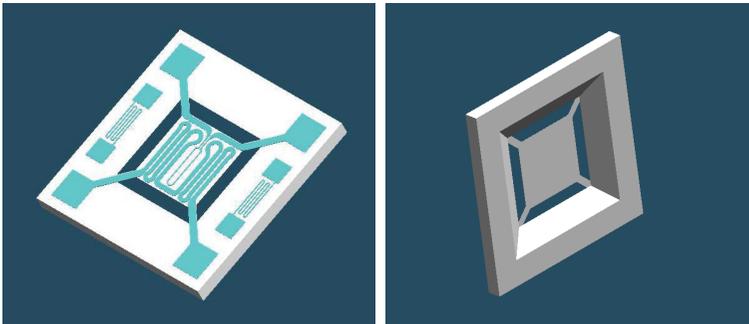


Abb. 3.1: (Links) Vorderseite des beschriebenen Emitterkonzepts. Die Stegmembran wird als thermischer Strahler genutzt und ist für einen niedrigen Leistungsverbrauch an vier dünne Stege aufgehängt. Beheizt wird die Membran durch einen mäanderförmigen Heizwiderstand. In der Membranzentrale ist außerdem eine Widerstandsstruktur als Temperatursensor platziert. Auf dem massiven Siliziumrahmen existieren zusätzlich zwei Referenzwiderstände; (rechts) Rückseite des Emitter-Konzepts mit der Membranöffnung.

### 3.1.1 Betriebskonzept zur Stabilisierung der IR-Strahlung

Ziel eines jeden IR-Emitters ist die Realisierung einer konstanten Infrarotstrahlung. Um eine derart stabile Infrarotquelle zu gewährleisten, muss die Oberflächentemperatur des thermischen Strahlers – also der beheizten Stegmembran – stabil gehalten werden. Aus diesem Grund wird bei den meisten industriell eingesetzten thermischen Infrarotquellen der Emitter zum Schutz vor äußeren Einflüssen in ein Gehäuse mit konstanten Umweltbedingungen und einem transparenten Schutzfenster eingebaut.

Versuche mit derart gehäuteten Infrarotquellen haben jedoch gezeigt, dass die Temperatur der emittierenden Oberfläche gleichwohl durch eine Änderung der Umgebungstemperaturen beeinflusst wird. Einen weiteren – wenn auch wesentlich geringeren – Einfluss hat die konvektive Kühlung des Gehäuses, das sich zwangsläufig während des Betriebs des thermischen Strahlers erwärmt und dadurch wiederum die Strahlertemperatur beeinflusst. Bei nicht gehäuteten thermischen IR-Emittern beeinflussen noch weitere Faktoren, wie wechselnde Luftfeuchtigkeiten und Zugluft die Temperatur der emittierenden Membranoberfläche. All diese Umwelteinflüsse führen bei einer konstanten Heizleistung zu Veränderungen der Temperatur der emittierenden Oberfläche des thermischen IR-Emitters.

Ein Ansatz, diese kurzzeitigen Effekte auszugleichen, ist die Integration von Kompensationswiderständen in das Emitter-Konzept [Sch.05]. In Abb. 3.2 ist ein solches Emitter-Konzept dargestellt. Auf der Membran ist ein Widerstand zur Bestimmung der aktuellen Membrantemperatur  $T_{\text{Membran}}$  platziert und auf dem massiven Siliziumrahmen wurden Widerstände als Referenzsensoren zur Bestimmung der Umgebungstemperatur  $T_{\text{ref}}$  aufgebracht.

Diese Sensoren erlauben bei einer Temperaturveränderung der Membran die verwendete Heizleistung sofort anzupassen und gewährleisten somit eine konstante Abstrahlleistung des thermischen IR-Emitters. Eine Kompensation der Effekte kann durch eine permanente Messung der Membrantemperatur der abstrahlenden Oberfläche mit einer entsprechenden Anpassung der Heizleistung erfolgen. Dies geschieht durch Änderung der Versorgungsspannung  $U_{\text{Heiz}}$  des Heizwiderstandes, wodurch die entsprechende Heizleistung auf der Stegmembran thermisch umgesetzt wird. Nebenbei fungieren alle diese Widerstände als Referenzwiderstände zur Überwachung der Alterung des Heiz- und Temperaturwiderstandes auf der beheizten Stegmembran, welche durch die hohen Betriebstemperaturen des Strahlers und anderer Effekte degradieren können, was sich durch eine Veränderung des Widerstandes bemerkbar macht. Durch Kontrolle und Vergleich der Widerstände des nicht aktiven Emitters kann eine solche Widerstandsveränderung detektiert werden.

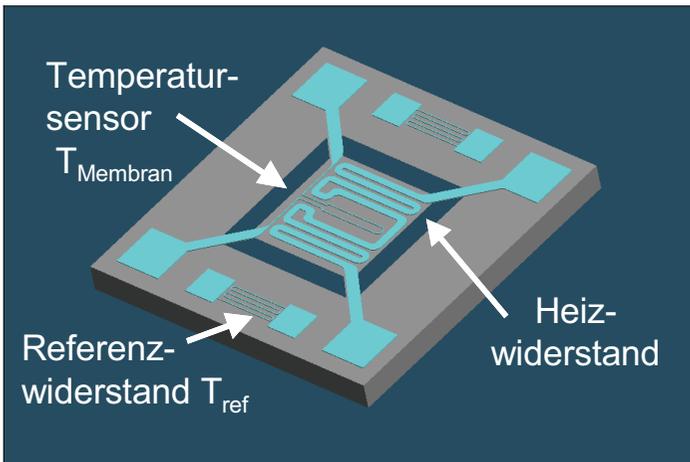


Abb. 3.2: Betriebskonzept des thermischen IR-Emitters. Die aufgehängte Stegmembran wird durch einen Heizwiderstand erhitzt und fungiert als thermischer Strahler. Zur Messung der Membrantemperatur verläuft ein Pt-Widerstand über die Membranmitte. Auf dem „kalten“ Rahmen des Emitters sind zwei Referenzwiderstände platziert. Sie dienen zur Messung der Umgebungstemperatur und zur Überwachung der Alterung des Heiz- und Temperaturwiderstandes.

Im Falle einer Degradation würden die gemessenen Quotienten zunehmend voneinander abweichen. Detektiert man eine solche Abweichung, können entsprechende Schritte unternommen werden, um eine Langzeitdrift der abgestrahlten IR-Leistung zu kompensieren. Ein Versagen des Emitters durch thermische Degradation ist langfristig natürlich nicht zu verhindern [Spa.05b]. Dennoch kann davon ausgegangen werden, dass die Kompensation der

Alterungseffekte die Lebenszeit der Emittier-Bauteile verlängert und ihre Leistungsfähigkeit gesteigert wird. Bei vielen Infrarot-Detektions-Systemen existiert eine optische Referenz, um die Degradation des optischen Pfades, also von Fenster und Detektor, zu detektieren. Diese Informationsquelle kann aber auch in Verbindung des Verhältnisses (Ratio) von  $T_{\text{Membran}}/T_{\text{ref}}$  entsprechend des in Abb. 3.3 gezeigten Konzepts dazu verwendet werden, eine langzeitliche Veränderung der Emittier-Emissivität  $\epsilon$  zu detektieren. Auf diesem Wege kann die Leistung des entwickelten IR-Emitters überprüft und sowohl kurz- als auch langzeitliche Effekte kompensiert werden. Hierdurch kann selbst eine langsame Degradation des Emittiers bis zu einem gewissen Grad ausgeglichen werden, was zu einer stabilen IR-Strahlleistung und einer längeren Lebenszeit des Bauteils führt.

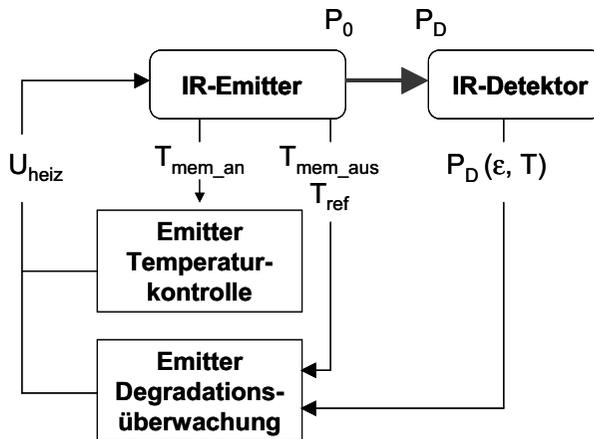


Abb. 3.3: Schematische Darstellung des Konzepts zur Kontrolle und Anpassung der abgestrahlten Leistung.  $T_{\text{mem\_an}}$  steht für die Messung der beheizten Membran und  $T_{\text{mem\_aus}}$  für den nicht betriebenen Emittier. Durch einen Vergleich des Referenzwiderstandes mit dem Widerstand des Heizers bzw. des Temperatursensors kann eine evtl. Drift dieser Widerstände festgestellt und ausgeglichen werden. Mit Hilfe eines unabhängigen IR-Detektors kann zudem die Emissivität des Emittiers überprüft werden [Sch.05].

Nachdem nun das Konzept und die Anforderung für einen mikromechanisch hergestellten thermischen IR-Emitters beschrieben wurden, wird im nächsten Abschnitt eine Simulation der benötigten Heizleistung anhand eines thermischen Widerstandsmodells erläutert. Das beschriebene Modell erlaubt eine Optimierung der geometrischen Parameter hinsichtlich eines möglichst niedrigen Heizleistungsverbrauchs des Bauteils. Des Weiteren wird durch diese Simulation des Emittiers bereits eine Abschätzung der im Infraroten abgestrahlten Leistung ermöglicht [Bau.96, Fri.01].

### 3.1.2 Simulation der benötigten Heizleistung des IR-Emitters

Für die theoretische Betrachtung der benötigten Heizleistung eines mikromechanisch hergestellten thermischen IR-Emitters ist es notwendig zu verstehen, dass unter stabilen Umgebungsbedingungen die in den Heizer eingespeiste Heizleistung durch folgende Mechanismen wieder an die Umgebung abgegeben wird:

- Wärmeleitung innerhalb des dielektrischen Membranmaterials
- Wärmeübertrag an die Umgebungsluft
- Erzwungene Konvektion, etwa durch Zugluft
- Thermische Abstrahlung

Es stellt sich daher die Frage, wie viel der eingespeisten elektrischen Heizleistung in Strahlung umgesetzt wird bzw. wie hoch der Anteil der Heizleistung ist, der durch Wärmeleitung und Konvektion verloren geht. Aus diesem Grund wurde eine Heizleistungs-betrachtung mit Hilfe eines thermischen Widerstandsmodells durchgeführt [Mey, Sch.05].

### 3.1.3 Thermisches Widerstandsmodell

Betrachtet man die Gesetze der Wärmeleitung so zeigt sich, dass thermische Probleme analog zu einem elektrischen Stromkreis behandelt werden können. Die thermische Entsprechung elektrischer Spannungsunterschiede ist der Temperaturunterschied. Der thermische Energiefluss entspricht hierbei dem elektrischen Strom. Der thermische Widerstand ist auf die gleiche Weise definiert wie der elektrische Widerstand, wobei die thermische Leitfähigkeit des wärmetransportierenden Mediums die elektrische Leitfähigkeit ersetzt (siehe Abb. 3.4). Analog zu den elektrischen Größen sind im Folgenden die entsprechenden thermischen Größen aufgeführt [Sol.03, Ger.89, Ast.98, Wei.01]:

$$(3.1) \quad I_{therm.} = \frac{U_{therm.}}{R_{therm.}} \quad \text{therm. Strom}$$

$$(3.2) \quad U_{therm.} = T_{Membran} - T_{Umgebung} \quad \text{therm. Spannung}$$

$$(3.3) \quad \frac{1}{R_{therm.}} = \frac{1}{R_{Festkörper}} + \frac{1}{R_{Luft}} + \frac{1}{R_{Konvektion}} + \frac{1}{R_{Strahlung}} \quad \text{therm. Widerstand}$$



Abb. 3.4: Dargestellt sind die thermischen Leistungsverluste. Sie bestimmen im Gleichgewicht zur Versorgungsleistung die Temperatur und Strahlstärke der beheizten Membran. (Links) thermisches Widerstandsmodell für die Beschreibung des Wärmeverlusts durch die Festkörper-Wärmeleitung ausgehend von der beheizten Membran zu dem „kalten“ Si-Rahmen des Emitter-Bauteils; (rechts) thermisches Widerstandsmodell des Wärmeverlustes durch Wärmeübertrag in die Luft (weiß), thermische Strahlung (grau) und durch erzwungene Konvektion (schwarz).

Im Folgenden wird die mathematische Formulierung des thermischen Widerstandsmodells erläutert. Durch sie wird eine Abschätzung der benötigten Heizleistung in Abhängigkeit von der verwendeten Membrandicke und dem Membran-Design ermöglicht. In den nächsten Abschnitten werden die verschiedenen Arten der thermischen Widerstände definiert [Büt.94].

### 3.1.4 Wärmeleitung im Festkörper

Eine Wärmeleitung tritt zwischen heißem Membranzentrum und kalten Chip-Rahmen durch Festkörper-Wärmeleitung auf.

Wärmeleitung im Festkörper:

$$\lambda_{\text{Festkörper}} = \lambda_{\text{Festkörper}(25^\circ\text{C})} \cdot \frac{T_{\text{Umgebung}}}{T_{\text{Membran}}}$$

Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitung in einem Festkörper

Entsprechender therm. Widerstand:

$$(3.4) \quad R_{\text{Festkörper}} = \frac{1}{\lambda_{\text{Festkörper}}} \cdot \frac{l_{\text{Brücke}}}{A_{\text{Brücke}}}$$

$l_{\text{Brücke}}$ : Länge der therm. Brücke

$A_{\text{Brücke}}$ : Querschnitt der therm. Brücke

### 3.1.5 Wärmeübertrag an die Luft

Ein zweiter vorhandener Wärmetransport verbindet das heiße Zentrum der Membran mit allen Arten von kalten Oberflächen in der näheren Umgebung der beheizten Membran. Im letzteren Fall findet der Wärmeübertrag durch einen Wärmetransport auf molekularer Ebene innerhalb von Luftkissen zwischen den heißen und kalten Oberflächenbereichen statt.

Wärmeübertrag an die umgebende Atmosphäre [Kit]:

temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit  
der Luft:

$$\lambda_{Luft} = \frac{1}{3} \cdot \rho \cdot C_v \cdot v_{Kollision} \cdot l_{mittel}$$

$$\lambda_{Luft} = \frac{5}{12} \cdot \sqrt{\frac{3 \cdot k_B^3 \cdot T}{\sigma_s^2 \cdot M_{mol}}}$$

$\rho_{Luft}$  : Massendichte der Luft

$C_v$  : spezifische Wärmekapazität

$v_{Kollision}$ : mittlere Kollisionsfrequenz

$l_{mittel}$  : mittlere freie Weglänge

$M_{mol}$  : relative molare Masse

$\sigma_s$  : Streuungsquerschnitt

$T$  : absolute Temperatur

$k_B$  : Boltzmann-Konstante

Entsprechender therm. Widerstand:

$$(3.5) \quad R_{Luft} = \frac{1}{\lambda_{Luft}} \cdot \frac{l_{Brücke}}{A_{Brücke}}$$

$l_{Brücke}$ : Länge der therm. Brücke

$A_{Brücke}$ : Querschnitt der therm. Brücke

### 3.1.6 Konvektion der Luft

Der thermische Widerstand der Konvektion wird festgelegt durch [Odh.92]:

$$P_{Konvektion} = \alpha(p, T) \cdot \sqrt{v_{Luft}} + \beta(p, T)$$

King's Gesetz mit den Koeffizienten  $\alpha$  und  $\beta$  abhängig von Luftdruck und Temperatur;  
 $v_{Luft}$  = Luftgeschwindigkeit.

Entsprechender thermischer Widerstand:

$$(3.6) \quad R_{Konvektion} = \frac{1}{d / dT(\alpha(p, T) \cdot \sqrt{v_{Luft}} + \beta(p, T))}$$

### 3.1.7 Thermische Strahlung

Im Falle eines Wärmeverlustes durch Strahlung sind folgende Formeln anzuwenden:

$$J_{\text{Strahlung}} = \sigma_{\text{SB}} \cdot (T_{\text{Membran}}^4 - T_{\text{Umgebung}}^4) \quad \begin{array}{l} \text{Abgestrahlte Wärmeflussdichte gemäß} \\ \text{dem Stephan-Boltzmann Gesetz} \end{array}$$

Entsprechender thermischer Widerstand:

$$(3.7) \quad R_{\text{Strahlung}} = \frac{T_{\text{Membran}} - T_{\text{Umgebung}}}{\sigma_{\text{SB}} \cdot (T_{\text{Membran}}^4 - T_{\text{Umgebung}}^4) \cdot A_{\text{Strahlung}}} \quad \begin{array}{l} \sigma_{\text{SB}}: \text{Stephan-Boltzmann Konstante} \\ A_{\text{Strahlung}}: \text{strahlende Fläche} \end{array}$$

Entsprechend zu Abb. 3.4 ist der thermische Gesamtwiderstand, der die beheizte Membran mit der Umgebung verbindet:

$$\frac{1}{R_{\text{therm.}}} = \frac{1}{R_{\text{Festkörper}}} + \frac{1}{R_{\text{Luft}}} + \frac{1}{R_{\text{Konvektion}}} + \frac{1}{R_{\text{Strahlung}}} \quad (3.8)$$

Mit  $R_{\text{therm.}}$  kann die Membrantemperatur  $T_{\text{Membran}}$  unter Gleichgewichtsbedingungen infolgedessen leicht durch die Multiplikation mit der eingebrachten elektrischen Heizleistung erhalten werden:

$$T_{\text{Membran}} = T_{\text{Umgebung}} + R_{\text{therm.}} \cdot P_{\text{Heizer}} \quad (3.9)$$

Hierbei steht der Parameter  $T_{\text{Umgebung}}$  für die Umgebungstemperatur des aktiven IR-Emitter-Bauteils. Anhand der Glg. 3.9 wird deutlich, dass ein betriebener IR-Emitter mit einer konstanten elektrischen Heizleistungsversorgung  $P_{\text{Heizer}}$  in einer kühleren Umgebung, eine entsprechend niedrigere Membrantemperatur  $T_{\text{Membran}}$  besitzt, was zu einer geringeren thermischen Strahlungsleistung führt [Pfa.93].

Ein besonderer Aspekt dieses Modells ist, dass es ohne weiteres auch den Einfluss der Umgebungsbedingungen, wie etwa die Luftfeuchtigkeit und Luftstrom, auf die im Infraroten abgestrahlte Leistung wiedergibt. Mit der Annahme, dass  $R_{\text{therm.}}$  vornehmlich durch  $R_{\text{Luft}}$  bestimmt wird, erhält man:

$$T_{\text{Membran}}(M_{\text{mol}}) = T_{\text{Umgebung}} + \left(\frac{12}{5}\right) \cdot \sqrt{\frac{\sigma_s^2 \cdot M_{\text{mol}}}{3 \cdot k_B^3 \cdot T}} \cdot P_{\text{Heizer}} \quad (3.10)$$

Durch die Tatsache, dass feuchte Luft eine durchschnittlich geringere molare Masse ( $m_{\text{H}_2\text{O}} = 18$ ;  $m_{\text{N}_2} = 28$ ;  $m_{\text{O}_2} = 32$ ) besitzt, ist eine sublineare Verringerung der Betriebstemperatur des Emitters bei steigender Luftfeuchtigkeit vorherzusehen [Tar.01].

Mit der gleichzeitigen Annahme, dass  $R_{\text{therm}}$  vorwiegend durch  $R_{\text{Konvektion}}$  bestimmt wird, kann man bei steigendem Luftstrom  $v_{\text{Luft}}$  auf eine Verringerung der Membrantemperatur  $T_{\text{Membran}}$  schließen.

$$T_{\text{Membran}} = T_{\text{Umgebung}} + \frac{P_{\text{Heizer}}}{d / dT(\alpha(p,T) \cdot \sqrt{v_{\text{Luft}}} + \beta(p,T))} \tag{3.11}$$

Später durchgeführte Analysen zeigten, dass diese Gleichungen erfolgreich den Einfluss der beobachteten Umgebungseffekte auf die IR-Quellen wiedergeben [Sch.05]. Im Rahmen dieser Arbeit war jedoch eine Abschätzung der für den Betrieb benötigten Heizleistung des thermischen IR-Emitters durch das thermische Widerstandsmodell von größerem Interesse. Dadurch wurde es möglich, das Design des Emitters für einen geringen Heizleistungsverbrauch zu optimieren. Die durchgeführten Simulationen zeigen, dass für eine niedrige Leistungsaufnahme natürlich eine möglichst dünne Membran vorzuziehen ist. Eine dünne Membran ist jedoch aus prozesstechnischen Gründen schwer zu realisieren und führt zu einer geringen mechanischen Stabilität der Stegmembran. Der Kompromiss zwischen niedriger Leistungsaufnahme und mechanischer Stabilität liegt in der Verwendung einer 6 µm dicken Siliziumschicht für die Realisierung der Stegmembran des Emitters. Die resultierenden Heizleistungswerte sind in der folgenden Abb. 3.5 dargestellt.

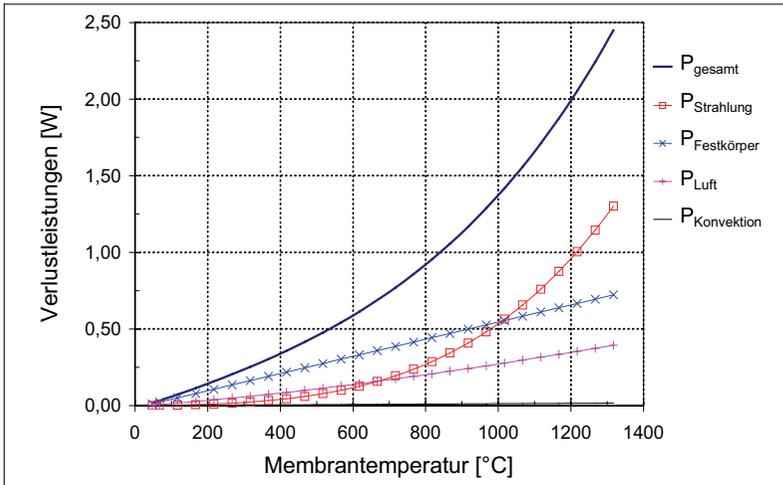


Abb. 3.5: Der resultierende Gesamtleistungsverbrauch wird als Funktion der realisierten Membrantemperatur durch die dunkelblaue Kurve dargestellt. Für einen Vergleich mit der optisch emittierten Leistung ( $P_{\text{Strahlung}}$ ,  $\epsilon = 0,8$ ) wurden auch die Verlustleistungen durch Wärmeleitung innerhalb des Substrates ( $P_{\text{Festkörper}}$ ), durch Wärmeübertrag an die Luft ( $P_{\text{Luft}}$ ), sowie durch Konvektion ( $P_{\text{gesamt}}$ ) dargestellt.

Abb. 3.5 zeigt, dass die benötigte Heizleistung auch bei höheren Betriebstemperaturen in einem akzeptablen Bereich liegt. Das vorgestellte Emitterkonzept wurde dabei mit den Designparametern simuliert, die letztendlich auch für die technische Realisierung verwendet wurden. Die geometrischen Designparameter des Bauteils sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Der Gesamtbetrag der elektrischen Heizleistungsversorgung des Emitters ist in Abb. 3.5 als Funktion der Membrantemperatur (Kurve  $P_{\text{gesamt}}$ ) dargestellt. Der Vergleich zeigt, dass bei niedrigen Temperaturen der größte Teil der eingebrachten Leistung durch die Wärmeleitung des Substrats wieder verloren geht. Erst bei Temperaturen oberhalb von  $700^{\circ}\text{C}$  erhält man einen deutlichen Anteil an optisch emittierter Leistung, der exponentiell mit der Membrantemperatur zunimmt und ab  $1000^{\circ}\text{C}$  schließlich überwiegt. Die simulierten Werte bei einer Betriebstemperatur von  $800^{\circ}\text{C}$  bzw.  $1000^{\circ}\text{C}$  für den elektrischen Heizleistungsverbrauch und der optisch abgestrahlten Leistung sind in der Tabelle 1 aufgeführt. Als Heizermaterial wurde hierbei Platin mit einer Dicke von 500 nm angenommen.

Tabelle 1: Simulierte elektrische und optische Daten des thermischen IR-Emitters.

Membrandicke	6 $\mu\text{m}$
Emissivität	0,8
Heizleistung für <b>800°C</b>	921 mW
Thermisch emittierte Leistung bei $800^{\circ}\text{C}$	269 mW
Strahldichte zwischen 3-5 $\mu\text{m}$	6,78 $\text{mW}/\text{mm}^2\text{sr}$
Heizleistung für <b>1000°C</b>	1371 mW
Thermisch emittierte Leistung bei $1000^{\circ}\text{C}$	534 mW
Strahldichte zwischen 3-5 $\mu\text{m}$	12,12 $\text{mW}/\text{mm}^2\text{sr}$

Das thermische Widerstandsmodell wurde als Hilfe zur Dimensionierung des Emitter-Bauteiles verwendet. Hierbei wurde der Einfluss der verschiedenen geometrischen Designparameter auf die Leistungs-Charakteristik des Emitter-Bauteils abgeschätzt. Eine detaillierte Erklärung des thermischen Widerstandsmodells ist in der aufgeführten Referenz [Sch.05] zu finden.

Im Abschnitt 5.1 des Kapitels „*Charakterisierung des thermischen IR-Emitters*“ werden die simulierten Daten mit den experimentell erhaltenen Temperaturdaten verglichen. Sie zeigen, dass die hier aufgeführten Berechnungen mit der Praxis gut übereinstimmen. Das gewählte Design mit seinen Abmessungen wird im folgenden Abschnitt detailliert beschrieben. Als Trägersubstrat wurde ein SOI-Wafer gewählt [Gar.01a].

### 3.2 Design des thermischen IR-Emitters

In diesem Abschnitt wird das nach den Konzeptvorgaben erstellte Design des thermischen IR-Emitters im Detail erläutert. Ziel war die Herstellung von thermischen Infrarot-Emittern mit geringem Heizleistungsverbrauch und dennoch kurzen thermischen Responzeiten.

Als Technologieplattform dient hierbei eine in einem massiven Siliziumrahmen aufgehängte Stegmembran aus Silizium [Sue.93, Fri.03]. Auf dieser zentral angeordneten dünnen Stegmembran befindet sich ein mäanderförmiger Heizleiter, der einen Großteil der Membranfläche abdeckt. Die Kontaktierung des Heizleiters erfolgt über Elektroden, die auf dünnen Stegen bis zum massiven Rahmen des Bauteils reichen. Zur besseren Kontaktierung sind am Ende der Leiterbahnen Aluminiumpads auf dem Rahmen aufgebracht. In der folgenden Abb. 3.6 sind Maskenlayout und Membranstruktur des thermischen IR-Emitters basierend auf einem SOI-Wafer dargestellt.

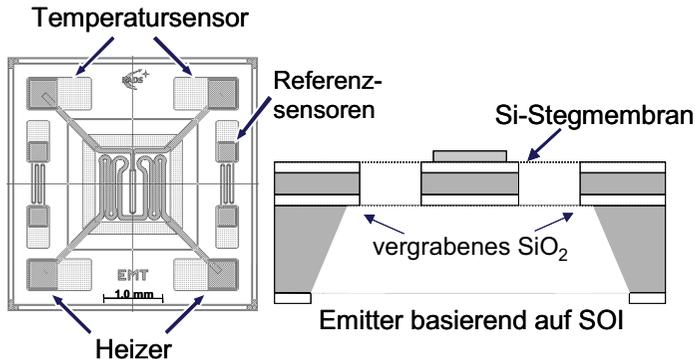


Abb. 3.6: Design eines auf einer Stegmembran aus Silizium basierenden thermischen IR-Emitters. (Links) der Emitter besitzt einen Heizmäander, Temperatursensor und Referenzsensoren auf dem Siliziumrahmen des Emitters; (rechts) Querschnitt des Emitter-Bauteils. Man erkennt die nasschemisch realisierte Membranöffnung unterhalb der aufgehängten Stegmembran des Emitters. Durch die Verwendung eines SOI-Wafers befindet sich zwischen der oberen Siliziumschicht der Vorderseite und dem restlichen Si des Wafers eine dünne vergrabene Oxidschicht [Mes.04].

Im Maskenlayout des IR-Emitters ist die zentral angeordnete Membran mit den mäanderförmigen Heizstrukturen zu erkennen. Sie ist an den Ecken über vier Stege mit dem äußeren Rahmen verbunden. Die elektrische Kontaktierung des Heizleiters erfolgt in dieser Darstellung durch die unten angeordneten Kontaktpads. Die oberen zwei Pads dienen zur elektrischen Kontaktierung des Temperatursensors, der als einzelne Schleife mittig auf der Membran liegt. Die Referenzwiderstände sind seitlich auf dem Rahmen platziert.

In der schematischen Schnittdarstellung in Abb. 3.6 lässt sich die frei hängende Stegmembran mit den aufgebracht Heizleitern gut erkennen. Bei der Entwicklung des thermischen Emitters musste ein Kompromiss zwischen der geforderten geringen Leistungsaufnahme der Struktur und strahlender Fläche eingegangen werden. Bei einer Zunahme der Fläche und der resultierenden Verlängerung des Heizleiters, würde der elektrische Widerstand steigen. Zur Steigerung der Intensität eines IR-Emitters, sollte die abstrahlende Fläche jedoch möglichst groß sein. Die geometrischen Abmaße des realisierten IR-Emitters sind in der folgenden Tabelle 2 aufgeführt.

Als Trägermaterial wird eine 6  $\mu\text{m}$  dicke Stegmembran verwendet. Die Chips basieren auf einem SOI-Wafer mit 356  $\mu\text{m}$  Gesamtdicke [Mes.04]. Die obere 6  $\mu\text{m}$  dicke Siliziumschicht und der restliche Wafer werden durch eine 300 nm starke Oxidschicht voneinander getrennt. Diese Schicht dient bei der Rückseitenätzung der Membran auch als Ätzstopp. Als Heizermetallisierung wurde eine ganze Reihe von unterschiedlichen Materialien eingesetzt. Es galt hierbei ein langzeitstabil hochtemperaturfähiges Heizermaterial zu finden. Die zu diesem Zweck durchgeführten Untersuchungen stellen einen Schwerpunkt dieser Arbeit dar und sind ab Kapitel 6 „*Hochtemperaturfähige Metallisierungen*“ beschrieben. Nach Realisierung und Vereinzelung der Emitter-Bauteile werden diese auf so genannte TO8-Träger gebondet.

Tabelle 2: Geometrische Designparameter des thermischen IR-Emitter-Bauteils.

Gesamtfläche des Bauteils	5 x 5 mm <sup>2</sup>
Abmaße der Membranöffnung	2 x 2 mm <sup>2</sup>
Fläche der Stegmembran	1,5 x 1,5 mm <sup>2</sup>
Membrandicke	6 $\mu\text{m}$
Länge der Membranaufhängung	350 $\mu\text{m}$
Breite der Membranaufhängung	150 $\mu\text{m}$
Heizmäander (Länge x Breite)	12.000 x 100 $\mu\text{m}^2$

Im folgenden Kapitel wird die mikromechanische Realisierung des Emitter-Designs beschrieben. Im weiteren Verlauf der Doktorarbeit diente der thermische IR-Emitter als Testapplikation zur Entwicklung einer hochtemperaturfähigen Heizermetallisierung für mikromechanisch hergestellte Mikroheizer [Spa.06].



## 4 Prozessierung des thermischen IR-Emitters

In diesem Kapitel wird die mikromechanische Prozessierung des thermischen IR-Emitters beschrieben. Zu diesem Zweck wird der verwendete Gesamtprozess kurz dargelegt und die wichtigsten Prozessschritte im Einzelnen vertiefend erklärt. Konzept und Design des IR-Emitters wurden bereits im vorherigen Kapitel aufgezeigt. Der realisierte Mikroheizer wurde zur Entwicklung einer langzeitstabil hochtemperaturfähigen Heizermetallisierung verwendet [Spa.06]. Für eine möglichst geringe Leistungsaufnahme und kurze Responzeit basiert dieser auf einer aufgehängten Stegmembranstruktur [Bau.96].

Für die Realisierung der Bauteile wurden hauptsächlich „*Silicon On Insulator*“ (SOI) Wafer verwendet. Sie basieren auf einer dünnen Siliziumschicht auf der Vorderseite, die durch eine SiO<sub>2</sub>-Schicht von dem restlichen Wafer isoliert ist. Die vergrabene SiO<sub>2</sub>-Schicht wird hierbei meist auf englisch als „*buried oxid*“ bzw. abgekürzt als BOX-Schicht bezeichnet. SOI-Wafer wurden bereits zuvor für die Herstellung von auf Membranen basierenden Mikrostrukturen verwendet [Fri.03]. Wie bereits in Kapitel 2 erläutert, liegt der maßgebliche Vorteil von SOI-Wafern in der einfachen mikromechanischen Herstellung von Membranstrukturen mit einer genau reproduzierbaren Dicke, entsprechend der Dicke der vorderen Si-Schicht des Wafers [Mül.03]. Die Reproduzierbarkeit der Membrandicke wird hierbei durch die Ätzstoppwirkung der vergrabenen SiO<sub>2</sub>-Schicht bei der Membranherstellung gewährleistet. Die verwendeten Wafer besitzen eine Gesamtdicke von 356 µm und bestehen aus einer oberen 6 µm dicken Siliziumschicht, welche durch eine 300 nm starke SiO<sub>2</sub>-Schicht von dem restlichen 350 µm dicken Si-Wafer getrennt ist [Gar.01a]. Wie bereits erwähnt, dient diese Schicht bei der nasschemischen Membranätzung als Ätzstopp und ermöglicht hierdurch die Verwendung der 6 µm dicken, vorderen Siliziumschicht für die Realisierung der Stegmembran des Emitterbauteils [Sei.90]. Damit diese Stegmembranstruktur auch selber als Heizermaterial eingesetzt werden kann, besitzt diese oberste Siliziumschicht eine hohe Dotierung mit Bor-Atomen (Si:B; C<sub>B</sub> ~10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>; ρ ~5x10<sup>-3</sup> Ωcm).

Neben den SOI-Wafern wurden auch Si-Wafer mit einer Dicke von 300 µm bei der Prozessierung der IR-Emitter verwendet. Anlass hierfür ist der sehr hohe Stückpreis der SOI-Wafer von etwa 325 €. Aus diesem Grund wurden immer einige Si-Wafer mitprozessiert, um diese dann bei der Evaluierung von kritischen Prozessschritten als Testwafer einzusetzen. Der wesentliche Unterschied bei der Verwendung von kostengünstigen Si-Wafern ist, dass eine Reproduzierbarkeit gleicher Membrandicken mit nasschemischen Ätzverfahren nahezu ausgeschlossen ist. Aufgrund der fehlenden BOX-Schicht muss die Membrandicke über die jeweilige Dauer des Ätzprozesses definiert werden [Zen]. Hierdurch werden keine gleichmäßigen Membrandicken bei den einzelnen Si-Wafern erreicht. Ein weiterer Nachteil besteht in der Tatsache, dass hier das Silizium des Wafers nicht als Heizermaterial eingesetzt werden kann. Aus diesem Grund konnten auch Si-Wafer mit einem spez. Widerstand von lediglich ρ~30-50 Ωcm verwendet werden. In der folgenden Abb. 4.1 ist ein Querschnitt des Emitter-

Bauteils dargestellt. Er verdeutlicht nochmals den Aufbau des Bauteils und zeigt die Lage der vergrabenen SiO<sub>2</sub>-Schicht (BOX), die Ätzgrube der rückseitigen Membranöffnung und die zur besseren thermischen Isolation an vier Stegen aufgehängte Membran des Emitters.

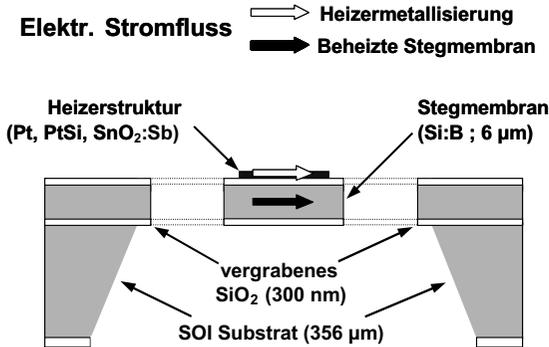


Abb. 4.1: Querschnitt durch das Emitter-Bauteil mit den Dicken der verschiedenen Schichten des SOI-Wafers. Es zeigt die nasschemisch realisierte Membranrube auf der Rückseite und die zur thermischen Isolation an vier Stegen aufgehängte Stegmembran des Emitters auf der Vorderseite des Bauteils. Die elektrische Isolation der Heizmetallisierung gegenüber der Stegmembran aus Si:B wird durch eine 770 nm dicke SiO<sub>2</sub>-Schicht sichergestellt. Die dargestellten Pfeile zeigen die Flussrichtung des Heizstroms bei der Verwendung einer Heizmetallisierung bzw. der Verwendung der Stegmembran als Heizer basierend auf hochdotiertem Si:B [Gar.01a].

Aus prozesstechnischen Gründen wurden ausschließlich 100 mm Wafer mit einer Kristallorientierung von <100> verwendet. Diese Orientierung ist in der später folgenden nasschemischen Realisierung der Membranstruktur von großer Bedeutung, weil die Ätzrate des Siliziums von der vorliegenden Kristallorientierung abhängt. Diese Tatsache führt zu der bereits in Abb. 4.1 dargestellten Abwinklung der Flanken der Membranöffnung von 57,4°. Man spricht deshalb auch von einem anisotropen Ätzprozess [Sei.90]. In der folgenden Tabelle sind die Eigenschaften der als Trägersubstrate verwendeten Waferarten zusammengefasst [Kit.91].

Tabelle 3: Eigenschaften der verwendeten Substrate.

Substrat	Kristallorientierung	Spez. Widerstand	Dotierung	Durchmesser	Dicke
Silizium	<100>	30-50 Ωcm	P (Bor)	100 mm	300 µm
SOI	<100>	5x10 <sup>-3</sup> Ωcm	P (Bor)	100 mm	356 µm

In den nächsten Abschnitten wird der Prozessablauf der mikromechanischen Herstellung beschrieben und die realisierten Emitter-Bauteile vorgestellt.

### 4.1 Prozessablauf der mikromechanischen Herstellung

Im Folgenden werden die einzelnen Schritte des Prozessablaufs für die mikromechanische Herstellung des thermischen IR-Emitters erläutert. Der grundsätzliche Prozessablauf ist in Abb. 4.2 skizziert. Hierbei sind die einzelnen Schritte des Herstellprozesses in einer Serie von Abbildungen illustriert.

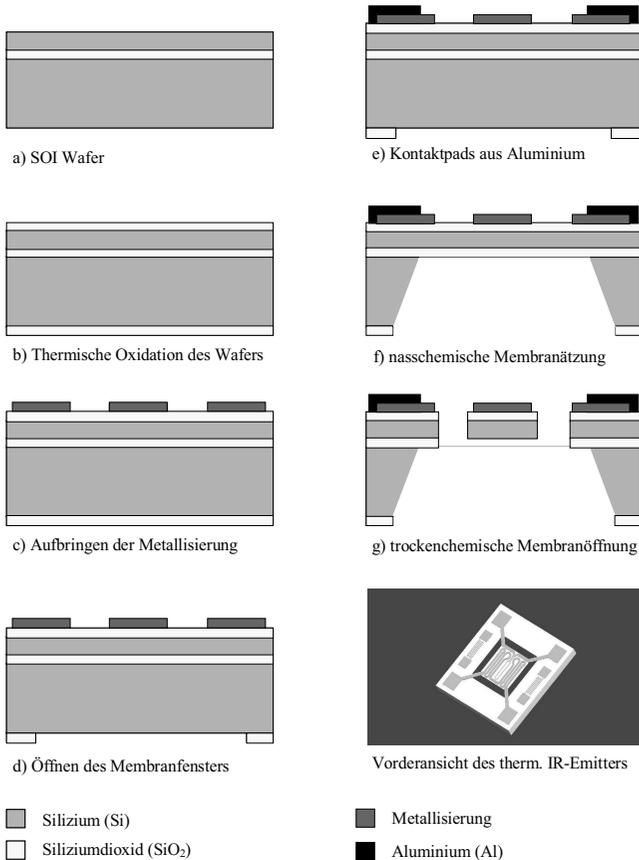


Abb. 4.2: Die dargestellten Prozessierungsschritte ermöglichen die mikromechanische Herstellung eines thermischen IR-Emitters basierend auf einer Membranstruktur aus Si [Fri.03]. Durch die Verwendung der SOI-Technologie werden Probleme bei der nasschemischen Realisierung definierter Membrandicken vermieden [Sei.90].

Neben der Heizerstruktur werden noch zwei Referenzstrukturen auf dem Siliziumrahmen und die Struktur eines Temperatursensors auf der Stegmembran verwirklicht. Diese Strukturen dienen später zur Kontrolle von Temperatur und Alterung des betriebenen Emitters.

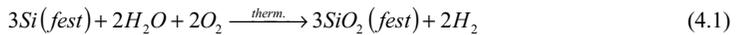
Für die Herstellung des thermischen IR-Emitters wird in einem ersten Prozessschritt eine thermische Oxidation des Wafers durchgeführt [Feh.84]. Sie dient zur elektrischen Passivierung des Wafers. Als nächster Schritt erfolgt die Realisierung der Metallisierung auf der Vorderseite des Wafers. Optional können auch noch Kontaktpads aus Aluminium (Al) für eine Verbesserung der Bondeigenschaften aufgebracht werden. Im Anschluss wird das  $\text{SiO}_2$  auf der Waferrückseite geöffnet. Diese so genannten Membranfenster definieren die spätere Lage der Emitter-Membran. In einem nasschemischen Ätzprozess wird nun das freiliegende Silizium entfernt. Das  $\text{SiO}_2$  der Rückseite dient dabei als Ätzpassivierung [Mes.04]. In einem abschließenden trockenchemischen Ätzprozess wird die so realisierte geschlossene Membran geöffnet und die Stegmembran des thermischen IR-Emitters verwirklicht [Fre.02].

## 4.2 Elektrische Passivierung des Wafers

Für die Herstellung des Emitters wird eine ganzflächige thermische Oxidation des Wafers durchgeführt. In diesem Prozessschritt wird auf beide Seiten des Wafers eine etwa 770 nm dicke  $\text{SiO}_2$ -Schicht aufgewachsen. Auf diese Weise wird eine hochtemperaturstabile elektrische Isolationsschicht geschaffen, welche später die stromführenden Leiterbahnen der Metallisierung von dem als Trägersubstrat verwendeten Siliziumsubstrat trennt. Neben der Funktion als elektrische Passivierung, dient die  $\text{SiO}_2$ -Schicht im weiteren Prozessablauf auch als Ätzpassivierung [Küc.02].

Generell wird zwischen trockener und feuchter Oxidation unterschieden [Zen]. Der trockene Oxidationsprozess findet in einem Hochtemperaturofen ohne die Zufuhr von prozessfördernden Gasen statt. Die Qualität des hierbei erzeugten Oxids ist, im Vergleich zu einer feuchten Oxidation, besser und weist dadurch eine etwas höhere elektrische Durchbruchfestigkeit auf. Der Nachteil ist jedoch die sehr langsame Aufwachsrate des trockenen Oxids, wodurch in diesem Verfahren nur relativ dünne  $\text{SiO}_2$ -Schichten von maximal 100 nm in einer akzeptablen Prozessdauer hergestellt werden können. Aufgrund der Tatsache, dass die  $\text{SiO}_2$ -Schicht in späteren Prozessschritten auch als strukturgebende Ätzpassivierung Verwendung findet, muss diese jedoch eine Dicke von mehreren 100 nm aufweisen. Aus diesem Grunde wurde zur Herstellung der Passivierungsschicht der feuchte Oxidationsprozess verwendet. Es handelt sich, wie bei der trockenen Oxidation, um einen Oxidationsprozess in einem Hochtemperaturofen, der jedoch unter Zuführung von Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) und Wasserdampf ( $\text{H}_2\text{O}$ ) abläuft und dadurch wesentlich höhere Aufwachsrate aufweist. Der in Glg. 4.1 beschriebene Oxidationsprozess findet unter Atmosphärendruck und bei einer Temperatur von 1050°C statt.

Die Oxidbildung kann durch folgende chemische Gleichung beschrieben werden [Feh.84]:



Das kristalline Silizium des Wafers reagiert unter thermischer Anregung mit den Sauerstoff- und Wassermolekülen zu einer  $\text{SiO}_2$ -Schicht. Die Sauerstoffatome diffundieren in das Kristallgitter des Siliziums hinein und bilden dort tetragonale Strukturen aus. Als Nebenprodukt dieser chemischen Reaktion entsteht atomarer Wasserstoff [Sot.04].

Bei dünnen  $\text{SiO}_2$ -Schichten (einige nm), wird der Oxidationsprozess durch den Transport der im Gas befindlichen Sauerstoffatome zur Siliziumoberfläche hin limitiert. In diesem Prozessstadium wächst die Schichtdicke linear mit der Zeit. Bei dicken  $\text{SiO}_2$ -Schichten (über 10 nm) wird die Wachstumsrate des  $\text{SiO}_2$  aufgrund der geringeren Diffusion der O-Atome durch das bereits gebildete  $\text{SiO}_2$  hindurch limitiert [Gui.92]. Die schichtbildende chemische Reaktion findet nur an der Si- $\text{SiO}_2$ -Zwischenschicht statt, wodurch bei steigender Oxiddicke und somit längeren Diffusionswegen, die Wachstumsrate abnimmt. Hier wächst die Oxidschicht nur noch mit  $\sqrt{t}$ . Weitere Einflussfaktoren auf das Schichtwachstum sind neben der Prozesstemperatur, die Kristallorientierung des Substrates, sowie dessen Dotierungsart und -grad [Bur]. Die Aufwachsrate des  $\text{SiO}_2$  nimmt hierbei mit steigender Prozesstemperatur exponentiell zu. Für eine Schichtdicke  $d$  des  $\text{SiO}_2$  wird während des thermischen Oxidationsprozesses eine Si-Schicht von  $0,44 \cdot d$  Dicke abgebaut. Die sich bildende Oxidschicht wächst also zu 44% in die Oberfläche des Siliziumsubstrates hinein und verwendet die Siliziumatome für die Bildung des  $\text{SiO}_2$  (siehe Abb. 4.3).

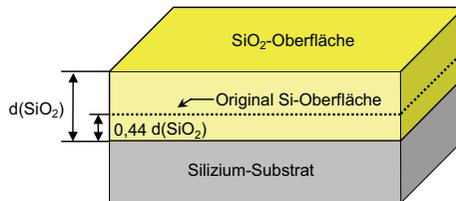


Abb. 4.3:  $\text{SiO}_2$ -Schichtwachstum auf einem Silizium-Substrat.

Da die aufgewachsene Oxidschicht als elektrische Isolierung dient, ist die maximale elektrische Durchbruchspannung dieser Schicht von entscheidender Bedeutung [Mes.04]. Bei einer zu dünnen Schicht wäre die elektrische Isolation nicht mehr gewährleistet. Eine zu dicke Schicht übt jedoch, aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, bei Temperaturbeaufschlagung eine Druckspannung auf das Siliziumsubstrat aus.

Für die Passivierung der herzustellenden Emitter-Bauteile wurde ein standardisierter Prozess verwendet, bei dem ein 6-stündiges Oxidationsprogramm mit einer bestimmenden Prozess-

temperatur von 1050°C durchlaufen wird. Der Prozess gliedert sich dabei in definierte Aufheiz-, Plateau- und Abkühlphasen und führt zu einer Schichtdicke von 770 nm SiO<sub>2</sub> auf einem Siliziumsubstrat. Diese Dicke genügt den Anforderungen für die elektrische Isolation auch bei sehr hohen Temperaturen und erlaubt es, die SiO<sub>2</sub>-Schicht auch als Ätzpassivierung bei weiteren Prozessschritten einzusetzen. Nach der Realisierung der Oxidschicht wird mit Hilfe einer Lackmaske eine Justagestrukturierung in die Oxidschicht der Wafervorderseite durch gepufferte Flußsäure<sup>2</sup> (HF) nasschemisch eingebracht[Cet.03].

Diese Justagestruktur dient im weiteren Prozessverlauf allen lithographischen Masken als Ausrichtungsvorgabe und definiert somit die Lage der Bauteile auf dem Wafer [Wid.88]. Aus diesem Grund ist dieser Prozessschritt mit großer Sorgfalt durchzuführen. Die Justagemaske selber wird an dem so genannten Flat, einer geradlinigen Seite des ansonsten runden Wafers, ausgerichtet. Dieses Flat offenbart die Kristallorientierung des Si und ist somit entscheidend bei der Ausrichtung der Membranfenster für die später folgende anisotrope Ätzung [Sei.90].

### 4.3 Realisierung der Metallisierung

Nach der Strukturierung der SiO<sub>2</sub>-Schicht wird in einem weiteren Prozessschritt die Metallisierung des Emitters, also die Heizer- und Referenzstrukturen, sowie die Struktur des Temperatursensors realisiert. Die Entwicklung einer geeigneten hochtemperaturfähigen Heizermetallisierung war ein Schwerpunkt dieser Arbeit.

Aus diesem Grund wurde für die Heizermetallisierung eine ganze Reihe unterschiedlicher Materialien verwendet. Für deren Realisierung werden dünne Schichten von Metallen, Siliziden sowie auch dotierte Metalloxide auf die SiO<sub>2</sub>-Schicht der Vorderseite aufgebracht und strukturiert. Das Aufbringen der Metallisierung erfolgt durch einen physikalischen Aufdampfprozess. Die Strukturierung wird entweder nasschemisch oder durch ein Liftoff-Verfahren verwirklicht. Bei beiden Verfahren dient eine Lackmaske zur Strukturgebung. Das Kapitel 6 „*Hochtemperaturfähige Metallisierungen*“ beschreibt die durchgeführten Untersuchungen dieser verschiedenen Heizermaterialien und zeigt deren Eignung zur Verwendung als langzeitstabiler Hochtemperaturheizer in der Mikrosystemtechnik auf.

Für eine Verbesserung der Bondeigenschaften der verwendeten Metallisierungen können die Strukturen der Metallisierung optional noch mit Kontaktpads aus Aluminium (Al) versehen werden. Dies kann direkt nach dem Aufbringen der Metallisierung durch ein Liftoff-Verfahren mit einer lithographisch strukturierten Lackmaske geschehen oder später durch die Verwendung einer Keramik-Schattenmaske erfolgen. Bei beiden Techniken wird das Al in einem Aufdampfprozess aufgebracht, wobei die Dicke des Al 800 nm beträgt. Ein Emitter-Bauteil mit Bondpads ist in Abb. 4.8d auf Seite 52 abgebildet.

---

<sup>2</sup> Die gepufferte Flußsäure besitzt bei Raumtemperatur eine Ätzrate von etwa 100 nm/min.

## 4.4 Nasschemische Membranätzung

Nach der Fertigstellung der Metallisierung auf der Vorderseite des Wafer, erfolgt die Realisierung der Membran. Hierfür werden Fenster in das  $\text{SiO}_2$  auf der Waferrückseite mit Hilfe von gepufferter Flusssäure eingebracht, so dass das Silizium an diesen Stellen frei liegt. Für die Ausrichtung dieser Membranfenster auf der Rückseite werden die Justagestrukturen auf der Vorderseite des Wafers verwendet. Ermöglicht wird dies durch die Verwendung einer beidseitigen Belichtungsanlage<sup>3</sup>.

Nach der Präparierung der Rückseite wird das Silizium in den Membranfenstern in einem nasschemischen anisotropen Ätzprozess entfernt [Sei.90]. Zum Schutz der Vorderseite und deren Metallisierung wird der Wafer in einen speziellen Ätzhalter für 100 mm-Wafer eingebaut. Hierdurch wird nur die Rückseite des Wafers dem Ätzmedium ausgesetzt. Als Ätzmedium dient Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) [Zen]. Diese Ätzlauge lässt sich mit geringem Aufwand herstellen und besitzt ein ausgeprägtes anisotropes Ätzverhalten gegenüber Silizium. Unter Anisotropie versteht man eine Abhängigkeit der Ätzrate von den unterschiedlichen Kristallachsen [Ger.97]. Abb. 4.4 zeigt die so genannte Ätzrose von Si, welche die Ätzraten in Abhängigkeit von der Kristallorientierung des Siliziums wiedergibt.

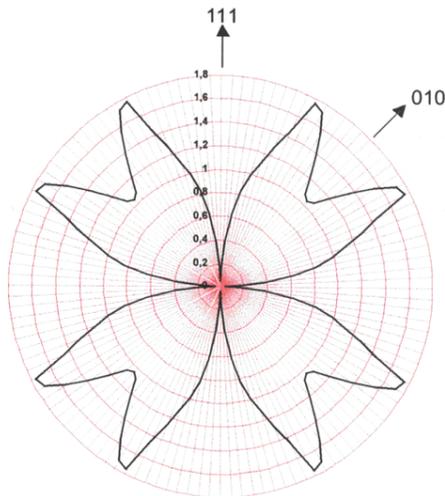


Abb. 4.4: Ätzrose von Si; Ätzraten in  $\mu\text{m}/\text{min}$  in Abhängigkeit von der Kristallorientierung des Si [Zen].

<sup>3</sup> siehe Prozessprotokoll im Anhang ab Seite 157.

In der Abbildung ist deutlich zu erkennen, dass entlang der  $\{111\}$ -Ebene von Silizium die Ätzrate am geringsten ist [Kit.91]. Die Ursache für diese kristallrichtungsabhängigen Ätzraten liegt im Aufbau des Siliziumkristalls begründet. Die Anzahl der freien Bindungen an den einzelnen Oberflächen unterscheiden sich. Bei der  $\{111\}$ -Ebene gibt es nur eine freie Bindung pro Atom, während es bei der  $\{100\}$ - sowie  $\{110\}$ -Ebene zwei freie Bindungen gibt [Zar.99]. Somit ist für die  $\{111\}$ -Ebene eine höhere Aktivierungsenergie notwendig, um die Siliziumatome zu lösen. Das Besondere am anisotropen Nassätzen von Silizium ist, dass dieser Effekt gezielt für die Formgebung der Membranöffnung ausgenutzt werden kann [Sei.90]. Wie in Abb. 4.5 dargestellt, führen diese unterschiedlichen Ätzraten bei den verwendeten  $\langle 100 \rangle$  Wafern zu einem Winkel der Fensterflanken von  $54,7^\circ$ . Gegenüber anderen Ätzmedien hat TMAH den Vorteil, dass die Selektivität zwischen Si und  $\text{SiO}_2$  3000:1 beträgt [Lan.82, Bur].

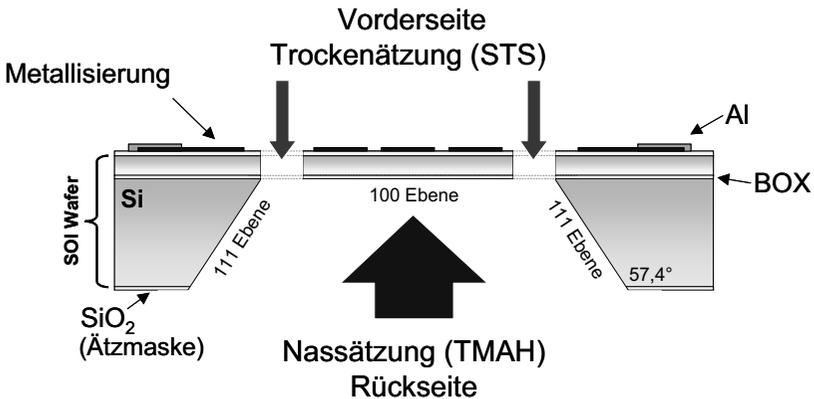


Abb. 4.5: Schematische Darstellung der anisotropen Ätzung des Si-Trägersubstrates mit TMAH und der Formgebung durch unterschiedliche Ätzraten in den verschiedenen Kristallachsen. Nach der Membranätzung wird die Membran in einem trockenchemischen Ätzprozess geöffnet und die Stegmembran realisiert [Fre.92].

Hierdurch bietet das  $\text{SiO}_2$  auf der Rückseite des Wafer einen ausreichenden Passivierungsschutz und kann als Ätzmaske verwendet werden. Eine Alternative zu TMAH stellt der Einsatz einer 40%igen Kalilauge (KOH) dar. Vorteil von KOH ist eine noch geringere Ätzrate in der  $\{111\}$ -Ebene [Zen]. Jedoch beträgt bei KOH die Selektivität zwischen  $\text{SiO}_2$  und Si lediglich etwa 160:1 bei  $85^\circ\text{C}$  und erlaubt es somit nicht, das  $\text{SiO}_2$  auf der Waferrückseite als Ätzpassivierung zu verwenden [Mes.04]. Aus diesem Grund ist man hier auf eine Passivierungsschicht aus Siliziumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) angewiesen.

Die Ätzrate der verwendeten 25%igen TMAH-Ätzlauge hängt stark von der vorliegenden Prozesstemperatur ab und liegt bei 92°C zwischen 45-50  $\mu\text{m}/\text{h}$ . Die zu ätzende Grundsicht des SOI-Wafers verfügt über eine Dicke von 350  $\mu\text{m}$ . Hieraus resultiert eine Ätzzeit von etwa 7 Stunden, wobei das Prozessende durch das Erreichen der vergrabenen  $\text{SiO}_2$ -Schicht (BOX) definiert wird. Diese BOX-Schicht dient als Ätzstopp und wird im direkten Anschluss an die TMAH-Ätzung durch einen nasschemischen Ätzprozess mit gepufferter HF ebenfalls entfernt.

Bei der Verwendung eines reinen Si-Wafers ist die Ätzung der geschlossenen Membran diffiziler. Die Membranätzung erfolgt hier, aufgrund der fehlenden Ätzstoppschicht, durch einen optisch kontrollierten Ätzabbruch bei einer definierten Durchlichtrate. Mit Hilfe eines im Ätzhalter eingebauten Fensters kann der prozessierte Wafer durchleuchtet und der Ätzfortschritt beobachtet werden. Bei einer Membrandicke von etwa 12-15  $\mu\text{m}$  ist bereits ein rötlicher Schimmer zu beobachten. Bei einer Dicke von 6  $\mu\text{m}$  ist im Durchlicht eine homogen gelbliche Membranfläche mit den aufgetragenen Metallisierungen auf der Vorderseite zu erkennen. Die Membrandicke ist somit allein von der Dauer des Ätzprozesses abhängig. Die Temperatur des Ätzbeckens schwankt jedoch regelungsbedingt um  $\pm 2^\circ\text{C}$ , wodurch auch die notwendige Dauer des Ätzprozesses variiert. Eine zu lange Ätzung führt zu einem Durchbruch der Membranen, wodurch das Ätzmedium in den Halter eindringen kann und die Strukturen der Vorderseite zerstört. Wird die Ätzung zu früh abgebrochen, entstehen zu dicke Membranen. Durch eine abweichende Membrandicke wird die thermische Masse der Stegmembran verändert. Dies hat direkten Einfluss auf die Heizleistungscharakteristik dieser Bauteile und erschwert einen Vergleich der Temperaturcharakteristik zwischen Si- und SOI-basierenden Heizerstrukturen.

Für die Realisierung der Stegmembran wird in einem trockenchemischen Ätzschritt die geschlossene Si-Membran auf der Vorderseite geöffnet und somit die Stegmembran des thermischen IR-Emitters verwirklicht. Hierfür wird auf die Vorderseite eine Lackmaske als Ätzpassivierung aufgebracht. Durch diese Maske wird gewährleistet, dass lediglich an den vier Durchbruchstellen der Membran sowohl die 770 nm  $\text{SiO}_2$ -Schicht als auch das 6  $\mu\text{m}$  dicke Si-Schicht der Membran entfernt wird. Zum Schutz der Rückseite wird der Wafer hierbei wiederum in einen Ätzhalter gespannt. Die Abwärme wird durch eine Kühlung der Rückseite während des Prozesses abgeführt. Nach dem Ende des Prozesses wird die Lackmaske in einem Plasma-Verascher wieder entfernt. Das Ergebnis ist eine an den Ecken aufgehängte Stegmembran aus 6  $\mu\text{m}$  dickem Silizium mit den aufgetragenen Strukturen des Heizers und des Temperaturfühlers auf der Vorderseite des Wafers.

Abb. 4.6 zeigt eine Rasterelektronenaufnahme des realisierten Emitter-Bauteils [Hop.97, Was.03]. Der gezeigte Querschnitt verdeutlicht die Relation zwischen der 6  $\mu\text{m}$  dicken Membrandicke zur Gesamtdicke des SOI-Wafers von 356  $\mu\text{m}$ . Des Weiteren erkennt man die mit  $57,4^\circ$  abgewinkelten Flanken der Membranöffnung.

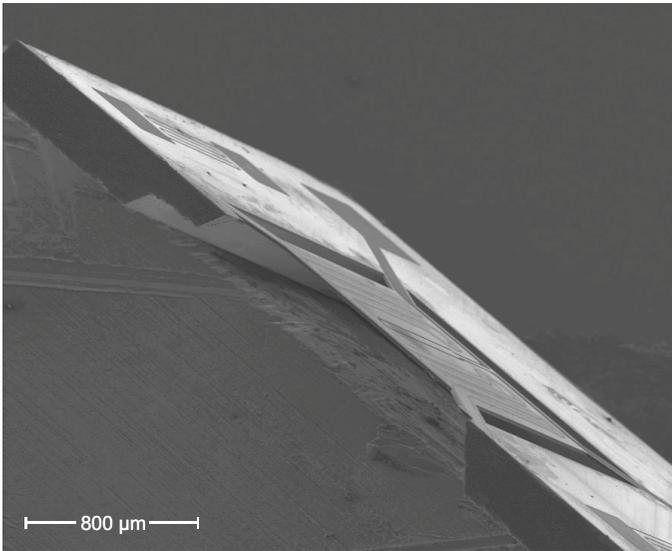


Abb. 4.6: Rasterelektronenaufnahme des Querschnitts eines Emitter-Bauteils. Die Aufnahme zeigt die 6 µm dünne Stegmembran mit Heizerstruktur und Temperatursensor, sowie die Referenzsensoren auf dem massiven Si-Rahmen des Bauteils. Des Weiteren erkennt man die abgewinkelten Flanken der Membranöffnung.

## 4.5 Vereinzeln und Bonden der Bauteile

Nachdem die gesamte Prozessierung durchgeführt wurde, müssen nun die Emitter-Bauteile für ihre weitere Verwendung vereinzelt werden. Zu diesem Zweck werden die einzelnen Emitter-Bauteile mit Hilfe einer Wafersäge separiert, wobei sich auf einem prozessierten Wafer insgesamt 104 Bauteile befinden.

Zum Schutz der filigranen Stegmembranen wird der Wafer in Schutzlack eingebettet. Die verwendete Lackierungsprozedur ist im Prozessprotokoll im Anhang ab Seite 157 aufgeführt. Nach dem Aushärten der Schutzbelackung durch Erhitzen des Wafers, wird dieser auf einen Rahmen mit einseitiger Klebefolie fixiert und in eine Wafersäge eingebaut. Das programmgesteuerte Sägen erfolgt mechanisch mit einem diamantstaubbesetztem Sägeblatt aus Nickel oder Resinoid. Neben dem Sägeblatttyp und dessen Dicke können weitere Parameter wie Vorschub des Sägeblattes, die Eindringtiefe und die Drehgeschwindigkeit des Blattes variiert werden. Nach dem Vereinzeln werden die Bauteile auf einen Sensorhalter (TO8) aufgeklebt und mit den umliegenden Anschlusspins durch Bonden nach der Skizze in Abb. 4.7 durchgeführt. Das rechte Bild zeigt ein TO8-Träger mit kontaktiertem Bauteil.

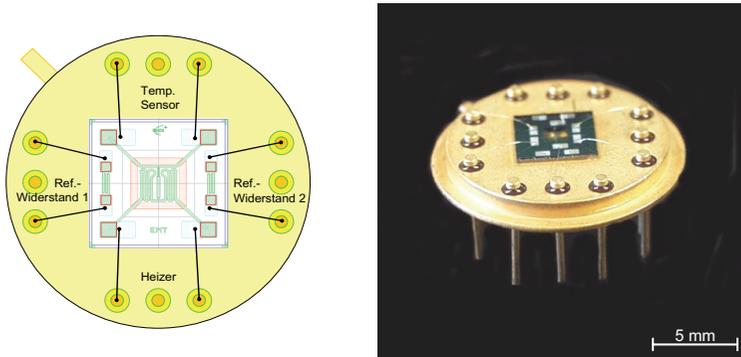


Abb. 4.7: (Links) Bondplan der Emitterstruktur auf einem TO8-Halter; (rechts) gebondetes Bauteil auf einem TO8-Halter.

## 4.6 Realisierte Bauteile des thermischen IR-Emitters

Alle für die Herstellung des Emitter-Bauteils verwendeten mikromechanischen Prozessierungsverfahren gehören zu den Standardtechnologien in der Mikrosystemtechnologie. Das für die mikromechanische Fertigung verwendete Prozessprotokoll ist im Anhang der Arbeit beigefügt. In Abb. 4.8 sind einige realisierte Emitter-Konzepte abgebildet.

Abb. 4.8a zeigt die Stegmembran eines thermischen IR-Emitter-Bauteils mit einer Metallisierung aus Platin (Pt). Die rechte Seite präsentiert in Abb. 4.8b den gleichen Emitter im Betrieb bei einer Temperatur von etwa 900°C. Neben diesem Emitter-Konzept wurden auch noch einige andere Konzepte realisiert. So wird in Abb. 4.8c ein realisierter Emitter gezeigt, der die hochdotierte Stegmembran (Si:B) als aktiven Heizer verwendet. Hierfür wurde das  $\text{SiO}_2$  auf der Oberfläche der Stegmembran entfernt und durch zwei seitlich aufgebraute Kontaktstrukturen aus Pt kontaktiert. Resultierend aus den Ergebnissen dieser Arbeit, wurde später auch noch ein Emitter-Konzept mit Flächenheizer bestehend aus  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Streifen mit Kontaktstrukturen aus Pt entwickelt. Der realisierte Emitter wird in Abb. 4.8d dargestellt. Hierbei ist zu betonen, dass die Herstellung all dieser Emitter-Konzepte der beschriebenen Prozessierung – bis auf die Variation der Beheizungstechnik – entspricht.

Eine mögliche Alternative für die Realisierung der Heizerplattform aus Silizium stellt die Verwendung von Siliziumkarbid (SiC) dar [Krö.98, Cet.03]. Zu diesem Zweck wird die obere Siliziumschicht der Wafer durch eine Schicht aus epitaktisch abgeschiedenem Siliziumkarbid ersetzt. Eine Strukturierung solcher Schichten kann durch die Verwendung von Trockenätz-techniken oder bereits während der Abscheidung durch eine selektive Epitaxie erfolgen.

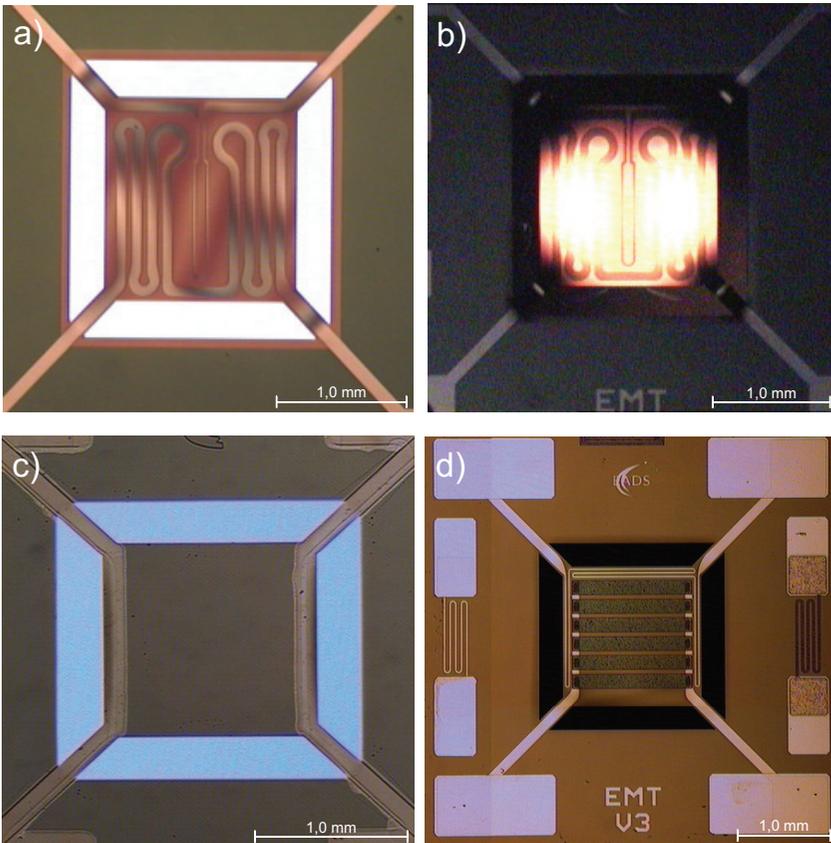


Abb. 4.8: Mikroskopische Aufnahme der realisierten thermischen IR-Emitter: (a) Emitter ausgestattet mit einem Heizmäander und Temperatursensor aus 250 nm dicken Pt; (b) aktiver Emitter mit Pt-Metallisierung bei einer Betriebstemperatur von  $\sim 900^{\circ}\text{C}$ ; (c) Verwendung der mit Bor dotierten Stegmembran (Si:B) des Emitters als Heizer. Die Kontaktierung der Stegmembran wird durch seitlich aufgebraachte Pt-Brücken verwirklicht; (d) Emitter mit einem Flächenheizer bestehend aus  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Streifen, kontaktiert durch seitliche Kontaktstrukturen aus Pt. Für das Verbessern der Bondeigenschaften der Bauteile wurden extra Kontaktpads aus Al aufgebracht [Spa.06].

Der Einsatz dieser Technologie verspricht einen niedrigeren Leistungsverbrauch und höhere Betriebstemperaturen. Des Weiteren könnte durch ihren Einsatz auf die Verwendung der teureren SOI-Wafer verzichtet werden [Gar.01a]. Aus diesem Grund ist die Entwicklung einer solchen SiC-Technologie auch Inhalt dieser Arbeit und wird im Kapitel 8 behandelt.

## 5 Charakterisierung des thermischen IR-Emitters

Nach der mikromechanischen Prozessierung wurde der thermische IR-Emitter auf seine Eigenschaften hin vermessen und charakterisiert. Zu diesem Zwecke wurden die folgenden charakteristischen Eigenschaften des Emitter-Bauteils untersucht:

- |                                      |   |
|--------------------------------------|---|
| - Betriebstemperatur zu Heizleistung | Pt-Widerstand, Spektroskopie, Schmelzkreide |
| - Emissivität                        | Spektroskopie                               |
| - Temperaturverteilung               | Optische & Infrarot Kamera                  |
| - Modulationsfrequenz                | Dynamische Modulationsversuche              |

Die folgenden Abschnitte führen die wichtigsten der hierfür durchgeführten Untersuchungen auf und interpretieren deren Resultate.

### 5.1 Heizleistungscharakteristik des IR-Emitters

In diesem Abschnitt wird die Bestimmung der zum Erreichen einer gewünschten Betriebstemperatur erforderlichen elektrischen Heizleistung behandelt. Erst durch diese Heizleistungscharakteristik lassen sich später verlässliche Aussagen über die Hochtemperaturfähigkeit der verwendeten Heizermetallisierung machen. Die Herausforderung bestand somit in einer möglichst genauen Definition der realisierten Membrantemperatur in Abhängigkeit zur elektrischen Leistungsaufnahme des thermischen IR-Emitters.

Zur Bestimmung der leistungsabhängigen Betriebstemperatur wurden eine ganze Reihe unterschiedlicher Messverfahren angewendet. Jede dieser angewandten Verfahren ist für einen bestimmten Temperaturbereich geeignet, wobei sich die Temperaturbereiche überlappen. Durch den Einsatz voneinander unabhängiger Messverfahren, findet somit auch eine Überprüfung der bereits erhaltenen Messwerte statt. Im Folgenden werden die zur Bestimmung der leistungsabhängigen Membrantemperatur durchgeführten Messungen kurz beschrieben und die Resultate erläutert.

Bei dem ersten Messverfahren wird der Emitter auf eine beheizbare Platte – meist in englisch als Hotplate oder Thermo-Chuck bezeichnet – fixiert und die Metallisierung des Emitters mit Nadeln kontaktiert. Während der Messung wird die Temperatur der Heizplatte schrittweise erhöht und die Widerstandsveränderung der Metallisierung aufgezeichnet. Die maximal erreichbare Temperatur dieser Methode ist von der verwendeten Heizplatte abhängig und liegt zumeist um die 400°C. Für die Untersuchungen wurden IR-Emitter mit Pt-Metallisierung verwendet. Durch Widerstandsvergleich bei zwei definierten Temperaturen lassen sich die unterschiedlichen Geometrien der untersuchten Strukturen herauskürzen und somit die

temperaturabhängige relative Widerstandsveränderung der Metallisierung bestimmen. Wie in Abb. 5.1 ersichtlich, steigt der relative Widerstand der Pt-Strukturen konsequent linear mit der Temperatur der Heizplatte an [Jum, Spe.97, Pui.03].

Der gemessene lineare Temperaturkoeffizient  $\alpha$  des Pt ergab  $\sim 3,14 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Die leicht abweichenden Messwerte der verschiedenen Substrate sind durch den Messaufbau und der nicht immer optimalen Wärmekopplung von Substrat und Heizplatte begründet.

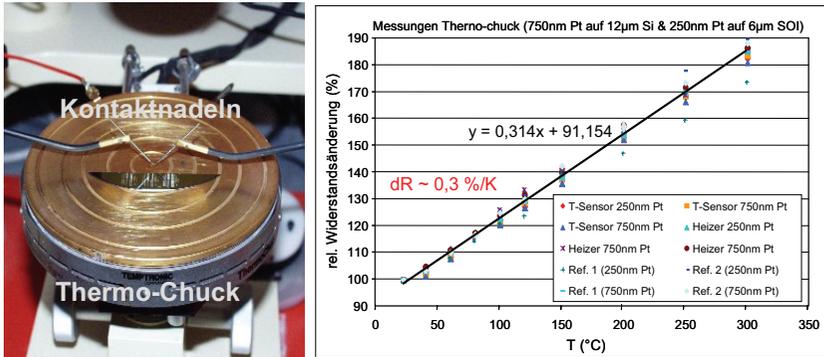


Abb. 5.1: (Links) Versuchsaufbau des Spitzenmessplatzes mit integrierter Heizplatte; (rechts) temperaturabhängige relative Widerstandsänderung der verschiedenen Strukturen der Metallisierung, wobei Emittor mit unterschiedlichen Platin- und Membrandicken Verwendung fanden. Trotz Problemen mit der Wärmekopplung zwischen Substrat und Heizplatte, zeigt der dargestellte relative Widerstand eine sehr lineare Abhängigkeit von der Temperatur.

Das beschriebene Verfahren erlaubt sehr genau, definierte Temperaturen zu realisieren und resultierende Widerstandsveränderungen zu messen. Nimmt man nun die Widerstandsveränderung des Heizers eines aktiv betriebenen Emittor-Bauteils als Funktion der zugeführten Heizleistung auf, so kann man durch den Vergleich der relativen Widerstandsänderung auf die vorliegende Temperatur der Stegmembran des thermischen IR-Emitters schließen. Die Metallisierung auf dem Rahmen und auf den Stegen erfährt während des aktiven Betriebs des Emittors nahezu keine temperaturbedingte Widerstandsveränderung (siehe Abb. 5.7). Für die Umrechnung des Widerstands wurde aus diesem Grund ein Korrekturfaktor eingefügt, der das Verhältnis des temperaturbeaufschlagten Anteils zur restlichen Metallisierung berücksichtigt.

**Temperaturberechnung:**

$$(5.1) \quad T = T_{RT} + \frac{\left(\frac{R(T)}{R_{RT}} - 1\right)}{k * \alpha}$$

mit  $k$  = Korrekturfaktor  
 $\alpha$  = Temperaturkoeffizient [ $\text{K}^{-1}$ ]

Die Korrekturfaktoren betragen für den Temperaturfühler  $k = 0,675$  und für den Heizmäander  $k = 0,45$ . Als Temperaturkoeffizient wurde der zuvor bestimmte Wert  $\alpha = 0,00314 \text{ K}^{-1}$  verwendet [Goo]. Mit Hilfe der Glg. 5.1 lässt sich die Temperatur der Strukturen aus Pt in Abhängigkeit von der Heizleistung relativ genau bestimmen [Kuc.99, Jum].

Bei höheren Temperaturen und bei dem Einsatz von Heizmaterialien mit nicht linearen Temperaturkoeffizienten ist eine Temperaturbestimmung auf diese Weise nicht möglich. Um dennoch eine Abschätzung über die erreichten Temperaturen zu erhalten, wurden für Temperaturen oberhalb von  $400^\circ\text{C}$  Heizversuche mit Schmelzkreide durchgeführt. Diese Schmelzkreiden besitzen bei einer genau definierten Temperatur ihren Schmelzpunkt. Sie werden in der Industrie bei einer Vielzahl von Prozessen zur Temperaturkontrolle verwendet. Bei den durchgeführten Heizversuchen wurden kleine pulverförmige Proben dieser Schmelzkreide auf die Heizmäander aufgebracht. Anschließend wurde die Heizleistung des Emitters schrittweise erhöht, bis ein Farbumschlag oder eine Phasenänderung der Schmelzkreide zu beobachten war. Ein Problem bei dieser Methode ist eine optimale Wärmekopplung zwischen Kreide und Membran. Aus diesem Grunde wurde die Schmelzkreide möglichst direkt auf den Heizmäandern platziert, um die maximale Temperatur der beheizten Stegmembran zu erfassen. In Abb. 5.2 sind neben den Ergebnissen der anderen Messverfahren auch die gewonnenen Resultate der Schmelzkreideversuche aufgeführt [Spa.06].

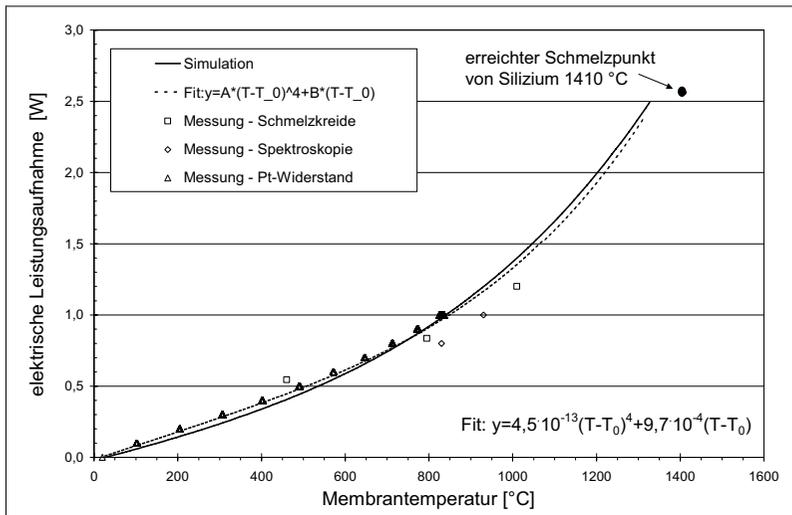


Abb. 5.2: Heizleistungscharakteristik des thermischen IR-Emitters. Der Graph resultiert aus der Zusammenführung der Ergebnisse der unterschiedlichen Messverfahren und beschreibt die elektrische Leistungsaufnahme als Funktion der Membrantemperatur.

Das Schmelzen der Kreide verursacht bei den untersuchten Bauteilen einen Kurzschluss der Heizerstrukturen, wodurch der Emitter bzw. dessen Heizerstruktur zerstört wird. Aus diesem Grund wurden nur wenige Versuche mit diesem Verfahren durchgeführt. Trotz der genannten Ungenauigkeiten dieses Verfahrens, erlaubt sie eine verwendbare Abschätzung der in Abhängigkeit von der Heizleistung erzielten Temperaturen.

Mit Hilfe der durch die Schmelzkreide ermittelten Werte war auch eine Abschätzung der benötigten Heizleistung für das Schmelzen der Emitter-Stegmembran aus Silizium (Si) möglich. Si besitzt seinen Schmelzpunkt bei  $T = 1410^{\circ}\text{C}$  [Goo]. Die zum Erreichen dieser Temperatur erforderliche Heizleistung beträgt demzufolge  $\sim 2,8$  W. In den durchgeführten Versuchen wurde zum Erreichen der Schmelztemperatur des Si eine Heizleistung von  $\sim 2,56$  W benötigt. Die zuvor abgeschätzte Heizleistung stimmte somit gut mit der wirklich erforderlichen Heizleistung überein (siehe auch Kapitel 7.8 ab Seite 105).

Die Zusammenfassung aller Ergebnisse ergibt die in Abb. 5.2 dargestellte Heizleistungscharakteristik des realisierten IR-Emitters. Die experimentell gewonnenen Ergebnisse bestätigen hierbei die in Kapitel 2 aufgeführten theoretischen Heizleistungssimulationen [Sch.05]. Die Graphen des simulierten Heizleistungsbedarfs und der Polynomfit durch die gemessenen Heizleistungswerte stimmen nahezu überein. Der steigende Leistungsbedarf bei Temperaturen oberhalb  $700^{\circ}\text{C}$  ist durch die zunehmenden Strahlungsverluste begründet. Neben den bisher beschriebenen Messverfahren wurden auch die Ergebnisse der durchgeführten spektralen Vermessung des Emitters zur leistungsabhängigen Temperaturbestimmung verwendet. Durchführung und Ergebnisse dieser Untersuchungen zur Abstrahlcharakteristik und Emissivität des thermischen IR-Emitters werden im folgenden Abschnitt beschrieben [Gün.90, Hol.95].

## 5.2 Spektrale Vermessung des thermischen Strahlers

Für die Charakterisierung der Bauteile wurde natürlich auch das Abstrahlverhalten der realisierten IR-Emitter untersucht. Für die Untersuchung wurde ein FTIR (Fourier-Transformations-IR)-Spektrometer der Firma Nicolet verwendet. Zweck der Untersuchungen war die Emissivität der Strahler zu bestimmen, die Abstrahlcharakteristik zu untersuchen und eine Temperaturbestimmung durch die spektrale Intensitätsverteilung vorzunehmen [Hol.95, But.98]. Zu diesem Zweck wurden mehrere Emitter in ihrer Eigenschaft als IR-Strahler relativ zu einem Schwarzkörperstrahler vermessen. Die verwendeten Emitter waren identisch in ihrem Aufbau. Als Heizermetallisierung wurde hierbei Antimon-dotiertes Zinnoxid ( $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ ) verwendet. Die Emitter wurden für die Untersuchung auf TO8-Träger gebondet und mit einem 5 mm hohen Reflexionsschutz versehen. Abb. 5.3 zeigt einen der verwendeten thermischen IR-Emitter.

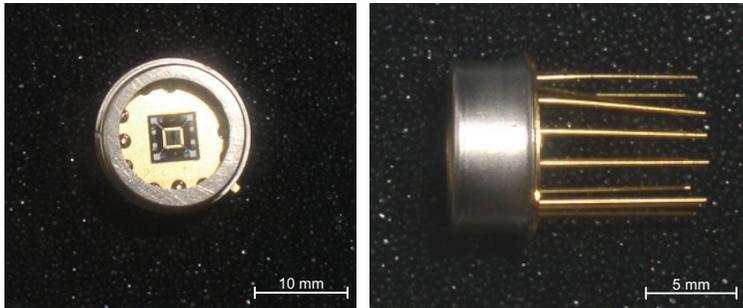


Abb. 5.3: Fotos eines zur Spektralvermessung verwendeten Emitters: (links) in der Draufsicht ist das Emitter-Bauteil mit der Stegmembran und der Heizerstruktur zu erkennen; (rechts) seitliche Ansicht des TO8-Trägers mit aufgesetztem Reflexionsschutz.

Die Messungen zur Strahlcharakteristik der Emitters wurden durch das Fraunhofer-Institut für physikalische Messtechnik IPM in Freiburg durchgeführt. Durch den Vergleich eines Schwarzkörperstrahlers mit der gemessenen Strahlung der betriebenen Emitters lassen sich folgende Eigenschaften des IR-Emitters bestimmen [Grif.86]:

- Die Emissivität des Emitters bzw. der strahlenden Stegmembranfläche definiert durch das Verhältnis der Strahlungsintensität zu der Strahlung eines Schwarzkörperstrahlers bei gleicher Temperatur.
- Die Temperatur des Emitters anhand der Wellenzahl mit der maximalen Strahlleistung.

Folgende Komponenten und elektrische Einstellungen wurden hierbei angewendet:

Tabelle 4: Heizleistungsdaten der zur spektralen Vermessung verwendeten Emitter-Bauteile.

Name	Spannung [V]	Strom [mA]	elektrische Leistung [W]	Blende
EADS 1	102	7,85	0,8007	1 mm
	108	9,26	1,00008	1 mm
EADS 2	101,5	7,9	0,80185	1 mm
	109	9,14	0,99626	1 mm

Vor der Bestimmung dieser Größen wird mit Hilfe eines Schwarzkörperstrahlers eine Kalibrierung des Versuchsaufbaus durchgeführt. Diese Kalibrierung wird im Folgenden beschrieben.

### 5.2.1 Kalibrierung des Versuchsaufbaus

Vor der Vermessung der Emitters wurde zunächst ein nahezu perfekter Schwarzkörper (Emissionsvermögen  $0,99 \pm 0,01$ ) als Strahlungsquelle verwendet, weil sich dieser theo-

retisch am leichtesten berechnen lässt und somit Resonanzen von Wasser und Kohlendioxid aus den späteren Messungen herausgerechnet werden können [Gro]. Als Temperatur für den Schwarzkörper wurden  $800^{\circ}\text{C}$  gewählt. Diese Temperatur entsprach dem Durchschnitt der nominalen Strahlertemperatur. Abb. 5.4 zeigt das Ergebnis der Referenz-Messung mit dem Schwarzkörperstrahler bei  $800^{\circ}\text{C}$ . Deutlich sind die Absorptionsbanden des Wassers im Bereich von  $1000\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Die Messung wurde in normaler Umgebungsluft durchgeführt [Hol.95].

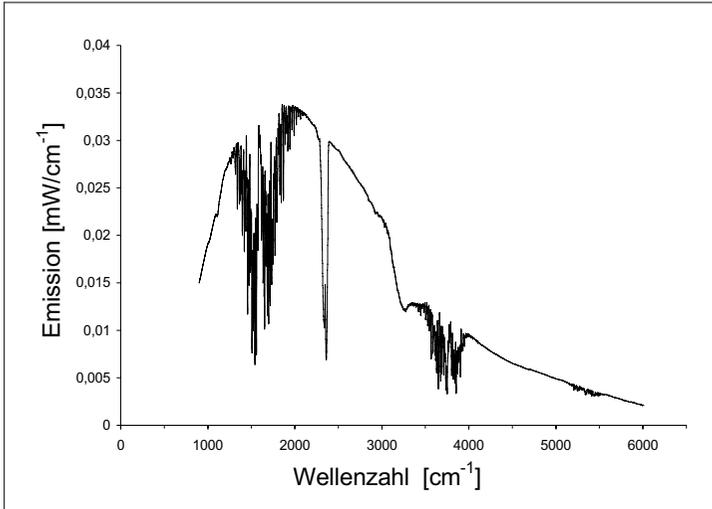


Abb. 5.4: Referenzmessung der Emissivität eines Schwarzkörperstrahlers bei  $800^{\circ}\text{C}$ . Deutlich zu erkennen ist die Strahlungsabsorption durch die Wassermoleküle in der Luft.

### 5.2.2 Vermessung der Emissivität des aktiven IR-Emitters

Nach der Referenzmessung wurden bei unverändertem Versuchsaufbau die Emittter als IR-Strahler vermessen und ihre relative Emission bezogen auf den Schwarzkörper bei  $800^{\circ}\text{C}$  über die Wellenzahlen aufgetragen. Hierbei ergab sich bei den Emitttern ein Problem, das aus ihrem Aufbau resultiert. Das Silizium der Stegmembran ist für Strahlung im Infrarot-Bereich transparent. Dies bewirkt, dass Teile der Strahlung an den Si-Luft-Grenzflächen reflektiert werden und mit der ursprünglichen Strahlung interferieren. Die Messergebnisse in Abb. 5.5 zeigen, dass diese Interferenzen zu einer Schwankung der Strahlungsintensität führen [Gro]. Vergleicht man die relative Emissivität der Emittter mit dem Referenzstrahler bei  $800^{\circ}\text{C}$ , so zeigt sich, dass die Emissivität der Emittter bei einer Heizleistung von  $800\text{ mW}$  bei etwa  $0,6$  (rosa Kurve) liegt. Von Bedeutung ist hierbei, dass die Emissivität über den für IR-Strahler

besonders relevanten Spektralbereich von  $2000\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$  bzw. im Wellenlängenbereich von  $3\text{-}5\text{ }\mu\text{m}$  stabil bleibt [Gün.96]. Die orange bzw. blaue Kurve zeigt Emitter bei einer Heizleistung von  $1000\text{ mW}$ . Die höhere Emissivität bei dieser Temperatur täuscht, weil auch hier als Referenz die Emissivität des Schwarzkörperstrahlers bei  $800^\circ\text{C}$  verwendet wurde. In Kombination mit den auftretenden Interferenzen führt dies zu den gemessenen relativen Emissionen über 1. Aus technischen Gründen konnten keine höheren Temperaturen als  $800^\circ\text{C}$  mit dem Schwarzstrahler erreicht werden.

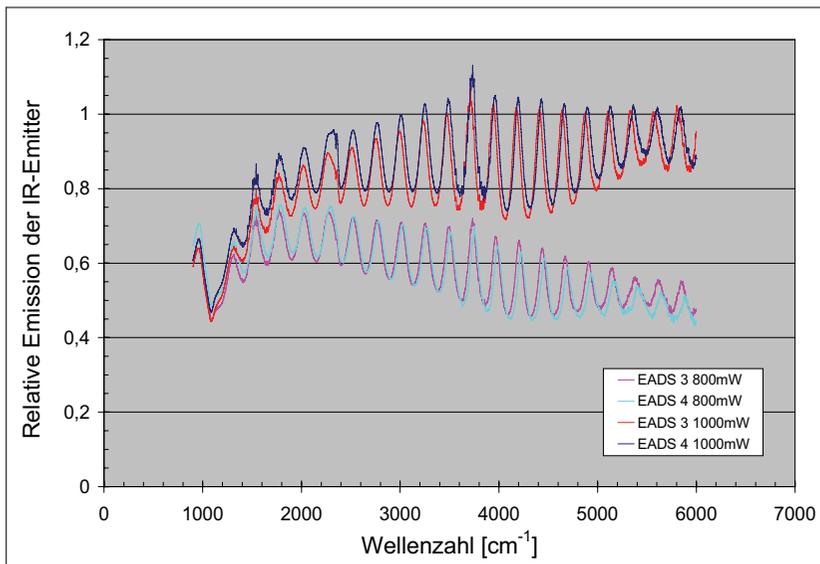


Abb. 5.5: Relative Emission der IR-Emitter als Funktion der Wellenzahl. Hierbei wurden jeweils zwei baugleiche Emitter vermessen, welche mit einer Heizleistung von  $800\text{ mW}$  bzw.  $1000\text{ mW}$  betrieben wurden. Die rosa Kurve zeigt eine stabile Emissivität von  $0,6$  im relevanten Wellenzahlbereich von  $2000\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ . Das ausgeprägte Interferenzmuster bei allen Messungen kann auf die Reflektion an den oberen und unteren Si-Luft Grenzflächen des Emitter-Hotplates zurückgeführt werden.

Die während der Messung auftretenden Interferenzmuster haben einen Abstand von  $245\text{ cm}^{-1}$  und können auf die Reflektion an den oberen und unteren Si-Luft Grenzflächen des Emitter-Hotplates zurückgeführt werden. Eine Verringerung der auftretenden Interferenzen kann durch das Aufbringen einer als Diffusor fungierenden zusätzlichen Schicht auf der Oberfläche der strahlenden Stegmembran erreicht werden. Des Weiteren kann eine solche Schicht zur Steigerung der optischen Emissivität des thermischen IR-Emitters genutzt werden.

### 5.2.3 Vermessung der abgestrahlten Leistung

Für die Vermessung der abgestrahlten Leistung wurden die Emittoren in das FTIR-Spektrometer eingebaut. Hierfür wurden sie an die gleiche Position eingebaut, an der bereits der Schwarzkörperstrahler zur Kalibrierung der Messapparatur installiert war [Grif.86, Gro]. Für die Messungen wurde eine feste Lochblende von 1 mm verwendet, um etwaige Einflüsse der Emittoren-Geometrie auszuschließen. Für die eigentliche Charakterisierung der Emittorenstrahlung wurden anschließend die in den Messungen erhaltenen Emissionsspektren mit den Spektren eines idealen Schwarzkörperstrahlers verglichen. Das Emissionsspektrum des Schwarzkörperstrahlers wird hierbei durch das Plancksche Gesetz beschrieben. Für einen perfekten Schwarzen Strahler kann nach der Planckschen Formel (siehe Glg. 5.2) die spektrale Strahlerleistung im Wellenzahl-Intervall  $[\nu, \nu + \Delta\nu]$  berechnet werden, wobei  $\nu$  die Wellenzahl,  $\Omega$  der bestrahlte Raumwinkel und  $A$  die strahlende Fläche ist.

#### Theoretische Schwarzkörperstrahlung:

$$(5.2) \quad P(\nu, T) = 2hc_0^2 A \Omega \frac{\nu^3}{\exp\left(\frac{hc_0}{k_B T} \nu\right) - 1} \Delta\nu$$

$A$ : Strahlende Fläche

$\Omega$ : bestrahlte Raumwinkel

$\nu$ : Wellenzahl

Diese Kurve lässt sich dann mit der relativen Emission des Prüflings multiplizieren, so dass die absolute Emission des Prüflings über die Wellenzahl aufgetragen werden kann. In Abb. 5.6 zeigt das aufgenommene Spektrum der Emittoren mit einer Heizleistung von 800 mW bzw. 1000 mW unter Verwendung einer Apertur von 1 mm.

Die dargestellten Resultate in Abb. 5.6 zeigen die emittierte Abstrahlleistung eines verwendeten IR-Emitters bei einer elektrischen Heizleistung von 800 mW (rosa Kurve) bzw. bei 1000 mW (orange Kurve). Die Kurven in blau und hellblau zeigen die Resultate eines zweiten Emittoren bei gleichen Messparametern. Die Übereinstimmung der Resultate beider Emittoren bezeugt die gute Reproduzierbarkeit der Messung und zeigt aber auch, wie genau die mikromechanisch hergestellten IR-Emitter sich gleichen.

Die Ergebnisse zeigen des Weiteren eine Verschiebung der maximalen Strahlungsintensität bei einer Anhebung der Heizleistung von 800 mW auf 1000 mW. Lag bei 800 mW das Maximum bei  $\sim 2100 \text{ cm}^{-1}$ , so liegt bei 1000 mW das Maximum der Strahlungsverteilung bei  $\sim 2250 \text{ cm}^{-1}$ . Rechnet man nun diese Wellenzahlen in Temperaturen um, so erhält man bei einer Heizleistung von 800 mW etwa  $800^\circ\text{C}$  und bei 1000 mW eine Temperatur von  $900^\circ\text{C}$ . Diese Werte korrelieren sehr gut mit den oben aufgeführten anderen Untersuchungen zur Temperaturbestimmung und bestätigt diese somit.

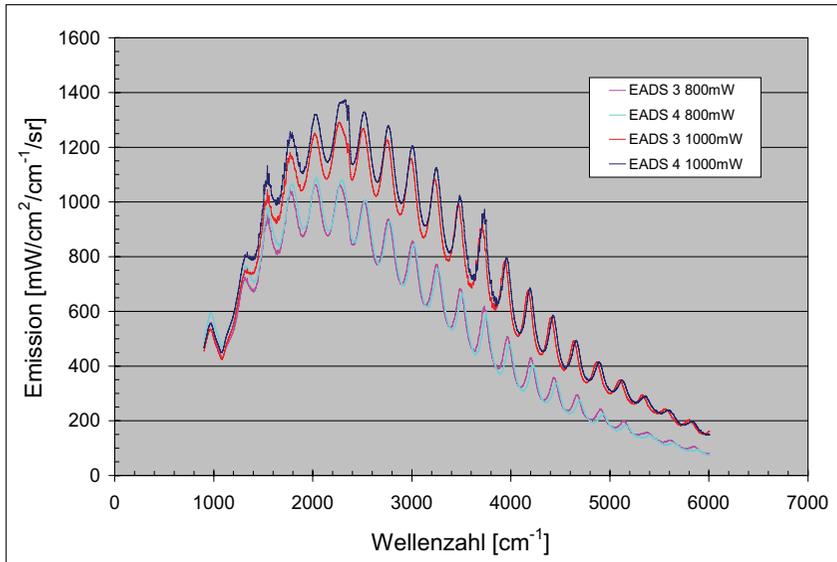


Abb. 5.6: Optisch emittierte Leistung der Emittor als Funktion der Wellenzahl. Deutlich erkennt man die bereits beschriebenen Interferenzmuster. Für die Messung wurde eine feste Lochblende von 1 mm verwendet, um Einflüsse der Emittor-Geometrie auszuschließen.

### 5.3 Homogenität der Temperatur des aktiven IR-Emitters

Die Temperaturverteilung auf der aktiv beheizten Stegmembran des Emittors wurde optisch untersucht [Fun.95, Spa.05b]. Für die Untersuchungen wurden Kameras mit unterschiedlicher spektraler Empfindlichkeit im sichtbaren Spektrum (VIS) von 450-850 nm und im nah-infraroten Bereich (NIR) von 700-1300 nm verwendet.

Wie in Abb. 5.7 gezeigt, besitzt der beheizte Emittor eine relativ inhomogene Temperaturverteilung im sichtbaren Spektrum. Dies stellt jedoch keine Einschränkung in der Leistungsfähigkeit des Emittors als Infrarotquelle dar, welche ausschließlich von der Abstrahlleistung im Infraroten abhängt. Jedoch kann diese ungleichmäßige Temperaturverteilung sich negativ auf die Lebensdauer des thermischen Emittors durch eine beschleunigte Degradation der Heizmaterialien an den lokalen „Hotspots“ auswirken.

Dennoch, die rechte Aufnahme in Abb. 5.7 im nah-infraroten Spektrum zeigt, dass bei der vorgesehenen Betriebstemperatur von 800-1000°C, die gesamte Stegmembran des Emittors im infraroten Spektrum strahlt. Stege und Rahmen des Emittor-Designs zeigen hingegen

keinerlei Emissivität und bleiben somit vergleichsweise kalt. Dieses Verhalten bestätigt das zuvor beschriebene Konzept des realisierten thermischen IR-Emitters [Lor.97, Spa.05c].

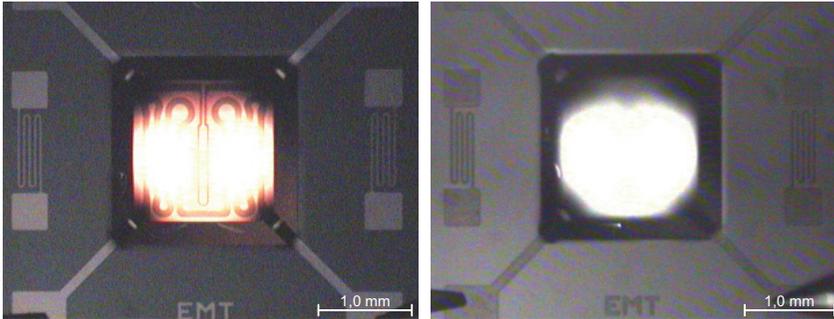


Abb. 5.7: Untersuchung der Temperaturverteilung auf der aktiv beheizten Stegmembran des Emitters: (links) die Aufnahme zeigt ein mit 1000 mW betriebener Emitters. Die Heizleistung entspricht einer Betriebstemperatur von etwa 900°C. Die auf Pt basierende Heizerstruktur zeigt hierbei im sichtbaren Spektrum (VIS) zwei hellglühende Hotspots mit einer Temperaturdifferenz von wenigstens 200°C relativ zu den anderen Bereichen der Stegmembran; (rechts) dieses Bild zeigt eine NIR-Aufnahme des Emitters bei gleichen Bedingungen. Es zeigt sich, dass im infraroten Spektralbereich eine höhere Homogenität der Strahlungsleistung vorliegt.

## 5.4 Maximale Modulationsfrequenz des IR-Emitters

Thermische Emitters werden in Ihrer Verwendung als Infrarotquelle meist gepulst betrieben. Die erreichbare Pulsfrequenz ist daher eine bedeutende Größe, die maßgeblich von der Geometrie des Emitters und den verwendeten Materialien abhängt. Im Idealfall weisen dabei die IR-Emitter eine hohe Oberflächentemperatur, verbunden mit einer möglichst hohen Modulationsfrequenz bei gleichzeitig geringer Heizleistungsaufnahme auf. Die abgestrahlte Leistung kann durch eine Vergrößerung der emittierenden Oberfläche optimiert werden, was jedoch wiederum zu einer Erhöhung der thermischen Zeitkonstante, also geringeren Modulationsgeschwindigkeiten führt [Yua.97, Kre.05a, Lor.97].

Für die Bestimmung der Modulationseigenschaften des realisierten Emitters-Bauteils wurde eine Reihe von Versuchen durchgeführt, bei denen die Betriebstemperatur, also die Membrantemperatur  $T_{\text{Membran}}$ , gegenüber verschiedenen Pulsfrequenzen aufgenommen wurde. Hierbei kamen Emitters mit unterschiedlichen dicken Stegmembranen zum Einsatz. Abb. 5.8 zeigt die gewonnenen Resultate bei einer Stegmembran mit 6  $\mu\text{m}$  bzw. 13  $\mu\text{m}$  Dicke. Auf der linken Seite ist die Membrantemperatur  $T_{\text{Membran}}$  eines gepulst betriebenen Emitters dargestellt. Die Pulsfrequenz betrug hierbei 1 Hz. In der Abbildung wird die Zeit deutlich, welche vom Emitters benötigt wird, um die Betriebstemperatur  $T_{\text{Membran}}$  zu erreichen. Daneben zeigt es aber

auch die Dauer der Abkühlphase der Stegmembran. Diese beiden Zeitfaktoren sind bestimmend für die maximal erreichbare Pulsfrequenz des Emitters [End.95, Sch.06].

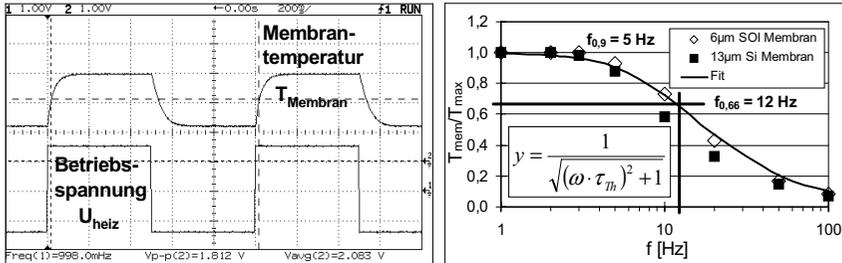


Abb. 5.8: Messung der Membrantemperatur bei konstanter Betriebsspannung und unterschiedlichen Pulsfrequenzen; (links) Messung von  $T_{\text{Membran}}$  bei einer Pulsfrequenz von 1 Hz; (rechts) erreichte Amplitude von  $T_{\text{Membran}}$  in Abhängigkeit von der verwendeten Modulationsfrequenz. Eine Fit-Funktion durch die erhaltenen Messpunkte erlaubt es, die Zeitkonstante  $\tau_{\text{Th}}$  für 6  $\mu\text{m}$  dicke Membranen (15 ms) bzw. für die 13  $\mu\text{m}$  dicken Membranen (18 ms) zu bestimmen.

Die Modulationsamplituden von  $T_{\text{Membran}}$  in Abhängigkeit von der verwendeten Pulsfrequenz sind auf der rechten Seite von Abb. 5.8 abgebildet. Durch die erhaltenen Messpunkte wurde eine Fit-Funktion gelegt, die es gestattet die Zeitkonstante  $\tau_{\text{Th}}$  für 6  $\mu\text{m}$  dicke Membranen (15 ms) und für die 13  $\mu\text{m}$  dicken Membranen (18 ms) zu bestimmen. Die Ergebnisse legen dar, dass eine maximale Pulsfrequenz von 12 Hz bei einer 70% Modulationstiefe erreichbar ist und somit auch eine Verwendung des IR-Emitters als gepulste Infrarotquelle möglich ist.



## 6 Hochtemperaturfähige Metallisierungen

Ziel dieser Arbeit war es, einen langzeitstabil hochtemperaturfähigen Mikroheizer für mikro-mechanische Anwendungen zu entwickeln. Ein solcher Mikroheizer erfordert neben einer hochtemperaturfähigen Siliziumplattform, auch eine geeignete Heizermetallisierung zur Realisierung der gewünschten Temperaturen. Aus diesem Grund wird in diesem Kapitel die Entwicklung einer langzeitstabil hochtemperaturfähigen Heizermetallisierung für die Mikro-systemtechnik beschrieben. Der im Rahmen dieser Arbeit entwickelte thermische IR-Emitter fungierte hierbei als repräsentative Hochtemperatur-Applikation [Bau.96].

Im Folgenden werden die durchgeführten Versuche beschrieben und ihre Resultate erläutert. Als Heizerwiderstand wurde hierzu eine ganze Reihe von potentiell hochtemperaturfähigen Materialien verwendet. Durch Anlegen einer elektrischen Versorgungsspannung erhitzt sich die Heizerstruktur und bringt die Stegmembran des thermischen IR-Emitters auf die geforderte Betriebstemperatur. Hierbei wurde untersucht, inwiefern die bisher meist als Heizermetallisierung eingesetzten metallischen Materialien, wie z.B. Platin (Pt), auch für Temperaturbereiche von über 600°C geeignet sind [Sta.04, Pol.01]. Anschließend wurden alternative Heizermaterialien auf ihre Eignung untersucht und die dabei gewonnenen Ergebnisse in einer Lebensdauerabschätzung der untersuchten Materialien zusammengefasst.

### 6.1 Platin – die Standardmetallisierung für Mikroheizer

Platin ist heutzutage die am häufigsten eingesetzte Heizermetallisierung in der Mikrosystem-technik. Das Material ermöglicht auf einfache Weise Heizerstrukturen zu realisieren, die Temperaturen von bis zu 600°C ermöglichen [Bar.04, Mül.03]. Es besitzt nur eine geringe Neigung zur Oxidation und einen hohen Schmelzpunkt bei  $T=1772^{\circ}\text{C}$  [Goo]. Durch seinen linearen Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit kann zudem die Änderung des Heizerwiderstandes unkompliziert für eine Temperaturbestimmung des Systems genutzt werden, wodurch die Notwendigkeit eines zusätzlichen Temperatursensors entfällt. Es gibt allerdings auch einige Probleme bei der Verwendung von Pt als Metallisierung für mikro-mechanische Systeme. Durch seinen gegenüber Silizium (Si) relativ großen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von  $\alpha_{\text{Pt}}=8,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  bei 20°C ( $\alpha_{\text{Si}}=2,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  bei 20°C), werden sehr hohe mechanische Spannungen induziert [Eds.86]. Des Weiteren baut Platin durch seine geringe Oxidationsneigung nur wenige kovalente Bindungen zu dem Trägersubstrat auf, wodurch es oft zu Haftungsproblemen bei der Platinschicht kommt. In Kombination mit den mechanischen Spannungen bei höheren Temperaturen, kann dies zum Ablösen der Pt-Strukturen von der Oberfläche des Trägersubstrats aus  $\text{SiO}_2$  führen.

Das Aufbringen des Platins erfolgt meist durch ein ganzflächiges Aufdampfen oder Sputtern des Materials auf das Trägersubstrat. Die anschließende Strukturierung erfolgt gewöhnlich

nasschemisch durch Königswasser mit Hilfe einer Photolackmaske oder auch trockenchemisch durch Ionenstrahlätzen [Fre.92, Zen]. Um die Haftung des Materials zu verbessern, wird nach der Strukturierung meistens noch ein zusätzlicher Temperungsprozess bei Temperaturen von 700°C angewendet.

Zur Vermeidung von Haftungsproblemen werden auch oft zusätzliche Haftvermittlungsschichten aus Titan (Ti) oder Chrom (Cr) zwischen dem Pt und dem Träger aus SiO<sub>2</sub> aufgebracht [Pui.03, Joh]. Diese Schichten besitzen lediglich eine Dicke von wenigen Nanometern (5–10 nm) und weisen als Metalle eine gute Haftung gegenüber dem Pt auf. Daneben besitzen sie eine hohe Oxidationsneigung und haften deshalb ebenfalls gut auf der SiO<sub>2</sub>-Oberfläche des Trägersubstrats. Für hohe Temperaturen sind diese Materialien jedoch nicht geeignet [Joh]. Bei Temperaturen von über 500°C diffundieren diese in die angrenzenden Materialien. Durch Diffusion in die Heizerstruktur aus Pt ändert sich dessen Widerstand, wodurch eine Temperaturregung über den Heizerwiderstand unmöglich wird [Gui.02]. Wesentlich gravierender ist jedoch ihre Diffusion in die SiO<sub>2</sub>-Schicht des Trägersubstrats. Diese SiO<sub>2</sub>-Schicht dient als elektrische Passivierung zwischen dem Trägersubstrat aus Silizium und der Heizermetallisierung. Wird diese Schicht vollständig durchdrungen, führt dies zum Kurzschluss und Versagen des Bauteils [She.63].

## 6.2 Platin als Metallisierung des thermischen IR-Emitters

Platin wurde bei EADS bisher hauptsächlich zur Herstellung von Heizerstrukturen von Gassensoren verwendet [Hel.95, Mü.03, Fri.03]. Hierbei lagen die zu realisierenden Betriebstemperaturen bei maximal 450°C. Das Konzept des thermischen IR-Emitters verlangt jedoch Temperaturen von 800°C bis 1000°C. Um die Leistungsfähigkeit des Materials bei diesen hohen Temperaturen zu untersuchen, wurden auch thermische IR-Emitter mit einer Heizermetallisierung aus Pt hergestellt. Zu diesem Zweck wurde das Pt auf das Substrat aufgedampft und nasschemisch mit Königswasser strukturiert. Anschließend erfolgte eine Temperung bei 700°C zur Verbesserung der Hafteigenschaften des Pt. Auf eine Verwendung von zusätzlichen Haftvermittlerschichten wurde wegen den bereits genannten Problemen verzichtet [Pui.03]. In Abb. 6.1 ist ein solcher thermischer IR-Emitter mit Pt-Heizern abgebildet. Im rechten Bild ist der betriebene IR-Emitter zu sehen. Man erkennt, dass sich auf der beheizten Stegmembran zwei lokale Bereiche mit erhöhten Temperaturen (engl. Hotspots) hervorheben. Diese Hotspots sind dadurch begründet, dass sich im Zentrum der Stegmembran keine Heizerstruktur befindet, weil in diesem Bereich eine zusätzliche Widerstandsstruktur als Temperatursensor implementiert wurde [Sch.05]. Nach der Realisierung der IR-Emitter mit Pt-Heizern wurden Heizversuche mit den Emittern durchgeführt. Durchführung und Resultate sind im folgenden Abschnitt beschrieben.

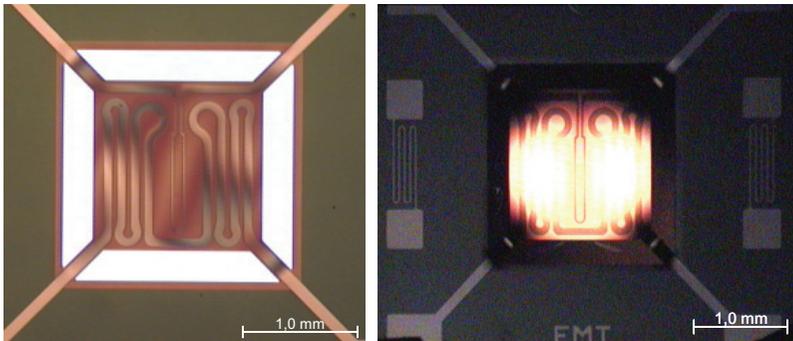


Abb. 6.1: IR-Emitter mit Platin-Metallisierung: (links) auf der gezeigten Stegmembran ist die Mäanderstruktur des Heizers und der zentral platzierte Temperatursensor zu erkennen; (rechts) betriebener Emitter mit einer durchschnittlichen Betriebstemperatur von 900°C.

### 6.2.1 Langzeitheizversuch von Emittlern mit Pt-Heizern

Wie bereits erwähnt, benötigen thermische IR-Emitter für eine ausreichende Abstrahlung im IR-Bereich eine Betriebstemperatur von mindestens 800°C. Diese Temperatur ist dabei für längere Zeit aufrechtzuerhalten. Die Frage ist nun, wie sich Platin, eingesetzt als Heizmaterial, bei diesen hohen Temperaturen verhält. Hierfür wurden in Dauerheizversuchen Emitter-Bauteile bei konstanter Heizleistung von 800 mW bzw. mit einer konstanten Heizspannung von 13,1 V betrieben. Beide Parameter entsprachen zu Beginn des Versuchs einer Betriebstemperatur von ~800°C.

In Abb. 6.2 sind die Ergebnisse dieser Versuche dargestellt. Die obere Kurve zeigt die Widerstandsdrift eines Heizers mit einer konstanten Heizleistung von 800 mW. Hier versagt der Heizer bereits nach weniger als 18 h im Dauerbetrieb. Die untere Kurve im Diagramm beschreibt die Widerstandsdrift eines Heizers bei einer konstanten Heizspannung von 13,1 V. Durch die Widerstandserhöhung des Heizers während des Versuchs, sinkt die Temperatur des Emitters und somit verlangsamt sich die Degradation der Pt-Heizerstruktur. Der Heizer mit konstanter Heizspannung versagt aus diesem Grund erst nach etwa 32 h. Beide Versuche zeigen jedoch, dass Pt bei diesen Temperaturen eine hohe Degradationsrate aufweist.

Die Gründe für die Degradation sind zum einen im „Mismatch“ des thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Pt-Heizers zum Si der Stegmembran zu suchen [Eds.86]. Die Hauptursache für diese schnelle Degradation liegt jedoch in einer Elektromigration des Heizmaterials verursacht durch die hohen Stromdichten von bis zu  $4 \cdot 10^5 \text{ A/cm}^2$  in Verbindung mit den hohen Betriebstemperaturen<sup>4</sup>. Die Stromdichten resultieren hierbei aus der benötigten Heizleistung von 800 mW in Kombination mit dem niedrigen spezifischen Widerstand des Pt

<sup>4</sup> Das Thema Elektromigration wird im Kapitel 2.3 „Mechanismen der Elektromigration“ erläutert.

von  $\rho_{Pt}=10,6 \mu\Omega\text{cm}$  bei  $20^\circ\text{C}$  [Goo]. Zu erwähnen ist, dass zur Versorgung der Emitters eine Gleichstromquelle verwendet wurde [Bla.74]. Ein Betrieb mit Wechselstrom würde wahrscheinlich die Probleme der Elektromigration etwas abmildern, da die Stromrichtung und somit die Migrationsrichtung permanent wechselt [Lie.02]. Die Resultate in Abb. 6.2 zeigen dennoch, dass Pt für Betriebstemperaturen höher als  $700^\circ\text{C}$  nicht geeignet ist [Köp.07].

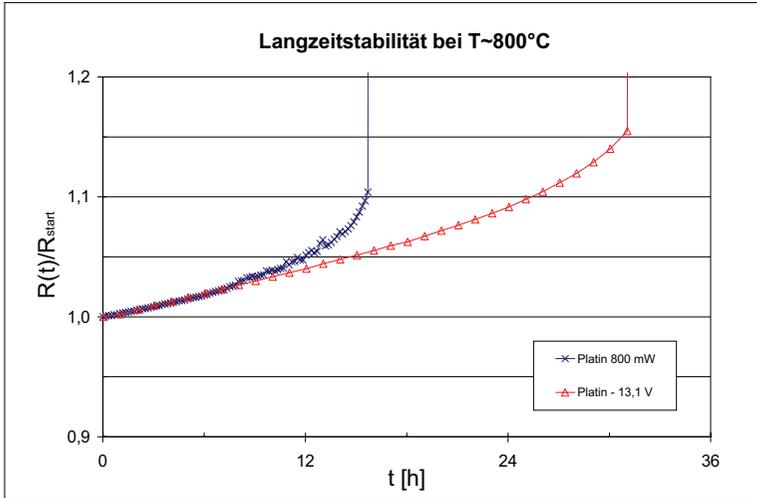


Abb. 6.2: Langzeittest von Emittern mit Pt-Heizern; (obere Kurve) Widerstandsdrift eines mit einer konstanten Heizleistung von 800 mW betriebenen Heizers; (untere Kurve) Widerstandsdrift eines mit konstanter Heizspannung betriebenen Heizers. Durch die Widerstandserhöhung des Heizers sinkt die Temperatur des Emitters und verlangsamt somit die Degradation der Pt-Heizerstruktur.

Aus diesem Grund muss eine alternative Heizermetallisierung gefunden werden, welche einen langzeitstabilen Betrieb des thermischen IR-Emitters bei Temperaturen von über  $800^\circ\text{C}$  ermöglicht. In den folgenden Abschnitten werden die Untersuchungen beschrieben, die zum Auffinden eines geeigneten Heizermaterials geführt haben.

### 6.3 Alternative Heizermaterialien für Mikroheizer

In diesem Abschnitt wird beschrieben, nach welchen Kriterien alternative Heizermetallisierungen gesucht wurden. Hierbei wurde besonders auf die bereits genannten Degradationsgründe, also thermischer Ausdehnungskoeffizient, Diffusion und Elektromigration, geachtet. Materialien, die nach dieser ersten Betrachtung geeignet schienen, wurden im Folgenden durch Heizversuche auf ihre Leistungsfähigkeit getestet.

Die Experimente mit auf Pt basierenden Heizern haben ja bereits gezeigt, dass metallische Heizer aufgrund des niedrigen spezifischen Widerstands und den dadurch resultierenden hohen Stromdichten wenig geeignet sind [Spa.06]. Des Weiteren sollte das neue Heizermaterial eine bessere Haftung auf SiO<sub>2</sub> aufweisen als z.B. Pt [Pui.03, Joh]. Die Wahl eines Materials wurde nach folgenden Kriterien durchgeführt:

- bessere Hafteigenschaften auf Si & SiO<sub>2</sub> bei hohen Temperaturen
- geringe Diffusion in Si & SiO<sub>2</sub> bei hohen Temperaturen
- höhere spezifische Widerstände zur Vermeidung von Migrationseffekten
- Selbstpassivierend an Luft bei hohen Temperaturen

Eine mögliche Alternative für eine langzeitstabil hochtemperaturfähige Heizermetallisierung ist der Einsatz von Metallsiliziden wie beispielsweise Chromsilizid (CrSi) oder Platinsilizid (PtSi) [Son.89]. Als Silizide sollten sie eine nur geringe Diffusionsneigung besitzen und zudem relativ hohe spezifische Widerstände aufweisen. Daneben sind auch andere Metalle oder Legierungen eine interessante Materialklasse für hochtemperaturbeständige Heizermetallisierung [Gui.02].

So besitzen Nickelchrom-Legierungen (NiCr) mit Beimengungen von Wolfram (W) und Molybdän (Mo) einen um den Faktor 10 höheren spezifischen Widerstand als Pt und bleiben auch bei hohen Temperaturen stabil [Son.89]. Des Weiteren weisen sie bei höheren Temperaturen an Luft die Eigenschaft einer Selbstpassivierung, also der Bildung einer dünnen schützenden Oxidschicht, auf. Wesentlich vielversprechender ist jedoch der Einsatz von dotierten Halbleitermaterialien wie etwa hochdotiertes Si. Bei der Verwendung des Bor-dotierten Si (Si:B) der Stegmembran sollten keine Probleme durch Diffusion auftreten. Das Material weist mit  $\sim 5000 \mu\Omega\text{cm}$  einen um den Faktor 500 höheren spezifischen Widerstand als Pt auf, wodurch Probleme durch Elektromigration minimiert werden [Lie.02]. Auch bestehen keine Haftungsprobleme oder Probleme durch mechanischen Stress wegen unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten [Eds.86]. In Tabelle 5 sind eine Reihe potentiell interessanter Heizmaterialien für den Einsatz als hochtemperaturstabile Heizermetallisierung mit den wichtigsten Daten aufgeführt.

Die aufgeführten Legierungen, Metallsilizide und dotierte Halbleiter scheinen den Kriterien zu entsprechen und wurden aus diesem Grund genauer untersucht. Zu diesem Zweck wurden in ihrem Aufbau identische thermische IR-Emitter mit den aufgeführten Metallisierungen hergestellt. In Heizversuchen wurden anschließend die eingesetzten Materialien auf ihre Eignung als Hochtemperatur-Metallisierung untersucht.

Tabelle 5: Daten von alternativen Heizmaterialien für einen Hochtemperaturbetrieb [Goo, Lan.82, Ter.97].

Material	Thermische Ausdehnungskoeffizient [ppm/K]	Schmelzpunkt [°C]	Spezifischer Widerstand [ $\mu\Omega\text{cm}$ ] bei 20°C	Thermische Leitfähigkeit [W/mK] bei 20°C	Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]
Pt	8,8	1772	10,6	72	21,09
CrNi	14	1400	110	13,4	8,4
NiCrWMo	12,7	1301-1371	125	8,9	8,97
CrSi		1550-1770	~600		5-6,4
PtSi		1100-1230	28-35		12,4-16,3
Si:B	2,6	1410	$5\cdot 10\cdot 10^3$	150	2,33
$\text{SnO}_2\text{:Sb}$	1	1920	$5\cdot 44\cdot 10^3$	$-7,2\cdot 10^{-5}$	5,6

In den folgenden Abschnitten werden einige exemplarische Resultate der durchgeführten Heiztests erläutert. Im Anschluss daran werden die Ergebnisse zusammengefasst und diskutiert.

### 6.3.1 Platinsilizid als Heizmaterial

Eine Metallisierung aus Platinsilizid (PtSi) sollte die Diffusion in das Silizium des Trägersubstrats reduzieren [Gui.92]. Gegenüber metallischen Heizmaterialien besitzt das Material einen höheren spezifischen Widerstand, wodurch geringere Stromdichten und somit auch geringere Probleme mit Elektromigration zu befürchten sind [Bla.74].

Die PtSi-Metallisierung wurde bei EADS selbst hergestellt. Hierfür wurde auf das Trägersubstrat ganzflächig zuerst eine 120 nm dicke Siliziumschicht und anschließend eine 90 nm dicke Platinschicht in einem Aufdampfprozess abgeschieden und anschließend trockenchemisch durch Ionenstrahlätzen mit einer photolithographischen Maske strukturiert [Fre.92]. Durch eine anschließende Temperung der Metallisierung in einer Stickstoffatmosphäre ( $\text{N}_2$ ) bei 900°C über 10 h, wurde eine Silizierung des Materials erreicht. Nach dem Temperungsprozess wurden die zurückbleibenden Platinreste nasschemisch durch Königswasser bei 93°C entfernt. In Abb. 6.3 ist ein auf diese Weise hergestellter thermischer IR-Emitter mit PtSi-Heizerstruktur dargestellt.

Die durchgeführten Heizversuche zeigten deutlich, dass PtSi nicht als Hochtemperaturmetallisierung geeignet ist. Die Widerstandsdrift verstärkte sich mit steigenden Temperaturen und führte binnen Kurzem zu einem Versagen der PtSi-Metallisierung. Die Resultate der Versuche offenbarten, dass bis zu einer Betriebstemperatur von 700°C ein stabiler Betrieb möglich ist. Oberhalb dieser Schwelle beginnt die Oxidation des Si, die sich in einer Erhöhung des Widerstands äußert [Feh.84]. Das freigesetzte Platin diffundiert dabei durch die passivierende Schicht aus  $\text{SiO}_2$  bis in das Si der Stegmembran [She.63].

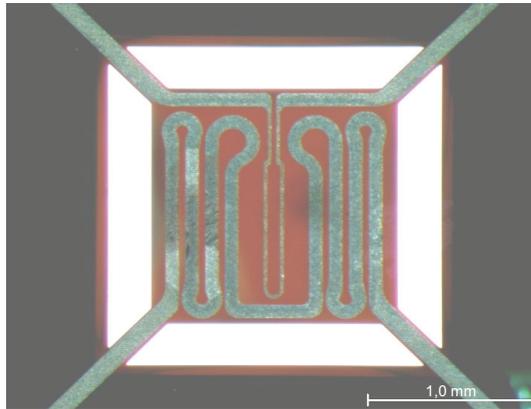


Abb. 6.3: Stegmembran des thermischen IR-Emitters mit einer auf PtSi basierenden Heizermetallisierung.

Abhängig von den vorliegenden Temperaturen wird dadurch das Heizermaterial mehr oder minder schnell zerstört. PtSi ist somit nur begrenzt geeignet für eine Heizermetallisierung. Bedingung ist, dass die Betriebstemperatur unterhalb einer Schwelle von etwa 700°C bleibt. Für Temperaturen, welche für einen Betrieb eines thermischen IR-Emitter benötigt werden, ist es ungeeignet.

### 6.3.2 Thermischer IR-Emitter mit Si:B-Flächenheizer

Neben der Heizerstruktur aus verschiedenen Heizermaterialien, wurde auch die Stegmembran selber als Flächenheizer eingesetzt. Möglich wird dies erst durch den Einsatz von hochdotiertem Silizium als Material für die Stegmembran. Als Dotiermaterial wurde Bor verwendet. Der spezifische Widerstand des Materials beträgt bei Raumtemperatur lediglich  $5 \cdot 10^{-3} \mu\Omega\text{cm}$ . Damit die Versorgungsspannung über die Membran und nicht etwa über die Stege abfällt, erfolgt die Kontaktierung der Stegmembran durch Pt. Durch dieses niederohmige Material wird sichergestellt, dass die Heizspannung über die Gesamtbreite der Membran abfällt.

Das Konzept eines solchen Flächenheizers hat einige Vorteile. Durch die gleichzeitige Verwendung des Si:B als Trägersubstrat und Heizermaterial, werden eine ganze Reihe der bereits beschriebenen Degradationsmechanismen, wie etwa Haftungsprobleme, ungleiche thermische Ausdehnungskoeffizienten sowie Diffusions- und Elektromigrationseffekte, vermieden [Joh, Pui.03, Lie.02, Chr.94].

In Abb. 6.4 sind realisiertes Konzept und Betrieb des Flächenheizers aus Si:B dargestellt. Verglichen mit anderen untersuchten Heizermaterialien zeigt sich dieses Konzept als überlegen. Bei hohen Betriebstemperaturen von über 800°C besteht jedoch das Problem einer

langsam fortschreitenden Oxidation der beheizten Membran aus Si:B [Feh.84]. Auch bei den Kontaktbrücken aus Pt tritt bei längerem Betrieb mit Temperaturen von über 800°C eine Alterung durch Diffusionsprozesse ein, welche die Lebenszeiterwartung des Emitters begrenzen [Chr.94].

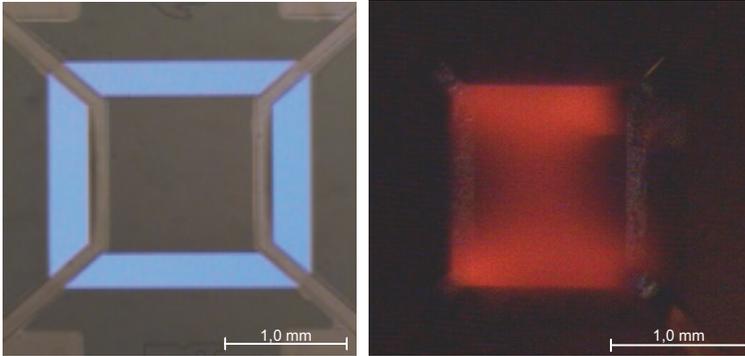


Abb. 6.4: (Links) realisierter Emittor mit Si:B-Flächenheizer. Kontaktiert wird die Stegmembran aus Si:B durch beidseitige Platinstrukturen. Die Pt-Kontakte sind als hellgraue Strukturen zu erkennen; (rechts) glühende Stegmembran betrieben mit 800 mW (~800°C).

Das Oxidationsproblem lässt sich jedoch prinzipiell durch eine Kapselung des thermischen IR-Emitters in einer inerten Atmosphäre aus  $N_2$  oder Edelgasen lösen. Eine Lebensdauerabschätzung für den nicht gekapselten Flächenemittor ist im Kapitel 6.5 „*Lebensdauerabschätzung der untersuchten Materialien*“ aufgeführt.

### 6.3.3 Weitere untersuchte Heizermaterialien

In den letzten Abschnitten wurde auf die Verwendung von Pt, PtSi und Si:B als Heizermaterial eingegangen. Neben diesen Materialien wurden weitere potentielle Heizermaterialien untersucht, deren Ergebnisse hier kurz geschildert werden sollen. So wurden unter anderem auch die Eigenschaften von auf CrSi oder NiCr basierenden Heizermaterialisierungen untersucht [Son.89]. Die in Abb. 6.5 dargestellten Resultate zeigen, dass diese Materialien sich nicht als hochtemperaturfähige Heizermaterialisierung für Mikrosysteme eignen.

Wie im linken Bild in Abb. 6.5 an den dunkleren Bereichen des Heizers zu erkennen, wandelt sich das CrSi bei Temperaturen oberhalb ~730°C zu Chromoxid, was zu einem schnellen Versagen des Emitters führte [Feh.84]. Ein anderes Bild zeigt sich bei der Verwendung von NiCr als Heizermaterial. Ein Abschalten der Heizerversorgung bei einer Betriebstemperatur von ~730°C führte zur Zerstörung der auf Si basierenden Stegmembran, wohingegen die Heizermaterialisierung nur teilweise zerstört wurde. Dies deutet auf den sehr hohen thermischen Stress zwischen der Heizermaterialisierung und der Si-Stegmembran hin [Lor.97, Goo].

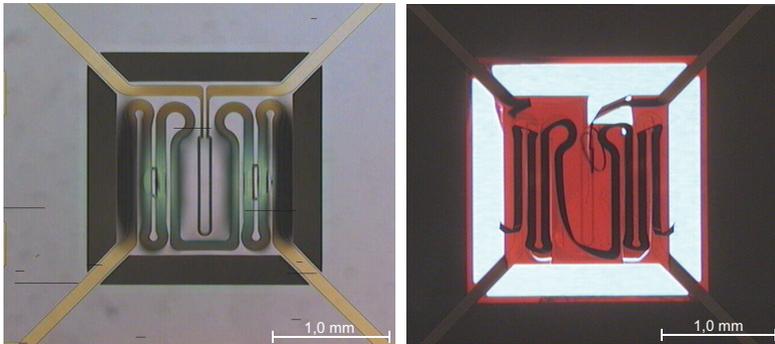


Abb. 6.5: Degradierte Heizerstrukturen: (links) CrSi nach einem Heizerbetrieb bei  $\sim 730^\circ\text{C}$ . In den heißesten Bereichen deuten grüne und schwarze Verfärbungen auf eine Bildung von Chromoxid hin; (rechts) NiCr nach Abschalten der Heizversorgung bei  $\sim 730^\circ\text{C}$ . Die Heizerstruktur ist nur teilweise zerstört, die Si-Membran wurde jedoch entlang der ursprünglichen Heizerposition durch die rasche Abkühlung zerrissen. Ein Zeichen für den hohen thermischen Stress zwischen den Materialien.

Durch das rasche Versagen der Materialien bei noch verhältnismäßig niedrigen Betriebstemperaturen, sind diese ungeeignet für eine Anwendung in dem beabsichtigten Temperaturbereich von  $800\text{-}1000^\circ\text{C}$ . Aus diesem Grund wurden diese Materialien nicht weiter untersucht. Im nächsten Abschnitt erfolgt ein Eignungsvergleich der in Frage kommenden Materialien.

## 6.4 Vergleich der untersuchten Heizermaterialien

Um einen Vergleich der untersuchten Heizermaterialien zu erhalten, wurden beschleunigte Alterungstests mit den verschiedenen Heizermaterialien durchgeführt. Aus den gewonnenen Resultaten kann die Aktivierungsenergie  $E_A$  der Heizerdegradation bestimmt werden. Im Folgenden wird die Durchführung der Heizrampenversuche anhand eines Emitters mit Pt-Heizer exemplarisch beschrieben. Anschließend werden die unterschiedlichen  $E_A$  der eingesetzten Heizermaterialien bestimmt und für eine temperaturabhängige Lebenszeitabschätzung dieser Metallisierungen verwendet.

### 6.4.1 Beschleunigter Alterungstest von Platin-Heizern

Zur Ermittlung der Aktivierungsenergie der verschiedenen Heizermaterialien, wurden die ansonsten baugleichen Emitter einer stufenweise ansteigenden Heizleistung ausgesetzt. Die Heizleistung wird dabei durch eine Gleichstromquelle realisiert. Während der gesamten Versuchsdauer wurde der Widerstand der Heizerstruktur kontinuierlich aufgezeichnet. Aus

dem Grad der Widerstandsdrift als Funktion der Membrantemperatur, kann dann eine Aktivierungsenergie für die stattfindende Degradation des Heizermaterials ermittelt werden. Dieses  $E_A$  erlaubt in einem weiteren Schritt die Lebensdauer des Heizermaterials auch für niedrigere Temperaturbereiche abzuschätzen. In Abb. 6.6 ist der Verlauf eines solchen „beschleunigten Alterungstests“ einer Heizermetallisierung aus Pt gezeigt.

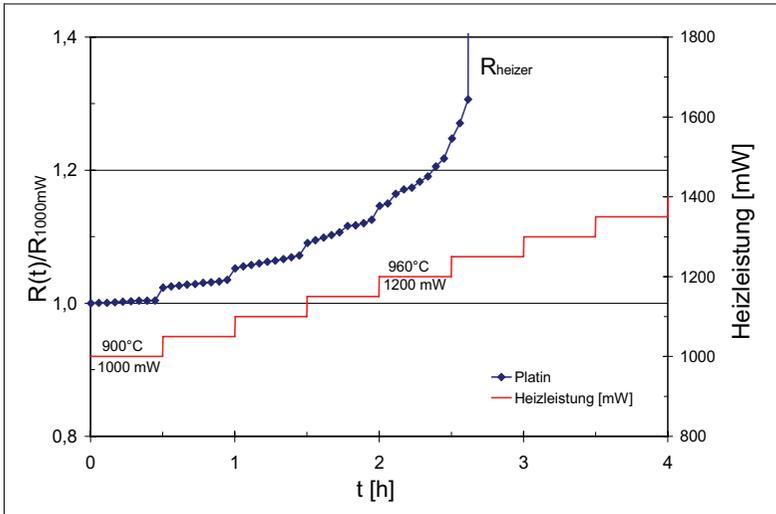


Abb. 6.6: Beschleunigter Alterungstest einer Metallisierung aus Pt: (unten) Heizleistungsrampe mit Temperatur- und Leistungsangabe; (oben) Widerstandsentwicklung des Pt-Heizers mit 250 nm Dicke. Bereits bei  $T \sim 900^\circ\text{C}$  setzt eine deutliche Degradation ein, welche sich bei erhöhter Heizleistung noch beschleunigt und schließlich zum Versagen des Emitters führt.

Die Startleistung dieses Versuchs betrug 1000 mW und wurde alle 30 min um 50 mW angehoben. Die Endleistung lag bei 1350 mW, was einer Temperatur von etwa  $1020^\circ\text{C}$  auf der emittierenden Stegmembran entspricht. Man erkennt, dass die Pt-Metallisierung bereits bei  $900^\circ\text{C}$  eine deutliche Widerstandsdrift aufweist. Dies deutet auf eine schnelle Degradation des Materials hin. Eine Erhöhung der Heizleistung und somit der Temperatur beschleunigt diesen Effekt noch und führt schließlich bei Temperaturen oberhalb von  $1000^\circ\text{C}$  sehr rasch zum Versagen des Heizers.

Wie bereits im Kapitel 2.3.2 „Materialdiffusion durch Elektromigration“ erläutert, ist der Hauptgrund dieser raschen Degradation eine Elektromigration des Platins auf Grund der sehr hohen elektrischen Stromdichten im Heizer in Kombination mit den vorliegenden hohen Betriebstemperaturen [Bla.74, Lie.02]. Durch den niedrigen spezifischen Widerstand des Platins ( $\rho_{Pt} = 10,6 \mu\Omega\text{cm}$  bei  $20^\circ\text{C}$ ) wird die Betriebstemperatur bzw. die benötigte

Heizleistung überwiegend durch den Heizstrom realisiert. So beträgt die Stromdichte für eine Betriebstemperatur von  $900^{\circ}\text{C}$  über  $2,66 \cdot 10^5 \text{ A/cm}^2$  bei einer Heizleistung von  $1000 \text{ mW}$  und einer Versorgungsspannung von  $U_{\text{heiz}} \sim 15 \text{ V}$ .

In Abb. 6.7 ist ein thermischer IR-Emitter mit Pt-Heizer nach einem Heiztest dargestellt. Auf den Bildern erkennt man die deutlichen Degradationseffekte der Platin-Metallisierung. Das Pt wurde besonders in den Bereichen mit den höchsten Temperaturen durch Elektromigration ausgedünnt. Durch diesen Degradationsprozess ist die Lebensdauer eines thermischen IR-Emitters mit einer Heizermetallisierung aus Pt bei  $T > 600^{\circ}\text{C}$  stark vermindert [Spa.06].

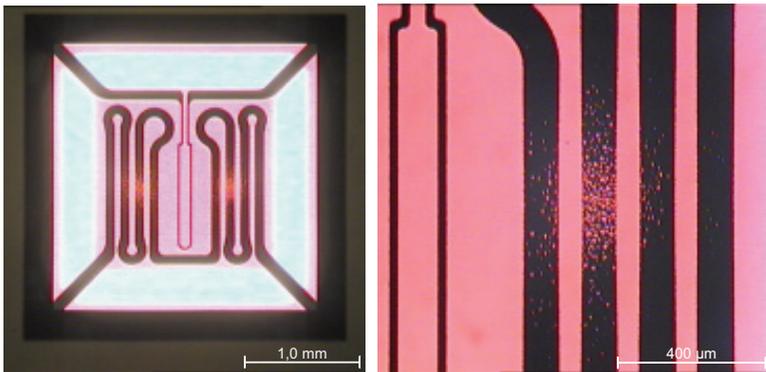


Abb. 6.7: (Links) im Durchlicht deutlich erkennbare Degradation des Platins; (rechts) durch Elektromigration an den Hotspots geschädigte Heizermetallisierung [Lie.02].

Eine Änderung der verwendeten Schichtdicke der Heizerstruktur ist keine Lösung, denn die Stromdichte hängt einzig vom spezifischen Widerstand des Heizermaterials ab. Aus diesem Grund sind Heizermaterialien mit einem wesentlich höheren spezifischen Widerstand vorzuziehen, um Probleme mit Elektromigration durch zu hohe Stromdichten zu vermeiden [Bla.74]. Bei diesen Materialien wird die benötigte Heizleistung zu einem bedeutenden Teil durch die höhere Versorgungsspannung realisiert.

Die beschriebenen beschleunigten Alterungstests durch Heizleistungsrampen wurden auch mit den anderen Heizermaterialien, wie den bereits vorgestellten PtSi- und Si:B-Heizern, durchgeführt. Im folgenden Abschnitt wird mit Hilfe der erhaltenen Ergebnisse die Aktivierungsenergie der untersuchten Heizermaterialien bestimmt. Die gewonnenen Werte erlauben einen direkten Vergleich der Hochtemperaturfähigkeit der untersuchten Heizermaterialien.

### 6.4.2 Aktivierungsenergie der Heizermaterialien

Die Aktivierungsenergie der Heizerdegradation steht im Verhältnis zur Degradationsrate des Heizermaterials abhängig von der vorliegenden Temperatur. Sie fasst somit die Auswirkung aller Degradationseffekte auf den Alterungsprozess des Heizermaterials zusammen. Eine hohe Aktivierungsenergie steht dementsprechend für eine gute Hochtemperaturfähigkeit des eingesetzten Heizermaterials.

Für ihre Bestimmung wurden die materialspezifischen Widerstandskennlinien der Heizer in Abhängigkeit von der aufgebrachten Heizleistung aufgenommen. Anhand der Ergebnisse dieser Degradationsuntersuchungen kann nun die Aktivierungsenergie der verschiedenen Heizermaterialien bestimmt werden. Zu diesem Zweck wird die Driftgeschwindigkeit der Heizerwiderstände in Abhängigkeit von der vorliegenden Betriebstemperatur bestimmt. Die Arrhenius-Gleichung in Glg. 6.1 beschreibt hierbei die Temperaturabhängigkeit der relativen Degradationsgeschwindigkeit des Heizermaterials:

$$(6.1) \quad \frac{dR}{dt} \cdot \frac{1}{R_0(T)} = \nu_0 \cdot e^{\frac{-E_A}{k_B \cdot T}} \quad \nu_0 \text{ Verschiebefrequenz der Gitteratome}$$

bei  $T = \infty$  (Hahn/Meitner-Gesetz)

*Arrhenius-Graph:*

$$(6.2) \quad \ln\left(\frac{dR}{dt} \cdot \frac{1}{R_0(T)}\right) = \frac{-E_A}{k_B \cdot T} + \ln(\nu_0)$$

$E_A$  Aktivierungsenergie für den  
Verschiebungsprozess

$k_B$  Boltzmann-Konstante ( $8,617 \cdot 10^{-5}$  eV/K)

T Temperatur [K]

In Abb. 6.8 werden die Ergebnisse in einem solchen Arrhenius-Graphen illustriert. Hierbei ist die temperaturabhängige relative Widerstandsdrift des Heizermaterials logarithmisch als Funktion von  $1000/T$  aufgetragen (siehe Glg. 6.2). Führt man anschließend eine lineare Regression mit den Datenpunkten durch, so erhält man eine Gerade, deren Steigung dem negativen Quotienten von  $E_A/k_B$  entspricht. Durch Multiplikation mit der Boltzmann-Konstante  $k_B$  erhält man somit die Aktivierungsenergien  $E_A$  für die Degradation des Widerstands der untersuchten Heizermaterialien.

Anhand des Arrhenius-Graphen wurden auf diese Weise die in Abb. 6.8 aufgeführten  $E_A$ -Werte bestimmt. Diese Daten besagen, dass eine metallische Heizermetallisierung basierend auf Pt einer Silizid-Metallisierung überlegen ist. Eine weitaus bessere Leistung erhält man jedoch durch den Einsatz von hochdotierten Halbleitermaterialien.

Für die Heizerstrukturen aus Platin betrug die  $E_A \sim 2,2$  eV. PtSi als Heizermaterial besitzt lediglich eine  $E_A$  von  $\sim 1,1$  eV und ist somit bedeutend weniger als hochtemperaturfähige Heizermetallisierung geeignet. Dies entspricht auch den Ergebnissen der vorab durchgeführten Heizversuche. Die mit Abstand beste Leistung zeigt jedoch der Einsatz des Si:B mit einer  $E_A \sim 4,3$  eV. Wie bereits beschrieben, wurde hier das hochdotierte Silizium (Si:B) der Stegmembran selber als Heizermaterial verwendet. Hierdurch werden Probleme durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten vermieden, wie sie oft bei dem Einsatz von metallischen Materialien auftreten [Eds.86]. Das Problem einer fortgesetzten Oxidation des als Heizer eingesetzten Halbleitermaterials bleibt jedoch bestehen und schränkt den Einsatz dieser Materialien für hohe Temperaturbereiche ( $T > 800^\circ\text{C}$ ) ein [Feh.84, Spa.06].

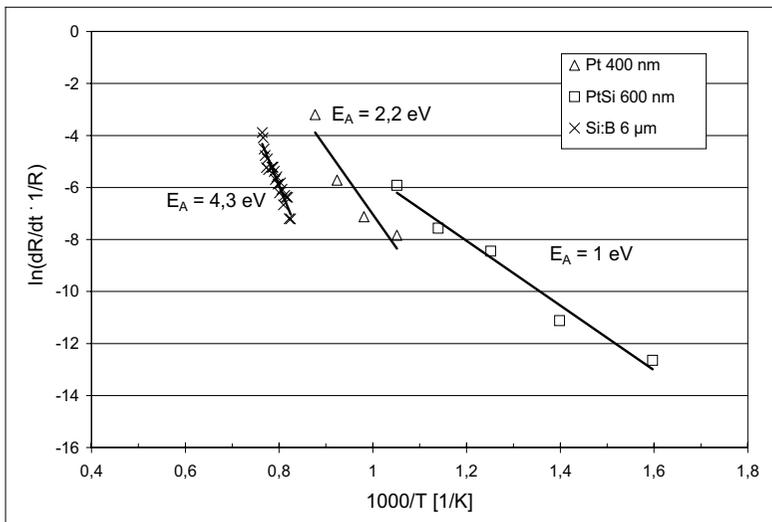


Abb. 6.8: Aktivierungsenergie  $E_A$  für die Degradation verschiedener Heizermaterialien. Platin mit  $E_A \sim 2,2$  eV zeigt eine bessere Hochtemperaturfähigkeit als PtSi-Heizer mit lediglich 1 eV. Eine beträchtlich bessere Leistung bei hohen Temperaturen zeigen die Si:B-Flächenheizer mit  $E_A \sim 4,3$  eV.

Die bestimmten Aktivierungsenergien können für eine temperaturabhängige Lebensdauerabschätzung der untersuchten Emitter bzw. der eingesetzten Metallisierungen genutzt werden. Im folgenden Abschnitt wird die Durchführung einer solchen Lebensdauerabschätzung erläutert und deren Resultate diskutiert.

### 6.5 Lebensdauerabschätzung der untersuchten Materialien

Mit Hilfe der im vorherigen Abschnitt bestimmten Aktivierungsenergien für die Heizerdegradation, kann nun eine von der Betriebstemperatur des thermischen IR-Emitters abhängige Lebensdauerabschätzung durchgeführt werden (siehe Glg. 6.3). Durch Extrapolation erhält man hierdurch auch für niedrigere Betriebstemperaturen eine wirklichkeitsnahe Lebensdauerabschätzung. Eine Bestimmung dieser Werte über Langzeitversuche ist nicht realistisch, weil die eingesetzten Heizermaterialien bei diesen Temperaturen mitunter einen permanenten Betrieb der Emitter über mehrere Jahren hinweg erfordern würden. Für die Lebensdauerabschätzung wurde folgende Formel eingesetzt:

$$(6.3) \quad \tau = \Delta \cdot \tau_0 = \frac{\Delta}{\nu_0 \cdot e^{\frac{-E_A}{k_B \cdot T}}}$$

$\Delta$  Tolerierbare Widerstandsdrift des Heizers (0,05)  
 $\nu_0$  Verschiebefrequenz der Gitteratome bei  $T = \infty$  (Hahn/Meitner-Gesetz)  
 $E_A$  Aktivierungsenergie für den Verschiebungsprozess  
 $k_B$  Boltzmann-Konstante ( $8,617085 \cdot 10^{-5} \text{ eV/}^\circ\text{C}$ )  
 $T$  Temperatur [K]

Die daraus resultierenden geschätzten Lebensdauern der Heizer sind in Abb. 6.9 illustriert.

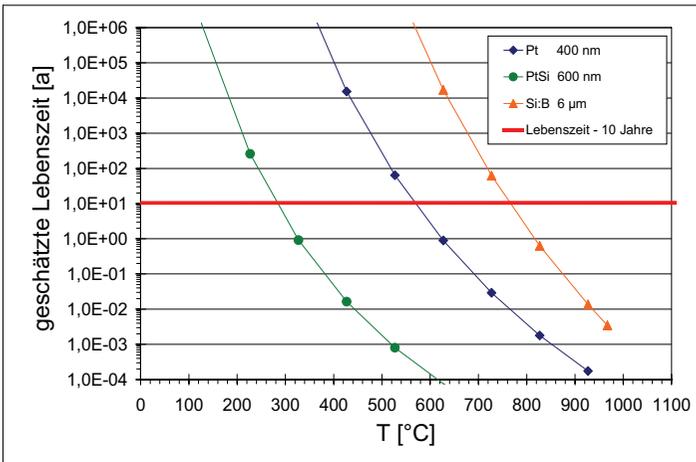


Abb. 6.9: Lebensdauerabschätzung für die untersuchten Emitter betrieben mit Gleichstrom und in Umgebungsluft. Die dargestellte Abschätzung der Lebenszeit mag zu optimistisch sein. Sie zeigt jedoch, dass ein Betrieb von 10 Jahren bei 800°C für die Si:B-Heizer als realistisch betrachtet werden kann. Bei höheren Temperaturen verringert sich jedoch auch die Lebenserwartung des Si:B-Heizers drastisch.

Die in Abb. 6.9 hervorgehobene horizontale Linie steht für eine Lebensdauer von 10 Jahren. Wie hieraus zu erkennen ist, variiert die über einen Zeitraum von 10 Jahren maximal einsetzbare Betriebstemperatur sehr beträchtlich. Bei thermischen IR-Emittern mit PtSi-Heizern kann lediglich eine Temperatur von 280°C aufrecht erhalten werden. Dem gegenüber erlaubt Pt bereits eine maximale Betriebstemperatur von 580°C. Si:B kann dagegen über einen gleich langen Zeitraum bei Temperaturen von bis zu 780°C betrieben werden [Spa.06, Gui.02].

Die hier aufgeführten Abschätzungen mögen zu optimistisch sein, da eine Degradation der Stegmembran und der durch einen gepulsten Betrieb erzeugte thermisch/mechanische Stress nicht mit berücksichtigt wurden [Pui.03]. Dennoch zeigen die Daten, dass bei Si:B-Heizern ein Langzeitbetrieb über 10 Jahre bei Betriebstemperaturen bis zu 800°C als realistisch erachtet werden kann. Bei noch höheren Temperaturen versagen jedoch auch der Si:B-Heizer in relativ kurzer Zeit durch die dann einsetzende Oxidation des Si. Im Folgenden wird deshalb ein Lösungsansatz für die langzeitstabile Realisierung von Temperaturen über 800°C durch den Einsatz von dotierten Metalloxiden aufgezeigt.

## 6.6 Dotiertes Metalloxid als Heizermetallisierung

In den vorangegangenen Abschnitten wurden eine Reihe von unterschiedlichen Heizermaterialien untersucht und deren Aktivierungsenergien bestimmt. Die Resultate zeigen, dass die Materialgruppe der dotierten Halbleiter in Form des Si:B der Stegmembran mit einer  $E_A$  von ~4,3 eV die beste Leistung bezüglich Hochtemperaturfähigkeit und Langzeitstabilität aufweist. So ermöglicht dieses Material einen theoretischen Dauerbetrieb des Mikroheizers über 10 Jahre bei Betriebstemperaturen von bis zu 780°C. Möchte man jedoch noch höhere Betriebstemperaturen für längere Zeit aufrechterhalten, so verringert sich auch die Lebensdauer von Si:B auf inakzeptable Werte. So beträgt bei einer Betriebstemperatur von 900°C die geschätzte Lebensdauer nur noch ~15 Tage. Der Hauptgrund für die Degradation bei diesen Temperaturen ist die Oxidation der als Heizer eingesetzten Siliziummembran. Dieses Problem bleibt auch bei anderen als Heizermetallisierung eingesetzten dotierten Halbleitern, wie etwa dotiertem Siliziumkarbid (SiC), bestehen [Möl.96].

Ein möglicher Lösungsansatz für das Problem der Oxidation stellt die Verwendung von dotierten Metalloxiden als Heizermetallisierung dar. Bei der Verwendung eines dotierten Metalloxids besteht die Problematik einer Oxidation bei höheren Temperaturen nicht. Im Gegenteil, die Oxidation des Heizermaterials kann sogar als ein permanenter Ausheilungseffekt angesehen werden. Daneben besitzt dieses Material eine ganze Reihe weiterer Vorteile, welche hier kurz aufgeführt werden sollen. So sprechen für eine Verwendung als Metallisierung auch die sehr guten Haftigenschaften eines Metalloxids auf Si- und SiO<sub>2</sub>-Substraten. Wird es dotiert, erhält man einen spezifischen Widerstand, der in etwa dem von dotiertem Si (~5000  $\mu\Omega\text{cm}$ ) entspricht. Hierdurch ergeben sich wesentlich geringere Stromdichten im Material, womit eine Zerstörung durch Elektromigration auszuschließen ist [Lie.02]. Das

Material lässt sich technisch unproblematisch durch einen physikalischen Aufdampfprozess aufbringen und die Strukturierung kann entweder durch einen Lift-off-Prozess mit Hilfe einer vorab aufgetragenen Lackmaske oder trockenchemisch durch Ionenstrahlätzen ausgeführt werden.

Aus diesem Grund wird im folgenden Kapitel die Realisierung einer auf dotiertem Metalloxid basierenden Heizermetallisierung beschrieben. Als Metalloxid wurde hierbei Zinnoxid ( $\text{SnO}_2$ ) gewählt. Das Metalloxid  $\text{SnO}_2$  ist ein bekannter Halbleiter, der mit dem Metall Antimon (Sb) durch thermische Prozesse dotiert werden kann [Cas.98]. Das mit Antimon dotierte Zinnoxid ( $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ ) ist, da es bereits oxidiert ist, immun gegen weitere Oxidation und weist zudem alle Vorteile eines dotierten Halbleitermaterials auf [Sah.95]. Bereits im Vorfeld wurden erfolgreich Versuche mit dotiertem  $\text{SnO}_2$  als driftkompensiertes Sensormaterial durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Vorversuche zeigten, dass  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$  für die Anwendung als Heizermetallisierung prinzipiell geeignet ist [Spa.06]. Jedoch existieren auch einige Nachteile bei der Verwendung des Materials. So besitzt es kein metallisches Widerstandsverhalten, wodurch eine einfache Temperaturbestimmung über den Heizerwiderstand verhindert wird [Ter.97, Lan.82]. Daneben zeigt das Material eine Beeinflussung des spezifischen Widerstands durch die vorliegende Gaszusammensetzung. Durch die kompaktere Morphologie und die wesentlich größere Dicke der als Heizer verwendeten dotierten  $\text{SnO}_2$ -Strukturen, fällt diese jedoch erheblich geringer aus als bei den üblicherweise undotierten, gassensitiven  $\text{SnO}_2$ -Schichten [Wöl.00].

Das folgende Kapitel beschreibt die Entwicklung einer Heizermetallisierung basierend auf  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ . Hierbei wird die Herstellung der Heizermetallisierung aufgezeigt und deren materialspezifischen Eigenschaften erörtert [Spa.07b]. Abschließend werden die Resultate der durchgeführten Heizversuche und Materialanalysen erläutert und mit den bisherigen Ergebnissen verglichen.

## 7 Dotiertes Zinnoxid als Heizermetallisierung

Dieses Kapitel befasst sich mit der Herstellung und Analyse einer Heizermetallisierung aus Antimon-dotiertem Zinnoxid ( $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ ).  $\text{SnO}_2$  ist, da es bereits oxidiert ist, immun gegen weitere Oxidation. Weiterhin hat es einen deutlich höheren spezifischen Widerstand als Pt oder Platinsilizid ( $\text{PtSi}$ ). Daher ergeben sich wesentlich geringere Stromdichten im Material, wodurch eine Zerstörung durch Elektromigration nahezu ausgeschlossen ist. Bereits im Vorfeld wurden erfolgreich Versuche mit dotiertem Zinnoxid als driftkompensiertem Sensormaterial durchgeführt. Aus diesem Grunde wurden die bereits gewonnenen Erkenntnisse genutzt, um Heizerstrukturen aus diesem Material zu erzeugen.

In den folgenden Abschnitten wird die Herstellung und Charakterisierung von  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$  als neue Heizermetallisierung für hochtemperaturfähige Mikroheizer beschrieben, dessen Eignung als langzeitstabile Heizermetallisierung im Vergleich mit den bereits untersuchten Heizermaterialien erörtert, sowie die Degradationsmechanismen des  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$  beim Einsatz als Heizermaterial analysiert.

### 7.1 Herstellung einer Metallisierung aus $\text{SnO}_2\text{:Sb}$

Als Ausgangsmaterial diente ein mit Antimon (Sb) versetztes Zinndioxidpulver. Dieses wird durch Elektronenstrahlverdampfen auf ein Substrat abgeschieden und nachfolgend bei einer Temperatur von über  $1000^\circ\text{C}$  über mehrere Stunden ausgeheizt. Während dieser Temperatur werden die vorhandenen Sauerstoff-Leerstellen ausgeheilt und die Sb-Atome in das Zinnoxidgitter integriert, wodurch sich ein fester spezifischer Leitwert des Materials einstellt.

Im Folgenden wird die Herstellung des Aufdampfmaterials und die Analyse des realisierten  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$  erläutert. Anschließend wird das Aufbringen und Strukturieren des Materials mittels Lift-off-Verfahren beschrieben.

#### 7.1.1 Präparierung des Aufdampfmaterials $\text{SnO}_2\text{:Sb}$

Für die Herstellung des Heizermaterials  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$  wurde eine klassische Aufdampfanlage verwendet. Für diese Abscheidungstechnik (engl. Physical Vapour Deposition, kurz PVD) muss das aufzudampfende Material in einen Aufdampfriegel eingebracht werden [Mes.04]. Zu diesem Zweck werden die Bestandteile der dotierten Metalloxidschicht in Form von Antimon- und Zinnoxidpulver nach Gewichtsprozenten in dem gewünschten Verhältnis zusammengemischt. Das Mischen der Komponenten erfolgt manuell in einem Becherglas. Da Sb in Pulverform ein hoch toxisches Element ist, sind Schutzmaßnahmen bei der Herstellung dieser Mischung zu treffen. Das Dosieren auf einer Präzisionswaage, sowie das anschließende Zusammenmischen erfolgt unter Schutzabzügen. Zur Sicherheit werden Handschuhe, ein Atemschutz, sowie ein Gesichtsschutz getragen.

Im Anschluss wird die pulverförmige Mischung mit Wasser versetzt. Die dadurch entstehende Materialpaste ist besser zu verarbeiten und wird so in den Aufdampftiegel aus inertem Kohlenstoff (Graphittiegel) umgefüllt.

Bevor das Aufdampfmateriale in die PVD-Anlage eingebaut werden kann, muss es noch austrocknen. Dieser Prozess findet ebenfalls unter einem Schutzabzug statt. Anschließend kann das Material in der PVD-Anlage durch Elektronenstrahlverdampfen auf die Substrate abgeschieden werden. Die maximale Dicke der durch die Technik aufgebrachten Schicht ist durch die Tiegelbefüllung begrenzt und führt zu einer maximalen Schichtdicke von  $\sim 1 \mu\text{m}$ . Damit das Mischungsverhältnis des Aufdampfmaterials sich auch in der aufgedampften Schicht wiederfindet, wurde immer der gesamte Tiegelinhalt aufgedampft [Fab.05].

Im Folgenden wird die Abhängigkeit des spezifischen Widerstands der Schicht als Funktion der Beimengung von Sb im Aufdampfmateriale untersucht. Ziel der Untersuchung war das Erreichen eines möglichst geringen spezifischen Widerstands der abgeschiedenen und getemperten  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Schicht.

### 7.1.2 Spezifischer Widerstand als Funktion der Sb-Beimischung

Der spezifische Widerstand der aufgedampften und getemperten  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Schicht hängt im Wesentlichen vom Dotierungsgrad durch den Sb-Anteil der Schicht ab [Ter.97]. Aus diesem Grund wurde in einer Versuchsreihe der spezifische Widerstand als Funktion der Sb-Beimischung untersucht. Hierfür wurde Aufdampfmateriale mit unterschiedlichen Sb-Konzentrationen hergestellt und anschließend in einer PVD-Anlage auf oxidierte Si-Substrate aufgedampft. Anschließend wurden diese Substrate bei einer Temperatur von  $1000^\circ\text{C}$  über 2 Stunden in einem Umluftofen ausgeheizt, wodurch die Sb-Atome in das Zinnoxidgitter integriert werden und somit das Sb in seiner Funktion als Dotiermateriale aktiviert wird.

Die hierbei erreichte spezifische Leitfähigkeit des Materials ist von dem Sb-Anteil in dem aufgedampften  $\text{SnO}_2$  abhängig. Abb. 7.1 zeigt, wie der spezifische Widerstand abhängig von der verwendeten Beimischung von Sb variiert und welchen Einfluss die zum Tempern verwendete Temperatur  $T_a$  auf den spezifischen Widerstand hat [Cas.98].

Abb. 7.1 zeigt auch den Widerstandsverlauf von nicht dotiertem Zinnoxid als Funktion von  $T_a$ . Die vertikale Messkurve auf der linken Seite des Diagramms zeigt, dass undotiertes Materiale eine relativ hohe Leitfähigkeit direkt nach dem Aufdampfen besitzt. Wird das Materiale anschließend in Umgebungsluft bei immer höheren Temperaturen ausgeheizt, reduziert sich seine Leitfähigkeit jedes Mal um mehrere Größenordnungen. Diesen Verlust an Leitfähigkeit kann auf die Reduktion der Gitterdefekte im Materiale während des Ausheizens zurückgeführt werden. Reines Zinnoxid verliert somit bei einer thermischen Nachbehandlung seine Leitfähigkeit, da die Sauerstoff-Leerstellen, die für eine gewisse Leitfähigkeit bei dem unbehandelten aufgedampften Materiale sorgen, ausgeheilt werden. Aus diesem Grunde wird dieser Prozess auf englisch auch als Annealing-, also Ausheilungs-Prozess, bezeichnet.

Auf Grund dieser thermischen Instabilität kann eine Leitfähigkeit verursacht durch Gitterdefekte nicht für eine hochtemperaturfähige Metallisierung genutzt werden. Eine ausreichende Leitfähigkeit des Materials, auch für höhere Temperaturbereiche, kann somit nur durch eine Dotierung des  $\text{SnO}_2$  erreicht werden. Die Kurve auf der rechten Seite der Abb. 7.1 zeigt die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Beimengung des Dotiermaterials Sb im Aufdampfmateriale. Bis zu einer Gewichtsbeimengung von 5% offenbart sich ein starker Anstieg der Leitfähigkeit durch die zunehmende Konzentration des integrierten Sb im getemperten  $\text{SnO}_2$ . Wird die Beimengung jedoch weiter erhöht, so zeigt sich kein weiterer Anstieg der Leitfähigkeit, sondern es ist vielmehr eine leichte Abnahme der Leitfähigkeit zu beobachten. Ursache hierfür ist die begrenzte Löslichkeit des Dotanden Sb im  $\text{SnO}_2$ . Höhere Sb-Konzentrationen führen zur Bildung der Oxidphase des Dotiermaterials, welche dann nicht mehr dotierend wirkt.

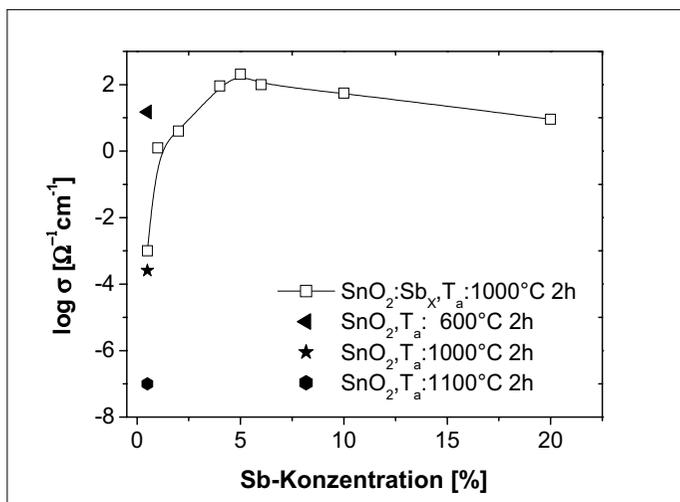


Abb. 7.1: Spezifischer Widerstand des Zinnoxids in Abhängigkeit von der Beimischung von Antimon im Ausgangsmaterial. Für die Aktivierung des Dotiermaterials wurde das Material nach dem Aufdampfen für 2 h bei  $T_a=1000^\circ\text{C}$  in Umgebungsluft getempert.

Mit Hilfe dieser Vorversuche wurde ermittelt, dass eine Beimischung von 5 Gewichtsprozent Sb zu  $\text{SnO}_2$  in das aufzudampfende Material, den geringsten spezifischen Widerstand der abgeschiedenen  $\text{SnO}_2$ :Sb-Schicht bewirkt. Der spezifische Widerstand einer solchen Schicht beträgt  $4500 \mu\Omega\text{cm}$ , was etwa dem 450-fachen Wert von Platin entspricht [Ter.97]. Höhere und niedrigere Mischungsverhältnisse führen zu wesentlich höheren spezifischen Widerständen. Damit das Mischungsverhältnis der aufgedampften Schicht dem des Aufdampf-

materials, also der Tiegelbefüllung entspricht, wurde immer das gesamte Aufdampfmaterial verwendet, wodurch die Dicke aller realisierten Schichten bei  $\sim 1 \mu\text{m}$  lag. Der Antimongehalt der Schichten wurde mit Hilfe der Elektronenstrahlmikroanalyse (abgekürzt ESMA) untersucht. Eine Gewichtsbeimengung von 5% Sb im Aufdampfmaterial ergab einen messbaren Sb-Anteil der aufgedampften und getemperten  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Schicht von etwa 3,5%.

Neben der Beimengung des Sb in das Aufdampfmaterial wurden auch die optimalen Temperzeiten und -temperaturen untersucht. Die Resultate dieser Untersuchungen werden im folgenden Abschnitt erläutert.

## 7.2 Kristallinität und thermische Aktivierung der Dotierung

Für eine optimale Leistungsfähigkeit des Materials ist zum einen eine gute Kristallinität, als auch eine größtmögliche Aktivierung des Dotierstoffes wünschenswert [Cas.98, Sah.95]. Wie bereits beschrieben, erfolgt die Realisierung des  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$  durch Aufdampfen eines  $\text{SnO}_2\text{/Sb}$ -Gemisches mit anschließender Temperung der bedampften Wafer. Neben dem Anteil des Dotierstoffes Sb in dem Aufdampfmaterial sind hierbei auch die Temperparameter von Bedeutung. Die Temperung dient zur Aktivierung, also zum Einbau des Sb in das  $\text{SnO}_2$ -Gitter. Die verwendete Temperatur und Temperdauer haben somit einen direkten Einfluss auf den resultierenden spezifischen Widerstand des abgeschiedenen und getemperten Materials.

Zur Optimierung dieses Prozesses wurden deshalb Versuchsreihen durchgeführt. Hierfür wurde ein Wafer mit einer abgeschiedenen  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Schicht in mehrere kleinere Substrate zerbrochen. Dies gewährleistete, dass alle Proben in etwa die gleiche Schichtdicke und Schichtzusammensetzung besaßen. Die einzelnen Proben wurden anschließend bei unterschiedlichen Temperaturen über einen gleichlangen Zeitraum getempert. Die durchgeführten Temperungsversuche zeigten, dass mit einer Temperatur von  $1050^\circ\text{C}$  die besten Resultate in punkto elektrischer Leitfähigkeit zu erzielen sind. In Abb. 7.2 ist der im Folgenden verwendete Temperungsverlauf dargestellt. Die Temperung der Proben erfolgt in einem mit Umgebungsluft gefüllten Ofen. In einem ersten Schritt werden die Proben in 5 Stunden langsam von Raumtemperatur (RT) auf die eigentliche Tempertemperatur von  $1050^\circ\text{C}$  gebracht. Dieses bedächtige Hochfahren der Temperatur garantiert die Einstellung eines thermischen Gleichgewichts und somit eine für alle Proben gleiche Temperaturrampe. Nach Erreichen der maximalen Temperatur wird diese für 2 h beibehalten. Die durchgeführten Versuche zeigten, dass spätestens nach diesen 2 h eine vollständige Durchoxidation des Materials erreicht ist [Feh.84]. Während dieser Dauer stellt sich ein fester spezifischer Widerstand ein. Eine längere Temperdauer führt durch thermische Degradationsprozesse wieder zu einer Verschlechterung des spezifischen Widerstands. Nach der Temperung erfolgt das langsame Abkühlen der Probe. Diese experimentell bestimmte Temperatur von  $1050^\circ\text{C}$  wurde durch später durchgeführte Materialuntersuchungen als optimal für eine vollständige Aktivierung des Antimons in der aufgedampften  $\text{SnO}_2$ -Schicht bestätigt [Fab.05].

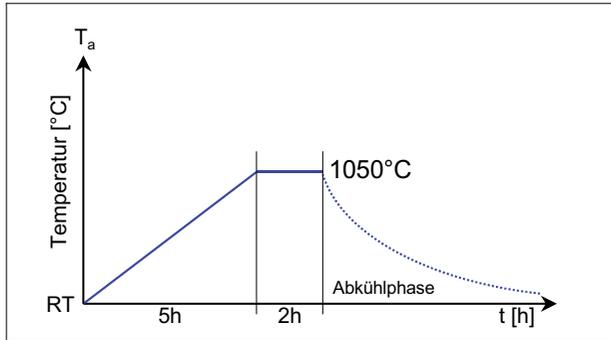


Abb. 7.2: Temperaturverlauf der Temperung in einem mit normaler Umgebungsatmosphäre gespülten Keramikofen. Die Temperatur wird in 5 Stunden von Raumtemperatur (RT) auf die eigentliche Tempertemperatur  $T_a$  von  $1050^\circ\text{C}$  erhöht und 2 Stunden gehalten. Anschließend lässt man die Probe wieder auf RT abkühlen.

Die Resultate dieser Untersuchungen sind im folgenden Abschnitt aufgeführt. Sie geben Aufschluss über die Kristallinität des Materials vor und nach dem Tempereschritt und zeigen die Temperaturabhängigkeit der Aktivierung des Sb als Dotiermaterial auf.

### 7.2.1 XRD-Untersuchungen der Kristallinität

Für ein besseres Verständnis des eigentlichen Dotierungsprozesses wurden unter anderem Untersuchungen mit Hilfe der Röntgenbeugungsanalyse (engl. X-Ray Diffraction, kurz XRD) durchgeführt, wobei das Material jeweils vor und nach dem Temperprozess analysiert wurde [Bor.97]. Die Ergebnisse einer durchgeführten XRD-Untersuchung sind in Abb. 7.3 dargestellt.

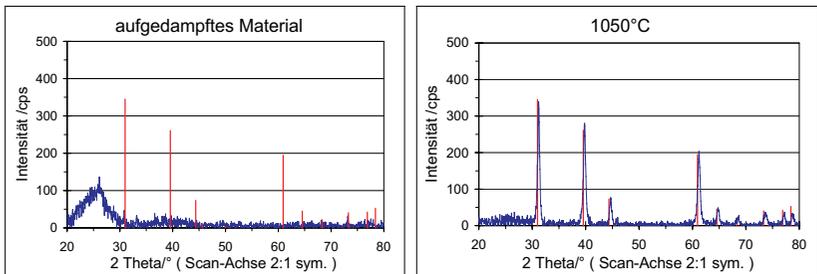


Abb. 7.3: Die XRD-Untersuchungen verdeutlichen die unterschiedliche Morphologie der aufgedampften  $\text{SnO}_2/\text{Sb}$ -Schicht: (links) nach dem Aufdampfprozess bei Raumtemperatur; (rechts) nach dem Tempereschritt bei  $1050^\circ\text{C}$  [Sah.95].

Abb. 7.3a offenbart, dass unmittelbar nach dem Aufdampfen keinerlei Kristallinität des Materials zu beobachten ist. Dagegen zeigt die Abb. 7.3b, dass das zuvor amorphe Material durch die Temperung in eine polykristalline Schicht mit überwiegend rutiler Struktur transformiert wurde [Fre.02]. Neben den gezeigten XRD-Untersuchungen wurden die Effekte des Temperprozesses auch durch optische Absorptionsmessungen untersucht.

## 7.2.2 PDS-Untersuchungen der thermischen Aktivierung des Sb

Bei der Photothermischen Deflektionsspektroskopie (engl. Photothermal Deflection Spectroscopy, kurz PDS) wird ausgenutzt, dass sich die Probe aufgrund der absorbierten Lichtleistung erwärmt. Die aufgenommene Wärme wird an das umgebende Medium abgegeben, in dem sich aufgrund der stationären Wärmeleitung ein Temperaturgradient einstellt. Man wählt hierbei ein Medium, dessen Brechungsindex stark von der Temperatur abhängt. Durch dieses Medium wird parallel zur Probenoberfläche ein Laserstrahl geschickt. Dieser wird infolge des Brechungsindexgradienten senkrecht zur Probenoberfläche abgelenkt. Die Stärke der Ablenkung ist ein direktes Maß für die absorbierte Lichtleistung und kann mit einem positionsempfindlichen Detektor bestimmt werden [Jac.81, Cur.88].

Durch das Ausheilen der Gitterdefekte und das Integrieren des Sb in das entstehende Kristallgitter werden die Absorptionseigenschaften des Materials verändert und erlauben somit Rückschlüsse auf den Aufbau des Materials vor und nach dem Temperprozess. Für die PDS-Untersuchungen wurden transparente Substrate aus Saphir verwendet, die entweder mit reinem SnO<sub>2</sub> oder einem SnO<sub>2</sub>/Sb-Gemisch mit einer Beimengung von 5-Gewichtsprozent Sb bedampft wurden. Damit sichergestellt ist, dass die für die Untersuchungen verwendeten Substrate in ihrem Aufbau möglichst identisch sind, wurden diese Substrate im Folgenden in kleinere Proben unterteilt und bei verschiedenen Temperaturen getempert. Die Resultate der PDS-Untersuchungen sind in Abb. 7.4 dargestellt. Abb. 7.4a zeigt, wie sich das optische Absorptionsverhalten der Substrate mit reinem SnO<sub>2</sub> abhängig von den bei der Temperung verwendeten Temperaturen verändert. Die schwarze Kurve in Abb. 7.4a illustriert, dass das bei Raumtemperatur abgeschiedene und gemäß den Ergebnissen der XRD-Untersuchungen amorphe Material, nicht die erwartete Bandlücke von ca. 3,5 eV aufweist. Stattdessen lassen sich sehr breite exponentiell verlaufende so genannte Urbach Tails ( $E_U \sim 480$  meV) beobachten. Der Absorptionskoeffizient  $\alpha_{abs}$  unterhalb der Energie  $E_U$  (Urbach Tail) hat einen exponentiellen Verlauf gemäß:

$$\alpha_{abs} \propto \exp[-const E_U] \quad (7.1)$$

Hierbei dient die Urbach Energie  $E_U$  zur Abschätzung der Zustandsdichteverteilung in den Bandausläufern. Ein Ausheilen der Schicht bei 600°C öffnet zwar die optische Bandlücke, jedoch ändert sich die Breite des Urbach Tails dabei kaum. Eine signifikante Änderung der Kristallinität kann erst bei einem Ausheilen der Schichten bei Temperaturen oberhalb der

1000°C-Grenze beobachtet werden. Die rote und grüne Kurve zeigt, dass nur bei derart getemperten Schichten die für  $\text{SnO}_2$  erwartete breite Bandlücke mit einer niedrigen Dichte von lokalisierten Defektzuständen in der Bandlücke zu beobachten ist. Dies äußert sich auch in der nun steil abfallenden Bandkante mit einem  $E_U$  von nur noch  $\sim 140$  meV.

Abb. 7.4b zeigt die Resultate der  $\text{SnO}_2$ -Schichten mit einer zusätzlichen Beimengung von 5% Sb in das Aufdampfmaterial. Hierbei wurden die gleichen Temperaturen wie bereits bei dem reinen  $\text{SnO}_2$  verwendet. Dabei zeigte es sich, dass hier ein schnelleres Ausheilen der Schicht gegenüber denen mit reinem  $\text{SnO}_2$  zu beobachten ist. So zeigt sich bereits bei einem Ausheilen bei 600°C (blaue Kurve) eine Bandlücke mit nur noch schwach ausgeprägtem Urbach Tail. Gleichwertige Resultate wurden bei den undotierten Proben erst bei wesentlich höheren Temperaturen von 1050-1200°C erreicht.

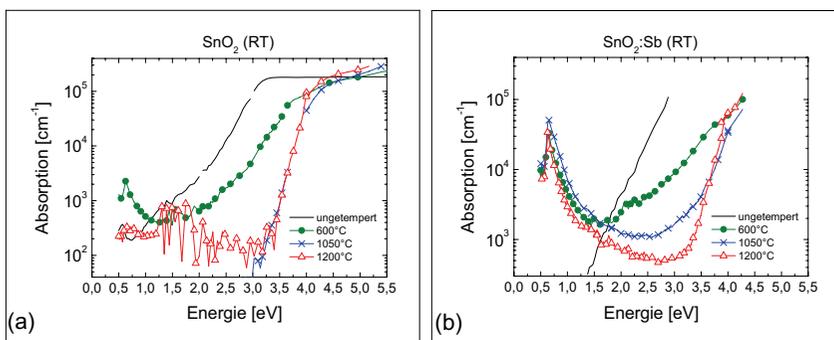


Abb. 7.4: Optisches Absorptionsspektrum von  $\text{SnO}_2$ -Schichten mit und ohne Sb-Dotierung nach unterschiedlichen Temperaturbehandlungen: (a)  $\text{SnO}_x$ -Schicht abgeschieden bei Raumtemperatur und bei unterschiedlichen Temperaturen  $T_a$  getempert; (b)  $\text{SnO}_x$ :Sb(5%)-Schicht abgeschieden bei Raumtemperatur und getempert bei unterschiedlichen Temperaturen  $T_a$ .

Der wichtigste Unterschied im Graph ist jedoch bei einer niedrigen Photonenergie von  $E_{ph} < 2$  eV festzustellen. Unterhalb dieser Photonenergie ist eine rapide anwachsende Absorption zu beobachten, welche mit der gemessenen Leitfähigkeit der verschiedenen getemperten Proben korreliert. Diese Koexistenz legt nahe, dass die gemessene Absorption im Bereich von  $E_{ph} < 2$  eV durch die Plasmaabsorption freier Ladungsträger verursacht wird. [Ter.97, Gar.99]. Die PDS-Untersuchungen zeigen bei einer  $T_a=1050^\circ$  die größte Absorption und bestätigen somit die bereits experimentell durch Leitwertuntersuchungen bestimmte optimale Temperatur.

### 7.3 Strukturierung der abgeschiedenen $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Schicht

Ein wesentlicher Punkt für die Verwendung eines Materials als Metallisierung ist seine einfache Strukturierbarkeit. Aus diesem Grunde wurden für die Strukturierung verschiedene Verfahren untersucht.

Bereits im Vorfeld dieser Arbeit wurden Schattenmasken zum strukturierten Aufdampfen von  $\text{SnO}_2$ -Schichten für Gassensoren verwendet. Die Auflösung dieser Methode von maximal  $100\ \mu\text{m}$  ist allerdings zu schlecht für eine Heizerstrukturierung. Deswegen wurden andere Verfahren zur Strukturierung geprüft. Hierbei zeigte es sich, dass die Verwendung eines Liftoff-Prozesses mittels einer vor dem Aufdampfen auf das Substrat aufgetragenen Lackmaske sehr gute Resultate erzielt und wesentliche Vorteile mit sich bringt. Daher wurden alle folgenden  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Strukturen mit Hilfe des Liftoff-Verfahrens realisiert.

Zur Vorbereitung des Liftoff-Verfahrens wird auf das Substrat eine etwa  $4,8\ \mu\text{m}$  dicke Negativlackschicht aufgebracht und photolithographisch strukturiert. Hierbei bilden sich negative Lackflanken an den Strukturkanten der Photomaske aus [Zar.99]. Anschließend werden die belackten Substrate in eine PVD-Anlage eingebaut. Das Aufbringen der  $\text{SnO}_2\text{/Sb}$ -Mischung erfolgt in einer Elektronenstrahl-PVD-Anlage<sup>5</sup>. Hierbei wird eine  $\text{SnO}_2\text{/Sb}$ -Schicht mit einer Dicke von  $\sim 1\ \mu\text{m}$  abgeschieden, wobei der Aufdampfprozess bei Raumtemperatur, also ohne ein Beheizen des Substrates, erfolgt. Erst diese Tatsache ermöglicht die Verwendung einer Photolackmaske. Der Strukturierungsprozess durch das Liftoff-Verfahren ist in Abb. 7.5 illustriert [Fab.05].

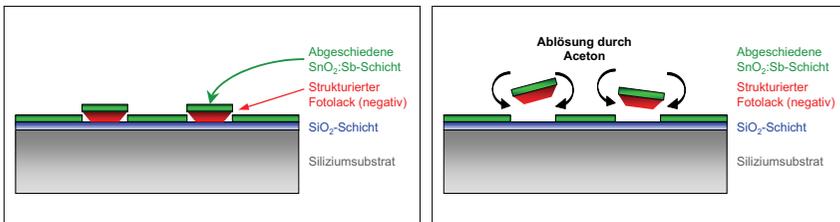


Abb. 7.5: Schematische Darstellung der  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$  Abscheidung auf Negativlack: (links) Deposition einer Metallschicht auf einer strukturierten Negativlackschicht für Liftoff-Verfahren; (rechts) Ablösung des Fotolacks im Acetonbad (Liftoff-Verfahren).

Durch das Ausbilden von negativen Flanken an den Strukturkanten des Lackes während des Lithographieprozesses entstehen geschützte Bereiche unterhalb der Lackflanken, die beim gerichteten Aufdampfprozess nicht bedeckt werden. Diese Bereiche erlauben es anschließend, den restlichen Photolack in einem Lösungsmittelbad an diesen Stellen anzugreifen und den Lack samt des aufgedampften Materials zu entfernen. Ergebnis ist eine strukturierte  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -

<sup>5</sup> siehe obigen Abschnitt 7.1 „Herstellung einer Metallisierung aus  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ “.

Schicht auf dem bedampften Trägersubstrat. Eine auf diese Weise realisierte Heizerstruktur des thermischen IR-Emitters ist in Abb. 7.6 dargestellt. Das auf dem Lack befindliche  $\text{SnO}_2/\text{Sb}$  wurde von dem Substrat abgelöst und fortgespült. Aufgrund der guten Haftung des abgeschiedenen Materials auf der  $\text{SiO}_2$ -Grundschrift bleiben anschließend nur die gewünschten Heizerstrukturen erhalten. Im rechten Bild von Abb. 7.6 ist eine vergrößerte Ansicht einer  $\text{SnO}_2/\text{Sb}$ -Leiterbahn illustriert. Sie veranschaulicht die Ausbildung von abfallenden Flanken durch das Liftoff-Verfahren an den Rändern der Struktur.

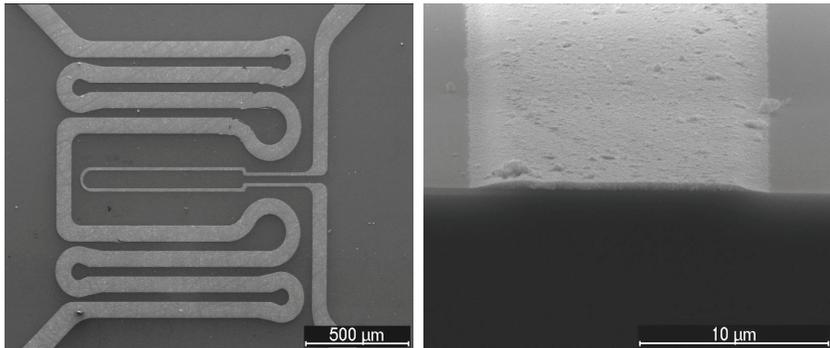


Abb. 7.6: (Links) REM Aufnahme des Emitterheizers aus  $\text{SnO}_2/\text{Sb}$ , strukturiert mit dem Liftoff-Verfahren; (rechts) Ausbildung von abfallenden Flanken an der abgeschiedenen Struktur durch das Liftoff-Verfahren.

Neben der beschriebenen Strukturierung durch Liftoff, wurden auch eine trockenchemische Strukturierung des aufgedampften  $\text{SnO}_2/\text{Sb}$ -Schicht untersucht [Ger.97]. Grundsätzlich kann eine Strukturierung auch mittels Ionenstrahlätzen (engl. Ion Beam Etching, kurz IBE) durchgeführt werden [Fre.02]. Hierfür wird ein Substrat zuerst ganzflächig mit  $\text{SnO}_2/\text{Sb}$  beschichtet, dann mit einer Photolackmaske versehen und anschließend trockenchemisch geätzt. Durch die Verwendung dieses trockenchemischen Prozesses kann eine etwas höhere Auflösung der Strukturen erreicht werden. Ein Nachteil ist jedoch, dass auch der Träger durch das Ätzen angegriffen wird und hierbei die Oberflächenrauigkeit der  $\text{SnO}_2/\text{Sb}$ -Schicht in das Trägermaterial übertragen wird. Des Weiteren benötigt eine Strukturierung durch Ionenstrahlätzen wesentlich mehr Zeit. Durch eine geringe Abtragrate von  $\sim 11$  nm/min werden Prozesszeiten von um die 90 min zum Ätzen einer meist um die  $\sim 1$   $\mu\text{m}$  dicken  $\text{SnO}_2/\text{Sb}$ -Schicht benötigt. Aus technischen Gründen muss hierbei jeder Wafer einzeln prozessiert werden. Dagegen können mit dem Liftoff-Verfahren alle Wafer gleichzeitig strukturiert werden. Somit wird durch die Verwendung des Liftoff-Verfahrens eine problemlose und schnelle Strukturierung des abgeschiedenen  $\text{SnO}_2/\text{Sb}$ -Gemisches ermöglicht, wobei durch einen optimierten Liftoff-Prozess eine Auflösung der Strukturen von bis zu  $5$   $\mu\text{m}$  erreicht werden kann. Nach der Realisierung der Heizerstrukturen erfolgt die Temperaturbehandlung der

$\text{SnO}_2/\text{Sb}$ -Mischschicht in einem Oxidationsofen mit Umluft zur thermischen Aktivierung des Sb als Dotierstoff. In der folgenden Abb. 7.7 ist ein realisierter thermischer IR-Emitter mit einer Heizermetallisierung aus  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  dargestellt. Der IR-Emitter verfügt an den Enden der Heizer über Aluminium-Kontaktpads und ist – bis auf das verwendete Heizermaterial – auf gleiche Weise wie die IR-Emitter mit einer Heizermetallisierung aus Platin realisiert<sup>6</sup>.

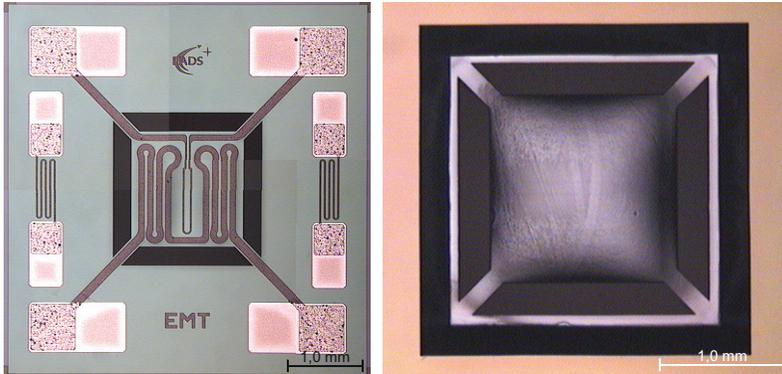


Abb. 7.7: Realisierter IR-Emitter: (links) Vorderseite des Bauteils mit Stegmembran,  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ -Heizer und Alu-Bondpads; (rechts) Ansicht der  $6\ \mu\text{m}$  dicken Si-Stegmembran des Emitters von der Rückseite.

Die Verfärbung auf der Rückseite der Stegmembran im rechten Bild von Abb. 7.7 ist Folge des trockenchemischen Ätzprozesses zur Öffnung der  $6\ \mu\text{m}$  dicken Si-Membran, welche von der Vorderseite des Wafers erfolgt [STS]. Nach dem Durchbruch der Ätzung wird hierbei auch das freiliegende Silizium auf der Rückseite der Stegmembran kurz angegriffen. Dies hat jedoch keine negativen Auswirkungen auf die Leistungsfähigkeit des Bauteils. Nach der Herstellung von IR-Emittlern mit  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ -Metallisierung, wurden diese auf ihre Eignung als hochtemperaturfähige Mikroheizer untersucht. Der folgende Abschnitt beschreibt die zu diesem Zweck durchgeführten Versuche und vergleicht die Resultate mit den bereits gewonnenen Ergebnissen einer Heizermetallisierung aus Pt.

## 7.4 Beschleunigter Alterungstest von $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ -Heizern

Zur Ermittlung der Lebensdauer der Heizermetallisierung aus  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  wurden beschleunigte Alterungstests durchgeführt. Während des Versuchs wurden die Emitter einer stufenweise steigenden Heizleistung ausgesetzt. Wie bereits in den vorangegangenen Versuchen, wurde

<sup>6</sup> siehe Kapitel 4 „Prozessierung des thermischen IR-Emitters“ ab Seite 41.

die Heizleistung hierbei nach jeweils 30 min um weitere 50 mW erhöht. Als Versorgung wurde wieder eine Gleichstromquelle verwendet.

Beginnend mit einer Heizleistung von 1000 mW wurde die Leistung bis 1400 mW gesteigert, was einer Betriebstemperatur des Emitters von etwa 1050°C entspricht. Die resultierende Heizwiderstandsentwicklung ist in Abb. 7.8 abgebildet. Als Leistungsvergleich wird das Alterungsverhalten einer auf Pt basierenden Heizermetallisierung ebenfalls dargestellt<sup>7</sup>. Beide Emitter-Bauteile sind bis auf die verwendete Heizermetallisierung in ihrem Aufbau identisch. Man erkennt deutlich, dass der Heizer aus Pt bereits bei 900°C eine starke Widerstandsdrift aufweist. Verursacht wird diese Degradation des Heizermaterials durch eine einsetzende Elektromigration des Materials in Kombination mit den hohen Betriebstemperaturen. Eine Erhöhung der Heizleistung und somit der Temperatur beschleunigt diesen Effekt noch und führt schließlich zum Versagen des Heizers aus Pt. Bei der SnO<sub>2</sub>:Sb-Metallisierung zeigte sich dagegen ein anderes Verhalten. Auch hier konnte anfänglich eine lineare Drift des Widerstandes beobachtet werden, die sich jedoch mit höherer Heizleistung abschwächte und ab einer Heizleistung von 1300 mW, also ab ca. 1000°C, nicht mehr zu beobachten war.

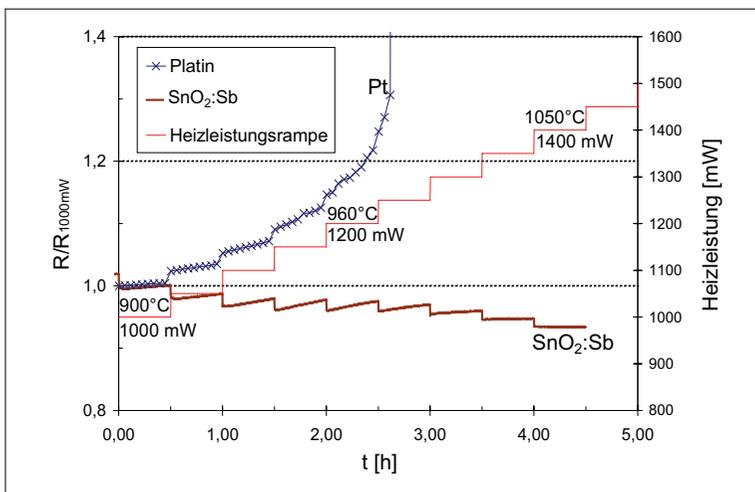


Abb. 7.8: (mittlere Linie) Heizleistungsrampe mit Temperaturen; (obere Linie) Widerstandsentwicklung der Platin-Metallisierung mit 250 nm Dicke. Mit steigender Temperatur erhöht sich die Pt-Degradation exponentiell; (untere Linie) Widerstandsentwicklung der SnO<sub>2</sub>:Sb-Metallisierung mit 950 nm Dicke. Der Widerstand driftet bei niedrigeren Temperaturen, stabilisiert sich jedoch bei höheren Temperaturen. Die Instabilität bei niedrigeren Temperaturen ist nicht durch Degradation, sondern durch eine resistive Gassensitivität des Materials begründet.

<sup>7</sup> siehe Kapitel 6.4.1 „Beschleunigter Alterungstest von Platin-Heizern“ ab Seite 73.

Da die Drift des  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$  kein irreversibler zerstörerischer Prozess darstellt, ist die Erklärung in einer temperaturabhängigen Reaktion auf adsorbierten Sauerstoff zu suchen [Ahl.00, Dol.03]. Bei  $\text{SnO}_2$ -Sensoren bestimmt auf der Oberfläche adsorbierter Sauerstoff (in künstlicher Luft; in Umgebungsluft auch Wasser) wesentlich den Grundwiderstand der Schicht, da der Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) dem Material Elektronen entzieht. Die Menge und Art des adsorbierten  $\text{O}_2$  ist dabei von der Betriebstemperatur der Schicht abhängig. Experimente an  $\text{SnO}_2$ -Schichten zeigen, dass nach einer plötzlichen Änderung der Temperatur die Adsorbate auf der Oberfläche eine Anpassung an die neue Temperatur durchführen, die erst nach mehreren Stunden zu einem Gleichgewicht finden. Dieser Effekt tritt auch hier zu Tage.

Bei steigender Temperatur sinkt die Adsorbatdichte, da die Desorption der Teilchen von der Oberfläche weg durch hohe Temperaturen gefördert wird. Daher verschwindet die Drift bei den für Adsorption extrem hohen Temperaturen um  $1000^\circ\text{C}$ . Dieser Heizleistungsversuch zeigt die hohe Temperaturbeständigkeit des eingesetzten  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$  gegenüber einer metallischen Heizermetallisierung. Durch die aufgetretenen gassensitiven Effekte und die geringe Alterung des Materials, eignen sich die Resultate dieser Heizrampenversuche jedoch nicht, um eine Aktivierungsenergie  $E_A$  für die Degradation zu bestimmen. Dennoch geben diese Versuche einen guten Hinweis über das hohe Potential einer Heizermetallisierung basierend auf  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$  [Spa.06].

Noch deutlicher wird der Unterschied zwischen Platin und  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$  in der Hochtemperaturbeständigkeit bei dem Vergleich der Heizermetallisierung nach mehrstündigem Betrieb der thermischen IR-Emitter. Im folgenden Abschnitt wird darum die Degradation einer  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -mit einer Pt-Metallisierung nach einem mehrstündigen Dauerbetrieb direkt verglichen.

### 7.4.1 Direkter Vergleich von Pt und $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ nach Langzeitbetrieb

Im letzten Abschnitt wurde in Heizversuchen die Hochtemperaturfähigkeit von  $\text{SnO}_2$ -Heizern mit der Leistung von auf Pt basierenden Heizern gegenübergestellt. Hierbei zeigte sich bereits das überragende Leistungspotential einer Heizermetallisierung basierend auf  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ . Im Folgenden soll nun die Leistungsfähigkeit beider Materialien anhand eines Dauerheizversuchs untersucht werden.

Zu diesem Zweck wurde ein Emitter mit Pt-Metallisierung für über 32 Stunden mit einer konstanten Temperatur von  $\sim 800^\circ\text{C}$  betrieben. Daneben wurde ein Emitter mit auf  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$  basierendem Heizer einer Betriebstemperatur von sogar  $1000^\circ\text{C}$  über 18 Stunden betrieben. Im linken Bild von Abb. 7.9 ist ein aktiver Emitter mit  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Heizer bei einer Temperatur von  $T \sim 1000^\circ\text{C}$  abgebildet. Das linke Bild zeigt deutlich die Hotspots auf der aktiv beheizten Membran. Die Resultate der beiden Heizversuche sind im mittleren bzw. rechten Bild von Abb. 7.9 dargestellt. Beim Vergleich beider Emitter bzw. deren Heizerstrukturen erkennt man, dass der Pt-Heizer deutliche Degradationsspuren in Form einer zunehmenden Porosität der Metallisierung an den beiden Hotspots aufzeigt. Bei dem  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Heizer lässt sich dage-

gen optisch keine Degradation der Heizerstrukturen erkennen. Lediglich eine leichte Materialverfärbung der Metallisierung auf den Stegen für die Heizerzuführung ist zu beobachten. Die starke Degradation bei den Pt-Heizern lässt sich durch Elektromigration aufgrund der hohen elektrischen Stromdichte von über  $2,4 \cdot 10^5 \text{ A/cm}^2$  erklären und wurde bereits in Kapitel 2.3 „*Mechanismen der Elektromigration*“ erläutert [Bla.74, Lie.02].

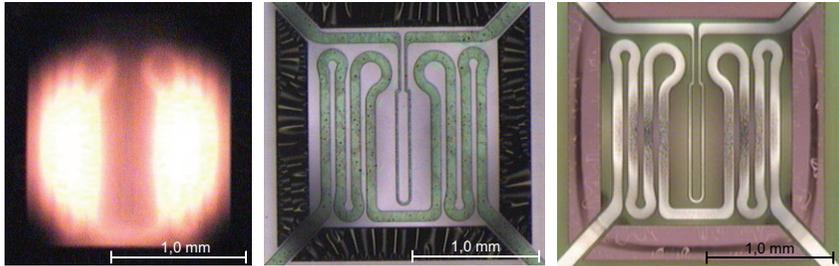


Abb. 7.9: Stegmembran der verwendeten Emittter nach mehrstündigem Hochtemperaturbetrieb: (links)  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Emittter bei  $T \sim 1000^\circ\text{C}$ . Deutlich erkennbar sind die beidseitigen Hotspots der Heizerstruktur mit einer lokal höheren Temperatur; (mitte) beim  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Heizer zeigt sich nach 18 h bei  $1000^\circ\text{C}$  keinerlei optisch erkennbare Heizerdegradation; (rechts) nach 32 h bei  $\sim 800^\circ\text{C}$  zeigt der Platinheizer deutliche Degradationsspuren an den beidseitigen Hotspots der Heizerstruktur [Lie.02, Pui.03].

Bei  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Heizern besteht das Problem einer Elektromigration des Heizermaterials kaum. Der Grund hierfür ist der relativ hohe spezifische Widerstand des Materials von  $\sim 4500 \mu\Omega\text{cm}$ . Hierdurch wird die benötigte Heizleistung hauptsächlich durch die hohen Betriebsspannungen erreicht. So wurde der in Abb. 7.9 gezeigte  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Emittter für eine Temperatur von  $\sim 1000^\circ\text{C}$  mit einer Heizleistung von 1300 mW betrieben, wofür eine Versorgungsspannung von 128 V mit einem resultierenden Heizstrom von  $\sim 10,1 \text{ mA}$  benötigt wurde. Bei einer Heizerdicke von 950 nm und einer Strukturbreite von  $100 \mu\text{m}$ , beträgt somit die Stromdichte lediglich  $\sim 10^4 \text{ A/cm}^2$ . Der direkte Vergleich der  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$  Heizer mit einem auf Pt basierenden Heizer verdeutlicht somit erneut das Potential des  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$  als Heizermaterial. Weder die im letzten Abschnitt beschriebenen Heizrampenversuche, noch dieser Dauerheizversuch zeigen soweit eine Limitierung bei dem Einsatz des  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$  als Heizermetallisierung auf.

Im folgenden Abschnitt wird aus diesem Grund anhand von Temperaturversuchen die thermische Degradation des  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$  als Heizermaterial untersucht und die Degradationsmechanismen des Materials analysiert.

## 7.5 Thermische Stabilität von $\text{SnO}_2\text{:Sb}$

Bereits die Ergebnisse zur Untersuchung der thermischen Aktivierung des Dotierstoffes Sb haben gezeigt, dass eine optimale Leitfähigkeit verbunden mit einer ausreichenden Kristal-

linität durch eine Temperung bei  $1050^{\circ}$  erreicht wird. Versuche, eine noch höhere Leitfähigkeit durch eine Temperung bei  $1200^{\circ}\text{C}$  zu erreichen, führten zu einer Verschlechterung der Leitfähigkeit. Die Daten der PDS-Messungen in Abb. 7.4b von unterschiedlich getemperten  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Schichten zeigen, dass diese Verringerung der Leitfähigkeit nicht durch eine Verschlechterung der Kristallstruktur begründet sein kann. Folglich müssen andere Prozesse für die Degradation der Leitfähigkeit verantwortlich sein.

Aus diesem Grund wurde eine Reihe von weiteren Untersuchungen durchgeführt, um diese Prozesse aufzudecken und zu verstehen. Hierfür wurde ein oxidiertes Wafer mit einer aufgedampften  $\text{SnO}_2\text{/Sb}$ -Schicht mit 5%-Gewichtsbeimengung Sb durch Brechen in eine Vielzahl von Substraten vereinzelt. Die Schichtdicke der  $\text{SnO}_2\text{/Sb}$ -Schicht betrug dabei  $\sim 950$  nm und wurde vor dem Vereinzeln bei einer Temperatur von  $1050^{\circ}\text{C}$  in einem Ofen mit Umgebungsluft für 4 Stunden getempert. Dieses Verfahren stellte sicher, dass alle Proben in ihrem Aufbau und ihrer Leitfähigkeit annähernd identisch sind. Die einzelnen Proben wurden anschließend bestimmten Temperaturen verschieden lange ausgesetzt, wobei die Temperaturen im Bereich von  $1050^{\circ}\text{C}$  bis  $1200^{\circ}\text{C}$  lagen. Nach dem Tempern wurde die Leitfähigkeit der Proben durch eine Vier-Punkt-Messung bestimmt. Die gewonnenen Messergebnisse sind in Abb. 7.10 zusammengefasst.

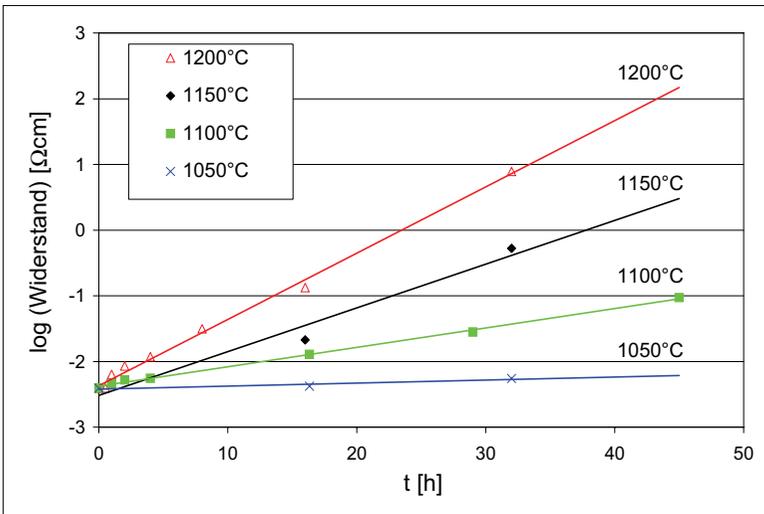


Abb. 7.10: Veränderung des spezifischen Widerstands der  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$  Proben im Laufe einer isothermen Temperung bei verschiedenen hohen Temperaturen.

Wie in Abb. 7.10 zu erkennen ist, besitzen alle Proben am Anfang einen spezifischen Widerstand von etwa  $\sim 3950 \mu\Omega\text{cm}$ . Daneben zeigen die Daten, dass es durch eine längere Temperung zu einer rapiden Verringerung der Leitfähigkeit kommt, wodurch der mit Gleichstrom gemessene spezifische Widerstand aller Proben exponentiell ansteigt. Des Weiteren veranschaulicht die unterschiedliche Steigung der abgebildeten Messreihen, dass es einen Zusammenhang zwischen Temperatur und Degradation existiert. Um so höher die Temperatur ist, desto schneller verringert sich die Leitfähigkeit der Schicht. Hierbei ist zu betonen, dass die Proben während der Temperung keinerlei elektrischem Strom, etwa zum aktiven Beheizen der Proben, ausgesetzt waren. Bei der Degradation handelt es sich somit um einen rein thermischen Effekt.

Die Resultate in Abb. 7.10 zeigen, dass  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Schichten an einer thermischen Degradation leiden, wenn sie für längere Zeit einer Temperatur von  $1050^\circ\text{C}$  und mehr ausgesetzt sind. Anhand dieser gewonnenen Daten kann eine  $E_A$  für die thermische Degradation bestimmt werden. Bestimmung und Vergleich der  $E_A$  sowie die daraus resultierende Eignung als hochtemperaturfähige Heizermetallisierung werden im später folgenden Abschnitt „Bestimmung der  $E_A$  der thermischen Degradation“ ab Seite 98 diskutiert.

Der nächste logische Schritt war es, nun den Grund für diese thermische Degradation der Leitfähigkeit herauszufinden. Zu diesem Zweck wurden weitergehende Untersuchungen der getemperten Proben durchgeführt. Unter anderem wurden an den Schichten Untersuchungen mit Hilfe der Röntgeninduzierten Photoelektronenspektroskopie (engl. X-ray Photoelectron Spectroscopy, kurz XPS) und PDS-Messungen durchgeführt [Hüf.82, Brig.90, Sch.96]. Die Resultate dieser Messungen und ihre Interpretation sollen im Folgenden erörtert werden.

### 7.5.1 XPS-Untersuchung der getemperten Schichten

Die in Abb. 7.11a dargestellten Resultate der XPS-Messung zeigen, dass der Scheitelpunkt der  $\text{Sn}3d\ 5/2$  Kurve kaum durch das Tempern bei den verwendeten hohen Temperaturen beeinflusst wird [Spa.07b]. Dies offenbart, dass der Zustand des  $\text{SnO}_2$  und seiner Stöchiometrie zumindest an der Schichtoberfläche sich fast gar nicht geändert hat. Diese Tatsachen entsprechen den Ergebnissen, welche man bereits bei den in Abb. 7.4 dargestellten PDS-Messungen der Kristallinität vorgefunden hat. Auch hier wurde keinerlei Veränderung der Kristallstruktur oberhalb von  $1050^\circ\text{C}$  beobachtet.

Ein anderes Bild zeigen die Ergebnisse in Abb. 7.11b. Sie offenbaren, dass bei der Messkurve des  $\text{Sb}3d\ 5/2$  eine systematische Verringerung der Absorption abhängig von der Temperatur zu beobachten ist. Dies deutet auf eine thermisch bedingte Verarmung des Dotanden Sb in den obersten Schichtbereichen hin, höchstwahrscheinlich verursacht durch ein langsames Ausdiffundieren des Sb aufgrund der für das Tempern verwendeten hohen Temperaturen.

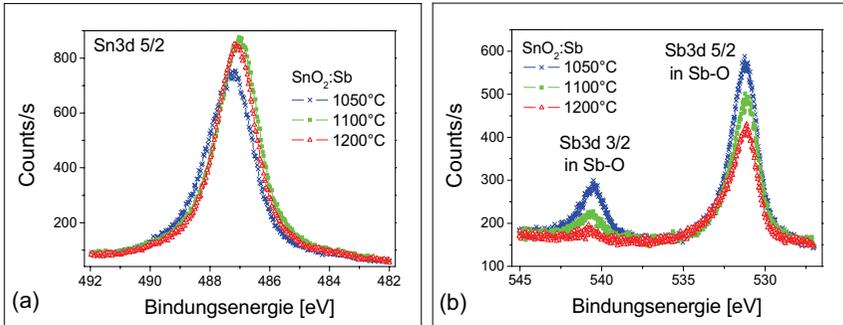


Abb. 7.11 XPS Spektrum von Sn bzw.  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$  nach der Temperung bei unterschiedlichen Temperaturen: (a) die Messergebnisse des Sn werden kaum durch die unterschiedlichen Temperaturen beeinflusst; (b) die Scheitelhöhe der Sb-Messkurven verringert sich jedoch bei höheren Temperaturen deutlich.

Durch die geringe Eindringtiefe der Elektronen erhält man bei einer XPS-Messung nur Informationen über die obersten Nanometer einer Schicht [Hen.91, Ert.85]. Aus diesem Grund kann diese Methode nicht angewendet werden, um eine eindeutige Aussage über den Verlust des Sb als Dotiermaterial in der gesamten  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Schicht der getemperten Proben zu erhalten. Aus diesem Grund wurden zusätzliche PDS-Messungen mit den getemperten Proben durchgeführt, deren Ergebnisse im Folgenden kurz erläutert werden sollen.

### 7.5.2 PDS-Messungen zur Untersuchung der Sb-Verarmung

Wie im vorherigen Abschnitt bereits erläutert, wurden zusätzliche PDS-Messungen durchgeführt, um eine eventuelle Verarmung des als Dotanden dienenden Sb in der gesamten Schicht nachzuweisen [Jac.81]. In der Tat zeigen auch die in Abb. 7.12 dargestellten Ergebnisse, dass eine Temperung der Proben oberhalb 1050°C zu einer Verringerung der Plasmaabsorption im niedrigen Energiebereich führt. Die im vorherigen Abschnitt besprochenen XPS-Ergebnisse werden hiermit bestätigt.

Die PDS-Daten belegen somit, dass bei Temperaturen oberhalb 1000°C die Diffusionslänge des Sb eine zur Dicke der  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Schicht vergleichbare Größe erreicht und dass infolgedessen eine Verarmung des Sb durch Ausdiffundieren und Abdampfen aus der Schicht stattfindet. Für einen langzeitstabilen Betrieb von  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Heizern muss deshalb deren Temperatur auf Temperaturen unterhalb 1000°C limitiert werden. Diese Beschränkung liegt jedoch weit über den möglichen Temperaturbereichen metallischer Heizelemente deren Leistungsgrenzen bei ~600°C liegen.

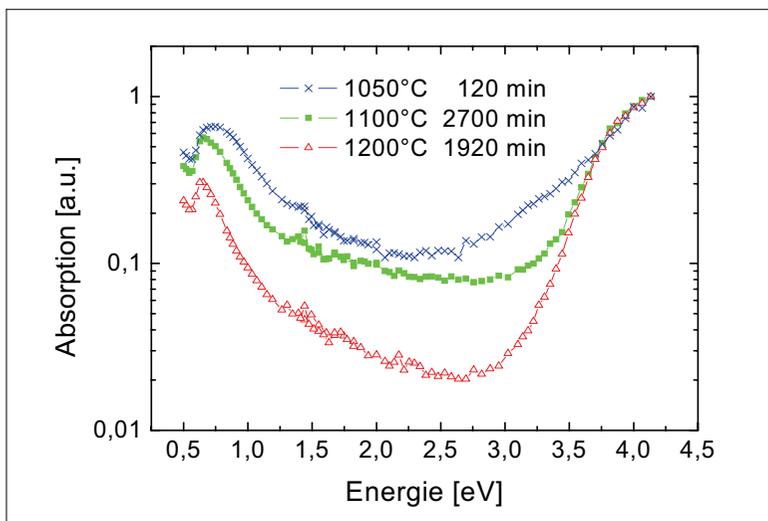


Abb. 7.12: Optisches Absorptionsspektrum einer SnO<sub>2</sub>:Sb Schicht nach Temperung bei Temperaturen oberhalb von 1050°C. Die Verringerung der Plasmaabsorption bei niedrigen Energien ( $h\nu < 2\text{eV}$ ) kann auf einen Schwund des Dotiermaterials Sb zurückgeführt werden.

Die bei der Untersuchung der thermischen Stabilität gewonnenen Ergebnisse erlauben es, eine Aktivierungsenergie  $E_A$  für die thermische Degradation zu bestimmen und eine Lebenszeitabschätzung von SnO<sub>2</sub>:Sb-Heizern durchzuführen. Der folgende Abschnitt erläutert die dabei gewonnenen Ergebnisse und vergleicht die Leistungsfähigkeit und Lebensdauer des SnO<sub>2</sub>:Sb mit anderen untersuchten Heizermaterialien.

## 7.6 Diskussion - $E_A$ und Lebensdauer der SnO<sub>2</sub>:Sb-Heizer

Nachdem die thermischen Degradationsmechanismen der SnO<sub>2</sub>:Sb-Schichten bekannt sind, können die bei der Temperung gewonnenen und in Abb. 7.10 illustrierten Ergebnisse benutzt werden, um die relative Widerstandsdrift  $(1/R) \cdot dR/dt$  als Funktion der Temperatur zu bestimmen. Mit Hilfe dieser Funktion wird es möglich, durch Extrapolation die Widerstandsdrift zu Temperaturen hin zu extrapolieren, wo deren direkte Bestimmung durch Kurzzeitexperimente nicht mehr möglich war. Durch Extrapolation kann somit die Leistungsfähigkeit von SnO<sub>2</sub>:Sb-Heizern mit derjenigen der zuvor untersuchten Heizermaterialien verglichen werden. Des Weiteren kann anhand der Temperaturabhängigkeit der Widerstandsdrift die Aktivierungsenergie  $E_A$  der Degradation mittels Regression der Datenpunkte bestimmt werden.

### 7.6.1 Bestimmung von $E_A$ der thermischen Degradation

Eine Gegenüberstellung der verschiedenen potentiellen Heizermaterialien zeigt Abb. 7.13. In dem Arrhenius-Diagramm werden die in Abb. 7.10 dargestellten Daten der relativen Widerstandsdrift des  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$  mit den Daten der zuvor untersuchten Materialien verglichen.

Die Werte der anderen Materialien wurden, wie bereits in Kapitel 6 „Hochtemperaturfähige Metallisierungen“ bereits beschrieben, durch beschleunigte Alterungstests bestimmt. Für den Vergleich des  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$  mit anderen Materialien wurden in Abb. 7.13 lediglich die Daten von Si:B sowie Pt verwendet, da diese Materialien die beste Leistungsfähigkeit unter den bisher untersuchten Materialien aufzeigten [Spa.06]. Aus den in Abb. 7.13 dargestellten Driftwerten offenbart sich, dass Heizer aus Edelmetall eine schlechtere Leistung aufzeigen als Halbleiterbasierte Heizer. Innerhalb der Gruppe der dotierten Halbleiter übertrifft  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$  bei weitem die Leistung von Si:B. Durch Regression kann anhand der Steigung des jeweiligen Arrhenius-Graphen die Aktivierungsenergie  $E_A$  für die Degradation der verschiedenen Materialien bestimmt werden. Diese beträgt für Pt  $\sim 2,2$  eV, für Si:B  $\sim 4,3$  eV und für  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$   $\sim 9,45$  eV.

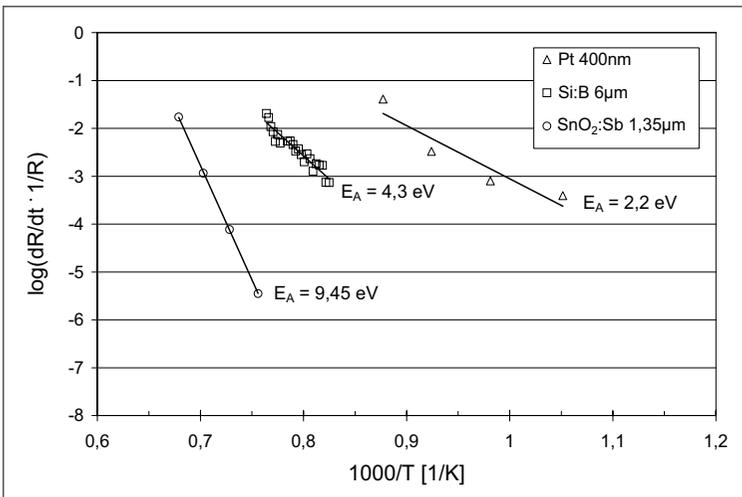


Abb. 7.13: Temperaturabhängigkeit der relativen Widerstandsdrift von  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ . Die Steigung des Arrhenius-Graphen bestimmt die  $E_A$  des neuen Heizermaterials und erlaubt somit den Vergleich der Hochtemperaturfähigkeit mit den bereits untersuchten Heizermaterialien.

Eine weitere Möglichkeit, die Leistung der unterschiedlichen Materialien zu vergleichen, ist die Temperatur zu bestimmen, bei welcher die jeweilige Degradationsrate auf  $10^{-2}/s$  angestiegen ist. Diese Grenztemperaturen liegen für die aufgeführten Materialien bei  $835^\circ\text{C}$  für Platin-Heizer,  $1030^\circ\text{C}$  für Si:B-Heizer und  $1190^\circ\text{C}$  für auf  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$  basierende Heizer.

Als nächster Schritt kann nun anhand der bestimmten  $E_A$  von  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$  eine temperaturabhängige Lebenszeitabschätzung beim Einsatz als Heizermaterial für Mikroheizer erfolgen.

## 7.6.2 Vergleich der Lebensdauerabschätzung von $\text{SnO}_2\text{:Sb}$

Die erhaltenen  $E_A$  erlauben nun die Lebensdauer von Mikroheizern abzuschätzen, die auf den verschiedenen Materialien basieren. Als Lebensdauer wird hierbei die Zeit definiert, in der eine eventuelle Widerstandsdrift nicht durch kurzzeitige Experimente festgestellt werden kann. Für eine brauchbare Lebensdauerabschätzung wird als Grenzwertkriterium eine akzeptable Widerstandsdrift von 5% relativ zum anfänglichen Widerstandswert gesetzt. Hierdurch lassen sich nun die maximal haltbaren Betriebstemperaturen für eine bestimmte Lebensdauererwartung zuverlässig abschätzen.

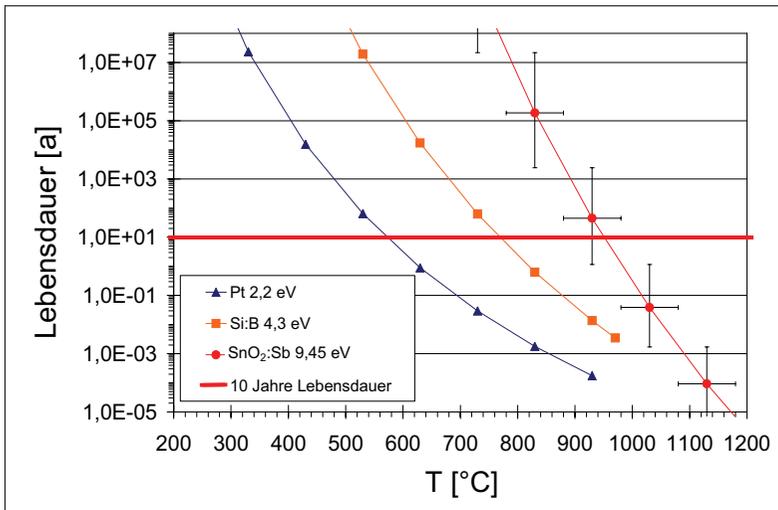


Abb. 7.14: Lebenszeitabschätzung des  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$  bestimmt durch die Daten aus Abb. 7.13. Die horizontale schwarze Linie definiert eine Lebensdauer von 10 Jahren. Die entsprechende Temperaturbeschränkung der einzelnen Materialien kann an der Abszisse abgelesen werden. Die Fehlerbalken der  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Werte entsprechen der Temperaturinhomogenität auf der beheizten Stegmembran des thermischen IR-Emitters.

Die in Abb. 7.14 dargestellten Lebensdauerabschätzungen veranschaulichen nochmals die unterschiedliche Leistungsfähigkeit der verschiedenen Heizermaterialien. So definiert die im Diagramm horizontal verlaufende schwarze Linie eine Lebenserwartung von 10 Jahren. Die entsprechende Temperaturbeschränkung der einzelnen Materialien kann an der Abszisse abgelesen werden. Um diese Lebenserwartung zu erfüllen, sollten Pt-Heizer folglich nicht mit

mehr als 580°C betrieben werden. Für auf Si:B basierende Heizer ergibt sich eine maximale Betriebstemperatur von 780°C, was somit eine Erweiterung des möglichen Temperaturbereiches um fast 200°C gegenüber den Pt-Heizern darstellt. SnO<sub>2</sub>:Sb-Heizer versprechen jedoch bei Betriebstemperaturen von bis zu 950°C einen Dauerbetrieb von 10 Jahren und verdeutlichen somit ihre überlegene Leistungsfähigkeit bei diesen hohen Betriebstemperaturen. Die Größe der dargestellten Fehlerbalken entspricht hierbei der beobachteten Temperaturinhomogenität auf der beheizten Stegmembran des thermischen IR-Emitters. Die dargestellten Betriebstemperaturen entsprechen den durchschnittlichen Temperaturen des betriebenen thermischen IR-Emitters<sup>8</sup>. Der nächste Schritt besteht nun in einer experimentellen Überprüfung der für die SnO<sub>2</sub>:Sb-Heizer erhaltenen Lebensdauerabschätzung. Hierfür wurden Langzeitheizversuche mit den realisierten Emittlern mit SnO<sub>2</sub>:Sb-Heizern im kritischen Temperaturbereich von T > 900°C durchgeführt. Durchführung und Resultat dieser Versuche werden im nächsten Abschnitt erläutert.

### 7.6.3 Validierung der Lebenszeitabschätzung

Um eine unabhängige Bestätigung der durchgeführten Lebenszeitabschätzungen zu erhalten, wurden Langzeitversuche mit SnO<sub>2</sub>:Sb-basierten Emittlern im Dauerbetrieb bei Betriebstemperaturen T > 900°C durchgeführt. Damit gewährleistet wurde, dass nicht äußere Einflüsse das Ergebnis verfälschen, wurden die Emittler in ein mit Umgebungsluft gefülltes Stahlrohr eingebaut und dieses anschließend luftdicht versiegelt. Die Daten in Abb. 7.15 zeigen die Widerstandsentwicklung eines solchen langzeitbetriebenen SnO<sub>2</sub>:Sb-Emitters.

Betrachtet man die ersten 7 Wochen des Langzeitversuches mit den ersten beiden Beheizungsphasen von 930° und 990°, so zeigte sich am Anfang dieser Phasen sogar ein leichtes Absinken und eine Stabilisierung des Heizerwiderstandes auf einen etwas niedrigeren Widerstandswert. In diesen 7 Wochen verringerte sich der Heizerwiderstand somit nur leicht und kann folglich nicht durch ein Ausdampfen des Sb-Anteils begründet werden. Hierbei ist zu betonen, dass die aufgeführten Temperaturen die maximale Temperatur auf der beheizten Stegmembran des thermischen IR-Emitters darstellen. Erst nach einer erneuten Erhöhung der Heizleistung auf 1030°C zeigte sich eine eindeutige Degradation des Heizerwiderstandes, welche innerhalb von nur 24 Stunden zum Versagen des Emitters führte.

Ein solches Verhalten ist auf den ersten Blick überraschend. Betrachtet man jedoch den sehr hohen Wert der Aktivierungsenergie von 9,45 eV für die thermische Degradation und den daraus resultierenden starken Abfall der Lebenserwartung bei einer Erhöhung der Temperatur, so ist dieses Verhalten im Einklang mit den bisher aufgeführten Ergebnissen und ein schnelles Versagen der SnO<sub>2</sub>:Sb-Heizer bei einer relativ nur geringfügigen Temperaturerhöhung zu erwarten. Bezug nehmend auf die Lebensdauerabschätzung in Abb. 7.14 und in Anbetracht

---

<sup>8</sup> siehe Kapitel 5.1 „Heizleistungscharakteristik des thermischen IR-Emitters“ ab Seite 53.

der Temperaturinhomogenität auf der beheizten Stegmembran, dargestellt durch Fehlerbalken von  $\Delta T = \pm 50^\circ\text{C}$ , erwartet man eine nutzbare Lebenszeit bei  $1030^\circ\text{C}$  von 15 bis zu 350 h. Dass die beobachtete Lebenszeit des Emitters nur knapp oberhalb der minimalen Lebenszeiteinschätzung liegt ist nicht überraschend, da die Degradationsgeschwindigkeit durch die Hotspots (siehe Abb. 7.19) des Emitters-Designs bestimmt wird. Aus diesem Grunde stimmen die Resultate des Langzeit-Heizversuches mit der Lebensdauerabschätzung überein und bestätigen somit die Verwendbarkeit des im vorherigen Abschnitt beschriebenen Extrapolationsverfahrens.

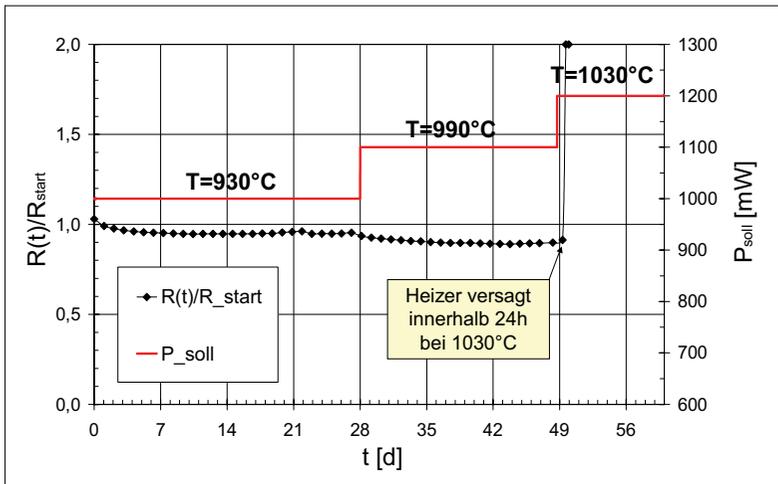


Abb. 7.15: Ergebnis eines Dauerheizversuchs unter Verwendung eines thermischen IR-Emitters mit Heizerstrukturen basierend auf  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ . Während des Langzeitversuchs wurde der Mikroheizer mit konstanter Heizleistung betrieben. Die hierbei stufenweise gesteigerte Heizleistung wird durch die obere Kurve dargestellt.

Neben der eigentlichen Degradation, also der irreversiblen Widerstandsänderung der Heizerstruktur, variiert der Widerstand des  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ -Heizers auch durch äußere Einflüsse. So besitzt  $\text{SnO}_2$  eine resistive Gassensitivität, welche von Temperatur des  $\text{SnO}_2$  und den in der Umgebung vorhandenen Gasen abhängt [Ahl.00, Mos.91]. Ein weiterer zu untersuchender äußerer Einfluss auf die Leistungsfähigkeit einer  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ -Metallisierung stellt eine gänzlich sauerstofffreie Atmosphäre dar, da der fehlende atmosphärische Sauerstoff zu einem Abdampfen des im  $\text{SnO}_2$  gebundenen Sauerstoffs führt. Im folgenden Abschnitt werden diese äußeren Einflüsse auf das  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  als Heizermaterial untersucht und die Resultate erläutert.

## 7.7 Äußere Einflüsse auf die $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Metallisierung

$\text{SnO}_2$  wird in der Mikrosystemtechnik auch für die Herstellung von Gassensoren verwendet. Hierbei macht man sich die gassensitive Eigenschaft des Materials zu Nutze, indem sich je nach vorhandenen Gaskonzentrationen der Widerstand des Materials erhöht oder verringert. Aus diesem Grund ist es eine wichtige Frage, in wie weit sich diese resistive Gassensitivität auf die Funktion als Heizermetallisierung auswirkt. Des Weiteren wurde untersucht, welche Auswirkung eine vollkommene Abwesenheit von  $\text{O}_2$  in der Umgebungsluft für die Heizermetallisierung hat. In den folgenden zwei Abschnitten werden die durchgeführten Versuche beschrieben und deren Resultate erläutert.

### 7.7.1 Gassensitivität der $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Metallisierung

Um den Einfluss verschiedener Gasatmosphären auf den Widerstand einer Heizermetallisierung aus  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$  zu untersuchen, wurden IR-Emitter mit  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Heizern aktiv beheizt und verschiedenen Störgasen ausgesetzt. Die Versuche wurden in einer abgeschlossenen Gaskammer unter Raumtemperatur und Umgebungsdruck durchgeführt. Die eingeleiteten Störgase Kohlenmonoxid ( $\text{CO}$ ), Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ), Propan ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ), Stickstoffdioxid ( $\text{NO}_2$ ) und relative Feuchte wurden durch eine Zuführung direkt auf den beheizten Emitter gelenkt. Die Betriebstemperatur des Emitters betrug während des Versuches etwa  $800^\circ\text{C}$ , wobei eine konstante Versorgungsspannung von 114 V verwendet wurde. Die Ergebnisse des Versuchs sind in Abb. 7.16 dargestellt.

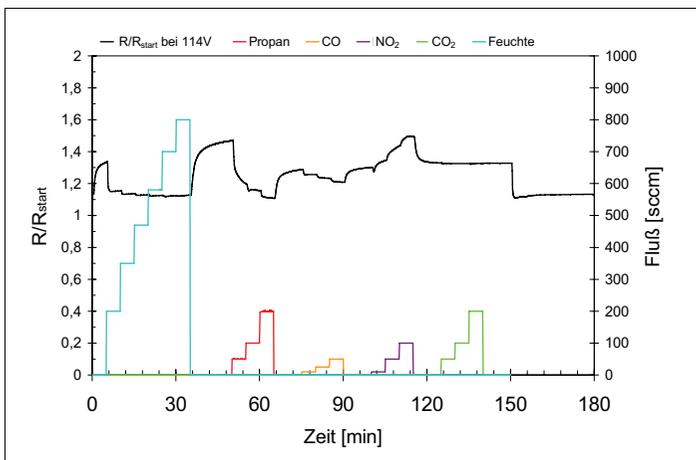


Abb. 7.16: Relative Widerstandsentwicklung von  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$  in Abhängigkeit von den zugeführten Störgaskonzentrationen bzw. bei unterschiedlicher Luftfeuchte. Die Betriebstemperatur des Heizers betrug etwa  $800^\circ\text{C}$ .

Aufgetragen ist hier die relative Widerstandsentwicklung in Abhängigkeit von den vorliegenden Gasen bzw. Luftfeuchtigkeiten und deren Konzentrationen. Hierbei werden die unterschiedlichen Gaskonzentrationen und Luftfeuchtigkeiten durch ihren Anteil am Gesamtfluss von 1000 sccm von synthetischer Luft (80% N<sub>2</sub> / 20% O<sub>2</sub>) ausgedrückt. Diese zugeschalteten Gasflüsse wiesen je nach Gas folgende Konzentrationen auf: 2% CO, 2% CO<sub>2</sub>, 1% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 100 ppm NO<sub>2</sub>. Zwischen den verschiedenen Störgasen wird die Messkammer 10 Minuten mit synthetischer Luft gespült.

Man erkennt, dass der relative Widerstand des Emittierheizers in Abhängigkeit von den verwendeten unterschiedlichen Gaskonzentrationen zwar variiert, aber im Vergleich zu kommerziellen Gassensoren eine nur sehr schwache Gassensitivität besitzt. Die relative Widerstandsveränderung des Emitters variierte bei den unterschiedlichen Gasen, um bis zu 0,6. Konventionelle Gassensoren weisen demgegenüber relative Widerstandsänderungen von  $R/R_{\text{start}} = 10-100$  bei den verwendeten Gasen und Gaskonzentrationen auf [Mos.91].

Der geringe Einfluss der Gase lässt sich zum einen durch die glatte Oberfläche des SnO<sub>2</sub>:Sb erklären. Die Beschaffenheit der Materialoberfläche beeinflusst entscheidend das Maß der Gassensitivität [Wöl.00, Keu.00, Ahl.06]. Je glatter das Material, desto geringer ist der Einfluss der Oberflächenreaktionen auf den Gesamtwiderstand des Materials. Des weiteren wird die Gassensitivität auch durch die hohe Dotierung und die große Schichtdicke der SnO<sub>2</sub>:Sb-Metallisierung von ~950 nm stark reduziert. Die resistive Gassensitivität ist ein Oberflächeneffekt und beeinflusst somit nur eine nur wenige nm dicke Oberflächenschicht, in die Oberflächenbandverbiegung einzudringen vermag. Letztendlich liegen die Betriebstemperaturen des Emitters von 800°C weit über den optimalen Temperaturen von 400-600°C des gassensitiven Effekts [Gar.99, Ahl.00, Dol.03].

Die Funktion der hochtemperaturfähigen Heizermetallisierung wird somit nur minimal durch eventuell vorliegende Störgase beeinflusst. Ein stabiler Betrieb bei hohen Temperaturen und in unterschiedlichen Umgebungen ist trotz der leichten Gassensitivität somit problemlos möglich. Eventuelle Schwankungen des Heizewiderstands durch einen gassensitiven Effekt können durch das Anpassen der Betriebsspannungen, also einer Kontrolle der verwendeten Heizleistung, leicht kompensiert werden.

### 7.7.2 Heizerdegradation unter Sauerstoffabschluss

Bei den bisher beschriebenen Untersuchungen der Heizermetallisierung aus SnO<sub>2</sub>:Sb waren die Emittier Umgebungsluft ausgesetzt. Hierbei zeigte es sich, dass bei den hohen Betriebstemperaturen von bis zu 1000°C in sauerstoffhaltiger Atmosphäre ein permanenter Ausheilungsprozess der Heizermetallisierung stattfindet. Wie verhält sich jedoch diese Heizermetallisierung in einer sauerstofffreien Atmosphäre?

Um diese Frage zu klären, wurde eine Messung bei normalem Umgebungsdruck in einer offenen, aber permanent mit N<sub>2</sub> gespülten Teströhre durchgeführt. Der Emittier wurde

während des Betriebs im ungekapselten Zustand vermessen, wodurch er einem stetigen  $N_2$ -Fluss ausgesetzt war. Abb. 7.17 zeigt den relativen Widerstandsverlauf des  $SnO_2:Sb$ -Heizers während des Versuchs.

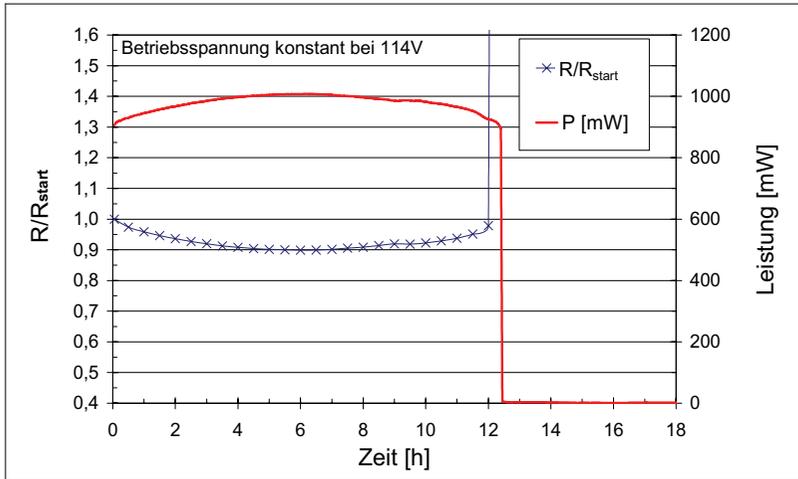


Abb. 7.17: Entwicklung des relativen Widerstands der Heizermetallisierung aus  $SnO_2:Sb$ . Der Heizer wurde konstant mit 114 V Betriebsspannung beheizt, was zu Beginn einer Heizleistung von 900 mW bzw.  $T \sim 800^\circ C$  im  $N_2$ -Fluss entsprach. Während des Betriebs nahm der Heizerwiderstand zunächst stetig ab und stieg danach auf etwa den Ursprungswert wieder an. Danach erfolgte ein rapides Versagen des  $SnO_2:Sb$  Heizers.

Der Widerstandsverlauf legt dar, dass das  $SnO_2:Sb$  unter diesen Bedingungen ein anderes Verhalten zeigt als in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre. Der Emittor wurde während des Versuchs mit einer konstanten Heizspannung von 114 V betrieben. Diese Spannung entsprach anfänglich einer Heizleistung von 900 mW bzw. einer Betriebstemperatur von etwa  $800^\circ C$  im  $N_2$ -Fluss. Während des Versuchs verringerte sich der Widerstand der Metallisierung kontinuierlich, wodurch sich die vorliegende Heizleistung und die Emittortemperatur erhöhte. Dieser Effekt verlangsamte sich und ging schließlich in eine fortschreitende Widerstandserhöhung der Metallisierung über, die sich bis zur Zerstörung des Heizers noch beschleunigte (siehe Abb. 7.18). Die  $SnO_2:Sb$ -Metallisierung versagte unter diesen Umständen bereits nach 12,5 Stunden bei Heizleistungen von maximal 1000 mW.

Das Verhalten der  $SnO_2:Sb$ -Heizer lässt sich wie folgt erklären. In der sauerstofffreien Atmosphäre wird das Zinnoxid reduziert. Die entstehenden Sauerstoff-Leerstellen erhöhen zuerst die Leitfähigkeit des Materials. Anschließend wird jedoch in dem entstehenden Zinn von den hohen auftretenden Stromdichten Elektromigration verursacht. Dadurch steigt der Heizerwiderstand an und führt schließlich zum Versagen des Heizers [Hen.91, Ter.97].

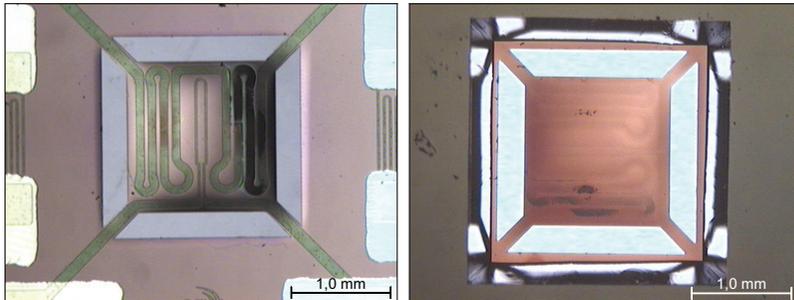


Abb. 7.18: (Links) Vorderseite des Emitters mit deutlich sichtbarer Degradation im Bereich der Hotspots; (rechts) mit Durchlicht betrachtete Rückseite des degradierten Emitters.

In Abb. 7.18 wird deutlich, dass die Degradation der Heizermetallisierung besonders an den beidseitig vorhandenen Hotspots des Heizer-Designs stattfand. Die höheren Temperaturen in diesen Bereichen führten zu einer beschleunigten Ausdiffusion des Sauerstoffs aus dem  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$  bis zum endgültigen Versagen des Emitterheizers. Demzufolge ist für den Einsatz einer Heizermetallisierung aus  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$  die Anwesenheit von  $\text{O}_2$  erforderlich bzw. eine Kapselung des Mikroheizers notwendig, um eine Reduktion des Metalloxids  $\text{SnO}_2$  zu verhindern.

## 7.8 Maximale Betriebstemperatur von $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Heizern

Wurde bisher die Langzeitstabilität des  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$  als Heizermetallisierung untersucht und mit der Leistungsfähigkeit anderer Heizermaterialien verglichen, so soll hier die für kurze Zeit maximal erreichbare Temperatur der realisierten thermischen  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Emitter ermittelt werden. Zur Ermittlung dieser Temperaturen wurden I(U)-Heizerkennlinien aufgenommen.

In Abb. 7.19 zeigt das linke Bild einen Emitter mit  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Heizer. Die  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Metallisierung hebt sich dabei grünlich von der darunterliegenden violetten  $\text{SiO}_2$ -Passivierungsschicht ab.

Auf dem rechten Bild ist die Stegmembran eines mit 2,4 W betriebenen Emitters abgebildet. Diese Heizleistung entspricht einer Temperatur von fast  $1400^\circ\text{C}$ . Die verwendete CCD-Kamera gibt nicht die wirkliche Helligkeit der strahlenden Stegmembran wieder, vermittelt jedoch ein gutes Bild über die vorliegende Temperaturverteilung auf der Stegmembran. Das Bild illustriert daneben auch, dass der Heizer aus dotiertem Metalloxid eine höhere Emissivität als  $\text{SiO}_2$  besitzt.

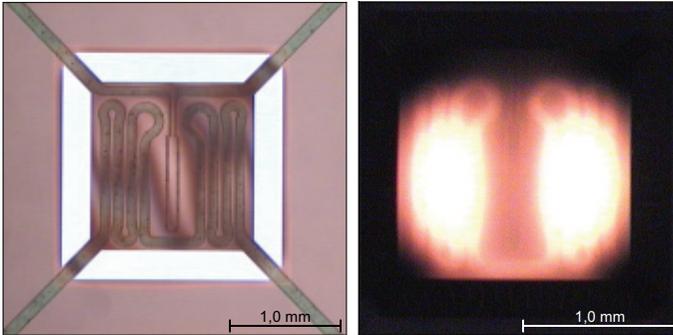


Abb. 7.19: (Links) 6  $\mu\text{m}$  dicke Si-Stegmembran des IR-Emitters mit  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Metallisierung; (rechts) Stegmembran des aktiven Emitters bei einer Heizleistung von 2,4 W mit  $T \sim 1400^\circ\text{C}$ .

Während dieser Versuche wurde die Versorgungsspannung  $U_{\text{heiz}}$  von 0 V ausgehend alle 0,5 Sekunden um 1 V erhöht, bis der verwendete thermische IR-Emitter versagte. Die aufgenommene  $I(U)$ -Kennlinie des Heizers ist in der folgenden Abb. 7.20 dargestellt. Aus der abgebildeten Kennlinie des Heizers in Abb. 7.20 ist bis zum Versagen des Emitters kein Hinweis auf eine Degradation der Heizerstruktur erkennbar.

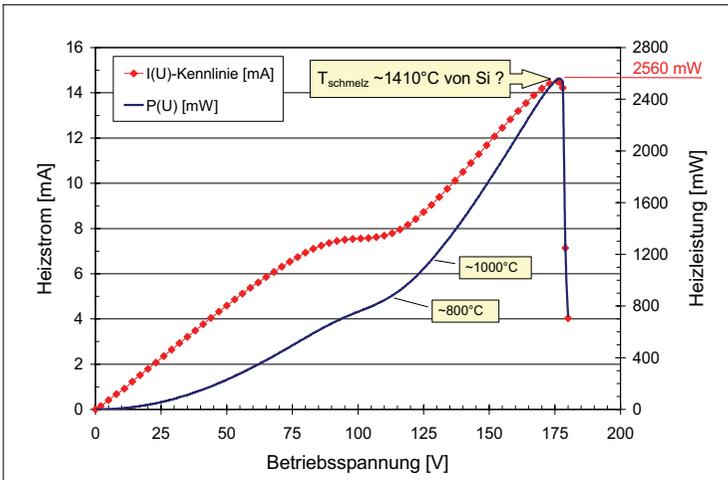


Abb. 7.20:  $I(U_{\text{heiz}})$ -Kennlinie bis zum Versagen des  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Emitters bei 180 V bzw 2,56 W Heizleistung; (rot)  $I(U_{\text{heiz}})$ -Kennlinie; (blau)  $P(U_{\text{heiz}})$ -Kennlinie.

Dies deutet darauf hin, dass nicht die  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Metallisierung bei den hohen Temperaturen versagt hat, sondern dass der Träger – also die Stegmembran aus Silizium – geschmolzen ist. Die Ergebnisse der durchgeführten Experimente zeigen somit, dass das  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$  eingesetzt als Heizmetallisierung einen Temperaturbereich erschließt, der zumindest kurzzeitig über der Schmelztemperatur von Silizium von  $1410^\circ\text{C}$  liegt. Abb. 7.21 zeigt den IR-Emitter nach dem Schmelzen der Stegmembran aus Si. Die  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Metallisierung weist an den intakten Heizmäandern keine feststellbaren Degradationsdefekte, wie z.B. etwa Einschnürungen oder Verfärbungen des Materials auf.

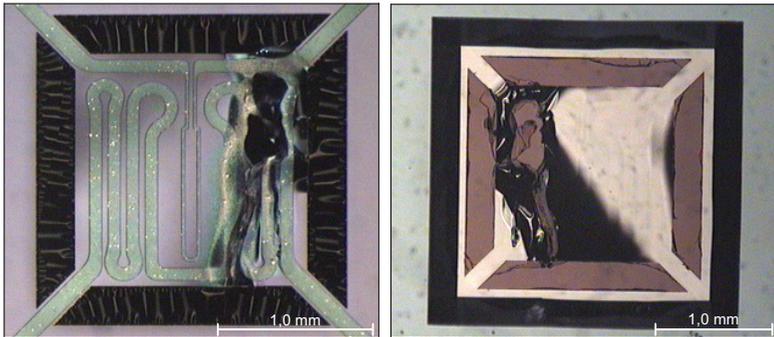


Abb. 7.21: Defekter IR-Emitter nach der Aufnahme der I(U)-Kennlinie: (links) Vorderseite der geschmolzenen Stegmembran. Auf der intakten linken Seite der Stegmembran zeigt der  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Heizer keinerlei Degradationsspuren; (rechts) Rückseite der geschmolzenen Stegmembran.

Die maximale Heizleistung des Emitters bis zum Versagen der Silizium-Stegmembran betrug  $P = 2,56 \text{ W}$ . Die in Kapitel 5.1 „Heizleistungscharakteristik des IR-Emitters“ abgeschätzte notwendige Heizleistung für eine Temperatur von  $1410^\circ\text{C}$ , also der Schmelztemperatur von Si, betrug  $\sim 2,8 \text{ W}$ , was mit dem experimentell bestimmten Wert relativ gut übereinstimmt.

Durch den Einsatz von Siliziumkarbid ( $\text{SiC}$ ) als Trägermaterial anstatt von Si ließen sich mit einer  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Heizmetallisierung zumindest kurzzeitig Temperaturen von über  $1400^\circ\text{C}$  erreichen.  $\text{SiC}$  besitzt, neben einer höheren mechanischen Stabilität, eine Temperaturbeständigkeit von bis zu  $2300^\circ\text{C}$  [Mö1.99, Krö.96, Dat.91]. Das folgende Kapitel beschreibt die Realisierung eines solchen Mikroheizers basierend auf  $\text{SiC}$ .



## 8 Hochtemperatur-Mikroheizer basierend auf SiC

Im vorangegangenen Kapitel wurden die Grenzen einer auf Si basierenden Plattformtechnologie verdeutlicht. Aus diesem Grunde wird in diesem Kapitel das Konzept und die Realisierung eines mikromechanischen Mikroheizers für Gassensoren basierend auf einer Stegmembran aus Siliziumkarbid (SiC) beschrieben und die Vorteile und Nachteile des SiC gegenüber Si erläutert, sowie die Eignung des SiC für die Mikrosystemtechnik diskutiert. Anhand der Realisierung eines auf SiC basierenden Mikroheizers für Hochtemperaturgasensoren wird die Praxistauglichkeit des Materials untersucht.

Ziel hierbei war die Entwicklung einer hochtemperaturfähigen SiC-Technologie für die Herstellung von anwendungsadaptierten Mikrosystemen, die sich für den Einsatz in mechanisch, thermisch sowie korrosiv belastenden Umgebungen eignen. Im Vergleich zu konventionellen makroskopischen Sensoren zeichnen sich diese Mikrostrukturen zudem durch einen geringen Heizleistungsverbrauch und sehr geringen thermischen Zeitkonstanten aus.

### 8.1 Siliziumkarbid als Material

Siliziumkarbid ist eine natürlich vorkommende Verbindung, welche sich unter bestimmten Voraussetzungen aufgrund der Affinität zwischen Silizium und Kohlenstoff (C) bildet [Cho.97]. SiC existiert als Einkristall in mehr als 170 Polytypen mit kubischer, hexagonaler und rhomboedrischer Struktur. Der einzige Polytyp, der mit einer kubischen Gitterstruktur vorkommt, wird als 3C-SiC oder als  $\beta$ -SiC bezeichnet. Alle anderen sind unter dem Namen  $\alpha$ -SiC zusammengefasst. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ausschließlich kubisches SiC hergestellt und verwendet. Aus diesem Grunde wird sich nur mit den Eigenschaften und der Herstellung des kubischen SiC (3C-SiC) beschäftigt.

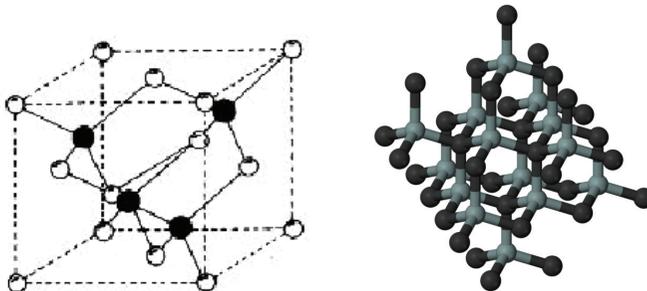


Abb. 8.1: Darstellungen der Gitterstruktur des kubischen Siliziumkarbids (3C-SiC).

Im Folgenden ist deshalb mit der Bezeichnung SiC immer kubisches SiC gemeint. 3C-SiC zeichnet sich, genau wie Si, durch eine fcc-Gitterstruktur aus (siehe Abb. 8.1). Im Gegensatz zum Si ist jedoch beim kubischen Siliziumkarbid jedes zweite Siliziumatom durch ein Kohlenstoffatom ersetzt. Solche SiC-Schichten können unter anderem heteroepitaktisch als polykristalline Schichten auf Siliziumsubstraten aufgewachsen werden [Krö.99, Möl.99]. Im nächsten Abschnitt soll hier auf die Eigenschaften von 3C-SiC eingegangen und dessen Vorzüge im Vergleich zu Silizium herausgestellt werden. Insbesondere soll die Eignung des Materials für mikromechanisch hergestellte hochtemperaturfähige Mikrosysteme erläutert werden. Anschließend wird auf die Herstellung und Verfügbarkeit von Siliziumkarbid eingegangen und die verwendete Herstellungstechnologie bei EADS beschrieben.

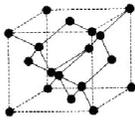
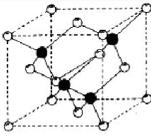
### 8.1.1 Eigenschaften von SiC im Vergleich zu Silizium

Kubisches Siliziumkarbid hat außerordentliche Materialeigenschaften und wird hauptsächlich bei hohen Temperaturen und in chemisch aggressiven Umgebungen zum Einsatz gebracht. Wegen der großen Bandlücke weist es auch bei höheren Temperaturen und höheren Spannungen, im Gegensatz zu Si, Halbleitereigenschaften auf. So besitzt es auch noch bei 600°C die elektronischen Eigenschaften eines Halbleiters während bei Si ab 200°C die Eigenleitung überwiegt und es somit seine charakteristischen Halbleitereigenschaften verliert. Des Weiteren zeichnet sich SiC durch seine hohe mechanische Stabilität bis 1000°C aus. Durch seine im Vergleich zu Si zehnfach höhere Bruchfestigkeit und seine Unempfindlichkeit gegenüber aggressiven Medien ist der Einsatz von SiC-basierender MST auch in bisher nicht denkbaren Bereichen möglich. Ein Beispiel für solch ein Einsatzgebiet sind etwa Drucksensoren in Motoren und Flugzeugturbinen, aber auch in der Flüssigkeitssensorik z.B. als Sensoren in Hydrauliksystemen von Flugzeugen [Möl.99, Ult.04].

Der für die Entwicklung von hochtemperaturfähigen Mikrosystemen wichtigste Punkt ist jedoch die hohe Temperaturbeständigkeit des Materials. Silizium besitzt einen im Vergleich zu SiC niedrigen Schmelzpunkt von 1410°C und wird bei Temperaturen oberhalb von 500°C plastisch verformbar. SiC dagegen behält seine Elastizität auch noch bei Temperaturen von mehr als 800°C und zersetzt sich erst ab einer Temperatur von 2300°C durch Sublimation [Dat.91]. In der folgenden Tabelle 6 sind die physikalischen Eigenschaften von Siliziumkarbid und Silizium vergleichend zusammengefasst [Sze.81, Mün, Lan.82]. Die in Tabelle 6 aufgeführten Eigenschaften zeigen jedoch auch die Schwierigkeiten des Materials in Zusammenhang mit der Prozessierung SiC-basierender Mikrosysteme. Bei dem kombinierten Einsatz beider Materialien führen die unterschiedlichen Gitterkonstanten zu kritischen Spannungen im Silizium, welche zu Gitterversetzungen im Si und im Extremfall zum Verbiegen des ganzen Substrates führen können. Des Weiteren stellt die Unempfindlichkeit von SiC gegenüber aggressiven Medien ein Problem bei der mikrotechnischen Strukturierung von SiC-Schichten dar.

Wurden für die Strukturierung von Si-basierten Strukturen meist nasschemische Ätzverfahren verwendet, müssen nun andere Technologien Anwendung finden. Dennoch verdeutlichen die in Tabelle 6 aufgeführten Eigenschaften das große Potential und die Vorteile von SiC- im Vergleich zu Si-basierenden Mikrosystemen. Ein Material muss aber nicht nur die gewünschten Eigenschaften mitbringen, sondern auch zum Einsatz in der Mikrosystemtechnik geeignet sein. Inwieweit Siliziumkarbid diese Bedingungen erfüllt, wird in dem folgenden Abschnitt erläutert.

Tabelle 6: Physikalische Eigenschaften von 3C-SiC im Vergleich mit Si [Sze.81, Lan.82, Mar.73].

	Silizium	Siliziumkarbid (3C-SiC)
Struktur		
Bandlücke [eV]	1,1	2,2
Indirekt	1,110 (300K)	2,22 (300K)
Direkt	3,4 (77K)	6,0 (300K)
Brechungsindex	3,6	2,6
Gitterkonstante [nm]	0,54310	0,43596
Schmelzpunkt [°C]	1410	Sublimiert ab T~2300°C
Ätzrate in 30% KOH bei 80°C [nm/min]	1317	<0,008
Krit. Bruchzähigkeit [Mpa <sup>0.5</sup> ]	0,4	4
Härte [kg/mm <sup>2</sup> ]	1000	3300
Wärmeleitfähigkeit [W/cmK]	1,45	4,9
Durchbruchfeldstärke [V/cm]	2,5·10 <sup>5</sup>	2·10 <sup>6</sup>

### 8.1.2 Eignung von SiC zum Einsatz in der Mikrosystemtechnik

Im vorherigen Abschnitt wurden die Eigenschaften von SiC mit denen von Silizium verglichen und die Vorteile aufgeführt, die SiC bzw. ein auf SiC basierendes System mitbringen würde. Zwingend für den Einsatz des Materials in der Mikrosystemtechnik ist jedoch dessen Eignung zur Herstellung mikromechanischer Strukturen.

Für die Realisierung von mikromechanisch hergestellten Membranen bzw. Stegmembranen als Plattformen für Mikroheizer muss das Material eine Zugspannung aufweisen und hochtemperaturstabil sein. Daneben muss es kombinierbar sein mit anderen Materialien, vor allem aber mit dem Trägermaterial Silizium. Auch Möglichkeiten zur Herstellung und Strukturierung des Materials müssen gegeben sein.

All diese Voraussetzungen erfüllt SiC als Material. Es kann epitaktisch auf Siliziumsubstraten in ausreichender Dicke in Form polykristalliner Schichten abgeschieden werden. Hierbei liegen die Abscheidetemperaturen mit  $\sim 1200^\circ\text{C}$  weit über den veranschlagten Betriebstemperaturen. Das auf dem Siliziumsubstrat abgeschiedene Material weist eine Zugspannung auf und ermöglicht so die Realisierung von Membranen. Daneben ist SiC, wie auch Silizium, selbstpassivierend, d.h. es bildet eine natürliche Oxidschicht auf der Oberfläche aus, wodurch eine elektrische Isolation des Materials gegenüber einer später aufgetragenen elektrisch leitfähigen Schicht, z.B. einer Heizerstruktur, gegeben ist. Auch lässt es sich auf gleiche Weise wie Si dotieren. Eine Strukturierung der abgeschiedenen SiC-Schichten ist zum einen durch trockenchemische Ätzprozesse möglich [Ric.97]. Zum anderen ist auch eine „*in situ*“ Strukturierung bereits während der Abscheidung der SiC-Schicht möglich [Eic.99a]. Diese Methode der selektiven Epitaxie wurde im Rahmen dieser Doktorarbeit zur Realisierung der SiC-Strukturen eingesetzt und wird detailliert im folgenden Abschnitt 8.4.1 beschrieben. Der große Vorteil liegt in der einfachen Strukturierung des SiC. Diese Methode erspart eine spätere technisch weit aufwendigere Strukturierung des harten Materials und mindert die mechanischen Spannungen zwischen der SiC-Schicht und dem Si als Trägermaterial. Im Folgenden wird nochmals zusammengefasst, warum SiC als Material zur mikromechanischen Herstellung von hochtemperaturfähigen Mikrosystemen geeignet ist:

- Epitaktische Abscheidung von Polykristallinem SiC auf Si-Substraten möglich.
- Abscheidetemperatur des Materials liegt bei  $T > 1000^\circ\text{C}$ .
- Dünne Membranen mit Zugspannung realisierbar.
- Elektrische Leitfähigkeit durch Dotierung einstellbar (P,N).
- Selbstpassivierende Oberfläche ( $\text{SiO}_2$ ).
- Chemisch inert gegenüber den meisten Säuren und Laugen.
- Strukturierbar durch trockenchemische Ätzung und selektive Epitaxie.

SiC kann also zur Realisierung von mikromechanisch hergestellten hochtemperaturfähigen Mikrosystemen eingesetzt werden. Bedingung ist jedoch die Verfügbarkeit solcher Schichten. Daher wird im Folgenden die Herstellung dieser Schichten mit Hilfe der eigens bei EADS entwickelten Abscheidetechnologie erläutert.

## 8.2 SiC Depositionstechnologie bei EADS

Im Rahmen mehrerer Vorgängerprojekte wurde bei EADS ein Niederdruckabscheidereaktor bzw. kurz ein LPCVD-Reaktor (LPCVD steht für engl. Low Pressure Chemical Vapour Deposition) entwickelt, der es ermöglicht, SiC in Form polykristalliner Dünnschichten heteroepitaxial auf Siliziumsubstraten abzuscheiden [Krö.95a, Krö.98 Nie.00, Cet.03]. Der entwickelte Reaktor ermöglicht zu diesem Zweck Prozesstemperaturen von bis zu 1300°C, wodurch neben der hohen Qualität der Schichten auch die Möglichkeit einer selektiven Epitaxie des SiC eröffnet wird [Eic.99a].

In den folgenden Abschnitten werden die entwickelte SiC-Technologie und deren Einsatz beschrieben. Anschließend wird auf den Abscheidprozess und die dabei ablaufenden physikalischen Prozesse eingegangen.

### 8.2.1 Abscheidetechnologie zur Herstellung von SiC-Schichten

Für die Abscheidung von SiC-Schichten auf Siliziumsubstraten steht bei EADS ein Eigenbau-Reaktor zur Verfügung, in dem Siliziumsubstrate mit Hilfe einer Strahlungsheizung auf Temperaturen von bis zu 1300°C erhitzt und in einer Niederdruckabscheidung (LPCVD) beidseitig mit SiC beschichtet werden können (siehe Abb. 8.2).



Abb. 8.2: (Links) Versuchsreaktor für die Heteroepitaxie von SiC auf Siliziumsubstraten; (rechts) Foto des LPCVD-Reaktors sowie dem Kontrollpaneel [Möl.99].

Bedingt durch die Abmaße der Anlage ist die Größe der zu verwendeten Substrate auf  $40 \times 40 \text{ mm}^2$  begrenzt. Die Substrate werden aus 100 mm Si-Wafern mit Hilfe einer Wafersäge hergestellt. Aus einem 100 mm Wafer lassen sich so bis zu sechs Substrate für den Abscheidungsprozess erzeugen. Um eine erneute Oberflächenbelegung des gereinigten Substrats zu verhindern, wird nach dem Einbau des Substrates der Abscheideraktor bis zu einem Innendruck von unter  $2 \cdot 10^{-6}$  mbar abgepumpt. Das Abpumpen geschieht mit einer Drehschieberpumpe, die als Vorpumpe dient, und einer Hochvakuumturbo-pumpe.

Abb. 8.3 zeigt den schematischen Aufbau des LPCVD-Reaktors. Wie man erkennt, handelt es sich um einen sogenannten Querstrom-Kaltwandreaktor. Für die Gaszuführung sorgt ein in der Kammer angebrachter gabelförmiger Diffusor als Gaseinlass, der für eine besonders homogene Einbringung der Reaktionsgase über dem Drehteller (Suszeptor) und dem Substrat sorgt. Dies ist für ein homogenes Wachstum der SiC-Schicht entscheidend. Die Reaktorwände werden aktiv durch Wasserleitungen gekühlt. Dadurch wird eine Prozessgasabscheidung an der Reaktorwand vermieden und zudem eine Überhitzung der Anlage verhindert. Das zu beschichtende Si-Substrat wird in der Mitte des Suszeptors eingebaut, wobei es nur mit den seitlichen Kanten aufliegt. Es hängt somit frei in dem Suszeptor und ermöglicht dadurch eine beidseitige Beschichtung des Substrates. Zusätzliche Hitzeschilde aus Graphit unterhalb des Suszeptors gewährleisten eine gleichmäßige Temperaturverteilung im Reaktor.

Dies ist entscheidend für ein gleichmäßiges Schichtwachstum auf beiden Seiten des Substrats. Ein Pyrometer außerhalb des Reaktors kontrolliert und regelt die Temperatur während des Abscheidungsprozesses kontaktlos durch ein Quarzfenster im Reaktordeckel.

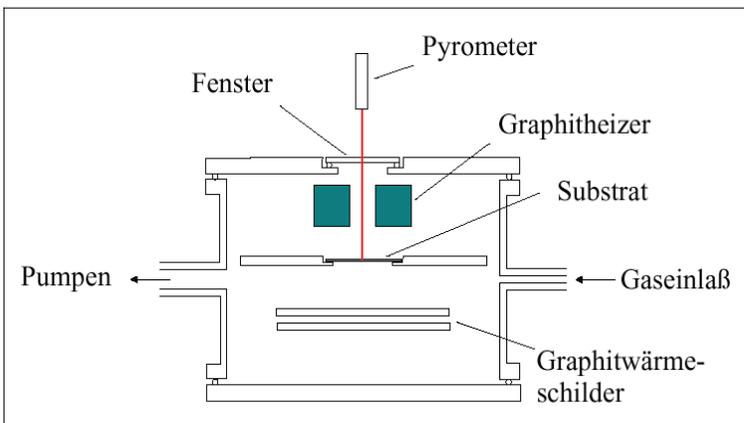


Abb. 8.3: Schematischer Aufbau des LPCVD-Reaktors [Möl.99].

Die notwendige Prozesstemperatur wird durch den mäanderförmigen Graphitheizer mit einer Heizleistung von bis zu 8 kW gewährleistet. Durch das Strahlungsspektrum des Graphitheizers wird dabei auf die aktuelle Temperatur geschlossen und der Leistungsverbrauch der Graphitheizer entsprechend angepasst. Da es sich um eine Strahlungsheizung handelt, hat das Substrat während des Prozesses keinen Kontakt mit dem Heizer. Um eine größtmögliche laterale Homogenität bei der Abscheidung zu erreichen, wird der Suszeptor mit dem Substrat während der Abscheidung mit 5 Umdrehungen pro Minute gedreht.

Eine Drehschieberpumpe erzeugt das Vorvakuum und eine Turbomolekularpumpe TPS 3300 von Balzers erzeugt den Basisdruck von  $10^{-6}$  mbar. Die Drehschieberpumpe ist gleichzeitig auch die Prozesspumpe. Der Prozessdruck wird mit Hilfe eines Schmetterlingsventils geregelt. Die Stellung des Ventils bestimmt den Rohrquerschnitt und variiert somit das Saugvermögen der Prozesspumpe. Eine Druckregeleinheit der Firma MKS gewährleistet während des Prozesses einen konstanten Prozessdruck. Der Gasfluss der einzelnen Gase wird durch Massenflussregler der Firma MKS bestimmt, hierdurch lassen sich die Partialdrücke der einzelnen Gase genau einstellen.

Die Analyse der abgeschiedenen SiC-Schichten zeigt, dass sich mit dem beschriebenen Reaktor nahezu monokristalline 3C-SiC-Schichten auf Silizium realisieren lassen. Diese hohe Qualität wird zum einen durch die hohen Prozesstemperaturen, im Wesentlichen aber durch die Verwendung eines so genannten Karbonisierungsschrittes vor der eigentlichen Abscheidung der SiC-Schicht begründet [Krö.95a]. Die hierbei bestimmenden Parameter sind Temperatur, Prozessdruck und die Gaszusammensetzung der Gasflussmenge. Durch die Variation der genannten Parameter wird die Qualität der aufgewachsenen SiC-Schicht entschieden. Aus diesem Grund wird im nächsten Abschnitt detailliert auf den angewendeten Abscheidungsprozess und dessen Physik eingegangen.

## 8.2.2 Epitaktisches Aufwachsen von SiC auf Si-Substrate

Für die Herstellung der SiC-Schichten wurde ausschließlich der im letzten Abschnitt vorgestellte Versuchsreaktor verwendet. Als Trägersubstrate wurden Si-Substrate mit einer Abmessung von 2 cm x 4 cm und einer Dicke von 300  $\mu\text{m}$  hergestellt. Die Größe der Proben ergab sich durch die vorgegebene Dimensionierung des Versuchsreaktors [Möl.99].

Als Trägermaterial wurde ausschließlich Si mit  $\langle 100 \rangle$  Orientierung verwendet. Wird  $\langle 110 \rangle$  oder  $\langle 111 \rangle$  orientiertes Silizium als Trägersubstrat verwendet, so besteht eine große Tendenz zur Rissbildung in den aufgewachsenen SiC Filmen wegen der bis zu doppelt so großen thermischen Verspannung gegenüber  $\langle 100 \rangle$  Si-Substraten [Nis.95, Mat.88, Lia.84]. Der Grund sind Unterschiede bei den kristallrichtungsabhängigen elastischen Konstanten. Die thermische Verspannung  $\sigma_{\text{therm}}$  ergibt sich aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  von Si und SiC [Sch.68].

Nach Glg. 8.1 ergibt sich bei der Verwendung von <100> Si bei einer Abscheidetemperatur von um die 1200°C eine Zugspannung von  $1,72 \cdot 10^8 \text{ N/m}^2$  [Lia.84]. Aus der Gleichung folgt auch, dass die thermische Verspannung des Substrats direkt proportional zu der verwendeten Abscheidetemperatur ist.

$$\sigma_{therm.} = \Delta\alpha \cdot \Delta T \left( \frac{E}{1 - \nu_{Poisson}} \right)_{[xxx]} \quad (8.1)$$

$\sigma_{therm.}$  = thermische Verspannung,  $\Delta\alpha = 1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  mittlerer Unterschied der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Si & SiC,  $E$  = Young Modul,  $\nu_{Poisson}$  = Poissonzahl,  $[xxx]$  = Kristallrichtung,  $(E/(1-\nu))_{[100]} = 1,441 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2$ ,  $(E/(1-\nu))_{[111]} = 2,572 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2$

Werden während der Abscheidung Temperaturen verwendet die nahe an dem Schmelzpunkt des Siliziums liegen, so treten in Kombination mit thermischen Verspannungen auch Kristalldefekte in Form von Versetzungen im Silizium auf. Bei einer auf beiden Seiten nicht gleichmäßig erfolgten SiC-Abscheidung kommt es zu einer Verbiegung des Substrats und zur Ausbildung von mechanischen Spannungsfeldern, die das Wandern und die Ausbreitung der Versetzungen durch das ganze Substrat hindurch begünstigen. Diese Versetzungen wirken sich negativ auf die Qualität späterer Arbeitsschritte, insbesondere auf das nasschemische anisotrope Membranätzen, aus. Dieser Sachverhalt wird im folgenden Abschnitt 8.4.4 beschrieben. Unnötig hohe Abscheidetemperaturen sollten aus diesem Grunde vermieden werden. Durch Entwicklung eines Abscheideprozesses basierend auf Methylsilan im Gegensatz zu den meist verwendeten  $\text{SiH}_4$ /Kohlenwasserstoff-Prozessgasgemischen, konnte bereits eine deutliche Reduzierung der notwendigen Abscheidetemperaturen erreicht werden [Möl.96, Krö.95b].

Vor dem Einbau der Substrate in den Abscheidereaktor erfolgt noch ein Reinigungsschritt. Dabei werden die Proben von evtl. vorhandenen Verunreinigungen befreit. Zur Reinigung wird ein zehninütiges Bad in 120°C heißer Caro-Säure (Schwefelsäure:Wasserstoffperoxid = 2:1) durchgeführt [Vos.78]. Hierbei werden organische Rückstände wie z.B. Lackreste aufgelöst, aber auch durch das Sprudeln der Lösung anorganische Verunreinigungen entfernt. Anschließend wird die maximal 4 nm dicke natürliche Oxidschicht auf dem Silizium durch einen 30 sec andauernden Ätzschritt in gepufferter Flusssäure entfernt, in destilliertem Wasser gespült, danach mit Stickstoff trocken geblasen und sofort in den Reaktor eingebaut [Nic.82]. Nach dem Einbau wird der Reaktor auf einen Basisdruck von  $2 \cdot 10^{-6}$  mbar abgepumpt. Nach dieser Präparation erfolgt die Abscheidung des SiC auf das Si-Substrat.

Die Abb. 8.4 beschreibt die bei dem Prozessablauf verwendeten Prozessparameter. Der aufgeführte Prozessverlauf beschreibt die Herstellung von undotierten heteroepitaktisch gewachsenen SiC-Schichten auf Siliziumsubstraten, wobei eine optimale Kristallqualität des aufgewachsenen SiC angestrebt wird. Der Abscheideprozess ist aus diesem Grund in zwei

Phasen aufgeteilt. In der ersten Phase wird eine so genannte Karbonisierung der Si-Oberfläche durchgeführt. Durch den Karbonisierungsschritt wird eine Transformationsschicht aufgewachsen, die einen sanften Übergang von der Gitterkonstante des Si ( $5,43 \text{ \AA}$ ) zu der schmaleren Gitterkonstante des SiC ( $4,36 \text{ \AA}$ ) bewirkt. Hierdurch wird eine wesentlich höhere kristalline Qualität der anschließend abgeschiedenen SiC-Schicht erreicht. Anschließend wird in einer zweiten Phase das SiC in der geforderten Dicke aufgewachsen.

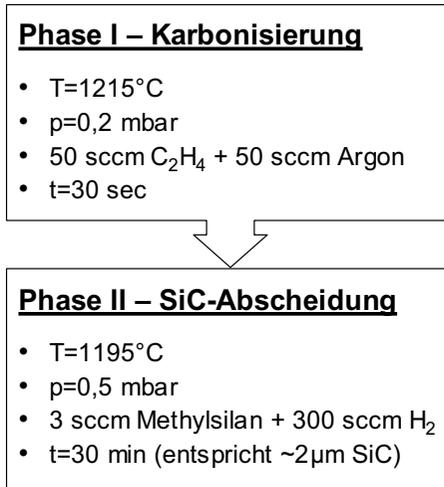


Abb. 8.4: Verwendete Prozessparameter für den heteroepitaktischen Abscheidungsprozess von 3C-SiC auf Si [Möl.99].

Der Karbonisierungsprozess wird mit Ethylen( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) verdünnt in Argon durchgeführt, weil Wasserstoff die heiße Si-Oberfläche angreifen würde. Für die Karbonisierung werden die Prozessgase in den Reaktor eingelassen und auf einen Kammerdruck von  $0,2 \text{ mbar}$  geregelt. Anschließend wird das Substrat möglichst schnell auf eine Prozesstemperatur von  $1220^{\circ}\text{C}$  aufgeheizt und diese nach Erreichen für  $30 \text{ sec}$  gehalten. Das Aufheizen des Reaktors benötigt etwa  $70 \text{ sec}$ . Dieser Karbonisierungsschritt ist für die spätere Qualität des abgeschiedenen SiC entscheidend. Das abgeschiedene SiC fungiert als eine Art Interfaceschicht zwischen dem Si des Substrats und dem im zweiten Prozessschritt aufwachsendem SiC. Wie bereits erwähnt, ermöglicht die Interfaceschicht einen langsamen Übergang von dem Siliziumgitter mit einer Gitterkonstante von  $5,43 \text{ \AA}$  hin zu der mit  $4,36 \text{ \AA}$  kleineren Gitterkonstante von SiC. Dabei wird die Kristallgitterinformation weitergegeben.

Nachdem diese Interfaceschicht realisiert wurde, kann diese als Startschicht für das weitere Aufwachsen des SiC dienen. In diesem zweiten Prozessabschnitt findet die eigentliche SiC-

Abscheidung statt. Hierbei wird eine Prozesstemperatur von 1195°C verwendet bei einem Kammerdruck von 0,5 mbar. Als Prozessgase wird das Gas Mono-Methylsilan ( $\text{H}_3\text{C-SiH}_3$ ) verdünnt im Trägergas Wasserstoff verwendet. Die Wachstumsrate beträgt dabei  $\sim 4,6 \mu\text{m}$  pro Stunde. Durch die ganzflächige Abdeckung des Si-Substrates mit SiC wird garantiert, dass das Trägergas Wasserstoff nicht das Silizium angreift. Nach Erreichen der benötigten Schichtdicke werden die Gasventile geschlossen, der Heizer abgeschaltet und der Rezipient abgepumpt. Nach einer Abkühlphase von etwa 15-20 min kann die Probe abschließend ausgebaut werden. Die Prozessabfolge und -parameter sind hierbei sehr exakt einzuhalten, weil das Parameterfeld sehr eng ist. Die Herstellung von Siliziumkarbidschichten und seiner Physik wurde bereits im Rahmen anderer Dissertationen untersucht [Möl.99, Eic.99b]. Weiterführende detaillierte Informationen zur SiC-Abscheidung findet man auch in folgenden Referenzen [Krö.96, Nie.00, Sol.00, Cet.03].

Nach der Abscheidung wurde die Kristallqualität des abgeschiedenen SiC untersucht. Die Ergebnisse erlauben sich ein Bild von der Qualität und der Beschaffenheit der abgeschiedenen Schichten zu machen und ermöglichen somit die zur Abscheidung verwendeten Prozessparameter zu optimieren. Des Weiteren geben die Untersuchungen Aufschluss über die Oberflächenbeschaffenheit des SiC und den Einfluss des Abscheideprozesses auf die Kristallqualität des Siliziumsubstrates. So wurde die Qualität der erhaltenen SiC-Schichten mit Hilfe von röntgenkristallographischen Untersuchungen analysiert. Hierbei sind lediglich die beiden Reflexe [200] und [400] von kubischem SiC zu beobachten. Es liegt somit entweder eine dem Siliziumsubstrat folgende [100]-Textur vor oder die Schichten sind bereits als einkristallin zu betrachten. Die gemessenen Halbwertsbreiten der Rockingkurven deuten dabei eher auf einkristallines, als auf polykristallines Wachstum hin [Fre.02].

Diese Resultate verdeutlichen die hohe Qualität der abgeschiedenen SiC-Schichten und ihrer resultierenden guten Hochtemperaturstabilität. Die gemessenen kristallographischen Eigenschaften des heteroepitaktisch gewachsenen 3C-SiC sind folgende:

- Die Schichten zeigen eine sehr ausgeprägte [100]-Textur.
- Die Halbwertsbreiten der [200]-Reflexe des SiC liegen bei
 

aus 2:1 – Diffraktogramm	0,25°
aus Rockingkurve	0,33°
- Die Halbwertsbreite des [400]-Reflexes vom Si beträgt 0,18°

Im Folgenden wird anhand eines konzipierten SiC-Mikroheizers für Gassensoren die Eignung von SiC als Trägermaterial für hochtemperaturfähige Mikrosysteme untersucht. Als Heizermaterial wird die zuvor entwickelte und im vorherigen Kapitel beschriebene langzeitstabil hochtemperaturfähige Heizermetallisierung aus  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$  eingesetzt.

### 8.3 Design und Abmaße des SiC-Mikroheizers

Aufbauend auf den Ergebnissen des realisierten thermischen IR-Emitters wurde ein Gassensor basierend auf einer SiC-Stegmembran konzipiert. Das Design des fertigen SiC-Mikroheizers ist in Abb. 8.5 dargestellt. Beheizt wird die Stegmembran durch zwei Heizmäander (weiß), welche die gassensitive Schicht in der Mitte der Stegmembran umschließen. Die gassensitive Schicht wird dabei mit Hilfe einer fingerförmigen Struktur von beiden Seiten kontaktiert (orange). Als elektrische Passivierung dient eine SiO<sub>2</sub>-Schicht auf der Stegmembran (hellblau) bzw. auf dem Si-Substrat (violett).

Aufgrund der hohen Wärmeleitfähigkeit des SiC – sie ist dreimal so hoch wie bei Si – ist die Verwendung eines Stegmembrandesigns zwingend, um den Wärmeabfluss von den beheizten Bereichen zum kalten Siliziumrahmen des Sensors auf ein Minimum zu reduzieren [Lan.82, Bra.00, Sol.01] und somit einen niedrigen Heizleistungsverbrauch mit dennoch kurzen thermischen Ansprechzeiten zu ermöglichen. Generell muss eine solche Membran wegen der hohen Betriebstemperaturen bis zu 1000°C aus einem Material bestehen, welches fähig ist, diese Temperaturen für einen längeren Zeitraum ohne Schaden zu verkraften [Krö.99]. In dieser Hinsicht eignet sich SiC hervorragend als Basismaterial für einen hochtemperaturfähigen Mikroheizer [Krö.95a, Möl.99]. Wie bei Si, bildet sich auf SiC in Umgebungsluft ein natürliches Oxid auf der Oberfläche aus, dessen Wachstum diffusionskontrolliert und somit selbstlimitierend ist. Hierbei hat SiC den Vorteil einer geringeren Oxidationsrate, die in dem relevanten Temperaturbereich um den Faktor von 5-10 kleiner ist als die von Si [Feh.84, Eic.99b]. Daneben besitzt SiC eine um einen Faktor 2 größere Bandlücke. Aus diesem Grund ist zu erwarten, dass die kritische Temperatur für eine plastische Verformung sich von 600°C bei Si auf über 1200°C im Falle von SiC basierenden Strukturen verschiebt [Lan.82, Möl.99].

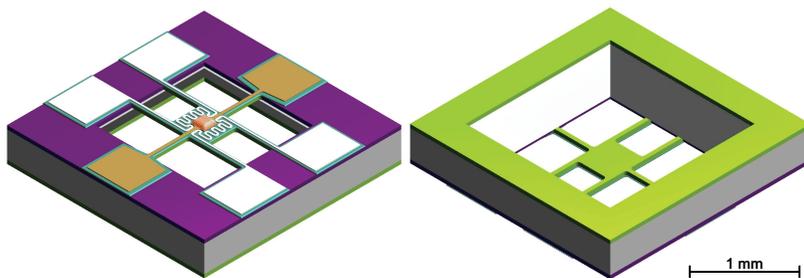


Abb. 8.5: (Links) Vorderseite des hochtemperaturfähigen Mikroheizers für Gassensoren basierend auf einer Stegmembran aus SiC. Die Metallisierung des Mikroheizers besteht aus zwei seitlichen Heizerstrukturen (weiß) sowie zwei Strukturen zum Kontaktieren der gassensitiven MOX-Schicht in der Mitte der Stegmembran (orange); (rechts) Rückseite des Bauteils mit dem Membranfenster und die SiC-Schicht (hellgrün) auf dem Siliziumrahmen, welche während des Herstellungsprozesses als Ätzmaske fungiert.

Alle relevanten geometrischen Parameter des in Abb. 8.5 gezeigten Mikroheizers sind in Tabelle 7 aufgelistet. Sie geben eine Vorstellung von der Dimensionierung des gesamten Bauteils und seiner einzelnen Komponenten. So besitzt die aufgehängte Membran eine Größe von  $400 \times 400 \mu\text{m}^2$  und ist an  $400 \mu\text{m}$  langen und  $40 \mu\text{m}$  breiten Stegen aufgehängt.

Tabelle 7: Geometrische Daten des Mikroheizers basierend auf SiC.

Kantenlänge des Bauteiles	2500 $\mu\text{m}$
Kantenlänge des Membranfensters	1200 $\mu\text{m}$
Kantenlänge der Stegmembran	400 $\mu\text{m}$
Länge der Membranaufhängung	400 $\mu\text{m}$
Breite der Membranaufhängung	40 $\mu\text{m}$
Dicke der SiC-Strukturen	2 $\mu\text{m}$
Dicke der Heizermetallisierung (SnO <sub>2</sub> :Sb)	950 nm

Der Herstellprozess des Mikroheizers basierend auf SiC wird im folgenden Abschnitt anhand einer Serie von Abbildungen erläutert.

## 8.4 Prozessierung des SiC-Mikroheizers

Für die Realisierung des Mikroheizers wurde ein Gesamtprozess konzipiert, bei dem die SiC-Struktur der Stegmembran mit Hilfe einer SiO<sub>2</sub>-Maske direkt über selektive Epitaxie erzeugt wird [Eic.99a]. Durch dieses Vorgehen wird eine direkte Strukturierung des ätztechnisch extrem resistenten SiC vermieden. Das gewählte Design wurde bereits in Abb. 8.5 dargestellt. Die Einzelschritte des Herstellprozesses sind in einer Serie von Abbildungen in Abb. 8.6 illustriert. Für eine einfache Herstellung des Mikroheizers wurden vornehmlich bekannte Standardprozesse verwendet [Cet.03].

Als Ausgangsmaterial wurden Si-Substrate von  $20 \times 40 \text{ mm}^2$  und einer Dicke von  $300 \mu\text{m}$  verwendet. Der spezifische Widerstand des  $\langle 100 \rangle$  Si betrug bei Raumtemperatur  $30\text{-}50 \Omega\text{cm}$ . Zur Realisierung der SiC-Strukturen wird zunächst auf Vorder- und Rückseite des Si-Wafers durch thermische Oxidation eine qualitativ hochwertige SiO<sub>2</sub>-Schicht erzeugt und diese photolithographisch strukturiert. An Stellen, an denen das einkristalline Si-Substrat offen liegt, kann dann in dem nachfolgenden Epitaxie-Prozess SiC aufwachsen. Die so entstandene SiC-Struktur wird dann in einem feuchten Oxidationsprozess mit einer hochwertigen elektrischen Passivierung aus SiO<sub>2</sub> überzogen. Anschließend werden Metallisierungen der Heizer bzw. der Kontaktierung aufgebracht und strukturiert. Auf diese Kontakte kann optional noch eine sensitive Metalloxidschicht in diesem Prozessabschnitt abgeschieden werden.

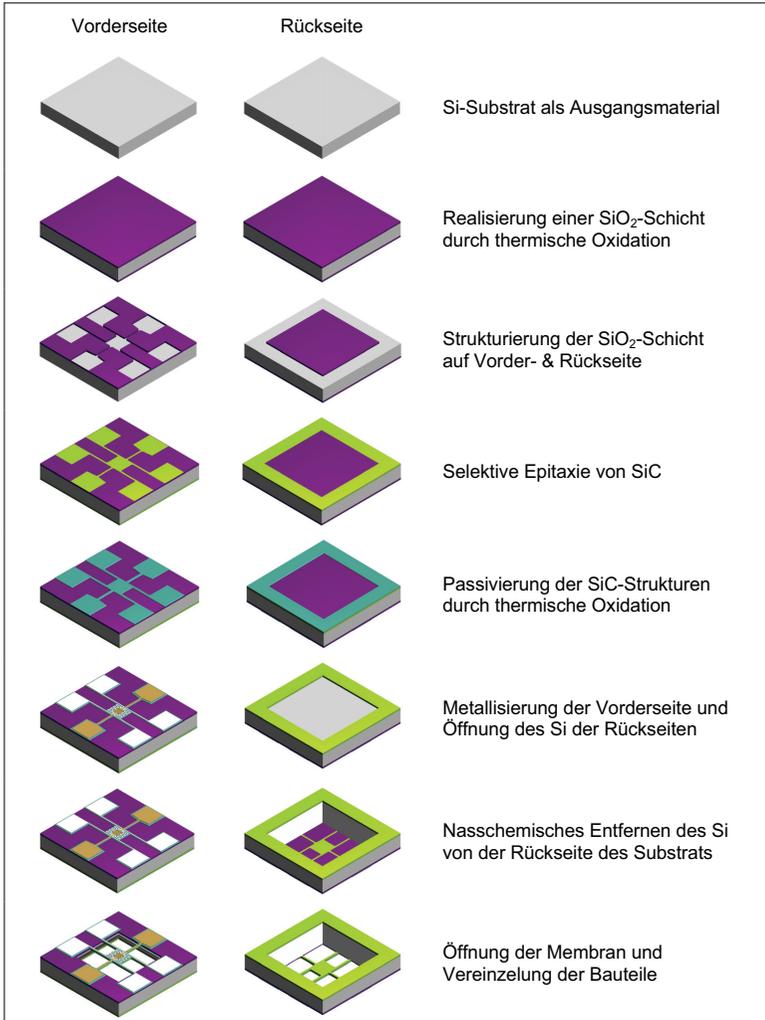


Abb. 8.6: Schematischer Gesamtprozess der Herstellung des SiC-Mikroheizers. Der Prozess beginnt mit einem einfachen Si-Substrat und endet mit der Fertigstellung eines auf SiC basierenden Mikroheizers für Gassensoren.

Alternativ hierzu kann die Abscheidung einer sensitiven Dickschicht auch am Ende des Gesamtprozesses mit Hilfe einer Schattenmaske erfolgen. Diese alternative Variante der Aufbringung des Metalloxids am Ende der Prozesskette ist im Sinne einer Prozessmodularisierung wünschenswert. Sie bietet die Möglichkeit, eine industrielle Wertschöpfungskette zu etablieren, bei der Mikrosystem-Foundries und klassische Dickschicht-Sensorhersteller arbeitsteilig die Fertigung von Mikrogassensoren und Mikrogassensor-Arrays übernehmen. Um letztendlich eine thermisch isolierte SiC-Stegmembran zu erzeugen, wird auf der Rückseite des Bauteils das freiliegende Silizium durch anisotropes Ätzen mit KOH oder TMAH herausgelöst. In einem abschließenden Prozessschritt wird die SiO<sub>2</sub>-Membran entfernt, welche die Vorderseite des Mikroheizers während des nasschemischen Ätzens geschützt hat. Danach erfolgt noch die Vereinzelung der Bauteile mit Hilfe einer Siliziumsäge.

Im Folgenden werden die Technologien und Prozessschritte beschrieben, welche für die erfolgreiche Realisierung eines auf SiC basierenden Mikroheizers als Technologieplattform notwendig sind.

#### 8.4.1 Selektive Epitaxie von SiC-Schichten auf Si

Ein Nachteil bei dem Einsatz von SiC in der Mikrosystemtechnik ist die Schwierigkeit, das abgeschiedene Material zu strukturieren. SiC ist durch seine Härte und Unempfindlichkeit gegenüber Ätzen und Laugen nicht durch die bei Silizium eingesetzten nasschemischen Ätzprozesse zu strukturieren. Auch trockenchemische Ätzprozesse, wie etwa das Ionenstrahl-ätzen, (engl. Ion Beam Etching, kurz IBE) verlangen wegen der Härte des Materials inakzeptabel lange Ätzzeiten und besitzen keine Selektivität gegenüber dem Trägermaterial Silizium. Durch ein selektives Aufwachsen des SiC auf einen Siliziumträger, kann eine Strukturierung des SiC bereits während des Aufwachsens realisiert werden [Eic.99a].

Die Methode der selektiven Epitaxie von SiC auf Si nutzt eine auf der Oberfläche des Si-Substrats vorab aufgebrauchte dünne SiO<sub>2</sub>-Schicht aus, welche mit Hilfe einer Lackmaske durch einen einfachen nasschemischen Ätzprozess strukturiert wurde. Für die selektive Epitaxie des SiC ist ausschlaggebend, dass die Abscheidetemperatur während des LPCVD-Prozesses sowohl die Aufwachsrate des SiC als auch die Verdampfungsrate des SiO<sub>2</sub> auf dem Siliziumsubstrat beeinflusst. Bei der verwendeten Abscheidetemperatur von 1195°C wächst SiC mit guter Kristallqualität auf ein blankes Si-Substrat mit <100> Orientierung auf; ein polykristallines oder amorphes Aufwachsen von SiC auf SiO<sub>2</sub>-Schichten wird jedoch durch das gleichzeitige Abdampfen des SiO<sub>2</sub> während des Prozesses verhindert. Das Ergebnis eines solchen selektiven Epitaxie-Prozesses ist in Abb. 8.7 dargestellt.

Auf der linken Seite von Abb. 8.7 ist das Si-Substrat mit der strukturierten SiO<sub>2</sub>-Schicht dargestellt. Für das selektive Aufwachsen des SiC wurde das SiO<sub>2</sub> durch einen gewöhnlichen nasschemischen Ätzprozess in den hellen Bereichen komplett entfernt. Auf der rechten Seite von Abb. 8.7 erkennt man das gleiche Substrat nach dem LPCVD-Abscheideprozess.

Die aufgewachsene SiC-Schicht ist dunkel hervorgehoben. Sie ist lediglich auf dem zuvor freiliegenden Si entstanden und zeigt bereits die Struktur der späteren Stegmembran mit Kontaktpads und Zuleitungen. In den Bereichen ohne SiC liegt noch die SiO<sub>2</sub>-Maskierung vor. Sie verhinderte durch ein stetiges Abdampfen des SiO<sub>2</sub> während des Prozesses das Aufwachsen von SiC.

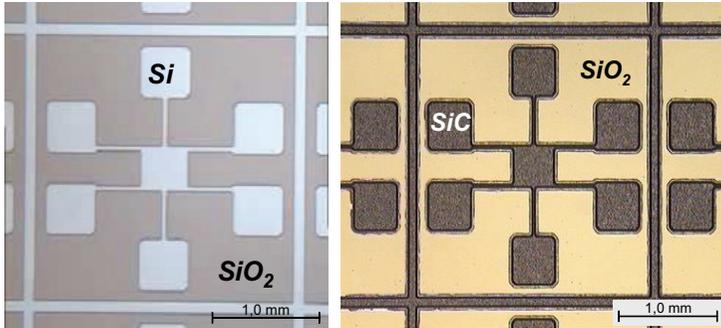


Abb. 8.7: (Links) nasschemisch strukturierte SiO<sub>2</sub>-Maske auf der Oberfläche eines Si-Substrates zur Definition der späteren SiC-Stegmembran; (rechts) Substrat nach dem LPCVD-Prozess bei 1195°C. Lediglich auf dem zuvor freiliegenden Si wurde selektiv SiC abgeschieden [Eic.99a].

Auf diese Weise wird die Struktur einer Stegmembran aus SiC schon während des Abscheidungsprozesses in-situ realisiert. Durch dieses Vorgehen wird eine direkte Strukturierung des ätztechnisch extrem resistenten SiC vermieden [Mar.73, Sei.90]. Nach dem Abscheidungsprozess wird die SiO<sub>2</sub>-Maskierung mit gepufferter Flusssäure vollständig entfernt, um das Substrat für den nächsten Prozessierungsschritt vorzubereiten.

### 8.4.2 Elektrische Passivierung der SiC-Oberfläche

Die auf SiC basierende Stegmembranstruktur soll als thermisch und elektrisch isolierter Träger für die Metallisierung und die gassensitiven Metalloxidschichten fungieren. Die realisierten SiC-Schichten sind jedoch wegen ihres halbleitenden Charakters und einer nicht vernachlässigbaren Hintergrunddotierung elektrisch relativ gut leitend. Infolgedessen ist es notwendig, die Oberfläche mit einem thermischen Oxid zu passivieren [Mül.03].

Zu diesem Zweck wurden mit SiC beschichteten Si-Substraten Prozessreihen mit trockener und feuchter Oxidation durchgeführt und anschließend die Isolationsfähigkeit der entstandenen Oxide getestet. Generell ist das Trockenoxid qualitativ hochwertiger, da es gegenüber dem Feuchtoxid eine höhere elektrische Durchbruchfestigkeit aufweist. Von Nachteil ist jedoch die sehr niedrige Aufwachsrate des Trockenoxids, was zu einer sehr langen Prozess-

dauer führt. In der Tabelle 8 sind die Prozessschritte und die Parameter für ein Trocken- und Feuchtoxid vergleichend dargestellt.

Tabelle 8: Prozessschritte der trockenen und feuchten Oxidation von SiC-Schichten [Feh.84].

Trockenes Oxid	Feuchtes Oxid
<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Starttemperatur 800°C</li> <li>2. Aufheizen auf 1150°C in 70 min (5°C/min)</li> <li>3. 8 h auf T=1150°C halten</li> <li>4. Abkühlen auf 950°C in 50 min (4°C/min)</li> <li>5. Langsameres Abkühlen auf 800°C in 50 min (3°C/min)</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Starttemperatur 800°C</li> <li>2. Aufheizen auf 1150°C in 70 min(5°C/min)</li> <li>3. 6 h auf T=1150°C halten</li> <li>4. Abkühlen auf 950°C in 50 min (4°C/min)</li> <li>5. 3 h auf T=950°C halten</li> <li>6. Langsameres Abkühlen auf 800°C in 50 min (3°C/min)</li> </ol>
Oxiddicke auf SiC: ca. 200 nm	Oxiddicke auf SiC: ca. 600 nm

Die Leckströme durch die dünnen Oxide ( $d_{\text{oxid}} \leq 200$  nm) des trockenen Oxidierungsprozesses sind leicht messbar und bei Temperaturen größer als 200°C von ähnlicher Größenordnung, wie die zu erwartenden Ströme durch die sensitiven Metalloxidschichten. Da dickere Oxidschichten nur über inakzeptabel hohe Temperaturen bzw. völlig unrealistische Zeiten zu erreichen sind, wurde zu feuchten Oxidationen übergegangen.

Durch dieses Verfahren konnten bei vergleichbaren Temperaturen und Oxidationszeiten sehr viel dickere Oxide realisiert werden. Durch diese Oxide hindurch waren keinerlei Leckströme mehr detektierbar. Die Leckwiderstände waren selbst bei 600°C größer als 15 GΩ (Leckstrom < 2 nA bei 30 V angelegter Spannung). Feucht oxidierte SiC-Hotplates erscheinen damit auch für den Einsatz sehr hochohmiger Metalloxidschichten elektrisch ausreichend isoliert [Sol.00]. Deshalb wurde zur elektrischen Passivierung der SiC-Struktur des Mikroheizers ausschließlich der beschriebene Prozess der feuchten Oxidation eingesetzt.

### 8.4.3 Aufbringen der Heizer- und Kontaktmetallisierung

Nach der Abscheidung des SiC und der Realisierung einer elektrischen Passivierung können nun die Heizer- bzw. Kontaktstrukturen des Mikroheizers verwirklicht werden. Als Metallisierung der Mikroheizer wurde vor allem SnO<sub>2</sub>:Sb verwendet. Wie bereits in den vorherigen Kapiteln gezeigt, besitzt SnO<sub>2</sub>:Sb als Metalloxid sehr gute Haftungseigenschaften, ist hochtemperaturstabil und verursacht kaum mechanische Spannungen, da es einen ähnlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten wie das Trägermaterial besitzt [Sah.95].

Das Heizermaterial wird in einem Aufdampfprozess auf das Substrat abgeschieden. Die Strukturierung erfolgt durch einen Liftoff-Prozess mit Hilfe einer vorab aufgetragenen und strukturierten Lackmaske. Für den Liftoff-Prozess wird das Substrat in Aceton gelegt. Durch das Aceton zersetzt sich der Lack und führt zum Ablösen des überflüssigen Heizermaterials

von dem Substrat. Abb. 8.8 zeigt die aufgebraute und strukturierte Metallisierung. Beim linken Bild ist die Metallisierung durch die hohe Rauhhigkeit des SiC nur schwach zu erkennen; man sieht aber die Heizmäander und andeutungsweise die Kontaktstrukturen in der Mitte. Die beiden seitlichen Pads dienen zur Kontaktierung der Heizerstruktur auf der Zentralmembran. Das obere und untere Pad dient zur Kontaktierung der gasempfindlichen Schichten, welche auf die Interdigitalkontakte (IDK) aufgebracht werden können. Das mittlere Bild zeigt eine Vergrößerung dieser IDK. Sie besteht aus Kontaktfingern mit einer Breite und einem Abstand von jeweils  $10\ \mu\text{m}$ . Das rechte Bild stellt die spätere Stegmembran vergrößert dar. Seitlich befinden sich die beidseitigen Heizerstrukturen. Auf der zentralen Interdigitalstruktur wurde bereits eine gassensitive Metalloxidschicht in einem zusätzlichen Aufdampf- und Liftoff-Prozess aufgebracht.

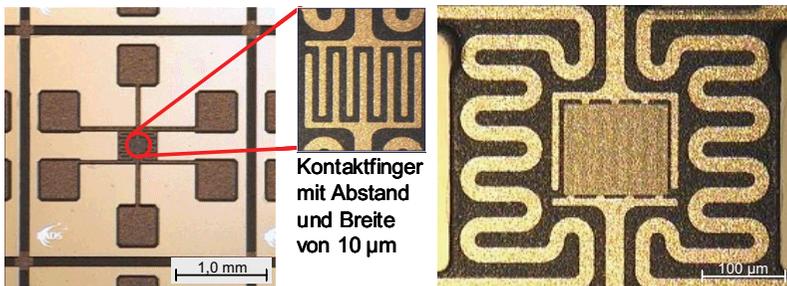


Abb. 8.8: (Links) Metallisierung auf den passivierten SiC-Strukturen; (mitte) vergrößerter Ausschnitt des zentralen Bereiches mit den IDK-Strukturen der Metallisierung; (rechts) Gesamtansicht der Stegmembran aus SiC mit gassensitiver Metalloxidschicht über den Kontaktstrukturen in der Mitte eingefasst von den beidseitigen Heizerstrukturen.

Für eine bessere elektrische Kontaktierung wurde noch eine  $800\ \text{nm}$  dicke Alu-Schicht auf den Kontaktpads aufgedampft. Die Strukturierung dieser Alu-Pads erfolgte in einem nasschemischen Ätzprozess mit Hilfe einer Lackmaske. Im Anschluss an die Metallisierung folgt die Realisierung der Stegmembran durch einen anisotropen nasschemischen Ätzprozess von der Rückseite des Substrats.

#### 8.4.4 Nasschemische Öffnung des Substrates

Zur Realisierung der Stegmembran ist es notwendig, das gesamte Silizium unterhalb der SiC-Struktur zu entfernen, so dass nur noch die Stegmembran übrig bleibt. Zu diesem Zweck wurde bereits während der selektiven Abscheidung des SiC durch  $\text{SiO}_2$ -Fenster auf der Rückseite der Substrate das Aufwachsen von SiC unterbunden. Somit lassen sich diese Membranfenster durch einen einfachen nasschemischen Ätzprozess mit gepufferter HF bei

Raumtemperatur öffnen, so dass das Si für die Membran-Ätzung freiliegt. Als Ätzpassivierung des Siliziumrahmens sollte das thermisch oxidierte SiC dienen.

Es war ursprünglich vorgesehen, für die nasschemische Ätzung KOH (Kalilauge) zu verwenden. Vorteil von KOH gegenüber TMAH ist eine geringe laterale Ätzrate. Als Ätzpassivierung sollte das abgeschiedene SiC auf der Rückseite dienen. Es zeigte sich jedoch, dass es keine ausreichende Ätzpassivierung für die Verwendung von KOH vorliegt. Grund hierfür ist die vor der Membran-Ätzung durchgeführte thermische Oxidation der Oberfläche. Die realisierte SiO<sub>2</sub>-Schicht dient zur elektrischen Isolation der Metallisierung gegenüber dem Substrat. Bedingt durch die relativ raue SiC-Oberfläche wurde das SiC hierbei teilweise vollständig durchoxidiert. Eine flächendeckende Ätzpassivierung durch das SiC war somit nicht mehr gegeben und für eine Ätzpassivierung durch das SiO<sub>2</sub> erwies sich die Oxidätzrate der KOH als zu hoch. Wie in Abb. 8.9 dargestellt, wurde das durchoxidierte SiC während der Membranätzung stellenweise durchbrochen und die SiC-Schicht dadurch unterätzt. Das Zusammenwachsen der fehlerhaften Stellen führte dann schließlich zur Zerstörung des Substrates.

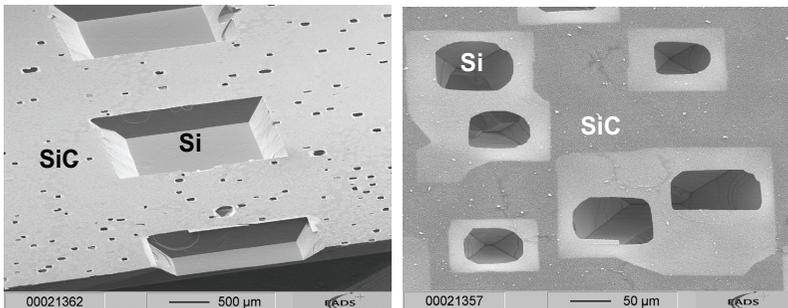


Abb. 8.9: REM-Aufnahme nach abgebrochener Membranätzung: (links) zwischen den Membranfenstern ist die SiC-Schicht an vielen kleinen Stellen defekt. Hierdurch wird das darunterliegende Si angegriffen; (rechts) Vergrößerung einiger Defekte. Durch das zunehmende Unterätzen der SiC-Schicht wachsen die Defekte zusammen und zerstören während des Ätzprozesses das gesamte Substrat.

Als Ersatz für die KOH wurde TMAH zur Entfernung des Si verwendet. Diese hat eine deutlich geringere Oxid-Ätzrate, wodurch ein Durchätzen der Oxidschicht auf dem SiC verhindert wird. Nachteil ist jedoch eine höhere {111}-Ebenen-Ätzung, was zu einer lateralen Unterätzung der vorhandenen SiC-Strukturen führt. Die Membran fällt dadurch etwa 60 µm größer aus, als durch die Ätzmaske vorgesehen.

Weitere Probleme traten während der anisotropen Ätzung aufgrund der zahlreichen Kristallfehler in den Si-Substraten auf. Diese Kristallfehler sind durch die großen Unterschiede in der Gitterkonstante zwischen Si und SiC (20%) an der SiC/Si Grenze und den hohen Abscheide-

temperaturen begründet, wodurch sich die Störungen bzw. Versetzungen durch das gesamte Si-Substrat fortsetzen. Die Ätzrate im Material hängt stark von der Kristallorientierung des Si ab und reagiert somit empfindlich gegenüber Störungen der Kristallstruktur. Abb. 8.10 illustriert zum einen die laterale Unterätzung der SiC-Struktur, zum anderen verdeutlicht es die Störung in den Kristallebenen, wodurch die Selektivität der Ätzung gegenüber der  $\{111\}$ -Ebene zur  $\{100\}$ - und  $\{110\}$ -Ebene verringert wird [Sei.90].

Um diese Probleme zu verringern, wurde die Größe des Membranfensters auf der Rückseite des Substrates der lateralen Unterätzung angepasst. Das Problem der Versetzungen im gesamten Si-Substrat bleibt jedoch bestehen. Durch einen Einsatz alternativer Ätztechniken, wie etwa trockenchemische Ätzprozesse, welche nicht von der Kristallorientierung abhängen, können diese Probleme in der Zukunft vermieden werden.

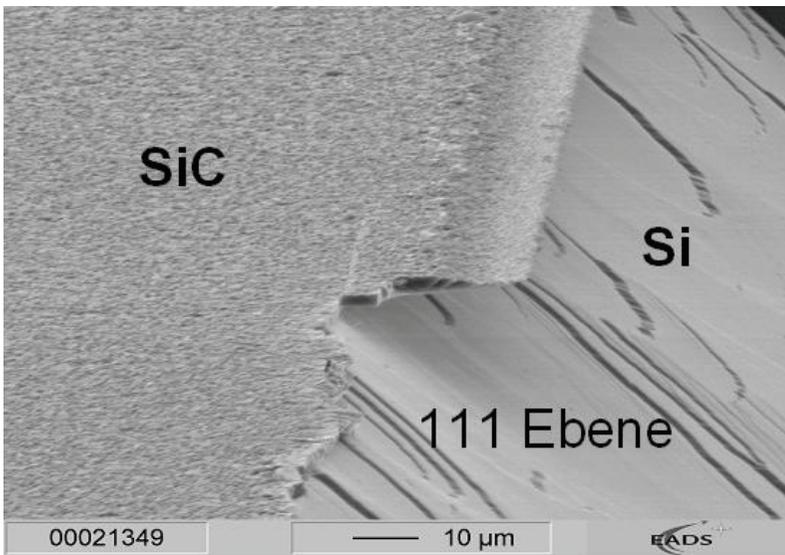


Abb. 8.10: REM-Aufnahme der Membranflanke welche die Qualität des anisotropen Ätzprozesses demonstriert. Man erkennt eine laterale Unterätzung der SiC-Schicht, sowie Störungen in der eigentlichen Ätzung, hervorgerufen durch während des CVD-Prozesses bei 1200°C entstandene Kristalldefekte bzw. Versetzungen in der Orientierung des Si.

Abb. 8.11 zeigt einen derart realisierten SiC-Mikroheizer. Das gesamte Bauteil besitzt eine Größe von  $2,5 \times 2,5 \text{ mm}^2$ . Das SiC hat eine Dicke von  $\sim 2 \text{ }\mu\text{m}$ . Die Stegmembran ist an sechs  $40 \text{ }\mu\text{m}$  breiten und  $400 \text{ }\mu\text{m}$  langen Stegen aufgehängt. Auf der Membran sind die seitlichen Heizer-, sowie die zentralen Kontaktstrukturen zu erkennen. Auf den Bondpads wurde Alu aufgebracht, um eine bessere elektrische Kontaktierung zu ermöglichen.

Auf dem rechten Bild zeigt der weiße Rahmen das zur Kompensation der Unterätzung und der Versetzungen verkleinerte Membranfenster auf der Rückseite des Bauteils. Es besteht aus einer  $\text{SiO}_2$ -Schicht auf dem Si-Substrat.

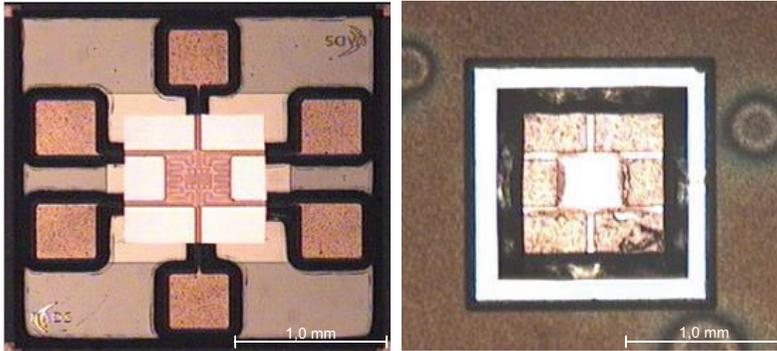


Abb. 8.11: (Links) Vorderseite der SiC-Stegmembran nach der Membranätzung. Man erkennt die Stegmembran mit den Heizer- und Kontaktstrukturen; (rechts) Rückseite des Bauteils. Der dunkle äußere Bereich zeigt das thermisch oxidierte SiC. Der weiße Rahmen verdeutlicht die Verkleinerung des Membranfensters.

## 8.5 Betrieb des SiC-Mikroheizers

Nach Fertigstellung des Mikroheizers wurde dieser auf seine Heizeigenschaften untersucht. Als Heizermetallisierung wurde  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$  verwendet. Der realisierte Mikroheizer stellt somit die Zusammenführung einer robusten hochtemperaturstabilen Technologieplattform aus SiC mit der entwickelten hochtemperaturfähigen Heizermetallisierung dar.

Für den Betrieb des Mikroheizers wurden die Kontaktpads der Heizerstrukturen mit Nadeln kontaktiert. Abb. 8.12 illustriert den kontaktierten und den aktiv beheizten Mikroheizer. In der linken Darstellung erkennt man die aufgehängte Stegmembran mit den umliegenden Kontaktpads auf dem Siliziumrahmen des Bauteils. Die Kontaktpads wurden für eine bessere Kontaktierung mit einer etwa 800 nm starken Aluminiumschicht versehen. Seitlich werden die Kontaktpads der beiden Heizermäander mit Nadeln kontaktiert. Die oben und unten zu sehenden Kontaktpads gehören zur Kontaktierungsstruktur der sensitiven Schicht. Das rechte Bild zeigt die aktiv beheizte Stegmembran bei einer Heizleistung von  $P_{\text{heiz}}=600$  mW. Die vorliegende Temperatur liegt bei über  $1000^\circ\text{C}$ . Für den Betrieb wurden beide Heizmäander parallel geschaltet. Der Gesamtwiderstand der parallelgeschalteten Heizerwiderstände beträgt bei Raumtemperatur  $R_{\text{ges}}=18$  k $\Omega$ . Die Temperaturen der glühenden Stegmembran wurden über eine Glühfarbentabelle abgeschätzt. Sie zeigen, dass die in Abb. 8.12 dargestellte glühende Stegmembran aus SiC eine Temperatur von weit über  $1000^\circ\text{C}$  aufweist. Das etwas

hellere Leuchten der rechten Membranhälfte resultiert aus einer geringen Widerstandsdifferenz der beiden Heizerstrukturen. Durch die Parallelschaltung der beiden Heizer geht ein etwas größerer Teil der Heizleistung an den rechten Heizer, wodurch dieser eine etwas höhere Temperatur aufweist.

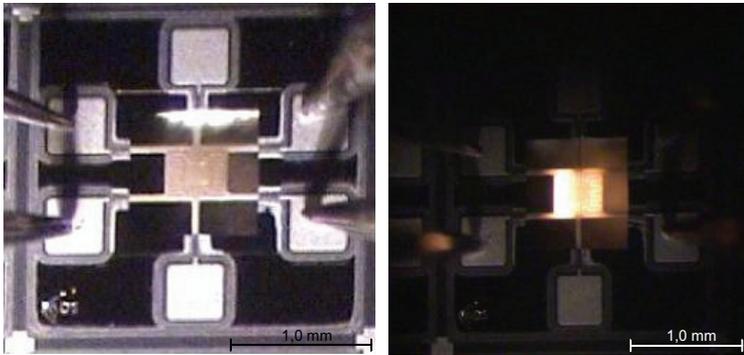


Abb. 8.12: (Links) mit Nadeln kontaktierter Mikroheizer; (rechts) aktiv beheizte SiC-Membran mit  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Metallisierung bei einer Betriebstemperatur von über  $1000^\circ\text{C}$ .

Ein bemerkenswertes Argument für die Kombination von SiC-Technologie und  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Metallisierung liegt darin, dass alle wesentlichen Prozessierungsschritte deutlich oberhalb der späteren Betriebstemperatur von  $800\text{--}1000^\circ\text{C}$  liegen. Die Abscheidung des SiC erfolgt bei einer Temperatur von  $1180^\circ\text{C}$ , die anschließende Passivierung der SiC-Stegmembranstrukturen durch eine thermische Oxidation geschieht bei  $1150^\circ\text{C}$  und die Temperung der  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Metallisierung wird bei einer Temperatur von  $1050^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die hohen Prozesstemperaturen sorgen implizit dafür, dass es bei den späteren hohen Betriebstemperaturen von bis zu  $1000^\circ\text{C}$  nicht zu Veränderungen in den Materialien kommt.

Durch die Zusammenführung der entwickelten SiC-Technologie und der neuen  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Hochtemperaturmetallisierung konnte der Entwurf eines hochtemperaturfähigen Gassensors erfolgreich umgesetzt und demonstriert werden. Durch die Verwendung von SiC basierenden Membranen als Technologieträger lassen sich auch Mikrosysteme für Anwendungen in Bereichen mit besonders aggressiver Umgebung, großen mechanischen Belastungen und hohen Drücken realisieren.

Durch die Kombination mit der entwickelten hochtemperaturstabilen Heizermetallisierung aus  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$  lassen sich diese Systeme langzeitstabil bei Temperaturen von bis zu  $1000^\circ\text{C}$  betreiben. Durch die gegenüber Si dreimal höhere Wärmeleitfähigkeit lassen sich zudem wesentlich höhere Modulationsfrequenzen für thermischen IR-Emitter erreichen [Sol.01]. Außerdem kann der Leistungsverbrauch gegenüber Si basierenden Systemen durch die wesentlich dünneren SiC-Membranen deutlich gesenkt werden.

Vorraussetzung für den größeren Einsatz von SiC basierenden Mikrosystemen ist jedoch die Verfügbarkeit von hochwertigen SiC-Schichten auf Si-Wafern. Des Weiteren müssen die Probleme gelöst werden, welche durch die Versetzungen im Si-Substrat aufgrund des CVD-Prozesses aufgetreten sind. Eine Umstellung der Membranätzung auf trockenchemische Ätzverfahren stellt hier einen Lösungsansatz dar [Zen, Küc.02]. Im folgenden Kapitel 9 „*Potentielle Anwendungsfelder*“ wird eine Auswahl der vielen interessanten Anwendungsgebiete für die entwickelten hochtemperaturfähigen Mikroheizer vorgestellt.

## 9 Potentielle Anwendungsfelder

Bisher wurden mikromechanisch hergestellte Mikroheizer vorwiegend als Heizerplattform für Gassensorsysteme mit sensitiven Metalloxidschichten verwendet [Mos.91, Iho.93]. Diese Systeme benötigen zum Betrieb lediglich Temperaturen von bis zu 600°C, welche problemlos durch einfache metallische Heizerstrukturen langzeitstabil realisiert werden können [Stan.04]. Erst durch die Entwicklung einer neuartigen Heizermetallisierung aus  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ , können nun auch Betriebstemperaturen bis annähernd 1000°C langzeitstabil realisiert werden.

Durch die stark verbesserte Hochtemperaturfähigkeit der präsentierten hochtemperaturfähigen Mikroheizer, werden nun eine Reihe bisher nicht möglicher Anwendungsgebiete für die Mikrosystemtechnik eröffnet und bestehende Anwendungsfelder erweitert. Die im Rahmen dieser Doktorarbeit entwickelten Systeme eines thermischen IR-Emitters basierend auf SOI und eines auf SiC basierenden Hochtemperatur-Gassensors präsentieren hierbei nur zwei der vielen möglichen Anwendungsfelder dieser neuen Technologie [Yua.97, Ohl.01, Lut.97, Ras.95]. Wie in Abb. 9.1 gezeigt, erlaubt diese Technologie die Entwicklung von starken thermischen Infrarotemittern mit kurzen Pulszeiten. Diese hohe Pulsfrequenz wird erst durch den Einsatz von sehr dünnen Heizermembranen (einige  $\mu\text{m}$ ) und der hohen thermischen Leitfähigkeit der auf Si bzw. SiC basierenden Membranen ermöglicht. Solche Emittler sind ein essentieller Bestandteil nicht-dispersiver Infrarot (NDIR) Gassensorsysteme [Ion.00].

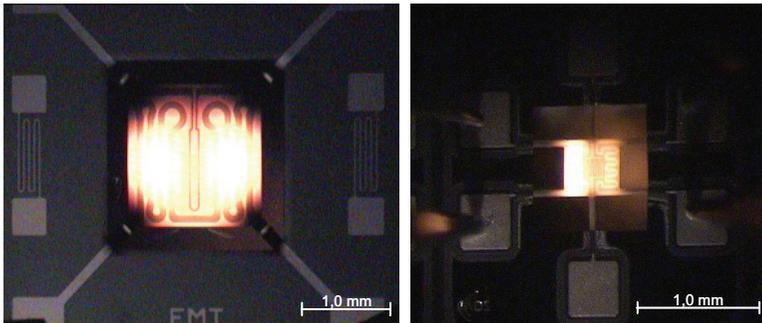


Abb. 9.1: (Links) thermischer IR-Emitter bei 900°C; (rechts) aktiv beheizte SiC-Stegmembran eines Hochtemperatur-Gassensors mit  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -Metallisierung mit Betriebstemperaturen von über 1000°C [Cet.03].

Eine besonders interessante Methode der NDIR-Gasdetektion ist ein photoakustischer (PA) Gassensor [Fer.01, Ohl.01, Schj.06]. In Abb. 9.2 wird das Wirkungsprinzip eines solchen Gassensorsystems erläutert. Das System besteht aus einem gepulsten thermischen Infrarot-Emitter, einem optischen Absorptionspfad und einer photo-akustischen Zelle. Diese Zelle besteht aus einer kleinen Gaskammer, welche mit dem zu detektierenden Gas gefüllt ist und

ein hochsensibles Mikrofon und einen Temperaturfühler beinhaltet. Als grundsätzliches Prinzip gilt, dass wenn ein Gas mit Infrarotstrahlung beleuchtet wird, es ein Teil der Strahlung abhängig von seinen charakteristischen Absorptionsspektren absorbiert. Die Menge der absorbierten Strahlung ist hierbei eine Funktion der Gaskonzentration, der Pfadlänge und des spezifischen Absorptionskoeffizienten des Gases. Für die Gaskdetektion wird die gepulste IR-Strahlung des Emitters durch das Probengas im Absorptionspfad gelenkt. Anschließend gelangt es durch ein Fenster in die abgeschlossene Prüfkammer der photo-akustischen Zelle. In der hermetisch abgeschlossenen Prüfkammer wird die absorbierte Strahlung thermisch umgesetzt, was zu einer kurzzeitigen Druckerhöhung führt. Diese Druckerhöhung kann wiederum mit einem empfindlichen Drucksensor detektiert werden. Werden die gaspezifischen Absorptionsspektren der Strahlung jedoch bereits in dem Absorptionspfad des Probengases absorbiert, so schwächt sich der messbare Druckimpuls ab. Durch die Stärke des Drucksignals kann nun auf die Konzentration des zu prüfenden Gases in dem Probengas geschlossen werden. Das System fungiert somit als ein hochselektiver Gassensor, der auf das charakteristische Absorptionsspektrum des zu detektierenden Gases abgestimmt ist.

Die Leistungsfähigkeit eines solchen Systems ist im rechten Bild von Abb. 9.2 veranschaulicht. In dem Versuch wurde eine mit Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) gefüllte PA-Zelle verwendet. Während des Versuchs wurde die Selektivität des Gassensorsystems anhand verschiedener Gase mit unterschiedlichen Konzentrationen untersucht. Als Gase wurden hierbei CO<sub>2</sub>, Kohlenmonoxid (CO), die Kohlenwasserstoffe Methan (CH<sub>4</sub>) und Ethan (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) sowie Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>) verwendet.

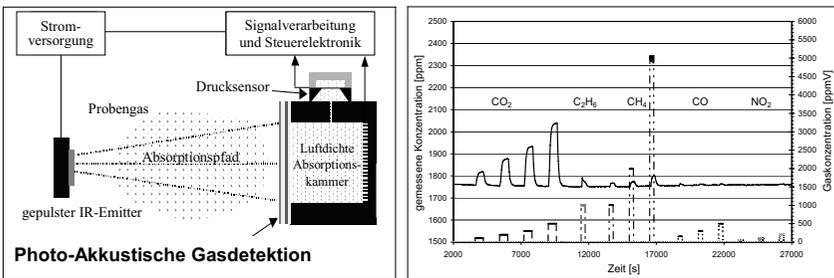


Abb. 9.2: (Links) Aufbau eines photo-akustischen Gaskdetektors bestehend aus einem IR-Emitter, einem optischen Absorptionspfad und einer mit dem zu detektierenden Gas gefüllten Zelle mit integriertem Mikrofon und Temperaturfühler [Ohl.01]; (rechts) Resultat einer Gasmessung mit einer CO<sub>2</sub>-befüllten Zelle. Das Ergebnis bestätigt die hohe CO<sub>2</sub>-Selektivität des Gassensors gegenüber anderen Gasen.

Die in Abb. 9.2 dargestellte Gasmessung belegt, dass die photo-akustische Zelle fast ausschließlich auf die CO<sub>2</sub>-Konzentrationen reagiert und bestätigt somit die hohe Selektivität des Sensorsystems. Ein Anstieg der CO<sub>2</sub> Konzentration kann ein Indikator für ein offenes

Feuer sein. Aus diesem Grund ist die Messung von CO<sub>2</sub> relevant für die Feuerdetektion. Somit kann diese Art der Gasdetektion bereits verwendete Warnsysteme, wie etwa Rauchmelder, ergänzen. Diese Systeme bestehen meist aus Streulichtdetektoren, welche die Anwesenheit von Rauchpartikeln detektieren. Bei starker Staubbelastung der Luft führt dieses Prinzip jedoch oft zu Fehlalarmen, wodurch z.B. Frachtflugzeuge zu einer unplanmäßigen Landung gezwungen werden, was einen erheblichen Kostenfaktor in der Luftfahrtbranche darstellt. Durch eine zeitgleiche Detektion von Rauch und CO<sub>2</sub> könnte die Fehlalarmrate solcher Systeme erheblich verringert werden. Die Einführung solcher Systeme erfordert jedoch die Verfügbarkeit von miniaturisierten Systemen mit geringem Energieverbrauch. Diese Anforderungen können durch die Verwendung des mikromechanisch hergestellten IR-Emitters erfüllt werden. Die NDIR-Methode kann in zahlreichen weiteren industriell bedeutsamen Monitorsystemen eingesetzt werden. Ein Anwendungsbeispiel ist die Überwachung der Partikelbelastung der Umgebungsluft in Rauchmeldern [Grim, Hel.06]. Eine andere Anwendung ist die Qualitätskontrolle von Hydraulikölen in der Flugzeugindustrie und Autobranche [Ult.04]. Durch den Einsatz dieser Technologie lassen sich miniaturisierte Systeme entwickeln, welche durch Spektroskopie den Wassergehalt in den Medien im laufenden Betrieb überprüfen können und dabei selber nur geringe Betriebsleistungen benötigen. Bedingung für diese Systeme ist jedoch der Einsatz einer bei hohen Temperaturen zuverlässig zu betreibenden langzeitstabilen IR-Strahlungsquelle.

Ein weiteres potentielles Anwendungsgebiet, das einen langzeitstabilen Betrieb bei Temperaturen von ~1000°C an Umgebungsluft erfordert, ist ein flammenloser Ionisationsdetektor [Lut.97] bzw. eine Anwendung der Mikroheizer als Oberflächenionisatoren (engl. „*surface ionisation devices*“) [Ras.95]. Beide Methoden der Gasdetektion versprechen eine sehr hohe Sensitivität – vergleichbar mit dem Geruchssinn des Hundes – und Selektivität gegenüber einer Vielzahl von aufschlussreichen Gasarten [Ras.96]. Aus diesem Grund wird das Prinzip der Ionenmobilitätsspektroskopie eingesetzt, um Spuren von chemischen Waffen, Explosivstoffen und illegalen Drogen aufzuspüren [Ice.94, Göb.05]. Außerdem wird diese Technik von der NASA für die Luftqualitätsüberwachung an Bord der Internationalen Raumstation ISS verwendet [Res.99]. Das linke Bild in Abb. 9.3 zeigt den Aufbau eines aktuellen Ionenmobilitäts-Spektrometers (IMS). Die zwei Schlüsselkomponenten des IMS sind die Ionisationskammer und die Driftröhre. In der Ionisationskammer wird das zu untersuchende Probengas ionisiert und stoßweise in die Driftröhre injiziert. Die Driftröhre wird dabei mit einem neutralen Gas gespült. Dies verhindert ein Eindringen des nicht ionisierten Probengases in die Driftkammer. Die ionisierten Bestandteile werden jedoch durch ein elektrisches Feld in die Driftröhre gezogen. Während die unterschiedlichen Ionen Richtung Kollektor beschleunigt werden, kollidieren sie häufig mit den Gasmolekülen des Driftgases (meist gefilterte Umgebungsluft), was zu einer konstanten Driftgeschwindigkeit abhängig von Masse und räumlicher Struktur der Ionen führt. Bei der Rekombination am Kollektor verursachen die Ionen ein messbares Stromsignal. Anhand der unterschiedlichen Flugzeit der Ionen kann auf

deren Materialbeschaffenheit geschlossen werden. Als Resultat erhält man ein Driftzeit-spektrum wie es im rechten Bild von Abb. 9.3 dargestellt ist. Anhand der Charakteristik des Spektrums kann nun auf die detektierten Substanzen geschlossen werden. Durch seine relativ einfache Gasführung und dem Betrieb bei normalem Luftdruck kann das System gut transportiert werden und benötigt nur wenig Energie [Ras.96a].

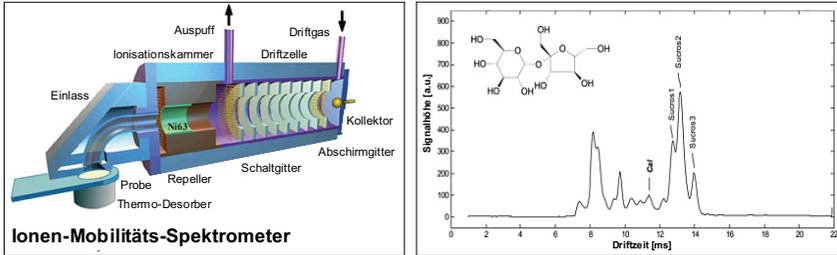


Abb. 9.3: (Links) Aufbau eines aktuellen Ionen-Mobilitäts-Spektrometers (IMS). Diese Geräte werden zur Detektion von Drogen und Sprengstoff eingesetzt und verwenden als Ionisationsquelle vorwiegend eine radioaktive Quelle, wie etwa  $^{63}\text{Ni}$ ; (rechts) typisches IMS Spektrum. Abhängig von der unterschiedlichen Driftzeit der Substanzen wird durch die Rekombination der Ionen ein elektrischer Strom am Kollektor gemessen.

In der Vergangenheit wurden hauptsächlich radioaktive Materialien wie etwa  $^{63}\text{Ni}$  zur Ionisation für die IMS-Technologie verwendet [Ice.94]. Solche Ionenquellen sind klein, mechanisch robust und benötigen keine elektrische Versorgung. Für einen großflächigen Einsatz ist die Verwendung von radioaktiven Materialien jedoch nicht akzeptabel. Zum einen unterliegen radioaktive Materialien strengen Sicherheitsregulierungen und können nur sehr eingeschränkt in kommerziellen Produkten verwendet werden. Zum anderen werden durch die hohen Ionisationsenergien des radioaktiven Zerfalls alle möglichen Moleküle im Probegas ionisiert. Als Konsequenz werden die aufgenommenen Driftspektren unnötig komplex, selbst dann, wenn nur eine ganz spezifische Substanz als Verunreinigung im Probegas vorliegt. Die entwickelte hochtemperaturfähige Mikrosystemtechnik hat das Potential, die radioaktiven Quellen durch thermische Ionisationsquellen zu ersetzen [Sea.87, Ras.95]. Hierdurch lässt sich das Detektionsprinzip miniaturisieren, was einen großflächigen kommerziellen Einsatz dieser Technik ermöglicht. Des Weiteren kann durch die verwendete Temperatur und Materialbeschaffenheit der beheizten Oberflächen bereits eine Vorselektion der zu ionisierenden Substanzen durchgeführt werden [Ice.94, Ras96a, Ras.96b].

Neben den vorgestellten Beispielen gibt es noch eine Vielzahl weiterer Anwendungsfelder für hochtemperaturfähige Mikrosysteme. So ist z.B. auch der Einsatz solcher hochtemperaturfähiger Mikroheizer als miniaturisierte katalytische Gaskonverter denkbar [Bec.00]. Die aufgeführten Anwendungsbeispiele haben jedoch bereits deutlich gezeigt, dass durch den Einsatz einer Hochtemperaturmetallisierung aus  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  neue interessante Anwendungsfelder auf dem Gebiet der Hochtemperatur- und Gassensor-Mikrosysteme eröffnet werden.

## 10 Nachwort

Die im Rahmen der Doktorarbeit gewonnenen Erkenntnisse führten zur Entwicklung einer hochtemperaturfähigen Heizermetallisierung für Mikrosysteme, welche einen permanenten Betrieb bei Temperaturen von bis zu 950°C über einen Zeitraum von mindestens 10 Jahren ermöglicht. Die Verwendung von SnO<sub>2</sub>:Sb als Heizermetallisierung steigert somit die Betriebstemperatur von Mikrosystemen von bisher maximal 600°C – welche momentan durch den Einsatz von auf Pt basierenden Heizern erreicht werden – auf langzeitstabil realisierbare Temperaturen von bis zu 950°C.

Die mechanischen, thermischen und elektrischen Eigenschaften von SnO<sub>2</sub>:Sb machen es zu einer, im Vergleich zu den bisher gebräuchlichen Heizermaterialien, weit überlegenen Heizermetallisierung für die Realisierung von hochtemperaturfähigen Mikrosystemen. Das Material kann bei Raumtemperatur aufgedampft werden. Dies ermöglicht den Einsatz eines einfachen photolithographischen Lift-off-Prozesses zur Realisierung der Heizerstrukturen. Anschließend wird das Material in einem Tempersschritt bei 1050°C aktiviert.

Als ein Halbleitermaterial mit einer Bandlücke von ~3,5 eV bleibt SnO<sub>2</sub> bis zu Temperaturen von über 1400°C extrinsisch und kann durch Einbringen von Elementen der Gruppe V, wie etwa dem verwendeten Sb, dotiert werden. Die dabei erreichte Leitfähigkeit entspricht mit ~4500 μΩcm etwa der von hochdotiertem Silizium. Als ein stöchiometrisches Oxid kann SnO<sub>2</sub> auch bei sehr hohen Temperaturen nicht durch Oxidationseffekte – im Gegensatz zu anderen Halbleitermaterialien – zu Schaden kommen. Hierdurch kann SnO<sub>2</sub>:Sb als Heizermaterial direkt in Umgebungsluft eingesetzt werden. Diese Tatsache macht eine aufwendige Kapselung des Heizers in inertem Gas oder Vakuum überflüssig.

SnO<sub>2</sub>:Sb als ein entartet dotiertes Halbleitermaterial besitzt eine elektrische Leitfähigkeit, die um etwa zwei Größenordnungen geringer ist, als die von metallischen Materialien. Dadurch wird eine Degradation der Heizer durch Elektromigration bei den hohen Betriebstemperaturen in Folge einer zu hohen elektrischen Stromdichte innerhalb der Heizermetallisierung vermieden. Die Analyse der thermisch beanspruchten SnO<sub>2</sub>:Sb-Strukturen zeigte, dass die Leistungsfähigkeit des SnO<sub>2</sub>:Sb als Heizermaterial lediglich ab Temperaturen größer als 950°C durch eine einsetzende Schichtdiffusion und Verdampfen des Dotanden Sb aus der SnO<sub>2</sub>:Sb-Schicht limitiert wird.

Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse zeigen somit, dass SnO<sub>2</sub>:Sb als Heizermetallisierung eine wertvolle Ergänzung zu der existierenden auf Silizium basierenden Mikrosystemtechnik darstellt, und dass durch deren Einsatz in der Mikrosystemtechnik ein weites Feld neuer interessanter Anwendungsgebiete im Hochtemperaturbereich erschlossen wird.

Jedoch führte die verwendete Heizerstruktur durch den – gegenüber Metallen – relativ hohen spezifischen Widerstand von SnO<sub>2</sub>:Sb zu hohen Versorgungsspannungen. Die erforderlichen Versorgungsspannungen stellen für einen industriellen Einsatz einen Nachteil gegenüber

metallischen Materialien dar. Aus diesem Grunde sollten zukünftige Mikroheizer als Flächenheizer mit einer auf  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$  basierenden Heizermetallisierung konzipiert werden.

Aufgrund der realisierbaren hohen Betriebstemperaturen von  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$  basierenden Heizersystemen stoßen Mikroheizer aus Si zunehmend an ihre Grenzen. Deshalb wurde während dieser Arbeit auch ein Mikroheizer basierend auf SiC entwickelt und erfolgreich demonstriert. SiC besitzt die Vorteile einer größeren mechanischen Belastbarkeit, sowie einer noch höheren Temperaturbeständigkeit. Es weist eine 10-fach so große mechanische Belastbarkeit auf und bleibt auch bei Temperaturen oberhalb von  $800^\circ\text{C}$  noch elastisch. Durch die Verwendung von SiC basierenden Membranen als Technologieträger lassen sich auch Mikrosysteme für Anwendungen in Bereichen mit besonders aggressiver Umgebung, großen mechanischen Belastungen und hohen Drücken realisieren. Durch die Kombination mit der entwickelten hochtemperaturstabilen Heizermetallisierung aus  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$  lassen sich diese Systeme langzeitstabil bei Temperaturen von bis zu  $1000^\circ\text{C}$  betreiben. Durch die gegenüber Si dreimal höhere Wärmeleitfähigkeit lassen sich zudem wesentlich höhere Modulationsfrequenzen für thermische IR-Emitter erreichen.

Vorraussetzung für den größeren Einsatz von SiC basierenden Mikrosystemen ist jedoch die Verfügbarkeit von hochwertigen SiC-Schichten auf Si-Wafern. Des Weiteren müssen die Probleme gelöst werden, welche durch die Versetzungen im Si-Substrat aufgrund des CVD-Prozesses aufgetreten sind. Eine Umstellung der Membranätzung auf trockenchemische Ätzverfahren stellt hier einen Lösungsansatz dar.

An dieser Stelle ist zu betonen, dass die entwickelten Prozesse und Techniken vom Prinzip her auf Standardtechnologien beruhen und somit direkt auf bereits bestehenden Prozesslinien von Sensorherstellern und Silizium-Foundries umsetzbar sind. Während der Arbeit wurde ein optimierter Prozessablauf für die Realisierung der auf SOI basierenden Mikroheizer entwickelt. Tests mit Parametern, wie die geometrischen Abmessungen der Hotplates, führten zu einem konsolidierten Satz von Masken, der es erlaubt, optimierte Heizleistungen bei optimalem Prozess-Yield (nahezu 100%) zu erreichen. Eine industrielle Umsetzbarkeit dieser Mikrosysteme ist somit durch die Verwendung von Standardprozessen für den gesamten Technologieablauf gegeben. Somit können auf der SOI-Technologie basierende hochtemperaturfähige MST-Bauteile komplett von einer Silizium-Foundry gefertigt werden.

Eine endgültige industrielle Umsetzung dieser Technologie von hochtemperaturgeeigneten Mikroheizern für die Mikrosystemtechnik verlangt somit lediglich die Koordination der Arbeit von Silizium-Foundries sowie Gehäusungs- und Elektronikfirmen. Auf dem Weg zur industriellen Umsetzung ist das eine Hürde, aber auch eine Herausforderung, die es sich zu meistern lohnt. Hierbei ist zu erwähnen, dass das entwickelte Prinzip zur Überwachung der Heizeralterung durch zusätzliche Referenzsensoren auf dem Siliziumrahmen patentrechtlich geschützt wurde.

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen bedanken, die in besonderer Weise zur Entstehung und dem Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Allen voran gilt mein Dank meinem Betreuer Herrn Prof. Dr. Theodor Doll für die Bereitschaft, mich als externen Doktorand an der Technischen Universität Ilmenau zu betreuen und für seine Unterstützung während der Zeit als Doktorand - insbesondere bei der Erstellung dieser Niederschrift. Ebenso gebührt mein Dank Herrn Prof. Dr. Knedlik für die Übernahme eines der Gutachten.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Müller für die herausragende Betreuung und gute Zusammenarbeit in stets angenehmer Atmosphäre. Sein großes persönliches Interesse an meiner Arbeit, sein Weitblick in inhaltlichen Fragestellungen und sein umfangreiches interdisziplinäres Wissen waren eine große Hilfe und trugen maßgeblich zum Erfolg dieser Arbeit bei.

Ich möchte mich bei Herrn Dr. Wöllenstein und den Mitarbeitern des Fraunhofer-Instituts für Physikalische Messtechnik IPM in Freiburg für die durchgeführten Spektralanalysen der thermischen IR-Emitter bedanken.

Im Rahmen der Zusammenarbeit mit dem Walter Schottky Institut der TU München bedanke ich mich bei Herrn Dr. Eickhoff und Thomas Wassner für die durchgeführten Materialanalysen und die erstellten REM-Aufnahmen.

Herrn Dr. Fricke vom Institut Fresenius in Dresden danke ich für die Durchführung zahlreicher ESMA-, AES- und XRD-Analysen im Rahmen der Projektarbeit.

Ein großer Dank gilt meinen Diplomanten Volkan Cetin und Frederik Fabel, welche durch ihren Einsatz viel zu dieser Arbeit beigetragen haben.

Ich danke allen Doktoranden für die fruchtbaren Diskussionen und Anregungen. Die Diskussionen haben mir stets viel Spaß bereitet und zu konstruktiven Ergebnissen geführt, die auch in diese Doktorarbeit einfließen.

Insbesondere danke ich meinen Zimmerkollegen Andreas Helwig und Ilker Sayhan für die äußerst gute Zusammenarbeit und stete Hilfsbereitschaft bei allen auftretenden Problemen und Fragestellungen – auch zu Themen die nicht direkt mit der Arbeit verknüpft waren.

Am Ende der Liste, aber ganz oben in meinem Herzen: Meine Frau Nicole und mein Sohn Paul, die für mich ein unersetzlicher Rückhalt sind und meine Eltern, die mein Physikstudium erst ermöglichten und mich fortwährend unterstützt haben.

## Erklärung

Ich versichere, dass mir die Promotionsordnung der Technischen Universität Ilmenau in ihrer aktuellen Form bekannt ist.

Ich versichere weiterhin, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet. Bei der Auswahl und Erstellung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Unternehmen und Institute geholfen:

- |  |                                    |
|--|------------------------------------|
| 1. MicroFAB Bremen GmbH                    | trockenchemische Ätzprozesse       |
| 2. SGS Institut FRESINIUS GmbH             | ESMA-, AES- und XRD-Analysen       |
| 3. Walter Schottky Institut der TU München | Materialanalysen und REM-Aufnahmen |

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder anderer Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalte der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer Prüfungsbehörde vorgelegt.

Ich bin darauf hingewiesen worden, dass die Unrichtigkeit der vorstehenden Erklärung als Täuschungsversuch angesehen wird und den erfolglosen Abbruch des Promotionsverfahrens zur Folge hat.



Ottobrunn, den 23.12.2008

## Literaturverzeichnis

Im Literaturverzeichnis ist die verwendete Literatur aufgelistet, geordnet nach Erstautor und Erscheinungsjahr. Literatur, bei welcher der Autor der vorliegenden Arbeit Autor oder Co-Autor war, ist im Publikationsverzeichnis aufgeführt.

- [Ahl.00] S. Ahlers, Diplomarbeit, Technische Universität München, 2000.
- [Ahl.02] S. Ahlers, C. Bosch von Braunmühl, G. Müller, "Reaction Diffusion Limited Gas Detection in Tin Oxide: The Influence of Film Thickness and Grain Morphology", *Eurosensors XVI*, Prague (2002) 982-985.
- [Ahl.06] S. Ahlers, G. Müller, T. Doll, "Factors Influencing the Gas Sensitivity of Metal Oxide Materials", *Encyclopedia of Sensors 3* (2006) 413-447.
- [Apl.04] AppliedSensor GmbH, Metalloxidsensor Typ: AS-ML.
- [Arb.93] A. Arbab, A. Spetz, I. Lundström, "Gas sensor for high Temperature operation based on metal oxide silicon carbide (MOSiC) devices", *Sens. Actuators B15* (1993) 19-23.
- [Ast.98] S. Astie, A. Gue, E. Scheid, L. Lescouzeres, A. Cassagnes, "Optimization of an integrated SnO<sub>2</sub> gas sensor using a FEM simulation", *Sens. Actuators B69* (1998) 205-211.
- [Bar.04] D. Barrettino, M. Graf, W.H. Song, K.-U. KIRSTEIN, A. Hierlemann, H. Baltes, "Hotplate-Based Monolithic CMOS Microsystems for Gas Detection and Material Characterization for Operating Temperatures up to 500°C", *IEEE Journal of Solid-State Circuits*, Vol. 39(7) (2004) 1202-1207.
- [Bar.99] N. Bársan, M. Schweizer-Berberich, W. Göpel, "Fundamental and practical aspects in the design of nanoscaled SnO<sub>2</sub> gas sensors: a status report", *Fresenius J. Anal. Chem.* 365 (1999) 287-304.
- [Bau.96] D. Bauer, M. Heeger, M. Gebhard, W. Benecke, "Design and fabrication of a thermal infrared emitter", *Sens. Actuators A55* (1996) 57-63.
- [Bec.00] T. Becker, S. Mühlberger, C. Bosch von Braunmühl, G. Müller, A. Meckes, W. Benecke, "Gas Mixture Analysis Using Silicon Micro-Reactor Systems", *JMEMS*, 9 (2000) 478-484.

- [Bic] R.W. Bickes, A.C. Schwarz, "Semiconductor Bridge (SCB), Ignitor", U.S. Patent No. 4,708,060.
- [Bla.66] J.R. Black, "Mass transport of Al by momentum exchange with conducting electronics", 6. Ann. Proc. IRPS, (1966) 148.
- [Bla.68] J.R. Black, "Metallization Failures In Integrated Circuits", RADC Technical Report, Vol. TR-68-243, Oktober 1968.
- [Bla.69a] J.R. Black, "Electromigration-A Brief Survey and Some Recent Results", IEEE Transactions On Electron Devices, April, 16(4) (1969) 338-347.
- [Bla.69b] J.R. Black, "Electromigration Failure Modes in Aluminium Metallization for Semiconductor Devices", IEEE Transactions on Electron Devices, September, 57(9) (1969) 1587-1594.
- [Bla.74] J.R. Black, "Physics of Electromigration", Proc. Reliability Physics Symp., (1974) 142.
- [Bor. 97] Borchardt-Ott, Walter, „Kristallographie: eine Einführung für Naturwissenschaftler“, Verlag Springer, Berlin, 1997, ISBN 3-540-63044-9.
- [Bos.62] C. Bosvieux, J. Friedel, "The Electrolysis of Metal. Alloys", J. Phys. Chem. Solids, 23 (1962) 123-136.
- [Bra.00] D. Brand, A. Krauss, B. van der Schoot, U. Weimar, N. Barsan, W. Göpel, N. F. de Rooij, "Design and fabrication of high-temperature micro-hotplate for drop-coated gas sensors", Sens. Actuators B68 (2000) 223-233.
- [Bre.95] H.-E. de Bree, P. Leussink, T. Korthorst, H. Jansen, T. Lammerink, M. Elwenspoek, "The  $\mu$ -flown, a novel device measuring acoustical flows", Proc. Transducers'95, Stockholm, Sweden (1995) 552-557.
- [Bri.00] D. Briand, B. van der Schoot, N.F. Rooij, "A low-power micromachined MOSFET gas sensor", J. Micro-Electro-Mech. Systems, Vol. 9(3) (2000) 303-308.
- [Brig.90] D. Briggs, M. P. Seah, "Practical Surface Analysis, Volume I - Auger and x-ray photoelectron spectroscopy", John Wiley & Sons, Chichester, 1990, ISBN 0-471-92081-9.
- [Bur] E.P. Burte, „Technologie der Halbleiterfertigung“, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg.

- [Büt.94] B. Büttner, „Strukturen auf geheizten Membranen“, Diplomarbeit, Technische Universität München, 1994.
- [But.98] T. Butz, „Fouriertransformation für Fußgänger“, Teubner Verlag, 2007, ISBN 3-835-10135-8.
- [Can.00] D.G. Rickerby, N. Wächter, M.C. Horillo, J. Gutierrez, I. Gacia, C. Cane, “Structural and dimensional control in micromachined integrated solid state gas sensors”, *Sens. Actuators B69* (2000) 314-319.
- [Cas.98] M.S. Castro, C.M. Aldao, “Characterization of SnO<sub>2</sub>-Varistors with Different Additives”, *Journal of the European Ceramic Society*, 18 (1998) 2233-2239.
- [Cav.01] S. Semancik, R.E. Cavicchi, M.C. Weeler, J.E. Tiffany, G.E. Poirier, R.M. Walton, J.S. Suhle, B. Pachapakesan, D.L. DeVoe, “Microhotplate platform for chemical sensor research”, *Sens. Actuators B77* (2001) 579-591.
- [Cha.99] Changsup Ryu, Kee-Won, “Microstructure and Reliability of Copper Interconnects”, *IEEE Transactions on Electron Devices*, June, 46(6) (1999) 1113-1119.
- [Cho.97] W.J. Choyke, H. Matsunami, G. Pensl, “Preface of Silicon Carbide”, Akademie Verlag GmbH, Berlin, 1997, ISBN 3-05-501792-7.
- [Chr.94] A. Christou, “Elektromigration and Electronic Device Degradation”, John Wiley & Sons, 1994.
- [Com.02] E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, Zhengwei Pan, Zhong L. Wang, “Stable and highly sensitive gas sensors based on semiconducting oxide nanobelts”, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 1869-1871.
- [Cur.88] H. Curtins and M. Favre, World Scientific Publishing Company, 1988.
- [Dat.91] Data in Science and Technology, “Semiconductors Group IV Elements and III-V Compounds”, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1991, ISBN 0-387-53150-5.
- [Dil.97] U. Dillner, E. Kessler, S. Poser, V. Baier, J. Muller, “Low power consumption thermal gas flow sensor based on thermopiles of highly effective thermoelectric materials”, *Proc. Eurosenors X*, Belgium, September 8–11 (1997) 449–452.
- [Dim.96] F. Dimeo Jr., S. Semancik, R.E. Cavicchi, G.E. Poirier, “Heteroepitaxy of conducting oxides on silicon using oxide buffer layers”, *Proc. 6th Int. Meet. Chem. Sensors*, Gaithersburg, July 22–25, USA. (1996).

- [Dol.03] T. Doll, "Advanced Gas Sensing, The Electroadsorptive Effect and Related Techniques.", Kluwer, New York, 2003.
- [Düs.96] Cs. Düsko, E. Vaszsonyi, M. Adam, I. Barsony, J.G.E. Gardeniers, A. van den Berg, "Porous Silicon Bulk Micromachining for Thermally Isolated Membrane Formation", Proc. Eurosensors X, Leuven, Belgium (1996) 227-230.
- [Eds.86] R.E. Edsinger, M.L. Reilly, J.F. Schooley, "Thermal Expansion of Platinum And Platinum-Rhodium Alloys", Journal of Research of the National Bureau of Standards 91(6) (1986) 333-356.
- [Eic.99a] M. Eickhoff, H. Möller, M. Rapp, G. Krötz, "Selective growth of high-quality 3C-SiC using a SiO<sub>2</sub> sacrificial-layer technique", Thin Solid Films, 345 (1999) 197-199.
- [Eic.99b] M. Eickhoff, „Piezowiderstandsmechanismen in Halbleitern mit großer Bandlücke“, Dissertation, Technische Universität München, 1999.
- [End.95] H.E. Endres, W. Gottler, H.D. Jander, S.M. Drost, H. Sandmaier, G. Sberveglieri, G. Faglia, C. Perego, "Improvement in signal evaluation methods for semiconductor gas sensors", Sens. Actuators B27 (1995) 267-270.
- [Epi.06] M. Epifania, L. Francioso, P. Siciliano, A. Helwig, G. Müller, R. Díaz, J. Arbiol, J.R. Morante, "SnO<sub>2</sub> thin films from metalorganic precursors: Synthesis, characterization, microelectronic processing, and gas-sensing properties", Sens. Actuators B124 (2007) 217-226.
- [Ert.85] G. Ertl, J. Küppers, "Low Energy Electrons and Surface Chemistry", VCH, Weinheim, 1985, ISBN 0-895-73065-0.
- [Feh.84] F.P. Fehlnert, "Low temperature oxidation of metals and semiconductors", J. Electrochem. Soc., Vol. 131(7) (1984) 1645-1652.
- [Fer.01] A.M. Ferber, P. Ohlckers, H. Rogne, M. H. Lloyd, "A Miniature Silicon Photoacoustic Detector for Gas Monitoring Applications", mtec 2001 - International Conference on Sensors & Transducers, Birmingham, U.K., February, 2001.
- [Fig] Figaro Engineering Inc., [www.figarosensor.com](http://www.figarosensor.com)
- [Fre.02] Röntgenografische Phasenanalyse an Siliziumkarbidschichten, Institut Fresenius, Dresden, RÖ-2002/114, 2002.

- [Fre.92] H. Frey, „Ionenstrahlgestützte Halbleitertechnologie“, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1992.
- [Fri.01] A. Friedberger, „Entwicklung eines modularisierten Herstellungsprozesses für thermische Mikrostrukturen basierend auf porösen Opferschichten“, Dissertation, Universität Gesamthochschule Kassel, 2000.
- [Fri.03] A. Friedberger, P. Kreisl, E. Rose, G. Müller, G. Kühner, J. Wöllenstein, H. Böttner, “Micromechanical Fabrication of Robust Low-Power Metal-Oxide Gas Sensors”, *Sens. Actuators B93* (2003) 345-349.
- [Fun.95] S. Fung, Z. Tang, P. Chan, J. Sin, P. Cheung, “Thermal Analysis and Design of a Micro-Hotplate for Integrated Gas Sensor Applications”, *Proc. Transducers '95, Eurosensors IX, Stockholm, Sweden* (1995) 818-821.
- [Gar.01a] J.W. Gardner, J.A. Covington, F. Udrea, T. Dogaru, C.C. Lu, W. Milne, “SOI-Based Micro-Hotplate Microcalorimeter Gas Sensor with Integrated BiCMOS Transducer”, *Proc. Transducers'01 / Eurosensors XV, Munich, Germany* (2001) 1688-1691.
- [Gar.01b] J.W. Gardner, S.M. Lee, P.N. Bartlett, S. Guerin, D. Briand, N.F. de Rooij, “Silicon planar Microcalorimeter Employing Nanostructured Films”, *Proc. Transducers'01/ Eurosensors XV, Munich, Germany* (2001) 820-823.
- [Gar.03] J.W. Gardner, S.M. Lee, P.N. Bartlett, S. Guerin, D. Briand, N.F. de Rooij, *Sens. Actuators B1* (2003) 7043.
- [Gar.99] J.W. Gardner, P.N. Bartlett, “Electronic Noses: Principles and Applications”, Oxford University Press, 1999.
- [Ger.89] Gerthsen, Kneser, Vogel, „Physik“, ISBN 3-540-16155-2, Springer Verlag, Berlin, 1989.
- [Ger.97] G. Gerlach, W. Dötzel, „Grundlagen der Mikrosystemtechnik“, Hanser Lehrbuch, 1997.
- [Göb.05] J. Göbel, M. Kessler, “Two-Photon Laser Ionisation Ion Mobility Spectrometry”, *Proceedings of ISOEN 2005 Barcelona, Spain* (2005) 364-365.
- [Goo] Goodfellow material data base, [www.goodfellow.com](http://www.goodfellow.com)
- [Göp.00] D. Briand, A. Kraus, B. van der Schoot, U. Weimar, N. Barsan, W. Göpel, N.F. de Rooij, “Design and fabrication of high-temperature microhotplates for drop-coated gas sensors”, *Sens. Actuators B68* (2000) 223-233.

- [Grif.86] P.S. Griffiths, J.A. de Haseth, "Fourier Transform Infrared Spectroscopy", John Wiley & Sons, New York, 1986.
- [Grim] C. A. Grimes, E. C. Dickey, M. V. Pishko, "Encyclopedia of Sensors", ISBN 1-58883-056-X.
- [Gro] J. Gronholz, W. Herres, "Understanding FT-IR Data Processing", I & C Reprint 1(84), 3(85), Dr. Alfred Huething Publishers.
- [Gui.02] Guizhen Yan, Zhenan Tang, Philip C.H. Chan, Johnny K.O. Sin, I-Ming Hsing, Yangyuan Wang, "An experimental study on high-temperature metallization for micro-hotplate-based integrated gas sensors", Sens. Actuators B86 (2002) 1-11.
- [Gui.92] A. Guinier, R. Jullien, „Die physikalischen Eigenschaften von Festkörpern“, Hanser Verlag, 1992.
- [Gün.90] H. Günzler, H. Böck, „IR-Spektroskopie, Eine Einführung“, Verlag Chemie, Weinheim, 1990.
- [Gün.96] H. Günzler, „Infrarot-Spektroskopie“, Springer-Verlag, Berlin, 1996.
- [Gut.01] I. Gacia, J. Santander, C. Cane, M.C. Horillo, I. Sayago, J. Gutierrez, "Results on the reliability of silicon micromachined gas sensors", Sens. Actuators B77 (2001) 409-415.
- [Hei.99] A. Heilig, N. Barsan, U. Weimar and W. Göpel, "Selectivity Enhancement of SnO<sub>2</sub> Gas Sensors: Simultaneous Monitoring of Resistances and Temperatures", Sens. Actuators B58 (1999) 30-309.
- [Hel.06] A. Helwig, O. Schulz, I. Sayhan, G. Müller, "Multi-criteria Fire Detectors for Aeronautic Applications", Proc. TRANSFAC 2006, San Sebastian, Spain, September 2006.
- [Hel.95] W. Hellmich, A. Krenkow, C. Bosch von Braunmühl, G. Müller, C. Perego, G. Faglia, G. Sberveglieri, "A Selective and Highly Sensitive CO Sensor Based on RGTO-SnO<sub>2</sub> Films Deposited onto Si Micromachined Substrates", Proceedings East Asia Conference on Chemical Sensors, Xi'an, China (1995).
- [Hen.91] M. Henzler, W. Göpel, „Oberflächenphysik des Festkörpers“, B. G. Teubner, Stuttgart, 1991, ISBN 3-519-13047-5
- [Her] Heraeus Sensor-Nite GmbH, Platin Mikroheizer, [www.heraeus-sensor-nite.de](http://www.heraeus-sensor-nite.de)

- [Hlp] HL-Planartechnik GmbH, [www.hl-planar.de](http://www.hl-planar.de)
- [Hol.95] J.M. Hollas, „Moderne Methoden in der Spektroskopie“, Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden, 1995, ISBN 3-540-67008-4.
- [Hop.97] B. Hoppe, „Mikroelektronik 1“, Vogel Verlag, 1997.
- [Hüf.82] S. Hüfner, “Photoelectron spectroscopy, principles and applications”, Springer Series in Solid-State Sciences 82, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1996, ISBN 3-540-41802-4.
- [Hun.61] H.B. Huntington, A.R. Grone, “Current-induced marker motion in gold wires”, J. Phys. Chem. Solids 20 1/2 (1961) 76–87.
- [Ice.94] Iceman, G.A., Z. Karpas, “Ion Mobility Spectrometry”, CRC Press, Boca Rayton, USA, 1994.
- [Iho.93] K. Ikohura, J. Watson, “The Stannic Oxide Gas Sensor”, CRC Press, Boca Raton (1993), ISBN 0-8493-2604-4.
- [Ion.00] Ion Optics Inc., “Broad Band Infrared Sources for use in Non-Dispersive Infrared Gas Benches”, February 2000.
- [Jac.81] W.B. Jackson, N.M. Amer, A.C. Boccara and D. Fournier, Appl. Opt., 20 (1981) 1333. - 4952904
- [Joh] R.G. Johnson, J.O. Holmen, R.B. Foster, U. Sridhar, “Adhesion layer for Platinum Based Sensors”, European Patent Application No. 375 399 A2.
- [Jum] Jumo GmbH & Co. KG, Pt100 Datenblatt.
- [Keu.00] Keun-Soo Kim, Seog-Young Yoon, Won-Jae Lee, Kwang Ho Kim, “Surface morphologies and electrical properties of antimony-doped tin oxide films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition”, Surface and Coatings Technology 138 (2001) 229-236.
- [Kit.91] C. Kittel, „Einführung in die Festkörperphysik“, Oldenbourg Verlag 1991.
- [Kit] C. Kittel, H. Krömer, “Thermal Physics”, W.H.Freeman & Co Ltd.
- [Kno.98] B.D. Knowlton, C.V. Thompson, “Simulation of temperature and current density scaling of the electromigration-limited reliability of near-bamboo interconnects”, Material Research Society, 13(5) (1998).

- [Kre.05a] P. Kreisl, A. Helwig, A. Friedberger, G. Müller, E. Obermeier, S. Sotier, "Detection of Hydrocarbon Species Using Silicon MOS capacitors Operated in a Non-Stationary Temperature Pulse Mode", Sens. Actuators B106 (2005) 489-497.
- [Kre.05b] P. Kreisl, A. Helwig, G. Müller, E. Obermeier, S. Sotier, "Detection of Hydrocarbon Species Using Silicon MOS Field Effect Transistors Operated in a Non-Stationary Temperature-Pulse Mode", Sens. Actuators B106 (2005) 442-449.
- [Kre.05c] P. Kreisl, „Mikromechanische Plattform für Metalloxid- und MOS-Gassensoren auf SOI-Basis“, Dissertation, Technische Universität Berlin, 2005.
- [Krö.95a] G. Krötz, W. Legner, G. Müller, E. Grüninger, L. Smith, B. Leese, A. Jones, S. Rushworth, "Structural and Electronic Characterisation of  $\beta$ -SiC Films on Si Grown from Monomethylsilane Precursors", Materials Science and Engineering, B29 (1995) 154.
- [Krö.95b] G. Krötz, W. Legner, Ch. Wagner, H. Möller, H. Sonntag, G. Müller, "Silicon Carbide as a mechanical material", Transducers'95, Proc. Eurosensors IX, Stockholm, Sweden, 1995.
- [Krö.96] G. Krötz, Ch. Wagner, W. Legner, H. Sonntag, H. Möller, G. Müller, "Micromachining applications of heteroepitaxially grown  $\beta$ -SiC layers on Silicon", Inst. Phys. Conf. Ser. No 142: Chapter 4; ICSCRM 1995, Kyoto, Japan, C 1996, IOP Publishing Ltd.
- [Krö.98] G. Krötz, H. Möller, M. Eickhoff, S. Zappe, E. Obermeier, J. Stoemenos, "Heteroepitaxial growth of 3C SiC on SOI for sensor application", Proc. ECSCRM'98, Montpellier, 1998.
- [Krö.99] G.H. Krötz, M.H. Eickhoff, H. Möller, "Silicon compatible materials for harsh environment sensors", Sens. Actuators A74 (1999) 182-189.
- [Küc.02] H. Kück, „Mikromechanische Prozesse und Bauelemente“, Institut für Zeit- und Messtechnik, Universität Stuttgart, 2002.
- [Kuc.99] H. Kuchling, „Taschenbuch der Physik“, Fachbuchverlag, Leipzig, 1999.
- [Lan.82] Landolt-Börnstein, Group III Volume 17a "Semiconductors: Physics of Group IV Elements and III-V Compounds", Springer-Verlag, Berlin 1982, ISBN 3-540-10610-3.

- [Lia.84] H.P. Lia and R.F. Davis, *J. Electrochem. Soc.*, 131(12) (1984) 3014-3018.
- [Lie.02] J. Lienig, „Elektromigration – Ursachen und Beeinflussungsmöglichkeiten“, F&M Electronic Carl Hanser Verlag, 2002.
- [Lie.06] J. Lienig, “Introduction to Electromigration-Aware Physical Design”, Invited Talk, Proc. of the International Symposium on Physical Design, ISPD 06, April, San Jose, CA, USA (2006) 39-46.
- [Lor.97] A. Götz, I. Garcia, C. Cane, E. Lora-Tamoya, “Thermal and mechanical aspects for designing micromechanical low-power gas sensors”, *J. Micromech. Microeng.* 7 (1997) 247-249.
- [Lou] H.C. Louie Liu, S.P. Murarka, “Modeling of Temperature Increase Due to Joule Heating During Elektromigration Measurements”, Center for Integrated Electronics and Electronics Manufacturing, *Mat. Res. Soc. Symp Proc.*, Vol. 427, 113-119.
- [Lut.97] M. Luthardt, „Ein flammenloser Ionisationsdetektor“, *CLB Chemie in Labor und Biotechnik*, 48. Jahrgang, Heft 5, 1997.
- [Mar.73] R.C. Marshall, in: “Table of etchants, Silicon Carbide”, J.W. Faust, C.E. Ryan (Eds.), University of South Carolina Press, (1973) 657.
- [Mat.88] L.G. Matus, J.A. Powell, *Springer Proc. Phys.*, 34 (1988) 40-44.
- [Mer.93] A. Merlos, M. Acero, M.H. Bao, J. Bausells, J. Esteve, “TMAH/IPA anisotropic etching characteristics”, *Sens. Actuators A37-38* (1993) 737-743.
- [Mes.04] U. Mescheder, „Mikrosystemtechnik – Konzepte und Anwendungen“, Teubner Verlag, 2004.
- [Mey] G.C.M. Meyer, A.W. van Herwarden, “Thermal Sensors”, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, ISBN 0-7503-0220-8.
- [Möl.96] H. Möller, G. Krötz, W. Legner, Ch. Wagner, G. Müller, L. Smith, B. Leese, A. Jones, S. Rushworth, “In situ p- and n-type doping of low-temperature grown  $\beta$ -SiC epitaxial layers on silicon”, *Inst. Phys. Conf. Ser. No. 142: Charter 3*, ICSCRM 1995, Kyoto, Japan, C 1996 IOP Publishing Ltd.
- [Möl.99] H. Möller, „Über Niedertemperaturheteroepitaxie von kubischem Siliziumkarbid mit Methylsilan“, Dissertation, Justus-Liebig Universität Giessen, 1999.

- [Mos.91] P.T. Moseley, J.W. Norris, D.E. Williams, "Techniques and Mechanisms in Gas Sensing", Adam Hilger, Bristol, Philadelphia and New York, 1991.
- [Mül.03] G. Müller, A. Friedberger, P. Kreisl, O. Schulz, T. Becker, "A MEMS Toolkit for Metal-Oxide-Based Gas Sensing Systems", Proc. III Int. Seminar on Semiconductor Gas Sensors, Ustron, Poland, September 2002, Thin Solid Films 436 (2003) 34-45.
- [Mün] „Inverse Photoemission an Siliziumkarbid“, [www.uni-muenster.de/Physik.PI/Zach/deutsch/ipe/main.htm](http://www.uni-muenster.de/Physik.PI/Zach/deutsch/ipe/main.htm)
- [Mur.01] A. Pollien, J. Barborowski, N. Ledermann, P. Muralt, "New Material For Thin Film Filament of Micromachined Hotplate", Proc. Transducers'01/ Eurosensors XV, Munich, Germany (2001) 848-850.
- [Nic.82] E.H. Niccolian, J.R. Brews, "MOS Physics and Technology", John Wiley & Sons Inc., (1982) 704.
- [Nie.00] A. Nielsen, „Transfer von heteroepitaktischen Siliziumkarbid dünnfilmen auf Silizium und polykristalline Siliziumkarbidsubstrate“, Diplomarbeit, Fachhochschule München, 2000.
- [Nis.95] S. Nishino, in: "Properties of Silicon Carbide", G. L. Harris (eds.), INSPEC, (1995) 204, ISBN 0-852-96870-1.
- [Odh.92] B.W. van Odheusden, "Silicon thermal flow sensors", Sens. Actuators A30 (1992) 5–26.
- [Ohl.01] P. Ohlckers, A.M. Ferber, V.K. Dmitriev, G. Kirpilenko, "A Photo-acoustic gas sensing silicon microsystem", Transducers'01, Germany, June, (2001) 780–783.
- [Pfa.93] K. Pfaller, „Entwicklung und Vermessung miniaturisierter Gassensorelemente“, Diplomarbeit, Fachhochschule München, 1993.
- [Pol.01] A. Pollien, J. Baborowski, N. Ledermann and P. Muralt, "New Material for Thin Film Filament of Micromachined Hot-Plate", Transducers'01, June 10-14, Munich, Germany (2001).
- [Pui.03] J. Puigcorbé, D. Vogel, B. Michel, A. Vilà, I. Gràcia, C. Cané, J.R. Morante, "High temperature degradation of Pt/Ti electrodes in micro-hotplate gas sensors", J. Micromech. Microeng. 13 (2003) 119-124.

- [Qiu.95] L. Qiu, E. Obermeier, A. Schubert, "A microsensor with integrated heat sink and flow guide for gas flow sensing applications", *Transducers'95*, Stockholm, Sweden (1995) 520-523.
- [Ras.95] U.Kh. Rasulev, E.G. Nazarov, G.B. Khudaeva, "Chromatographic Determination of Trace Amounts of Amines Using Surface Ionization Detector", *Journal of Chromatography A* 704 (1995) 473-482.
- [Ras.96] U.Kh. Rasulev, E.G. Nazarov, "Surface Ionization Ion Mobility Spectrometry", *Anal. Chem.* 71 (1996) 273-278.
- [Res.99] C.S. Rese, S.J. Taraszewsky, T.F. Limero, "Near Real-Time Analysis of Toxically Important Compounds Using the Volatile Organic Analyzer for the International Space Station", *Proceedings of the 8<sup>th</sup> Int. Conference on IMS*, Buxton, U.K., 1999.
- [Ric.97] C. Richter, K. Espertshuber, C. Wagner, M. Eickhoff, G. Krötz, "Materials Science and Engineering", *B46* (1997) 160-163.
- [Rit.99] Z.M. Rittersma, "Microsensor applications of porous silicon, from humidity-sensitive sheet to sacrificial layer", *Dissertation*, Universität Bremen, Shaker Verlag, 1999.
- [Sah.95] M.R. Sahar, M. Hasbullah, "Properties of SnO<sub>2</sub> based ceramics", *J. Mat. Sci.*, 30 (1995) 5304-5306.
- [Sbe.90] G. Sberveglieri, G. Faglia, S. Groppelli, P. Nelli, A. Camanzi, "A new technique for growing large surface area SnO<sub>2</sub> thin film (RGTO technique)", *Semicond. Sci. Technol.* 5 (1990) 1231-1233
- [Sbe.97] G. Sberveglieri, W. Hellmich, G. Müller, "Silicon Hotplates for Metal Oxide Gas Sensor Elements", *Microsystem Technologies* 3 (1997) 183-190.
- [Sch.02a] J. Schalwig, P. Kreisl, S. Ahlers, G. Müller, "Response Mechanism of SiC Based MOS Field-Effect Gas Sensors", *IEEE Sens. Journal*, 2 (2002) 394 -402.
- [Sch.02b] J. Schalwig, „Feldeffekt-Gassensoren und ihre Anwendung in Abgasbehandlungssystemen“, *Dissertation*, Technische Universität München, 2002.
- [Sch.05] O. Schulz, G. Müller, M. Lloyd, A. Ferber, "Impact of environmental parameters on the emission intensity of micromachined infrared sources", *Sens. Actuators A* 121 (2005) 172-180.

- [Sch.06] K. Schjølberg-Henriksen, A. Ferber, O. Schulz, S. Moe, D.T. Wang, M. Lloyd, W. Legner, K.-H. Suphan, R.W. Bernstein, H. Rogne, G. Müller, "Sensitive and selective photo acoustic gas sensor suitable for high- volume manufacturing", Proceedings of IEEE Sensors Conference, Daegu, Korea, October 22-25, 2006.
- [Sch.68] H. Schlotterer, Solid-State Electron, 11 (1968) 947.
- [Sch.96] K.M. Schindler, „Photoelektronenbeugung, Chemie in unserer Zeit“, 30(1) (1996) 32-38.
- [Sea.87] W.M. Sears, V.A. Moen, B.K. Miremadi, R.F., Frindt, S.R. Morrison, "Positive Ion Emission from a Platinum Hot Wire Gas Sensor", Sens. Actuators 11 (1987) 209-220.
- [Sei.90] H. Seidel, L. Csepregi, A. Heuberger, H. Baumgärtel, "Anisotropic etching of silicon in alkaline solutions - I. Orientation dependence and behaviour of passivation layers", J. Electrochem. Soc., 137 (1990) 3612-3626.
- [Sem.01] S. Semancik, R.E. Cavicchi, M.C. Wheeler, J.E. Tiffany, G.E. Poirier, R.M. Walton, J.S. Suehle, B.Panchapakesan, D.L. DeVoe, "Microhotplate Platforms for Chemical Sensor Research", Sens. Actuators B77 (2001) 579-591.
- [Sem.95] S. Semancik, R.E. Cavicchi, K.G. Kreider, J.S. Suehle, P. Chaparla, "Selected area deposition of multiple active films for conductometric microsensor arrays", Proc. Transducers'95, EUROSENSORS IX, Stockholm, Sweden (1995) 831-834.
- [She.63] P.G. Shewmon, "Diffusion in Solids", McGraw-Hill Book Company, Inc., 1963.
- [Sol.00] F. Solzbacher, C. Imavan, H. Steffes, E. Obermeier, H. Möller, "A modular system of SiC-based microhotplates for the application in metal oxide gas sensors", Sens. Actuators B64 (2000) 95-101.
- [Sol.01] F. Solzbacher, C. Imawan, H. Steffes, E. Obermeier, M. Eickhoff, "A new SiC/HfB<sub>2</sub> based low-power gas sensor", Sens. Actuators B77 (2001) 111-115.
- [Sol.03] F. Solzbacher, T. Doll, E. Obermeier, "A Comprehensive Analytical and Numerical Analysis of Transient and Static Micro Hotplate Characteristics", Proc. Transducers'03, June 8-12, Boston, MA, USA (2003) 1856-1859.
- [Son.89] J. Sonntag, "Disordered electronic systems: Concentration dependence of the dc conductivity in amorphous transition-metal-metalloid alloys (metallic regime)", Phys. Rev. B 40 (1989) 3661-3671.

- [Sot.04] S. Sotier, „Skript – Dünnschichttechnik und Oberflächenanalytik“, Fachhochschule München, 2004.
- [Spe.97] A. Lloyd Spetz, A. Baranzahi, P. Tobias, I. Lundström, “High Temperature Sensors Based on Metal-Insulator-Silicon Carbide Devices”, *phys. stat. sol. (a)* 162 (1997) 493-511.
- [Sta.04] M. Stankova, P. Ivanov, E. Llobet, J. Brezmes, X. Vilanova, I. Gràcia, C. Cané, J. Hubalek, K. Malysz and X. Correig, “Sputtered and screen-printed metal oxide-based integrated micro-sensor arrays for the quantitative analysis of gas mixtures”, *Sens. Actuators B103* (2004) 23-30.
- [STS] Surface Technology Systems, [www.stsystems.com](http://www.stsystems.com)
- [Sue.93] J.S. Suehle, R.E. Cavicchi, M. Gaitan, S. Semancik, “Tin Oxide Gas Sensor Fabricated Using CMOS Micro-Hotplates and in-situ Processing”; *IEEE Electron Device Letters* 14 (1993) 118-120.
- [Sze.81] S.M. Sze, “Physics of Semiconductor Devices”, John Wiley & Sons, New York, 1981.
- [Tar.01] P. Tardy, J.R. Coulon, F. Menil, “New Type of Thermal Conductivity Sensor for Gas Detection”, *Proc. Transducers’01*, ISBN 3-540-42150-5, (2001) 806-809.
- [Ter.97] C. Terrier, J.P. Chatelon, J.A. Roger, “Electrical and optical properties of Sb:SnO<sub>2</sub> thin films obtained by the sol-gel method”, *Thin Solid Films*, 295 (1997) 95-100.
- [Tob.99] P. Tobias, “Silicon Carbide Field-Effect Devices studied as Gas Sensors for Exhaust Gas Monitoring”, *Linköping Studies in Science and Technology*, Dissertation Nr. 585, Universität Linköping (1999).
- [Ult.04] A. Ultsch, „Konzeption und Vermessung eines Multisensorsystems zum Monitoren von Hydraulikflüssigkeiten“, Masterarbeit, Fachhochschule München, 2004.
- [UST] UST Umweltsensortechnik GmbH, [www.umweltsensortechnik.de](http://www.umweltsensortechnik.de)
- [Vin.00] D. Vincenzi, M.A. Butturi, V. Guidi, M.C. Carotta, G. Martinelli, V. Guarnieri, S. Brida, B. Margesin, F. Giacomozzi, M. Zen, D. Giusti, G. Soncini, A.A. Vasiliev, A.V. Pisljakov, “Gas-Sensing Device Implemented on a Micro-machined Membrane: A Combination of Thick-Film and VLSI Technologies”, *Proc. 8th International Meeting on Chemical Sensors*, Basel (Switzerland) 2000.

- [Vos.78] J. Voss, W. Kern, "Thin film processing", Academic Press, New York, San Francisco, London, 1978.
- [Was.03] R. Waser, "Nanoelectronics and Information Technology", Wiley-VCH Verlag GmbH, 2003, ISBN 3-527-40363-9.
- [Wei.01] I. Simon, N. Barsan, M. Bauer, U. Weimar, "Micromachined metal oxide gas sensors: opportunities to improve sensor performance", Sens. Actuators B73 (2001) 1-26.
- [Wes.94] M.H. Westbrook; J.D. Turner, "Automotive Sensors", Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia (1994), ISBN 0-7503-0293-3.
- [Wid.88] D. Widmann, H. Mader, H. Fiedrich, „Technologie hochintegrierter Schaltungen“, Springer Verlag, Berlin, 1988.
- [Wie.01] I. Simon, N. Barsan, M. Bauer, U. Weimar, "Micromachined metal oxide gas sensors: opportunities to improve sensor performance", Sens. Actuators B73 (2001) 1-26.
- [Wöl.00] J. Wöllenstein, H. Böttner, M. Jaegle, W. J. Becker, E. Wagner, "Material Properties and the Influence of Metallic Catalysts at the Surface of Highly Dense SnO<sub>2</sub> Films", Sens. Actuators B70 (2000) 196-202.
- [Xia.98] Xiang Gui, J.W. Haslett, S.K. Dew, M.J. Brett, "Simulation of Temperature Cycling Effects on Electromigration Behavior Under Pulsed Current Stress", IEEE Transactions on Electron Devices, February, 45(2) (1998).
- [Yua.97] H.Yuasa, S.Ohya, S.Karasawa, K.Akimoto, S.Kodato, K.Takahashi, "Single Crystal Silicon Micromachined Pulsed Infrared Light Source", Transducers 1997, Chicago, June 16-19, 1997.
- [Zar.99] S. Zaruba, „Weiterentwicklung eines kapazitiven Beschleunigungssensors in Mikromechanik“, Diplomarbeit, Fachhochschule München, 1999.
- [Zen] R. Zengerle, „Mikrosystemtechnik - Schichtabtragung durch Ätzen“, Vorlesungsskript Mikrosystemtechnik, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg.

## Publikationsliste

Im Folgenden sind Veröffentlichungen, Patente und Tagungsbeiträge, sowie die betreuten Studienarbeiten aufgeführt, welche im Rahmen dieser Doktorarbeit entstanden.

### Veröffentlichungen

- [Spa.07a] Jan Spannhake, Andreas Helwig, Alois Friedberger, Gerhard Müller, Wolfgang Hellmich, “*Resistance Heating*”, Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering, June 15, 2007.
- [Spa.07b] J. Spannhake, A. Helwig, G. Müller, G. Faglia, G. Sberveglieri, T. Doll, T. Wassner, M. Eickhoff, “*SnO<sub>2</sub>:Sb – A new material for high-temperature MEMS heater elements – performance and limitations*”, Sens. Actuators B124 (2007) 421-428.
- [Spa.06] J. Spannhake, O. Schulz, A. Helwig, A. Krenkow, G. Müller, T. Doll, „*High-Temperature MEMS Heater Platforms: Long-term performance of metal and semiconductor heater materials*“, ISSN 1424-8220, Sensors 6 (2006) 405-419.
- [Spa.05a] Jan Spannhake, Andreas Helwig, Gerhard Müller, Theodor Doll, “*SiC as a high-performance material for microheaters*”, International Topical Workshop on Heteroepitaxy of 3C-SiC on Silicon and its Application to Sensor Devices, Wissenschaftlich-Technische Berichte FZR-433, August 2005, ISSN 1437-322-X.
- [Spa.05b] Jan Spannhake, Olaf Schulz, Andreas Helwig, Gerhard Müller, Theodor Doll, “*Design, development and operational concept of an advanced MEMS IR source for miniaturized gas sensor applications*”, Proc. IEEE Sensors 2005, Irvine (CA), USA, Oct. 31 - Nov. 3 2005, ISBN 0-7803-9056-3, 762-765.
- [Spa.05c] J. Spannhake, O. Schulz, A. Helwig, G. Müller, T. Doll, “*Long-term stable Thermal IR Emitters with SnO<sub>2</sub>:Sb Metallisation*”, Proc. Eurosensors 2005, Barcelona, Spain, 11 - 14 September 2005.
- [Spa.05d] Jan Spannhake, Andreas Helwig, Gerhard Müller, Theodor Doll, “*SiC as a High-Performance Material for Microheaters*”, Proceedings HET-SiC 05, Krippen, Germany, April 26 - May 01 2005.

- [Köp.07] Indira Käßplinger, Wolfgang Brode, Angelika Krenkow, Jan Spannhake, Gerhard Müller, “*High temperature silicon-on-insulator based hotplates: Long term performance of platinum heater materials*”, AMA2007, Nürnberg, Germany, 22 - 24 May 2007.
- [Her.07] F. Hernandez-Ramirez, J.D. Prades, A. Tarancon, S. Barth, O. Casals, R. Jiménez-Díaz, E. Pellicer, J. Rodriguez, M. A. Juli, A. Romano-Rodriguez, J.R. Morante, S. Mathur, A. Helwig, J. Spannhake, G. Mueller, “*Portable Microsensors Based on Individual SnO<sub>2</sub> Nanowires*”, Nanotechnology 18 (2007) 495501.
- [Hel.06a] Andreas Helwig, Jan Spannhake, Gerhard Müller, Noel Rosman, Thierry Pagnier, “*Temperature characterization of silicon substrates for gas sensors by Raman spectroscopy*”, Sens. Actuators B126 (2007) 240-244.
- [Hel.06b] A. Helwig, O. Schulz, J. Spannhake, I. Sayhan, A. Krenkow, G. Müller, “*Aeronautic chemical sensor applications: From MEMS sensors to MEMS sensor systems*”, Invited talk at 4th AIST International Workshop on Chemical Sensors at Nagoya, Japan, Nov. 30 - Dec. 1 2006.
- [Hel.06c] A. Helwig, J. Spannhake, G. Müller, T. Wassner, M. Eickhoff, “*SnO<sub>2</sub>:Sb – A novel material for high-temperature MEMS heater elements*”, Proc. EMRS 2006, Nice, France, 29 May - 2 July 2006.
- [Hel.06d] A. Helwig, J. Spannhake, G. Müller, N. Rosman, T. Pagnier, “*Temperature characterization of silicon substrates for gas sensors by Raman spectroscopy*”, Sens. Actuators B126 (2007) 240-244.
- [Mül.04] G. Müller, O. Schulz, J. Spannhake, A. Helwig, S. Ahlers, J. Göbel, “*Materials and Materials Issues Relating to High-Performance Gas Sensing Technologies*”, Invited talk at CANEUS 2004 Conference on Micro- and Nanotechnologies for Aerospace Applications, 30 Oct - 5 Nov 2004, Monterey, AIAA Conference Proceedings, United States.

## Patentanmeldungen

„Mikromechanisch hergestellter Infrarotstrahler“

Deutscher Patentantrag, DE 102004046705.6, offengelegt am 30.3.2006

Antragsteller: J. Spannhake, G. Müller, O. Schulz, S. Ahlers

„*Mikromechanisch hergestellter Infrarotstrahler*“  
 Europäischer Patentantrag, EP 1641319, offengelegt am 29.3.2006  
 Antragsteller: J. Spannhake, G. Müller, O. Schulz, S. Ahlers

“*Micromechanically Manufactured InfraRed Transmitter*”  
 US-Patentantrag, US 20060067656, offengelegt am 30.3.2006  
 Antragsteller: J. Spannhake, G. Müller, O. Schulz, S. Ahlers

## Tagungsbeiträge

IEEE Conference on Sensors 2005, “*Design, development and operational concept of an advanced MEMS IR source for miniaturized gas sensor applications*”, J. Spannhake, O. Schulz, A. Helwig, G. Müller, T. Doll, November 2005, Irvine, United States.

EUROSENSORS XIX, “*Long-term Stable Thermal IR Emitters with SnO<sub>2</sub>:Sb Metallisation*”, J. Spannhake, O. Schulz, A. Helwig, G. Müller, T. Doll, September 2005, Barcelona, Spain.

I3S 2005, “*High-Temperature MEMS Heater Platforms: Long-term performance of metal and semiconductor heater materials*”, J. Spannhake, O. Schulz, A. Helwig, A. Krenkow, G. Müller, T. Doll, July 2005, Jülich, Germany.

HeT-SiC-05 Workshop, “*SiC as a High-Performance Material for Microheaters*”, J. Spannhake, A. Helwig, G. Müller, T. Doll, April 2005, Dresden, Germany.

Sensor+Test 2005, “*Materialien und MST-Technologien für die Hochtemperatur Gassensorik*”, J. Spannhake, May 2005, Nürnberg, Germany.

Micro.tec 2003, “*SiC as a High-Performance Material for Gas Sensors*”, J. Spannhake, October 2003, München, Germany.

## Betreute studentische Arbeiten

- [Cet.03] Volkan Cetin, „*Entwicklung einer mikromechanisch hergestellten Hotplatestruktur auf Basis einer SiC Stegmembran*“, Diplomarbeit, Fachhochschule München, November 2003.
- [Fab.05] Frederik Fabel, „*Entwicklung und Realisierung hochtemperaturfähiger mikromechanischer Bauelemente unter Verwendung von dotiertem Zinnoxid als Heizermaterial*“, Diplomarbeit, Fachhochschule München, Februar 2006.



## Anhang – Prozessprotokoll des IR-Emitters

Prozessprotokoll des thermischen IR-Emitters basierend auf SOI-Wafer mit einer Heizermetallisierung bestehend aus Antimon-dotiertem Zinnoxid ( $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ ):

<b>thermischer IR-Emitter</b>		
<b>Betreuer: J. Spannhake</b>	<b>IW-SI</b>	<b>Tel:</b>
<b>Chargen-Bezeichnung: EMT/IE2</b>		<b>Datum:</b>
Chargenfreigabe erteilt:	p ja    p nein	

PS	Kurzbeschreibung	aktuelle Prozessparameter	Anz.	Datum / Sign.
----	------------------	---------------------------	------	---------------

<b>1.</b>	Wafer – Bereitstellung SOI (350 $\mu\text{m}$ handle, 300 nm BOX, ca. <b>6 <math>\mu\text{m}</math> top Si</b> , Boron 1-10 Ohmcm)  Vorderseite = Ring am Rand			
-----------	--	--	--	--

<b>2.</b>	Thermische Oxidation – FOXE1050 1050°C (feucht) Dicke: 780 nm	Rohr: 1E3      d = Fahrt. Zeit:		
-----------	---	---------------------------------------	--	--

### **Etchback RS – NEB Maske**

<b>3.</b>	Schutz-Belackung auf Vorderseite (VS) HMDS + AZ 1514 H Lackdicke: 1,3 $\mu\text{m}$ Hardbake: Hotplate 120°C, 300 sec	Programm: 2		
-----------	--	-------------	--	--

<b>4.</b>	Belackung auf <b>Rückseite (RS)</b> HMDS + AZ 1514 H Lackdicke: 1,3 µm Prebake: Hotplate 90°C, 90 sec	Programm: 2		
<b>5.</b>	Belichtung: MA 45                    auf <b>RS</b> Proximity Maske: EMT309A1-NEB Justage zu: Flat	Belichtungszeit: 8 sec Proximityabstand: Belichtungsintensität: Maskenwechsel:		
<b>6.</b>	Entwicklung: AZ 351 B (3:1) Zeit: 60 sec Hardbake: Ofen 120°C, 1 h			
<b>7.</b>	Optische Kontrolle – Lack-Justage Mikroskop (HF/DF)			

**Nassätzung des Oxids**

<b>8.</b>	RS: Oxidätze 780 nm therm. Oxid SiO-Etch	10 min		
<b>9.</b>	Nasschemie: Reinigung – Tauchbecken auf Leitwert spülen			
<b>10.</b>	Trockenschleuder			
<b>11.</b>	Plasmaverascher Programm 9	30 min		
<b>12.</b>	Optische Kontrolle Mikroskop (HF/DF)			

**Justagestruktur**

<b>13.</b>	Schutz-Belackung auf Rückseite (RS) HMDS + AZ 1514 H Lackdicke: 1,3 µm Hardbake: Hotplate 120°C, 300 sec	Programm: 2		
------------	---	-------------	--	--

<b>14.</b>	Belackung auf <b>Vorderseite (VS)</b> HMDS + AZ 1514 H Lackdicke: 1,3 µm Prebake: Hotplate 90°C, 90 sec			
<b>15.</b>	Belichtung: MA 25 Maske: EMT309A1-JUS Justage zu: Flatjustage: NEB auf RS	<b>VS</b> Belichtungszeit: 10 sec Proximityabstand: Belichtungsintensität: Maskenwechsel:		
<b>16.</b>	Entwicklung: AZ 351 B (3:1) Zeit: 60 sec Hardbake: Hotplate 120°C, 300 sec			
<b>17.</b>	Optische Kontrolle – Lack-Justage Mikroskop (HF/DF)	Opt. Kontrolle		
<b>18.</b>	Nasschemie: Reinigung – Tauchbecken auf Leitwert spülen			
<b>19.</b>	Trockenschleuder			

**Nassätzung des Oxids**

<b>20.</b>	VS: Oxidätze 780 nm therm. Oxid SiO-Etch	10 min		
<b>21.</b>	Nasschemie: Reinigung – Tauchbecken auf Leitwert spülen			
<b>22.</b>	Trockenschleuder			
<b>23.</b>	Plasmaverascher Programm 9	30 min		
<b>24.</b>	Optische Kontrolle Mikroskop (HF/DF)			

**Metallisierung (SnO<sub>2</sub>:Sb)****Vorbereitung der VS**

<b>25.</b>	Belackung auf VS HMDS + ma-N440	Prog 5 mit 3500 U/min  3 3 2 100 2 3 5 1 350 35 3 25		
	Lackdicke: ~5 µm Prebake: Hotplate 95°C, 330 sec			
<b>26.</b>	Belichtung: MA 45 Kontakt Maske: EMT309A1-ME1 Justage zu: JU	Belichtungszeit: 270 sec Proximityabstand Belichtungsintensität: Maskenwechsel:		
<b>27.</b>	Entwicklung: ma-D332s Zeit: 240 sec kein Hardbake!			
<b>28.</b>	Optische Kontrolle – Lack-Justage Mikroskop (HF/DF)			
<b>29.</b>	SnO <sub>2</sub> :Sb Bedampfung mit Waferrotation  sehr langsam aufdampfen! (SnO <sub>2</sub> :Sb-Heizer)	>900 nm		
<b>30.</b>	Liftoff-Prozess Aceton 60 min			
<b>31.</b>	Optische Kontrolle - Lackreste Mikroskop (HF/DF)			
<b>32.</b>	Alpha stepp Dickenmessung SnO <sub>2</sub> :Sb			

<b>33.</b>	Temperung im Keramikofen	5 h Rampe 2 h 1050°C Über Nacht abkühlen lassen!		
------------	--------------------------	--	--	--

### Alupads (optional)

#### Vorbereitung der VS

<b>34.</b>	Belackung auf VS HMDS + ma-N440	Prog 5 mit 3500 U/min  3 3 2 100 2 3 5 1 350 35 3 25		
	Lackdicke: ~5 µm Prebake: Hotplate 95°C, 330 sec			

<b>35.</b>	Belichtung: MA 45 Kontakt Maske EMT309A1-PAD Justage zu: JU	Belichtungszeit: 270 sec Proximityabstand Belichtungsintensität: Maskenwechsel:		
------------	--	--	--	--

<b>36.</b>	Entwicklung: ma-D332s Zeit: 240 sec kein Hardbake!			
------------	--	--	--	--

<b>37.</b>	Optische Kontrolle – Lack-Justage Mikroskop (HF/DF)			
------------	--	--	--	--

<b>38.</b>	Alu Bedampfung mit Waferrotation  (Kontaktpads)	~800 nm		
------------	--	---------	--	--

<b>39.</b>	Liftoff-Prozess Aceton 30 min			
------------	----------------------------------	--	--	--

<b>40.</b>	Optische Kontrolle - Lackreste			
	Mikroskop (HF/DF)			

<b>41.</b>	Alpha stepp Dickenmessung Alu			
	Dicke	nm		

### Membran-Ätzung

<b>42.</b>	TMAH - Ätzen	Konzentration: 25 %		
	mit SiO-Etch für 150 sec nach Einbau in Ätzhalter <b>Ätzhalter gut mit Wasser ausspülen!</b>	Temperatur: $T_{\text{soil}}$ 93 °C		
	⇒ Testwafer zuerst! <b>Nach Einbau: SiO-Etch für 3 min !!</b> Entfernung des Oxids, das entstanden durch Annealing von SnO <sub>2</sub> :Sb	Dauer: Testwafer: ~6 h (300 µm Si-Wafer) SOI-Wafer: ~7 h (350 µm SOI-Wafer) Oxiddicke: ~160 nm		

<b>43.</b>	Nasschemie: Reinigung - Tauchbecken auf Leitwert spülen			
------------	--	--	--	--

<b>44.</b>	RS: Oxidätze 300 nm BOX SiO-Etch	5 min		
------------	--	-------	--	--

<b>45.</b>	Nasschemie: Reinigung - Tauchbecken auf Leitwert spülen			
------------	--	--	--	--

### Aufbringen der SS2-Lackmaske

#### Vorbereitung der VS

<b>46.</b>	Belackung auf VS HMDS + AZ 1514 H Lackdicke: 1,3 µm Prebake: Hotplate 90°C, 90 sec			
------------	---	--	--	--

<b>47.</b>	Belichtung: MA 45 Kontakt Maske: EMT309A1-SS2 Justage zu: JU	Belichtungszeit: 8 sec Proximityabstand Belichtungsintensität: Maskenwechsel:		
<b>48.</b>	Entwicklung: AZ 351 B (3:1) Zeit: 60 sec Hardbake: Ofen 120°C, 1 h			
<b>49.</b>	Optische Kontrolle – Lack-Justage Mikroskop (HF/DF)			

**VS-Ätzung bei Microfab**

<b>50.</b>	Trockenätzen VS 780 nm Oxid 6 µm Silizium			
<b>51.</b>	Lack veraschen: TePla 200 - M O <sub>2</sub> - Plasma Leistung: <b>300 W</b>	<b>Wafer mit Abstand aufstellen!</b>  Zeit: 20 min		
<b>52.</b>	Plasmaverascher Programm 9	30 min		
<b>53.</b>	Optische Kontrolle - Lackreste Mikroskop (HF/DF)			

**Bauteile separieren**

<b>54.</b>	Belackung von Testwafer (VS) HMDS + AZ 1514 H Lackdicke: 1,80 µm	Programm: Schutzlack		
<b>55.</b>	SOI-Wafer up-side-down auflegen Prebake: Hotplate 90°C, 90 sec			

<b>56.</b>	Belackung von beiden Wafern (Einbettung der Hotplates) AZ 1514 H Lackdicke: 1,80 µm	Programm: Schutzlack		
<b>57.</b>	Postbake Ofen: 110°C, 60 min			
<b>58.</b>	Sägen in 5x5 mm <sup>2</sup> Chips			
<b>59.</b>	Ablacken der Chips Acetonbad Spülen mit IPA → DI-Wasser	Dauer: 1 h		

-Ende-

