

**Herstellung, Charakterisierung und elektrische Eigenschaften
von modifizierten SiO₂ Sol-Gel-Schichten
für die Elektrotechnik/Elektronik**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur
- Dr.-Ing. -

von
Aki Shimamura
aus Gifu in Japan

vorgelegt an der
Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik
der Technischen Universität Ilmenau

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Heiko Thust
Prof. Dr.-Ing. habil. Christian Knedlik
Dr. rer. nat. habil. Thomas Hübert

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 2004-01-28

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden durch Anwendung des Sol-Gel-Prozesses nanoskalierte Schichten mit spezifischen elektrischen Eigenschaften hergestellt, die eine Anwendung als Funktionswerkstoffe in der Elektrotechnik/Elektronik finden können. Da Sol-Gel-Schichten auf der Basis von Siliziumdioxid (SiO_2) mit großer mechanischer und chemischer Beständigkeit einen hohen elektrischen Widerstand von $>10^{15}\Omega\cdot\text{cm}$ besitzen, wurden erstmalig zur gezielten Herabsetzung des elektrischen Widerstandes dieser Schichten in der dielektrischen Matrix (SiO_2) elektrisch leitende Partikel aus Kohlenstoff (Ruß) oder Rutheniumdioxid in einem weiten Konzentrationsbereich dispergiert.

Die durch Hydrolyse von TEOS und MTEOS hergestellten Schichten wurden hinsichtlich ihrer Dicke, Morphologie, Struktur und Zusammensetzung charakterisiert.

Die elektrischen Eigenschaften dieser neuartigen Sol-Gel-Schichten wurden untersucht und die Abhängigkeit des Widerstandes von der Füllstoffkonzentration, der Frequenz und der Temperatur so wie das I-V-Verhalten ermittelt. Der elektrische Leitungsmechanismus wird im Rahmen der Perkolationstheorie und eines daraus abgeleiteten geometrischen Modells starrer elektrisch leitender Kugeln in einer isolierenden Matrix diskutiert.

Mittels Siebdruck wurden erstmals SMD-Widerstände hergestellt, die aus einer kohlenstoffhaltigen Sol-Gel-Funktionsschicht und einer Sol-Gel-Passivierungsschicht bestehen. Die kohlenstoffhaltigen Schichten können darüber hinaus auch für regelbare Widerstände und Wegsensoren mit erhöhter Abriebfestigkeit und Temperaturbeständigkeit eingesetzt werden. Durch Dip-coating wurden dünne RuO_2 -haltige Sol-Gel-Schichten für SMD-Widerstände abgeschieden. Weiterhin können diese RuO_2 -haltigen Schichten in Feuchtsensoren verwendet werden.

Summary

Silica films prepared by sol-gel process show high resistance of $>10^{15}\Omega\cdot\text{cm}$. In this study the resistivity of the sol-gel films could be reduced by the addition of conductive fillers into the glass films. Silica thin films containing carbon black or rutheniumoxide nanoparticles can be synthesised via the sol-gel process.

The precursors were synthesised using an acid hydrolysis of a mixture of TEOS and MTEOS. The films were precipitated on silicon wafers, silica and glass sheets. The thickness, morphology and composition of the films were characterised.

The electrical properties of the films were investigated and the dependence of the resistivity on the concentration of filler, the current-voltage characteristics, the relation of the resistivity to the frequency and the temperature coefficient of resistance were measured. The conductivity mechanisms of the films can be discussed with the percolation theory and a model of two kinds of pairs of conductive particles.

As possible practical application of the films, SMD resistors were produced with sol-gel resistive films containing carbon black or rutheniumoxid particles.

These thin films can be considered as promising functional materials for new miniaturized resistors.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einführung	1
2. Theoretische und experimentelle Grundlagen	5
2.1 Methoden zur Herstellung von dünnen Schichten	5
2.1.1 Klassische physikalische und chemische Verfahren	5
2.1.2 Sol-Gel-Prozess	10
2.2 Elektrische Eigenschaften von Festkörpern	16
2.2.1 Leitfähigkeit und Leitungsmechanismus der reinen metallischen und halbleitenden Materialien	16
2.2.2 Elektrische Eigenschaften von Mischungen	26
2.2.3 Methoden zur Messung des elektrischen Widerstandes von dünnen Schichten	34
2.2.4 Anforderung an SMD-Bauelemente (Chip-Widerstände)	38
3. Synthese und Charakterisierung von kohlenstoff- und rutheniumdioxidhaltigen Sol-Gel Schichten	40
3.1 Kohlenstoffhaltige Sol-Gel Schichten	40
3.1.1 Synthese der kohlenstoffhaltigen Sol-Gel Schichten	40
3.1.1.1 Herstellungsprozess	40
3.1.1.2 Charakterisierung der Precursorlösungen	41
3.1.1.3 Charakterisierung des Sol-Gel-Prozesses	45
3.1.2 Charakterisierung der kohlenstoffhaltigen Sol-Gel Schichten	47
3.1.3 Elektrische Eigenschaften der kohlenstoffhaltigen Sol-Gel Schichten	49
3.1.3.1 Gleichstromverhalten	49
3.1.3.2 Wechselstromverhalten	52
3.1.3.3 Temperaturabhängigkeit des Widerstandes	56
3.1.3.4 Anisotrope Eigenschaften	57
3.1.4 Technische Anwendung der kohlenstoffhaltigen Sol-Gel Schichten	60
3.2 Rutheniumdioxidhaltige Sol-Gel Schichten	67
3.2.1 Synthese der RuO ₂ -haltigen Sol-Gel Schichten	67
3.2.2 Charakterisierung der RuO ₂ -haltigen Sol-Gel Schichten	70
3.2.3 Elektrische Eigenschaften der RuO ₂ -haltigen Sol-Gel Schichten	77

3.2.3.1	Gleichstromverhalten	77
3.2.3.2	Wechselstromverhalten	82
3.2.3.3	Temperaturabhängigkeit des Widerstandes	84
3.2.4	Technische Anwendung der RuO ₂ -haltigen Sol-Gel Schichten	86
4	Diskussion	91
5	Zusammenfassung	99
6	Literatur-Verzeichnis	103
7	Anhang	

Erklärung

Ich versichere, 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 Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise unentgeltlich geholfen:

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Labor VIII.21	Dr. Th. Hübert,	wissenschaftliche Betreuung
	Fr. K. Keil:	Herstellung von Solen und Schichten Partikelgrößenverteilung, Viskositätsmessung
	Dr. U. Banach:	Temperatur- und Feuchteabhängigkeit des Widerstandes
	Fr. H. Lorenz:	Thermische Analyse
Labor VIII.22	Fr. S. Reetz:	Röntgenfeinstrukturanalyse
Labor VIII.23	Fr. B. Strauß:	Rasterelektronenmikroskopie/EDX
	Hr. A. Lippitz:	ESCA-Untersuchungen
Labor VIII.2901	Fr. M. Männ:	Schichtdickenmessung
	Hr. M. Weise:	Fotolitografie

TU Ilmenau Prof. Dr. H. Thust: wissenschaftliche Beratung

microtech GmbH, Teltow: Herstellung von SMD-Widerständen

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 Inhalt 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 zu Folge hat.

1. Einführung

Die Bereitstellung neuer und effizienterer Materialien und Herstellungstechnologien liefert einen entscheidenden Beitrag für die Entwicklung innovativer Bauelemente in der Elektrotechnik und Elektronik. Dabei wird neben der zunehmenden Komplexität der Materialfunktionen meist auch eine Bauteilminiaturisierung gefordert. Eine umfassende Anwendung neuer Bauelemente erfordert dabei die Kompatibilität zu bereits vorhandenen Technologien und eine kostengünstige Fertigung. Die Anwendung der Sol-Gel-Technik bietet hierbei interessante Perspektiven, da sie die Beschichtung von unterschiedlichsten Substratoberflächen mit glasigen und keramischen Materialien ermöglicht [1-3]. Hierbei wird zunächst als Precursor-Lösung ein Sol durch die katalytische Hydrolyse von Alkylsiloxanen hergestellt. Dieses Sol wird durch Tauchen, Schleudern oder Sprühen als dünner Film auf ein Substrat aufgebracht. Es erstarrt zu einem Gel und durch Entfernen des Lösungsmittels und weiterer organischer Bestandteile bei erhöhter Temperatur erfolgt die Bildung einer anorganischen Schicht. Diese Technologie hat nicht nur aufgrund ihres geringen kommerziellen und apparativen Aufwandes gegenüber den konventionellen Verfahren wie z.B. den Vakuumtechniken und Gasphasenprozessen [4] Vorteile, sondern sie ermöglicht auch die Herstellung von neuen Materialien in einem breiten Zusammensetzungsspektrum. Durch die Kombination anorganischer und organischer Bestandteile und die Einfügung nanodisperser Teilchen in das Sol können völlig neue Eigenschaften erzielt und dadurch auch neue technische Anwendungen erschlossen werden. Andererseits sind hierfür keine technologischen Standardlösungen vorhanden. Die technologische Lösung muss jeweils für die konkrete Anwendung erarbeitet und optimiert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit soll untersucht werden, ob mit Hilfe der Sol-Gel-Technik Schichten mit vorteilhaften elektrischen Eigenschaften als Funktionswerkstoffe für Anwendungen in der

Mikroelektronik hergestellt werden können. Dabei sollen reproduzierbare und kostengünstige Synthesewege Anwendung finden. Die präparierten Schichten sind hinsichtlich Zusammensetzung, Struktur und Eigenschaften zu charakterisieren. Es sollen die Zusammenhänge zwischen den Synthesebedingungen, der Zusammensetzung, der Struktur und den elektrischen Eigenschaften untersucht und modelliert werden. Die Kenntnis dieser Korrelationen dient dazu, durch Variation der Zusammensetzung und der Herstellungsbedingungen die Eigenschaften gezielt beeinflussen und für gewünschte Anwendungen „maßschneidern“ zu können. Neben der Syntheseoptimierung und Schichtcharakterisierung sollen Möglichkeiten der Strukturierung der Schichten in Hinblick auf technische Anwendungen aufgezeigt werden. Abschließend soll die prinzipielle Eignung der entwickelten Sol-Gel-Materialien als Funktionswerkstoffe in der Mikroelektronik anhand konkreter Anwendungen nachgewiesen werden.

Es wird von den bewährten anorganischen Sol-Gel-Schichten auf der Basis von Siliziumdioxid (SiO_2) ausgegangen, die bei großer mechanischer und chemischer Beständigkeit einen hohen elektrischen Widerstand von $>10^{15}\Omega\cdot\text{cm}$ besitzen und deshalb vorwiegend für Passivierungs- und Isolationszwecke eingesetzt werden [5]. Das Ziel besteht darin, Schichten in einem Widerstandsbereich von 10^3 bis $10^6\Omega$ bereitzustellen. Dieser ist für passive Bauelemente wie Dünnschichtwiderstände und Sensoren von Interesse. Ein Lösungsansatz, den gewünschten Widerstandsbereich zu erreichen, besteht darin, in der dielektrischen Matrix (SiO_2) leitende Partikeln zu dispergieren. Da die Schichtdicken von Sol-Gel-Funktionsschichten kaum $1\mu\text{m}$ übersteigen, müssen sehr feinteilige metallische oder oxidische Teilchen zugegeben oder in situ erzeugt werden [6-11]. Dabei entstehen dann Nanokomposite mit einer anorganischen, nichtleitenden Matrix und darin dispergierten elektrisch leitenden Teilchen. Für die eigenen Untersuchungen wurden als leitfähige Komponenten Kohlenstoff (Ruß) und Rutheniumdioxid ausgewählt, die unter den oxidierenden Bedingungen des Sol-Gel-Prozesses stabil sind. Kohlenstoff

ist kostengünstig und besitzt im Vergleich zu Metallen einen relativ hohen spezifischen Widerstand von etwa $4\text{-}6\cdot 10^{-5}\ \Omega\cdot\text{cm}$ wie auch einen negativen Temperaturkoeffizienten des Widerstandes. Dagegen hat der Temperaturkoeffizient von Rutheniumdioxid einen großen positiven Wert von 5800 ppm/K bei einem spezifischen Widerstand von ca. $3\cdot 10^{-5}\ \Omega\cdot\text{cm}$. Es sollen Synthesevorschriften für die reproduzierbare Präparation der Sol-Gel-Schichten, die aus einer glasigen Matrix und elektrisch leitenden dispergierten Teilchen bestehen, erarbeitet werden, wobei insbesondere die Wechselwirkung der Füllstoffe mit dem Sol zu berücksichtigen sind. Als Substrate dienen Kieselglas, Natron-Kalk-Glas (Objektträgerglas), Siliziumwafer und Korund-Keramik. Für die Untersuchung der Schichteigenschaften und in Hinblick auf potentielle Anwendungen sind die Schichten in geeigneter Weise mit unterschiedlichen Methoden zu strukturieren. Da als potentielle Anwendungen dieser Schichten Funktionswerkstoffe in der Mikroelektronik wie Dünnschichtwiderstände und Gassensoren [12-14] in Betracht gezogen werden, sind die elektrischen Eigenschaften insbesondere hinsichtlich der Spannungs-, Frequenz- und Temperaturabhängigkeit zu untersuchen. Hierfür ist es notwendig, den elektrischen Leitungsmechanismus aufzuklären und die Ergebnisse anhand von Modellen zu diskutieren. Die Anwendungsmöglichkeiten der entwickelten nanoskalierten Schichten sind an Prototypen von Chip-Widerständen (SMD) zu demonstrieren.

Die in Hinblick auf die dargestellte Aufgabenstellung ausgeführte Analyse der Literatur ergab, dass Kohlenstoff bzw. Ruß abgesehen vom Einsatz als Füllstoff in Kautschuk bisher vor allem Kunststoffen (Polyethylen) zugesetzt wurde, um Aufladungseffekte zu vermeiden oder um eine elektrische Abschirmung zu erreichen [15]. Sol-Gel-Schichten mit Grafit wurden für Anwendungen in Biosensoren und für Elektroden vorgeschlagen, ohne dass die elektrischen Eigenschaften systematisch untersucht wurden [16, 17].

Rutheniumdioxid findet Anwendung als Oxidationskatalysator in der organischen Synthesechemie

[10, 18, 19]. Rutheniumhaltige Dickschichtwiderstände mit Schichtdicken von mehr als 10 μm werden millionenfach in Hybridschaltkreisen verwendet. Dabei werden feinteilige Oxidpulver mit organischen und anorganischen Bindermaterialien gemischt, mittels Siebdruck aufgebracht und einer Wärmebehandlung zur Sinterung unterzogen. Experimente zum Abscheiden von reinen RuO_2 -Dünnschichten über den Sol-Gel-Prozess werden in [8] beschrieben. Allerdings sind diese ungeschützten Filme instabil wegen ihrer Reaktivität gegenüber der feuchten Gasatmosphäre. Die Einführung von RuO_2 in eine chemisch und mechanisch stabile SiO_2 -Matrix, welche neue Eigenschaften erwarten lässt, wurde bisher nicht untersucht.

2. Theoretische und experimentelle Grundlagen

2.1 Methoden zur Herstellung von dünnen Schichten

2.1.1 Klassische physikalische und chemische Verfahren

In den letzten 30 Jahren wurden ausgehend von den unterschiedlichen Abscheidungsprinzipien eine Vielzahl von Herstellungsverfahren entwickelt. Eine schematische Einteilung der chemischen und physikalischen Methoden zur Herstellung dünner Schichten zeigt Abb. 2.1.1-1 [4].

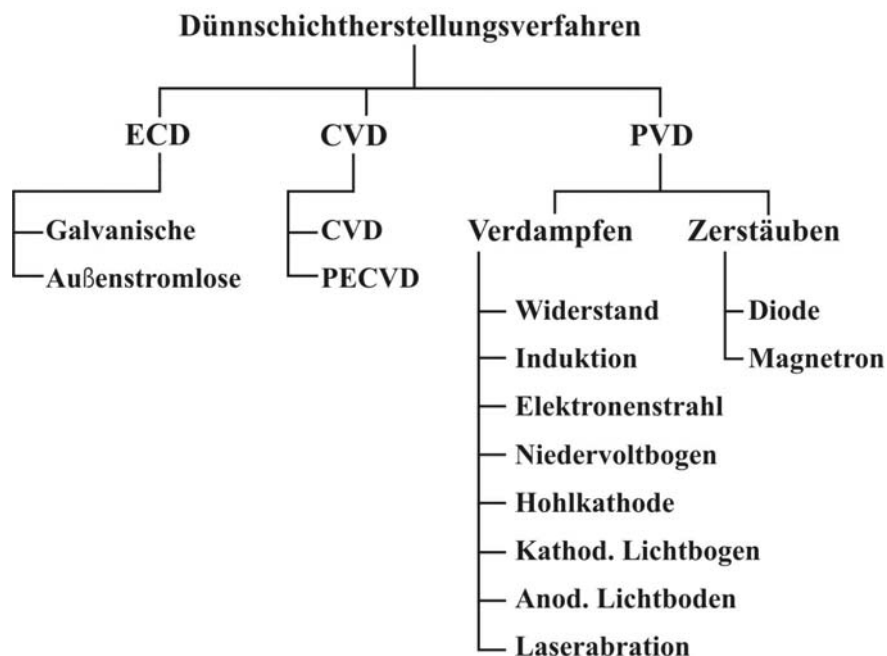


Abb. 2.1.1-1 Klassifizierung von Schichtherstellungsmethoden

PVD-Verfahren

Die PVD-Verfahren (Physical Vapour Deposition , Physikalische Gasphasenabscheidung) werden in Kathodenzerstäuben (Sputtern) und Verdampfen eingeteilt. Sie leiten ihre Bezeichnung aus der Tatsache ab, dass das abzuscheidende Material über einen physikalischen Prozess in die Gasphase überführt wird. Die Energie, Richtungsverteilung und Teilchenstromdichte, der von der Quelle emittierten Teilchen, werden vom Verfahren, den Prozessparametern und der Quellengeometrie bestimmt. Alle PVD-Verfahren benötigen ein Vakuum oder eine Arbeitgasatmosphäre von

ausreichend niedrigem Druck (etwa <1 Pa), um einen Transport der Teilchen von der Quelle (Target) zum Substrat (Werkstück) ohne oder mit nur wenigen Stößen mit Gasatomen oder Gasmolekülen zu ermöglichen. Die Substrate müssen vakuumbeständig sein, d. h. es darf keine Verdampfung von Komponenten des Substratmaterials auch bei höheren Substrattemperaturen erfolgen. Darüber hinaus bestehen keine Einschränkungen für die Grundmaterialien.

Im einzelnen werden die PVD-Verfahren häufig auch unterschieden nach der speziellen Verdampfungsart (Vakuumverdampfen, Elektronenstrahlverdampfen, Laserablation, Hohlkathoden-, Lichtbogenverdampfen) oder dem Zerstäubungsmechanismus oder den speziellen Quellenausführungen (D.C.-, H.F.-Sputtern, Magnetronsputtern). Teilweise überlappend mit diesen Verfahren ist das Ionenplattieren, dem eine Beschichtung mit Ionen bzw. unter (zusätzlichem) Ionenbeschuss entspricht. Hohe Ionenenergien können zum Einbau der Ionen im Grundmaterial oder in der Schicht führen (Ionenimplantation).

Die PVD-Verfahren setzen praktisch keine Grenzen in der chemischen Gesamtzusammensetzung der abzuscheidenden Schichten. Die auftreffenden Teilchen können in jedem Verhältnis kondensieren. Ob sich dabei einphasige oder mehrphasige Schichten ausbilden, hängt vom Stoffsystem und verschiedenen Prozessparametern ab. Eine Prozessführung in Anwesenheit von Reaktivgasen (Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenwasserstoff) kann zur Bildung von Oxid-, Nitrid- oder Carbidschichten mit unterschiedlicher Zusammensetzung führen. Dabei reagieren die abgeschiedenen kondensierten Metallatome mit den aus der Gasphase auftreffenden Reaktivgasmolekülen. Für die Zusammensetzung ist der Reaktivpartialdruck und die Metallabscheiderate bestimmend. Die Reinheit der Schicht wird von der Reinheit der Ausgangsstoffe, der Qualität des Vakuums und der Reinheit des Arbeitsgases beeinflusst.

CVD-Verfahren

Die chemische Gasphasenabscheidung (CVD: Chemical Vapor Deposition) ist ein Beschichtungsverfahren, bei dem die Erzeugung der Schicht durch chemische Reaktionen auf oder in der Nähe der Substratoberfläche erfolgt. Im Gegensatz zu PVD-Verfahren, bei denen festes Material durch Verdampfen oder Zerstäuben in die Gasphase überführt wird, leitet man beim CVD-Verfahren ein Gasgemisch in die Beschichtungskammer ein. Für die chemischen Reaktionen werden Temperaturen von bis zu 1100°C benötigt, was die Auswahl der zu beschichtenden Werkstoffe einschränkt. Während die Schichtabscheidung mittels CVD z.B. auf Hartmetallen aufgrund deren Temperaturbeständigkeit problemlos möglich ist, kann bei anderen Stählen eine Wärmenachbehandlung erforderlich werden.

Da CVD-Verfahren typischerweise im Grobvakuum bei Drücken zwischen 100 und 1000 Pa stattfinden, wird bei diesem Verfahren eine Rundumbeschichtung von Werkstücken mit komplizierter Geometrie erzielt. Dies ist einer der Verfahrensvorteile der CVD-Technik gegenüber den PVD-Verfahren. Sollen vor allem in großen Kammern homogene Beschichtungsbedingungen erreicht werden, müssen die Gasströmungen berücksichtigt und exakt eingestellt werden.

Um die Verfahrensnachteile zu vermeiden, die aus den hohen Abscheidetemperaturen resultieren, wurden die CVD-Verfahren in den letzten Jahren modifiziert. So konnte durch die Verwendung eines Plasmas die Temperatur des Verfahrens deutlich gesenkt werden, ohne auf die Möglichkeit der Rundumbeschichtung verzichten zu müssen. Die plasmagestützte Version des CVD-Verfahrens bezeichnet man als PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Die Erzeugung von Niederdruckentladungen in einem Rezipienten kann durch eine Gleich- oder Wechselstromentladung zwischen zwei planparallelen Platten oder zwischen den als Kathode geschalteten Substraten und der als Anode dienenden Wand erfolgen. Hochfrequenz eignet sich ebenfalls zum Zünden eines Plasmas. Zur Abscheidung von Hartstoffschichten haben sich gepulste

Gleichspannungen bewährt. Sie ermöglichen eine von der eingebrachten Plasmaleistung weitgehend unabhängige Einstellung der Beschichtungstemperatur.

ECD-Verfahren

Bei den ECD-Verfahren (Electro Chemical Deposition) müssen im Prinzip die Stoffe als Ionen im Elektrolyten vorliegen, was entweder durch Lösungen von Salzen oder durch elektrochemisches Auflösen von Anodenmaterial erfolgt. Die positiv geladenen Ionen werden unter dem Einfluss einer am Werkstück anliegenden negativen Spannung dorthin bewegt und entladen; im Fall außenstromloser (chemischer) Abscheidung mit der Hilfe reduzierender Chemikalien. In den meisten Fällen werden wässrige Elektrolyten verwendet, was den einsetzbaren Temperaturbereich im wesentlichen zwischen Raumtemperatur und nahe dem Siedepunkt des Wassers festlegt. Es muss hier auch auf meist gleichzeitig ablaufende Entladung von Wasserstoffionen unter Wasserstoffbildung hingewiesen werden, die zu einer Wasserstofflösung im Grund- und Schichtmaterial mit der bekannten Wasserstoffversprödung führen kann. Eine galvanische Abscheidung ist nur auf leitenden Materialien möglich. Für isolierende Materialien müssen außenstromlose (chemische) Prozesse angewandt werden. Bei ECD müssen die Substrate weiterhin wasser- bzw. elektrolytbeständig sein. Tabelle 2.1.1-1 fasst die Eigenschaften der Verfahren zusammen [21].

Tabelle 2.1.1-1 Substratmaterialien und Schichtmaterialien

	PVD	CVD	ECD
Beschichtbare Substratmaterialien	alle	alle	Leitende Werkstoffe: galvanisch Isolierende Werkstoffe: chemisch
Probleme	thermische Beständigkeit	thermische Beständigkeit	Wasser-/Elektrolyt-Beständigkeit Benetzbarkeit Passivierung Wasserstoffversprödung
Schichtmaterialien	alle Metalle, alle Legierungen, Verbindungen, insbes. Carbide, Nitride, Oxide... Kohlenstoff, Diamant	Metalle, Verbindungen, bes. Carbide, Nitride, Oxide... Kohlenstoff, Diamant	Metalle, Legierungen, Verbindungen Dispersionsschichten (hart, weich, Ausscheidung)

2.1.2 Sol-Gel-Prozess

Der Sol-Gel-Prozess ist ursprünglich eine Synthesemethode zur Herstellung von oxidischen Materialien ausgehend von flüssigen Ausgangssubstanzen. Die Anfänge dieser Technik reichen in die 30er Jahre des 20. Jahrhunderts und wurden vor allen bei der Firma Schott angewandt. Die Sol-Gel-Technik ist eine vielversprechende Methode für die Entwicklung von neuen funktionellen Materialien, da sie die Variation der chemischen Zusammensetzung der Beschichtung ermöglicht und im Vergleich zur Vakuumtechnik nur einen geringen experimentellen Aufwand erfordert [6, 7]. Mittels der Sol-Gel-Technik können anorganische bzw. organisch/anorganische Schichten (ORMOCERE) hergestellt werden, deren Eigenschaften in weiten Bereichen variierbar sind [1, 2].

Das im Folgenden betrachtete Sol ist eine kolloidale Dispersion kleiner Teilchen in einer Flüssigkeit. Die dispersen, festen Anteile sind so klein (1 bis 1000 nm), dass die Wirkung der Schwerkraft gegenüber kurzreichweitigen Kräften, wie van der Waals-Anziehung oder Oberflächenladungen, vernachlässigt werden kann. Außerdem ist ihre Masse so gering, dass die Teilchen der Brownschen Molekular-Bewegung unterliegen. Ein Sol ist stabil oder wandelt sich durch Flockenbildung (Koagulation), Auflösung und Alterung um. Das Sol kann zum Gel erstarren, wobei der Gelpunkt durch zunehmende Viskosität und das Auftreten eines Elastizitätsmoduls gekennzeichnet ist. Auf diese Weise entsteht ein formstabiler, elastischer Festkörper, bei dem die feste Phase mit der darin eingebetteten flüssigen Phase koexistiert.

Durch weitere Reaktionen (Alterung), Trocknung und/oder Wärmebehandlung sind gezielte Veränderungen möglich. Aufgrund der Kapillarkräfte findet während der Verdunstung von flüssigen Bestandteilen eine Verdichtung des ursprünglichen Feststoffanteils statt. Durch Temperung lässt sich die Porosität weiter vermindern.

Eine Besonderheit stellt die Gelbildung in einem dünnen Film, hergestellt durch Eintauchen oder

Aufschleudern, dar. Hier laufen die gleichen Prozesse wie im Volumenmaterial viel schneller ab. Die erhöhten Kapillarkräfte bieten die Möglichkeit, gleichmäßige, dichte Filme herzustellen.

Precursoren

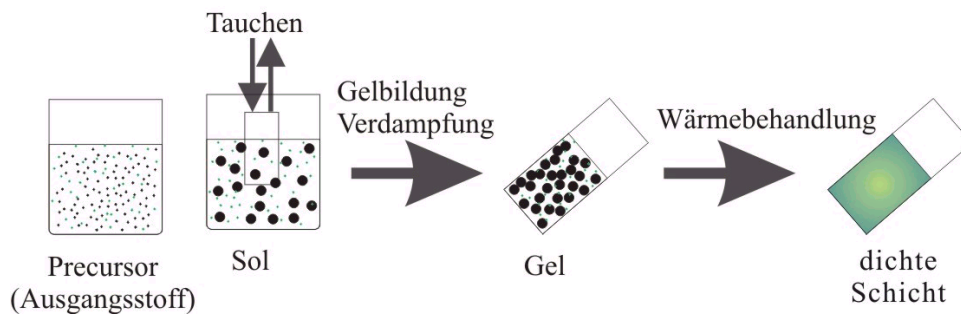
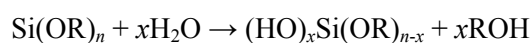


Abb.2.1-2 Überblick zum Sol-Gel Prozess

Um mit dem Sol-Gel Verfahren ein Kolloid bzw. ein Gel herzustellen, werden als Precursoren (Ausgangsstoffe) meist Metallalkoxyverbindungen oder Metallsalze verwendet. In dieser Arbeit wurden Tetraethoxysilan $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ und Triethoxymethylsilan $\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_3$ benutzt. Ein Tetraethoxysilan-Molekül $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ besteht aus einem Si-Atom, das an vier Ethoxy-Gruppen (OC_2H_5) gebunden ist. Im Unterschied dazu enthält Triethoxymethylsilan $\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_3$ neben drei Methoxy-Gruppen (OCH_3) noch eine Methylgruppe pro Si-Atom. Diese Substanzen werden in einem Lösungsmittel (Alkohol) gelöst und mit Wasser umgesetzt. Dabei laufen folgende Reaktionen ab:

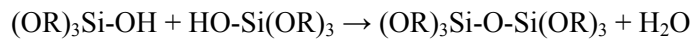
Hydrolyse und Kondensation

Alkoxide der 4. Haupt- oder Nebengruppe sind bevorzugte Precursoren, weil sie leicht mit Wasser reagieren. Die Hydrolyse-Reaktion, bei der Wasser unter Protonenabspaltung mit dem Zentralatom reagiert, kann mit folgender Reaktionsgleichung beschrieben werden:

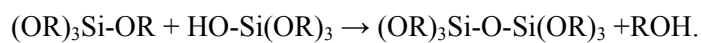


Das R repräsentiert eine Alkylgruppe (z.B. CH_3 -, C_2H_5 -, C_3H_7 -, usw.). Abhängig von der

vorhandenen Menge an Wasser (molares Verhältnis $r_w = \text{H}_2\text{O}:\text{Si}$) und dem Katalysator ist die Hydrolyse entweder vollständig (so dass alle OR-Gruppe vollständig durch OH ersetzt werden $n=x$), oder unvollständig, wenn die Bindungen zwischen Silizium-Atomen und Liganden nur teilweise hydrolysiert worden sind. Bereits teilweise hydrolysierte Moleküle können durch eine Kondensation miteinander verknüpft werden



oder



Diese Art der Reaktion trägt dazu bei, durch Polykondensation immer größere, Silizium und Sauerstoff enthaltende Moleküle zu bilden. Theoretisch reicht ein $r_w = 2$ für eine vollständige Hydrolyse aus, weil bei der Kondensation wieder Wasser freigesetzt wird. Unter den meisten Bedingungen beginnt eine Kondensation, bevor die Hydrolyse vollständig ist. Da Wasser und Alkoxysilane nicht miteinander mischbar sind, wird normalerweise ein vermittelndes Lösungsmittel wie Alkohol zur Homogenisierung eingesetzt.

Die Kondensation findet so statt, dass die Anzahl von Si-O-Si-Bindungen maximal wird und die Anzahl der Hydroxylgruppen durch interne Kondensation minimiert wird. Die Partikel kondensieren zu einem möglichst dichten Zustand, bei dem sich die OH-Gruppen vor allem auf der Oberfläche befinden. Weiteres Wachstum erfolgt bei hohem pH und $r_w \gg 2$ durch den Ostwald-Reifungsprozess, wobei relativ große Teilchen an Volumen zunehmen und in der Anzahl abnehmen, da sich leicht lösliche kleine Teilchen auflösen und an größeren, weniger löslichen Teilchen anlagern. Das Wachstum stoppt, wenn die Differenz der Löslichkeit zwischen den größten und kleinsten Teilchen verschwindet.

Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen laufen teilweise parallel und konkurrierend ab. Allerdings ist es oft wünschenswert, einen der beiden Prozesse zu begünstigen. Dazu werden Katalysatoren

eingesetzt, bei denen entweder die Geschwindigkeit der Hydrolyse- oder Kondensationsreaktion überwiegt. Außerdem beeinflusst das molare $\text{H}_2\text{O}:\text{Si}$ -Verhältnis (r_w) die Reaktionen.

Der pH-Wert beeinflusst beide Teilprozesse. Bei pH-Werten von 2 bis 5 sind die Kondensationsreaktionen geschwindigkeitsbestimmend. Monomere und kleine Oligomere mit reaktiven Silanolgruppen liegen nebeneinander vor [22]. Die Verfügbarkeit von Monomeren nimmt zu späteren Reaktionsstadien mit dem pH-Wert ab. Daher wechselt der vorherrschende Mechanismus von Monomer-Cluster- zu Cluster-Cluster-Wachstum mit abnehmendem pH-Wert und fortschreitender Reaktionszeit. Unterhalb pH 4 wird der Kondensationsprozess im wesentlichen irreversibel und schwächer verzweigte Strukturen herrschen vor. Im mittleren pH-Bereich verbinden sich langkettige Polymere zu Aggregaten.

Im Gegensatz dazu sind in basischer Umgebung die Hydrolysereaktionen geschwindigkeitsbestimmend. Die Cluster wachsen hauptsächlich durch die Kondensation der Monomeren. Daraus resultieren Netzwerke mit großen Teilchen und Poren. Von pH 7 bis 8 steigt die Auflösung- und die Hydrolyserate an. Umordnungs-Reaktionen liefern einen kontinuierlichen Vorrat an Monomeren. Bei ausreichend hohem r_w ändert sich der Prozess offensichtlich und mit der Polykondensation wässriger Silikate sollten sich glatte, kolloidale Partikel bilden [23].

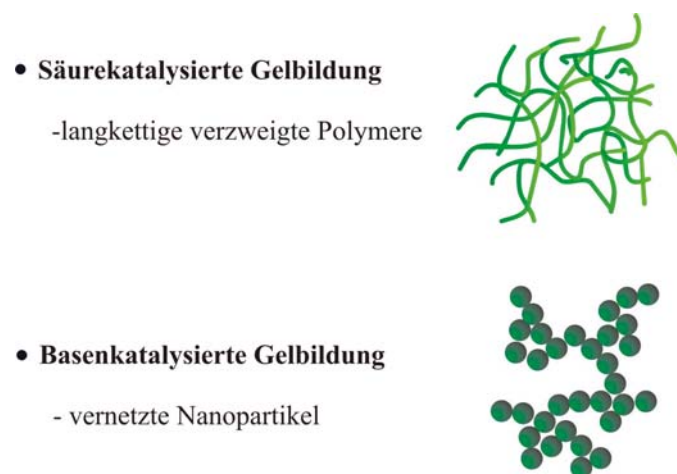


Abb.2.1-3 Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Gel-Bildung von pH Wert

Gelbildung in dünnen Filmen

Die dünnen Gel-Filme werden durch Eintauchen, Sprühen oder Aufschleudern auf Substrate aufgebracht. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Dip-Coating-Verfahren (Eintauchen) angewandt. Beschichtungsschritte des Dip-Coating-Verfahrens sind 1. Eintauchen, 2. Herausziehen 3. Trocknen und 4. Wärmebehandlung. Normalerweise reicht die Wärmebehandlungstemperatur von 300~500 °C aus, um die verbliebenen organischen Restbestandteile zu entfernen. Verschiedene Substrate (wie z.B. Metall, Glas, Keramik) können mittels Dip-Coating-Verfahren beschichtet werden. In dieser Arbeit wurden als Substrate Siliziumwafer, Objektträger, Kieselglas, Korund-Keramik und Stahl benutzt. SiOH- bzw. OH-Gruppen auf den Substratoberflächen reagieren mit OH-Gruppen im Gel und H₂O wird gebildet und freigesetzt. Dadurch entsteht eine Bindung –Si(im Substrat)-O-Si(im Gel), so dass die Sol-Gel-Schichten auf dem Glassubstrat gut haften. Ein metallisches Substrat zu beschichten, ist ebenfalls möglich. In diesem Fall ist es von Vorteil, wenn sich auf dem metallischen Substrat eine dünne oxydierte Schicht mit Hydroxylgruppen befindet. Die OH-Gruppen auf der oxydierten Schicht reagieren wie oben erwähnt und es entsteht eine Bindung –M(Metall Atom im Substrat)-O-Si(im Gel).

Die Schichtdicke wird beim Beschichtungsverfahren durch die folgenden Punkte bestimmt.

- (1) Konzentration an hydrolysiertem Alkoxid im Sol
- (2) Viskosität des Sols
- (3) Ziehgeschwindigkeit
- (4) Wärmebehandlung

Mit steigendem Metallionengehalt im Sol, höherer Viskosität und einer hohen Ziehgeschwindigkeit werden die Schichten dicker. Die Beziehung zwischen der Schichtdicke d und der Ziehgeschwindigkeit, mit der die Substrate aus dem Sol gezogen werden, wird mit der folgenden Gleichung beschrieben:

$$d = K \cdot (\eta \nu / \rho g)^{1/2}$$

wobei η die Viskosität und ρ die Dichte des Sols, g die Erdbeschleunigung und K eine Konstante sind [24]. So kann die Schichtdicke durch die Ziehgeschwindigkeit variiert werden.

2.2 Elektrische Eigenschaften von Festkörpern

Nachfolgend werden in Hinblick auf die Anwendung der Schichten als Widerstände elektrische Leitungsmechanismen von metallischen und halbleitenden Materialien und deren Mischungen beschrieben.

2.2.1 Leitfähigkeit und Leitungsmechanismus der reinen metallischen und halbleitenden Materialien

Der spezifische Widerstand des Halbleiters

Der Transport der Ladungsträger, die in einem Halbleiter durch die Anlegung der elektrischen Spannung wandern, wird in der Abb. 2.2.1-1 dargestellt. Die Elektronen im Halbleiter bewegen sich mit einer Geschwindigkeit v_{Dn} in Gegenrichtung zum elektrischen Feld \vec{E} . Die Löcher bewegen sich dagegen mit einer

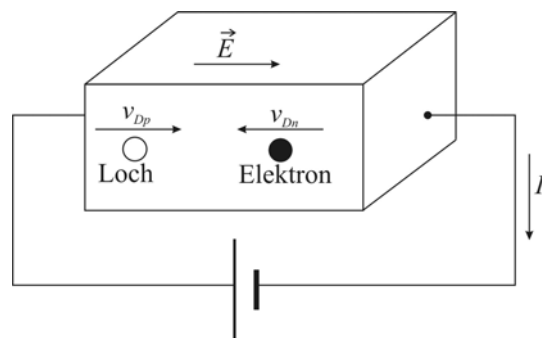


Abb. 2.2.1-1 Schematische Darstellung Elektronen- und Lochleitung

Geschwindigkeit v_{Dp} in Richtung des Feldes \vec{E} . So fließt der Driftstrom. Die Stromdichte der Elektronen j_n und die Stromdichte der Löcher j_p wird wie folgt beschrieben:

$$j_n = -qnv_{Dn} \quad (2.2.1h-1)$$

$$j_p = qnv_{Dp} \quad (2.2.1h-2)$$

Hier ist n die Elektronendichte, p die Löcherdichte und q die Ladung.

Die Driftgeschwindigkeiten werden mit folgenden Gleichungen beschrieben:

$$v_{Dn} = -\mu_n \vec{E} \quad (2.2.1h-3)$$

$$v_{Dp} = \mu_p \vec{E} \quad (2.2.1h-4)$$

Aus den Gleichungen (2.2.1h-1)- (2.2.1h-4) ergibt sich die gesamte Stromdichte j :

$$j = q(\mu_n n + \mu_p p) \vec{E} \quad (2.2.1h-5)$$

Aus der Gleichung (2.2.1h-5) und $j = \sigma \cdot \vec{E}$ kann die Leitfähigkeit σ des Halbleiters wie folgt beschrieben werden:

$$\sigma = q(\mu_n n + \mu_p p) \quad (2.2.1h-6)$$

Der spezifische Widerstand ρ ist dann:

$$\rho = \frac{1}{q(\mu_n n + \mu_p p)} \quad (2.2.1h-7)$$

Diese Gleichung besagt, dass je größer die Dichte der Elektronen bzw. der Löcher und ihre Beweglichkeit ist, desto kleiner ist der spezifische Widerstand [25].

Hopping-Effekt

Die Anwesenheit lokalisierter und delokalierter Zustände im Valenz- bzw. Leitungsband ermöglicht Elektronensprünge vom Valenzband zum Leitungsband. Dieses Phänomen wird als sogenannter „Hopping-Effekt“ bezeichnet. Abb. 2.2.1-2 zeigt die lokalisierten und delokalisierten Elektronenzustände im ungeordneten Medium (z.B. amorphe und glasartige Materialien).

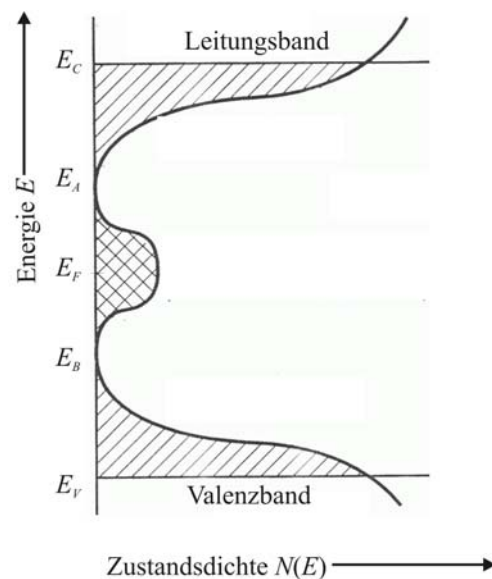


Abb. 2.2.1-2 Elektronenzustände im amorphem Medium [29]

Eine zusätzliche Vorstellung dieses Modells ist,

dass aufgrund der Lokalisierung die Amplitude der Elektronenwelle schnell mit dem Abstand abnimmt. Diese Abnahme der Amplitude lässt sich durch $\exp(-2\alpha x)$ beschreiben. x ist der räumliche Abstand und $1/\alpha$ entspricht der Lokalisierungslänge. Elektronen sind delokalisiert, wenn ihre

Energie über E_C ist. Ist α endlich, so sind die Elektronen lokalisiert.

Je nach Besetzung der Bandkantenzustände bzw. der Zustände nahe E_F existieren verschiedene Möglichkeiten für den aktivierten Elektronentransport.

i) Anregung der Elektronen über der Leitungsbandschwelle E_C

Die Leitfähigkeit ist dann durch

$$\sigma = \sigma_{\min} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2.2.1h-1)$$

bestimmt, mit $E=E_C-E_F$ und

$$\sigma_{\min} = eN(E_C)kT\mu_C \quad (2.2.1h-2).$$

μ_C ist die Mobilität der Ladungsträger, die mit $1/T$ variiert, $N(E_C)$ ist die Zustandsdichte am Niveau E_C , k ist die Boltzmann-Konstante.

ii) Hopping-Effekt in den lokalisierten Zuständen unter E_C im Leitungsband und über dem lokalisierten Energieniveau E_B im Valenzband

Die Mobilität ist aufgrund der Lokalisierung der Elektronen geringer als in dem vorherigen Fall. Sie lässt sich durch

$$\mu = \mu_0 \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) \quad (2.2.1h-3)$$

beschreiben, wobei W die Aktivierungsenergie für den Sprungprozess ist. Die Elektronensprünge erfolgen durch einen Energieaustausch mit einem Phonon. Die Aktivierungsenergie dieses Transports kann mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$E = E_A - E_F + W \quad (2.2.1h-4).$$

iii) Thermisch aktivierter Transport der Elektronen in tiefen lokalisierten Zuständen nahe der Fermi-Energie E_F

In diesem Fall springt ein Elektron vom höchstbesetzten Niveau unter E_F zum Niveau über E_F . Dieser Transport ist charakteristisch für amorphe Werkstoffe, die eine Zustandsdichte in den

lokalisierten Zuständen neben der Fermi-Energie besitzen und überwiegt bei kleinen Temperaturen. Die Leitfähigkeit ist in diesem Fall der Übergangswahrscheinlichkeit und Zahl der Elektronen, die an diesem Mechanismus beteiligt sind, proportional. Diese Wahrscheinlichkeit p lässt sich durch

$$p \approx \exp\left(-2\alpha x - \frac{E}{kT}\right) \quad (2.2.1h-5)$$

beschreiben; die Leitfähigkeit ergibt sich zu

$$\sigma = 2e^2 x^2 v_{ph} N(E_F) \exp\left(-2\alpha x - \frac{E}{kT}\right) \quad (2.2.1h-6),$$

wobei E die Differenz zwischen beiden Energiezuständen, v_{ph} die Phononenfrequenz darstellen.

Der Term $\exp(-2\alpha x)$ entspricht der Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron im Abstand x von seinem Platz entfernt ist. Die Elektronen sind statistisch verteilt. $N(E_F)$ wird aufgrund der kleinen Breite der Elektronenenergien als Konstante betrachtet. Wie aus Gleichung (2.2.1h-5) ersichtlich, ist der Sprung bei hohen Temperaturen zum nächsten Nachbarn am günstigsten. Mit abnehmender Temperatur überwiegt hingegen der Term der Aktivierungsenergie $\exp(-E/kT)$. Die Berechnung der Energie und des Sprungabstands x , die zur größtmöglichen Wahrscheinlichkeit p führt, ergibt die folgende Temperaturabhängigkeit [48]:

$$\sigma \propto \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\right) \quad (2.2.1h-7),$$

mit T_0 als Temperaturkonstante.

Der spezifische Widerstand des Metalls

In einer idealisierten metallischen Matrix ist die Ursache des elektrischen Stroms auf bewegliche freie Elektronen zurückzuführen. Wechselwirkt ein freies Elektron mit einem elektrischen Feld \vec{E} , so wirkt auf das Elektron eine Kraft und es wird gemäß

$$e \cdot \vec{E} = m \cdot \vec{a} \quad (2.2.1m-1)$$

beschleunigt.

Nach der Zeit t hat das Elektron die Geschwindigkeit

$$\delta\vec{v} = \int_0^t \vec{a} \cdot dt = \vec{a} \cdot t \quad (2.2.1m-2).$$

Substituiert man \vec{a} in Gleichung (2.2.1m-2) durch Gleichung (2.2.1m-1) erhält man für die Geschwindigkeit

$$\delta\vec{v} = \frac{e}{m} \cdot \vec{E} \cdot t \quad (2.2.1m-3).$$

Die über alle Elektronen gemittelte Geschwindigkeit $\overline{\delta\vec{v}}$ ist

$$\overline{\delta\vec{v}} = \frac{\int_0^t \delta\vec{v} \cdot dt}{\int_0^t dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{e}{m} \cdot \vec{E} \cdot \tau \quad (2.2.1m-4)$$

τ ist eine materialspezifische Größe, welche die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen angibt. Die elektrische Stromdichte \vec{j} , die von dem angelegten Feld \vec{E} erzeugt wird, ergibt sich aus

$$\vec{j} = n \cdot e \cdot \overline{\delta\vec{v}} \quad (2.2.1m-5).$$

Ersetzt man $\overline{\delta\vec{v}}$ aus Gleichung (2.2.1m-4), so erhält man

$$\vec{j} = \frac{n \cdot e^2}{2 \cdot m} \cdot \tau \cdot \vec{E} \quad (2.2.1m-6)$$

wobei n die Zahl der freien Ladungsträger pro Volumeneinheit, e die elektrische Ladung eines freien Elektrons, m die Masse eines freien Elektrons, τ die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen und E das elektrische Feld ist.

Das Ohmsche Gesetz besagt, dass die Stromdichte in einem elektrischen Leiter dem angelegten elektrischen Feld proportional ist.

$$\vec{j} = \sigma \cdot \vec{E} = \frac{1}{\rho} \cdot \vec{E} \quad (2.2.1m-7)$$

Hierbei ist ρ der spezifische Widerstand. Die Leitfähigkeit σ ist

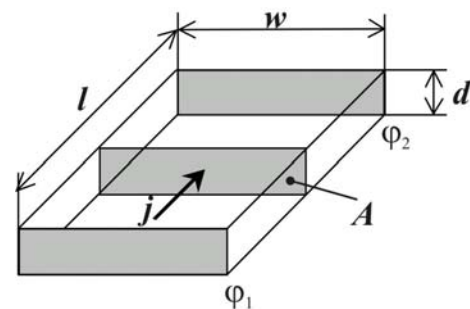


Abb. 2.2.1-3 Geometrische Maße und elektrische Größen j und φ eines elektrischen Leiters

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{n \cdot e^2}{2 \cdot m} \cdot \tau \quad (2.2.1m-8).$$

Abb. 2.2.1-3 zeigt den Stromfluss j durch einen elektrischen Leiter über die Querschnittsfläche A und der Länge l zwischen den Potentialen φ_1 und φ_2 . So erhält man aus $\vec{j} = \frac{1}{\rho} \cdot \vec{E}$ durch Integration

über die Querschnittsfläche und

$$R = \frac{\rho \cdot l}{wd} = \frac{\rho \cdot l}{A} \quad (2.2.1m-9)$$

(l : Länge, w : Breite, d : Dicke)

die Gleichung des Ohmschen Gesetzes mit den messbaren Größen von der Spannung U , dem Widerstand R und dem Strom I :

$$I = \frac{1}{R} \cdot E \cdot l = \frac{1}{R} \cdot \Delta\phi = \frac{U}{R} \quad (2.2.1m-10)$$

Definiert man die Beweglichkeit μ der Ladungsträger als den Betrag der in einem elektrischen Feld resultierenden mittleren Driftgeschwindigkeit der Elektronen mit

$$\mu = \frac{\overline{\delta\vec{v}}}{\vec{E}} \quad (2.2.1m-11),$$

so ist die spezifische Leitfähigkeit

$$\sigma = n \cdot e \cdot \mu \quad (2.2.1m-12)$$

und der spezifische Widerstand

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{n \cdot e \cdot \mu} \quad (2.2.1m-13).$$

Der Temperaturkoeffizient des Widerstandes

Der Temperaturkoeffizient des Widerstandes (TKR) gibt die relative Widerstandsänderung pro Temperaturänderung an:

$$TK = \frac{dR}{dT} \cdot \frac{1}{R} \quad (2.2.1t-1).$$

Der elektrische Widerstand wurde oben hergeleitet als

$$R = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{1}{n \cdot e \cdot \mu} \cdot \frac{1}{A} \quad (2.2.1t-2).$$

Substituiert man R in Gleichung (2.2.1t-1) durch Gleichung (2.2.1t-2), so erhält man

$$\begin{aligned} \frac{dR}{dT} &= \frac{d}{dT} \left(\frac{1}{n \cdot e \cdot \mu} \cdot \frac{l}{A} \right) = \frac{1}{A} \left(-\frac{1}{n^2 \cdot e \cdot \mu} \cdot \frac{\partial n}{\partial T} - \frac{1}{n \cdot e \cdot \mu^2} \cdot \frac{\partial \mu}{\partial T} \right) \\ &= -R \left(\frac{1}{n} \cdot \frac{\partial n}{\partial T} + \frac{1}{\mu} \cdot \frac{\partial \mu}{\partial T} \right) \end{aligned} \quad (2.2.1t-3).$$

Die Ladungsdichte nimmt mit zunehmender Temperatur zu, weil einige gebundene Elektronen aus energetisch niedrigeren Energiebändern aufgrund der zunehmenden kinetischen Energie in das Leitungsband springen können. Infolge der vermehrten Gitterschwingungen nimmt jedoch die Beweglichkeit der Elektronen mit zunehmender Temperatur ab.

Reine Metalle besitzen stark positive Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes, weil keine zusätzlichen Ladungsträger durch Temperaturerhöhung in das Leitungsband gelangen. Somit dominiert der zweite Term von Gleichung (2.2.1t-3).

Da die partielle Ableitung $\frac{\partial \mu}{\partial T}$ negativ ist, wird die rechte Seite der Gleichung und damit der

Temperaturkoeffizient $\frac{\partial R}{\partial T}$ positiv.

Dominiert der erste Term der Gleichung (2.2.1t-3), spricht man von Halbleiterverhalten. Hierbei nimmt der elektrische Widerstand mit zunehmender Temperatur ab [49].

Der Widerstand der metallischen Dünnschicht

Während der Widerstand R von dreidimensionalen metallischen Leitern mit der Gleichung (2.2.1m-9) beschrieben wird, zeigt der Widerstand dünner Schichten ein anderes Verhalten. Abb. 2.2.1-4 stellt die Schichtdickenabhängigkeit des spezifischen Widerstandes dar. Je dünner die Schicht, umso höher ist der spezifische Widerstand. Dies kann damit begründet werden, dass sich die effektive mittlere freie Weglänge der Elektronen in der Schicht gegenüber dem

Volumen verringert [26]. Wenn die Schichtdicke sich der mittleren freien Weglänge nähert, stößt das Elektron an die Oberfläche der Schicht. Abb. 2.2.1-5 bietet hierzu eine schematische Darstellung der effektiven mittleren freien Weglänge in einer Dünnschicht. Diese Darstellung zeigt, wie Elektronen von der Grundfläche starten und gleichmäßig in alle Richtungen springen. Die

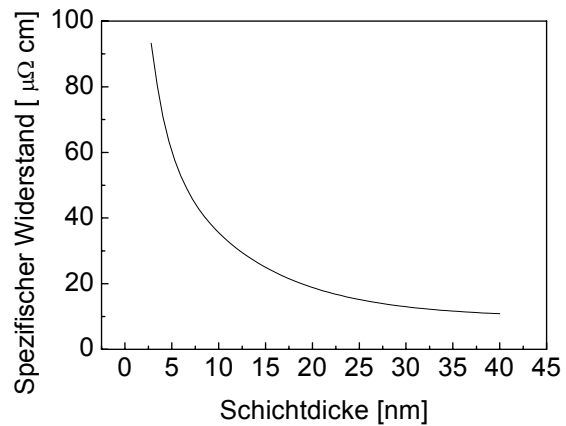


Abb. 2.2.1-4 Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes der Au Dünnschicht von der Schichtdicke [26]

Elektronen (s. Abb. 2.2.1-4), welche vom Punkt O mit einem kleineren Winkel als θ_0 starten, werden sich an der Oberfläche der Dünnschicht mit einer kürzeren Länge als λ stoßen. Deswegen ist die effektive mittlere freie Weglänge λ_{eff} zwischen zwei Stößen kleiner als λ . Es wird angenommen, dass die gesamte Zahl der Elektronen, die vom Punkt O starten, q ist. Dann wird die Zahl der Elektronen, die mit einem Raumwinkel $2\pi \sin \theta d\theta$ vom Punkt O starteten, mit $q \sin \theta d\theta$ beschrieben. Der Winkel kann in 2 Bereiche geteilt werden. Die Elektronen, die mit einem Winkel θ von 0 bis θ_0 gestartet sind, stoßen sich an der Oberfläche der Dünnschicht mit einer kürzeren Länge x . Wenn θ

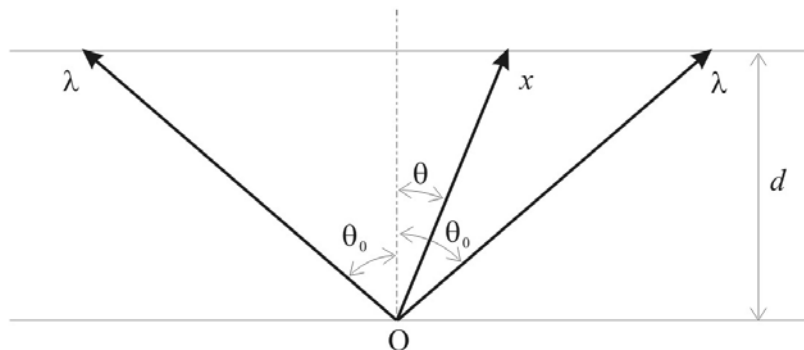


Abb. 2.2.1-5 Schematische Darstellung der effektiven mittleren freien Weglänge in Dünnschicht
 d : Schichtdicke, λ : mittlere freie Weglänge in dem Volumenmaterial

zwischen θ_0 und $\pi/2$ liegt, dann wird die mittlere freie Weglänge dieses Elektrons λ . Deshalb kann die effektive mittlere freie Weglänge mit der folgenden Gleichung beschrieben werden.

$$\begin{aligned}\lambda_{eff} &= \frac{1}{q} \left\{ \int_0^{\theta_0} xq \sin \theta d\theta + \int_{\theta_0}^{\frac{\pi}{2}} \lambda q \sin \theta d\theta \right\} \\ &= d \left\{ 1 + \ln \left(\frac{\lambda}{d} \right) \right\}\end{aligned}\quad (2.2.1d-1).$$

Mit der Annahme, dass die mittlere freie Weglänge λ und die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen τ proportional sind, ergibt sich mit Gleichung (2.2.1m-8) und Gleichung (2.2.1d-1):

$$\frac{\rho_v}{\rho} = \frac{\sigma}{\sigma_v} = \frac{\lambda_{eff}}{\lambda} = \frac{d}{\lambda} \left\{ 1 + \ln \left(\frac{\lambda}{d} \right) \right\} \quad (2.2.1d-2).$$

Wobei ρ_v der spezifische Widerstand des dreidimensionalen metallischen Leiters ist, und σ_v die Leitfähigkeit angibt. So vergrößert sich der spezifische Widerstand ρ mit sinkender Schichtdicke.

Eine weitere präzise Beschreibung des Schichtdickeneinflusses kann aus einer sogenannten Transportgleichung hergeleitet werden [26]:

$$\frac{\rho_v}{\rho_{ds}} = \frac{\sigma_{ds}}{\sigma_v} = \begin{cases} \frac{3d}{4\lambda} \left(\ln \frac{\lambda}{d} + 0,4228 \right) & (d \ll \lambda) \\ \left(1 + \frac{3\lambda}{8d} \right)^{-1} & (d \gg \lambda) \end{cases} \quad (2.2.1d-3).$$

Hier ist ρ_{ds} der spezifische Widerstand der Dünnschicht und σ_{ds} ist die Leitfähigkeit der Dünnschicht.

Der Temperaturkoeffizient des Widerstands von dreidimensionalen metallischen Leitern TCR_v und der Temperaturkoeffizient des Widerstands von Dünnschichten TCR_{ds} wurden mit Hilfe der Gleichung (2.2.1t-1)

$$TCR_v \cdot \rho_v = TCR_{ds} \cdot \rho_{ds} \quad \text{sowohl} \quad TCR_{ds} = TCR_v \left(\rho_v / \rho_{ds} \right) \quad (2.2.1d-4)$$

beschrieben. Aus der Gleichung (2.2.1d-3) und Gleichung (2.2.1d-4) kann für den Temperaturkoeffizienten folgende Formel abgeleitet werden:

$$TCR_{ds} = \begin{cases} TCR_v \left\{ \frac{3d}{4\lambda} \left(\ln \frac{\lambda}{d} + 0,4228 \right) \right\} & (d \ll \lambda) \\ TCR_v \left(1 + \frac{3\lambda}{8d} \right)^{-1} & (d \gg \lambda) \end{cases} \quad (2.2.1d-5)$$

Der spezifische Widerstand ist um so höher und der Temperaturkoeffizient um so kleiner, je dünner die Schicht wird. Deswegen kann man aus metallischen Dünnschichten miniaturisierte hochohmige Widerstände (SMD) herstellen.

2.2.2 Elektrische Eigenschaften von Mischungen

Perkolationstheorie

In den hier untersuchten Schichten liegt eine SiO_2 -Matrix mit Einlagerungen bestehend aus kleinen Kohlenstoff- oder RuO_2 - Partikeln vor, was die Abb. 2.2.2-1 illustriert.

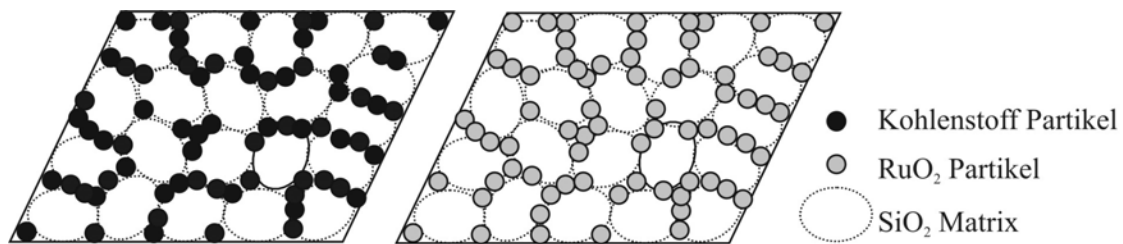


Abb. 2.2.2-1 Modell einer SiO_2 -Matrix mit metallischen oder halbleitenden Teilchen

Diese Schichten können mit Hilfe des Perkulationsmodells beschrieben werden. Das Perkulationsmodell erlaubt die Beschreibung des Verhaltens zweikomponentiger Werkstoffe. Hierzu stellt man sich eine große Anordnung von Quadraten vor, die zusammen in idealer Weise ein unendlich großes Gitter darstellen (Abb. 2.2.2-2). Im „Site“-Modell (Abb. 2.2.2-2a) wird die Wahrscheinlichkeit p für die Besetzung eines Punktes betrachtet. Die Plätze, die eine gemeinsame Seite haben, bezeichnet man als „nächste Nachbarn“. Die Punkte, die mit einer dicken Linie verbunden sind, bilden gemeinsam einen sogenannten Cluster. An der Perkulationsschwelle p_c bildet

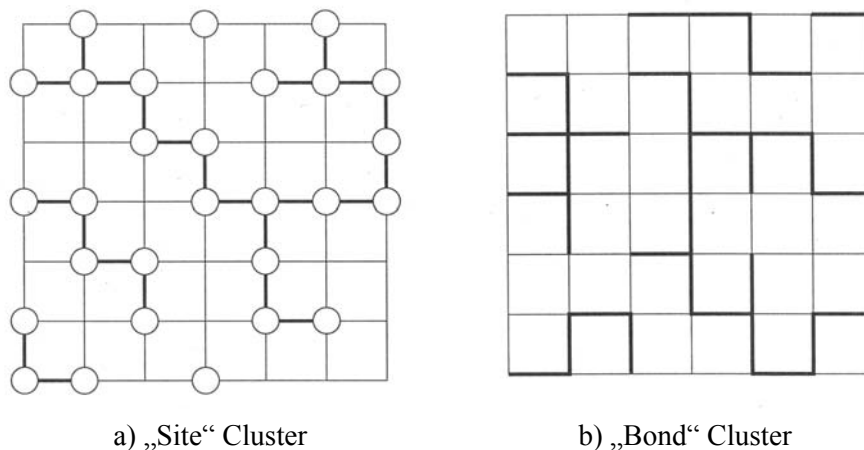


Abb. 2.2.2-2 Cluster-Bildung der leitfähigen Phase in der Matrix

sich ein durchgehender Cluster mit weißen Punkten. Die Eigenschaften des Systems ändern sich exponentiell mit Erreichen dieser Schwelle. Das „Bond“-Modell (Abb. 2.2.2-2b) betrachtet dagegen die Wahrscheinlichkeit, dass eine Verbindung zwischen zwei Plätzen existiert. Darauf wird hier nicht weiter eingegangen, sondern im folgenden soll das „Site“-Modell näher betrachtet werden. Eine wesentliche Voraussetzung dieses Modells ist, dass jede Stelle in einer idealerweise unendlich großen Matrix, unabhängig von Nachbarn, mit der Wahrscheinlichkeit p besetzt wird. Die betrachtete Matrix besitzt N Stellen. Die Anzahl von erlaubten Plätzen ist p . Solange $p \ll p_c$ gilt, bilden sich kleine Aggregate des Clusters. Wenn p zunimmt, wachsen auch die Cluster bis zum Wert p_c , bei dem ein unendlicher Cluster entsteht. $P_\infty(p)$ stellt das Verhältnis der Platzanzahl im unendlichen Cluster zur gesamten Platzanzahl dar. Für den Fall $p > p_c$ wächst der unendliche Cluster weiter und absorbiert kleine Aggregate. $P_\infty(p)$, das den unendlichen Cluster charakterisiert, nimmt mit p zu. Die Abhängigkeit ist aber nicht linear, sondern $P_\infty(p)$ folgt einem Potenzgesetz:

$$P_\infty(p) \propto (p - p_c)^s \quad (2.2.2p-1).$$

s ist ein Exponent, der nur von der Matrix abhängt.

Von diesen allgemeinen Überlegungen ausgehend wird für die elektrischen Eigenschaften von Kompositen mit leitenden Einlagerungen angenommen, dass die besetzten Plätze (sites) Leiter, die leeren Plätze Isolatoren sind und der elektrische Strom nur über die Leiter-Plätze zum nächsten Nachbarn fließen kann. Die spezifische Leitfähigkeit ist nicht mehr konstant, hängt aber in gewisser Weise von der Größe des Systems ab. Für $p < p_c$ sind nur kleine isolierte Agglomerate vorhanden. Die Leitfähigkeit σ ist Null. Für $p > p_c$ ist die Leitfähigkeit $\neq 0$ und wächst langsam mit p . Mit der Annahme, dass die Leitfähigkeit des Leiters 1 ist, und der Wahrscheinlichkeit $p=1$, folgt $P_\infty=1$ und $\sigma=1$. Wie in Abb. 2.2.2-3 gezeigt wird, haben aber P_∞ und σ nicht das gleiche Verhalten. Das ist darauf zurückzuführen, dass die ganze Masse des Clusters P_∞ nicht vollständig zur Leitfähigkeit σ beiträgt. Die Leitfähigkeit σ folgt der Gleichung

$$\sigma = \sigma_0(p - p_c)^\beta \quad (2.2.2p-2).$$

p_c und der kritische Exponent β hängt von der Matrix und der Dimension ab. Tabelle 2.2.2-1 stellt die Werte von p_c in 3 Dimensionen für verschiedene Strukturen dar [27].

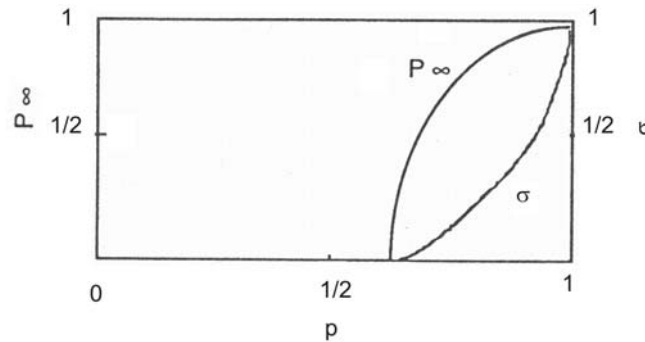


Abb. 2.2.2-3 Abhängigkeit der Leitfähigkeit σ und P_∞ von p

Tabelle 2.2.2-1 Abhängigkeit des p_c Wertes vom Struktur der Matrix [28]

Matrix	p_c (Site-Modell)	p_c (Bond-Modell)
kubisch einfach	0,311	0,247
kubisch flächenzentriert	0,198	0,119
kubisch raumzentriert	0,245	0,179
Diamant	0,311	0,247

Der Widerstand kann mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$R = K(v - v_c)^{-\beta} \quad (2.2.2p-3).$$

v = Volumenanteil der leitenden Teilchen

v_c = kritischer Volumenanteil

K = eine Konstante

β = kritischer Exponent

Abb. 2.2.2-4 zeigt die Kennlinie nach der Perkolations-
theorie, welche sich nach
Gleichung (2.2.2p-3) verhält. Ab dem

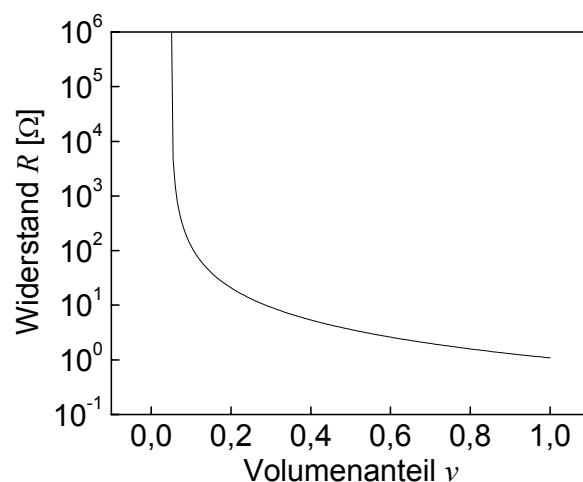


Abb. 2.2.2-4 Kennlinie nach der Perkolations-
theorie Gl. (2.2.2p-3) $v_c=0,05$, $K=1$, $\beta=1,6$

kritischen Volumenanteil v_c , sinkt R exponentiell.

Tunnel-Effekt

Der Tunnel-Effekt ist ein Quanten-Effekt, bei dem ein Elektron durch eine an sich verbotene Energiebarriere „durchtunneln“ kann (s. Abb. 2.2.2-5). Wenn die isolierende Schicht dünn genug ist, können Elektronen mit der Anlegung eines nur geringen elektrischen Feldes durch die Energiebarriere von dem leitfähigen

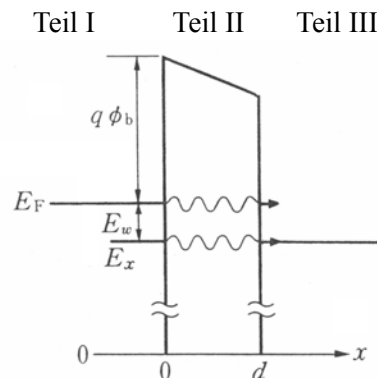


Abb. 2.2.2-5 Schematische Darstellung des Tunnel-Effektes [29]

Teil I zu dem leitfähigen Teil III wandern. Die Stromdichte j wird durch die folgende Gleichung beschrieben [20]:

$$j = q \frac{4\pi m}{h^3} \int_0^{E_F} E_w \exp \left[- \frac{4(2m^*)^{1/2}}{3\hbar q F} \left\{ (q\phi_b + E_w)^{3/2} - (q\phi_b + E_w - qFd)^{3/2} \right\} \right] dE_w \quad (2.2.2t-1).$$

Hier ist q die elektrische Ladung eines Elektrons, \hbar die Plank-Konstante, m^* die effektive Masse eines Elektrons.

Modell von Kusy [29-31]

Dieses Modell stellt ein doppeltes Perkolationsmodell dar. In der Abb. 2.2.2-7 werden zwei Modelle von Paaren der kleinen leitenden Partikeln gezeigt. Ein Partikelpaar haftet aneinander (Abb. 2.2.2-6a). In diesen Partikeln können sich die Elektronen wie im Metall frei bewegen. Im zweiten Paar berühren sich die Partikel nicht und es existiert eine dünne Schicht aus isolierender Matrix (Glas) (Abb. 2.2.2-7b). Zwischen diesen Partikeln können die Elektronen nicht frei wandern, aber durch den Tunnel-Effekt können einige Elektronen von einem leitfähigen Partikel zu einem anderen leitfähigen Partikel wandern.

Der Widerstand R_{C1} von zwei sich berührenden Partikeln wird mit der folgenden Gleichung beschrieben:

$$R_{C1} = \frac{\rho_{C1}}{\pi} \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{d} \right) + \rho_{C1} \frac{s}{\pi a^2} \quad (2.2.2k-1)$$

Hier ist ρ_{C1} der spezifische Widerstand der leitenden Komponente, a der Radius vom kontaktierten Teil, d ist der Durchmesser der leitenden Partikel und s ist die Länge des kontaktierten Teils. Das erste Glied der rechten Seite der Gleichung (2.2.2k-1) entspricht dem Widerstand des Einschnürungsteils. Das zweite Glied ist der Widerstand des kontaktierten Teils mit der Form eines Zylinders. Wenn der Kontaktbereich nanoskalig ist, wird der Einfluss der Streuung der Elektronen an der Oberfläche des Einschnürungsteils

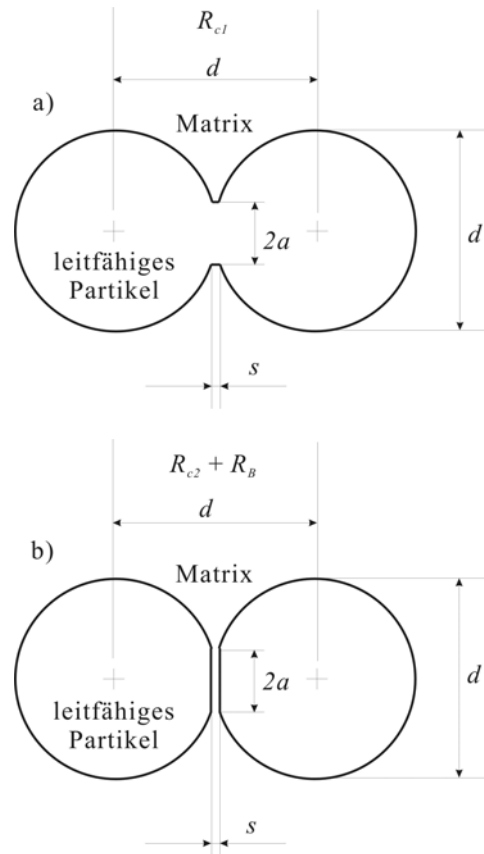


Abb. 2.2.2-6 Modelle von elektrisch leitenden Kugelpaaren in der Isolator-Matrix

signifikanter. In diesem Fall lässt sich der Widerstand des Kontaktbereichs mit folgender Gleichung beschreiben:

$$\rho_C = \rho_C^b \left(1 + \frac{3\lambda l}{8y} \right) \quad (2.2.2k-2)$$

Hier ist y der Radius des Kontaktbereichs, ρ_C^b der spezifische Widerstand der leitfähigen Komponente des massiven Materials und λ die mittlere freie Weglänge der leitfähigen Komponente.

Kusy hat die Zunahme des spezifischen Widerstandes $\Delta\rho_{C1} = \rho_{C1} - \rho_C^b$ im Modell der Abb. 2.2.2-7a:

$$\frac{\Delta\rho_{C1}}{\rho_C^b} = \frac{3\lambda s}{8ad} + \frac{3\lambda}{4d} \sin^{-1} \left(-\frac{s}{d} \right) \quad (2.2.2k-3)$$

bestimmt. Die mittlere freie Weglänge kann mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$\lambda = \frac{\hbar}{q^2} \left(\frac{3\pi^2}{n^2} \right)^{1/3} \frac{1}{\rho_C^b} \quad (2.2.2k-4).$$

Hier ist n die elektrische Ladungsdichte.

Bei der Beschreibung des Temperaturkoeffizienten des Widerstandes (TCR) dieses Modells wurde der TCR des RuO₂-Einkristalls berücksichtigt. Aus den experimentellen Daten von Ryden [32] hat Kusy folgende Gleichung abgeleitet:

$$\rho_C^b(T) = \rho_C^b(T_i) [1 + \beta_C(T_i)(T - T_i)] \quad (2.2.2k-5).$$

Hier ist T die absolute Temperatur, $\beta_C(T_i)$ der TCR des RuO₂-Einkristalls, und T_i ist eine konstante Temperatur, bei der die Parameter der Gleichung (2.2.2k-5) ausgewertet wurden. Alle Parameter wurden in der Tabelle 2.2.2-2 zusammengefasst.

Tabelle 2.2.2-2 Parameter von der Gleichung (2.2.2k-5) aus experimentellen Daten von Ryden [31]

Temperaturbereich (K)	T_i (K)	$\rho_C^b(T_i)$ ($10^{-7}\Omega\text{m}$)	$\beta_C(T_i)$ (10^{-6}K)
50-87	65	0,080	45800
88-185	130	0,615	17300
186-600	293	3,40	5770

Aus der Gleichung (2.2.2k-1), Gleichung (2.2.2k-3), Gleichung (2.2.2k-4) und Gleichung (2.2.2k-5) kann der TCR des Modells in Abb. 2.2.2-7a wie folgt beschrieben werden:

$$R_{C1}(T) = R_{C1}(T_i) [1 + \alpha_{C1}(T_i)(T - T_i)] \quad (2.2.2k-6),$$

wobei

$$R_{C1}(T_i) = R_{C1}^b(T_i) + R_{C1}^L \quad (2.2.2k-7),$$

$$\alpha_{C1}(T_i) = \beta_C(T_i) \frac{R_{C1}^b(T_i)}{R_{C1}^b(T_i) + R_{C1}^L} \quad (2.2.2k-8),$$

$$R_{C1}^b(T_i) = \frac{\rho_C^b(T_i)}{\pi} \left[\left(\frac{1}{a} - \frac{1}{d} \right) + \frac{s}{a^2} \right] \quad (2.2.2k-9)$$

und

$$R_{C1}^L = \left[\left(\frac{1}{a} - \frac{1}{d} \right) + \frac{s}{a^2} \right] \frac{\hbar}{q} \left(\frac{3}{\pi n^2} \right)^{1/3} \times \left[\frac{3s}{8ad} + \frac{3}{4d} \sin^{-1} \left(1 - \frac{s}{d} \right) \right] \quad (2.2.2k-10) \text{ ist.}$$

Der Widerstand für das Modell in der Abb. 2.2.2-7b (Metall-Isolator-Metall: MIM) kann mit der Gleichung (2.2.2k-11) beschrieben werden:

$$R_{C2} = \frac{\rho_{C2}}{\pi} \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{d} \right) \quad (2.2.2k-11),$$

wobei $\rho_{C2} = \rho_C^b - \Delta\rho_{C2}$ ist. Wie in Gleichung (2.2.2k-3) wurde die Zunahme des spezifischen Widerstandes von diesem Modell (MIM) mit folgender Gleichung beschrieben:

$$\frac{\Delta\rho_{C2}}{\rho_C^b} = \frac{3\lambda}{4(d-s)} \sin^{-1} \left(1 - \frac{s}{d} \right) \quad (2.2.2k-12).$$

Aus den Gleichungen (2.2.2k-4), (2.2.2k-5), (2.2.2k-11) und (2.2.2k-12) erhält man:

$$R_{C2}(T) = R_{C2}(T_i) [1 + \alpha_{C2}(T_i)(T - T_i)] \quad (2.2.2k-13),$$

wobei

$$R_{C2}(T_i) = R_{C2}^b(T_i) + R_{C2}^L \quad (2.2.2k-14),$$

$$\alpha_{C2}(T_i) = \beta_C(T_i) \frac{R_{C2}^b(T_i)}{R_{C2}^b(T_i) + R_{C2}^L} \quad (2.2.2k-15),$$

$$R_{C2}^b(T_i) = \frac{\rho_C^b(T_i)}{\pi} \left[\left(\frac{1}{a} - \frac{1}{d} \right) + \frac{s}{a^2} \right] \quad (2.2.2k-16)$$

und

$$R_{C2}^L = \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{d} \right) \frac{\hbar}{q} \left(\frac{3}{\pi m^2} \right)^{1/3} \times \left[\frac{3\lambda}{4(d-s)} \sin^{-1} \left(1 - \frac{s}{d} \right) \right] \quad (2.2.2k-17) \text{ ist.}$$

Im MIM-Modell gibt es einen Widerstand, der als R_{C2} mit der Gleichung (2.2.2k-13) beschrieben und auch als der Barriere-Widerstand R_B bezeichnet wird. Kusy hat angenommen, dass der Transport der elektrischen Ladung durch die Energiebarriere aufgrund des thermisch aktivierten Tunnel-Effektes abläuft. So wird R_B mit folgender Gleichung beschrieben:

$$R_B(T) = \frac{1}{2} R_B^0 \frac{\sin bT}{bT} \left[1 + \exp \left(\frac{E}{kT} \right) \right] \quad (2.2.2k-18),$$

wobei:

$$b = \frac{\pi k}{\hbar} s \left(\frac{2m^*}{q\phi_B} \right)^{1/2} \quad (2.2.2k-19) \text{ ist.}$$

Hier ist R_B^0 ein temperaturunabhängiger Faktor in der Barriere-Widerstands-Gleichung und Φ_B die

Höhe der Barriere, während E die Aktivierungsenergie ist. Von Pike und Serger wurde die Aktivierungsenergie wie folgt beschrieben [33]:

$$E = \frac{1}{2} \frac{q^2}{\pi \epsilon \epsilon_0} \frac{1}{K(d, s)} \quad (2.2.2k-20),$$

wobei ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante von Vakuum, ϵ die spezifische Dielektrizitätskonstante des Glases und $K(d, s)$ eine Funktion von d und s ist, deren Form von der Anordnung der leitfähigen Partikel und der Differenz der Ladung zwischen den Partikeln abhängt.

Mit den oben angeführten Modellen kann das Verhalten des Widerstandes der hergestellten Schichten diskutiert und erklärt werden.

2.2.3 Methoden zur Messung des elektrischen Widerstandes von dünnen Schichten

Die wesentlichen elektrischen Eigenschaften sind der Widerstand R , die Kapazität C , die Induktivität L und deren Abhängigkeit von der angelegten Spannung, der Frequenz, Temperatur und der Atmosphäre. Insbesondere wird der Widerstand R in dieser Arbeit betrachtet. Nachfolgend werden deshalb die wesentlichen Methoden zur Widerstands- und Impedanzmessung kurz beschrieben.

Die Bestimmung eines Widerstandes R kann im Prinzip durch gleichzeitige Messung des durch den Widerstand fließenden Strom I_R und des durch diesen Strom am Widerstand entstehenden Spannungsabfalls U_R mit Hilfe des Ohmschen Gesetzes $R=U_R/I_R$ erfolgen. Wie aber die hierfür möglichen Schaltungsvarianten (Abb. 2.2.3-1) zeigen, sind der Genauigkeit derartiger Messungen Grenzen gesetzt. Im Falle der in Abb. 2.2.3-1(a) gezeigten Schaltung wird zwar U_R genau gemessen, dafür hat man aber für den gemessenen Strom zusätzlich (I_g) zu berücksichtigen $I=I_R+I_g$. Bei der in Abb. 2.2.3-1(b) gezeigten Schaltungsvariante ergibt sich andererseits der richtige Wert I_R aus der Strommessung; dafür ist aber die ermittelte Spannung gleich $U=I_R R+I_R R_g$ und man erhält somit auch den Spannungsabfall am Strommessgerät. Zwar kann man die entstehenden Fehler teilweise durch

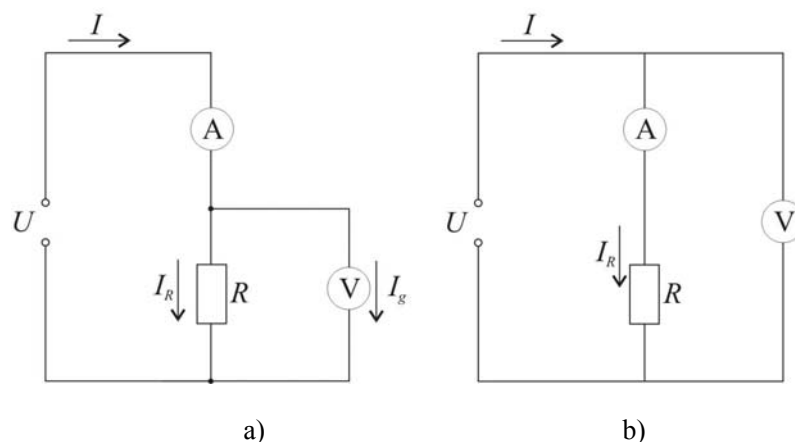


Abb. 2.2.3-1 Mögliche Varianten für die Widerstandsbestimmung aus einer Strom- und Spannungsmessung

die Wahl des Messgerätes mit entsprechend dimensionierten Innenwiderständen R_g verringern, für eine genaue Bestimmung von Widerständen empfiehlt es sich jedoch immer, Brückenverfahren einzusetzen.

Eine sehr häufig anzutreffende Variante für eine Widerstandsmessbrücke ist die Wheatstone-Brücke, deren Prinzipschaltbild in Abb. 2.2.3-2 dargestellt ist. Hier sind R_1 und R_2 zwei Festwiderstände, R_3 ist ein regelbarer Widerstand und R_x der unbekannte Widerstand, dessen Größe ermittelt werden soll. Somit kann der Widerstand ohne Spannungsabfall am Messgerät bestimmt werden [50].

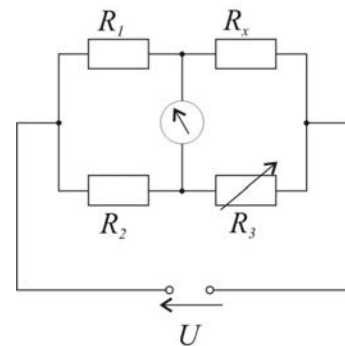


Abb. 2.2.3-2 Prinzipschaltbild der Wheatstone-Brücke

Für die Widerstandsmessungen an dünnen Schichten stehen verschiedene Methoden zur Verfügung. Zu nennen sind die Zwei-Tor-Methode, die Vier-Tor-Methode, Vier-Spitzen-Methode oder die Schutz-Ring-Elektroden-Methode.

Abb. 2.2.3-3 zeigt das Messprinzip der Zwei-Tor-Methode. Der spezifische Widerstand ρ ist definiert mit

$$\rho = \frac{V}{I} \cdot \frac{dw}{l} \quad (2.2.3-1),$$

wobei ρ = spezifischer Widerstand, V = Spannung, I = Strom, d = Dicke der Schicht, w = Breite der Elektrode und l = Länge zwischen den Elektroden ist. Wenn $l = w$ ist, wird der Widerstand R_o als Oberflächenwiderstand bezeichnet und mit Gleichung (2.2.3-2) geschrieben.

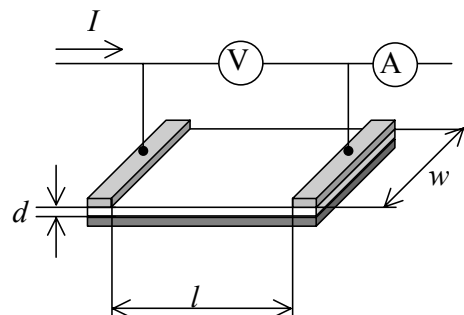


Abb. 2.2.3-3 Zwei-Tor-Methode

$$R_o = \frac{V}{I} = \frac{\rho}{d}$$

(2.2.3-2)

Ist der Kontaktwiderstand groß, muss man vier parallele Elektroden benutzen (Abb. 2.2.3-4). Mit dieser Methode wird der Einfluss des Kontaktwiderstands für die Messung des Schichtwiderstandes klein, da an den Elektroden, zwischen den die Spannung gemessen wird, kein Spannungsabfall entsteht [34].

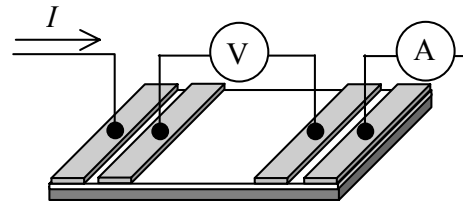


Abb. 2.2.3-4 Vier-Tor-Methode

Das gleiche Prinzip verwendet die Vier-Spitzen-Methode, dessen schematischen Aufbau Abb. 2.2.3-5 zeigt. Vier Spitzenkontakte, die einen Abstand s der Größenordnung 1mm voneinander haben und in einer Geraden angeordnet sind, werden federnd auf die Schicht aufgesetzt. Wird ein Messstrom an den äußeren Elektroden 1 und 4 zugeführt

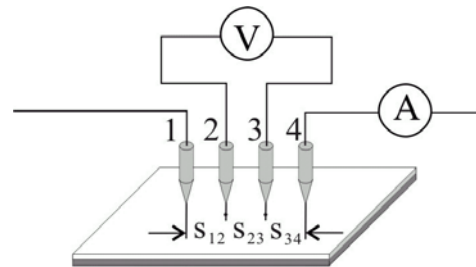


Abb. 2.2.3-5 Vier-Spitzen-Methode

und das Potential an den inneren Sonden 2 und 3 abgenommen, beträgt die Spannungsdifferenz

$$U_{23} = \frac{\rho I}{2\pi} \left(\frac{1}{s_{34}} - \frac{1}{s_{13}} - \frac{1}{s_{24}} + \frac{1}{s_{12}} \right) \quad (2.2.3-4).$$

Ist $s_{12}=s_{23}=s_{34}=s$, vereinfacht sich die Gleichung (2.2.3-4) zu

$$U_{23} = \frac{\rho}{2\pi s} I \quad (2.2.3-4a).$$

Aufgrund der geringen Abmessungen des Messkopfes kann man mit dieser Methode die Verteilung des Widerstandes in den Schichten bestimmen. Die Schutzring-Methode lässt sich vor allem zur genauen Messung der dielektrischen Eigenschaften plattenförmiger Isolierstoffe verwenden. Einer großen, meistens kreisförmigen Platte 1 steht eine kleinere kreisförmige Platte 2 gegenüber. Diese ist unter Belassung eines schmalen Luftspaltes von einer meist kreisförmigen Platte 0 umschlossen (Abb. 2.2.3-6 (a)). Die drei Belegungen werden in der Weise an eine Messbrücke mit Hilfszweig

angeschlossen, dass 2 und 0 auf gleichem Potential liegen. Für die Kapazität C_{12} , die in dieser Schaltung gemessen wird, kann die Näherungsformel

$$C_{12} = \pi \varepsilon_0 \frac{(r_1 + r_2)^2}{4d} \quad (2.2.3-4)$$

angewendet werden. Diese Näherungsformel trifft um so genauer zu, je schmaler der Luftspalt ist [35].

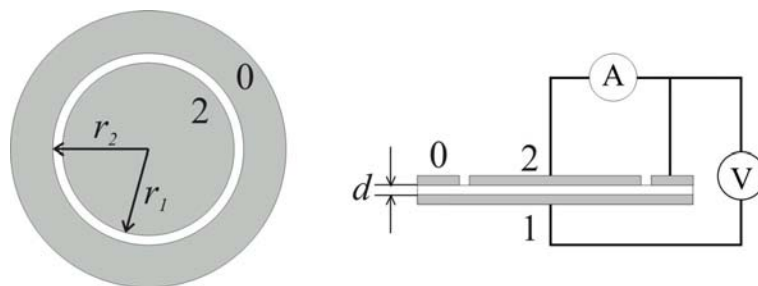


Abb. 2.2.3-6(a) Schutzring-Methode

Für die Messung des Oberflächenwiderstandes wird die gleiche Elektrodenanordnung (Abb. 2.2.3-6(a)) benutzt. Die Elektroden werden wie in der Abb. 2.2.3-6(b) verbunden. Zwischen der inneren Punkt-Elektrode und der äußeren Ring-Elektrode wird der Widerstand gemessen.

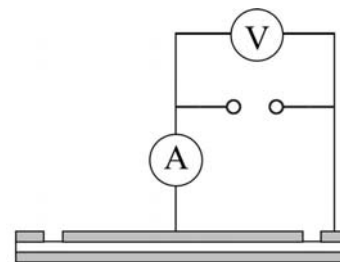


Abb. 2.2.3-6(b) Schutz-Ring-Elektrode-Methode für die Oberflächenwiderstandsmessung

In dieser Arbeit erfolgten die Untersuchungen des

Widerstands und der Impedanz von den Schichten mit mehreren der oben angegebenen Prinzipien.

Die Bestimmung des Gleichstrom-Widerstandes wurde mittels der Strom-Spannungsmessung in einer Schutz-Ring-Elektroden-Anordnung ausgeführt (Kapitel 3.1.3.1). Die

Wechselstromuntersuchung wurde auch mittels der Strom-Spannungsmessung und mit der

Zwei-Tor-Elektrodenanordnung durchgeführt (Kapitel 3.1.3.2).

2.2.4 Anforderung an SMD-Bauelemente (Chip-Widerstände)

Da eine mögliche Anwendung der entwickelten Schichten als Widerstände vorgesehen ist, müssen die Anforderungen der Normen CECC 40 401-801 für oberflächenmontierbare nichtdrahtgewickelte Festwiderstände (SMD) beachtet werden. Abb. 2.2.4-1 und Tabelle 2.2.4-1 zeigen Auszüge der Normen CECC 40 401-801 für den Aufbau eines Chip-Widerstandes. Der Chip-Widerstand besteht aus einem Keramikträger mit isolierter, einseitiger Widerstandsschicht (Dünnschicht) und lötbaren Anschlüssen.

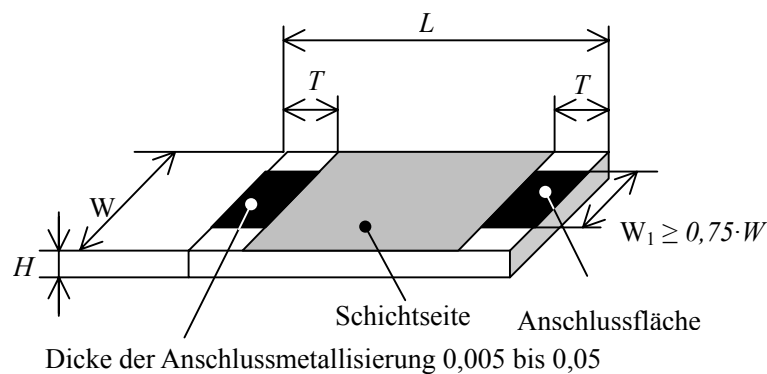


Abb. 2.2.4-1 Aufbau eines Chip-Widerstandes

Die Widerstände sind für die Montage auf allen üblichen Trägerplatten und flexiblen Folien geeignet. Tabelle 2.2.4-2 und 2.2.4-3 zeigen die Grenzabweichung des Widerstandswertes und des Temperaturkoeffizienten.

Tabelle 2.2.4-1 Maße und Nennwerte

Bauart	W1 [mm]		L [mm]		W [mm]		H [mm]		T [mm]		Maße [mg]	Spezifischer Widerstand [Ω/\square]	
	0,1	0,5 1	min	max	min	max	min	max	min	max		low	high
RR 1005M+) RR 0402+)	0,016	0,063	0,95	1,10	0,45	0,60	0,30	0,40	0,10	0,30	0,8	4,1	140k
RR 1608M+) RR 0603+)	0,032	0,100	1,50	1,70	0,75	0,95	0,35	0,55	0,10	0,50	2,1	4,4	140k
RR 2012M+) RR 0805+)	0,050	0,125	1,85	2,15	1,10	1,40	0,35	0,65	0,20	0,60	6,0	5,1	251k
RR 3216M+) RR 1206+)	0,100	0,250	3,00	3,35	1,45	1,75	0,35	0,65	0,25	0,75	10,0	2,2	583k

Tabelle 2.2.4-2 Ausführung Widerstandswerte-Bereich,

Grenzabweichung vom Nennwiderstandswert

Bauart	Grenzabweichung	
	$\pm 1 \%$	$\pm 0,1 \%$
RR 1005M+)	10 Ω – 332 k Ω	100 Ω – 33,2 k Ω
RR 1608M+)	10 Ω – 1 M Ω	100 Ω – 47,5 k Ω
RR 2012M+)	1 Ω – 1 M Ω	100 Ω – 100 k Ω
RR 3216M+)	1 Ω – 1 M Ω	10 Ω – 511 k Ω
Temperaturkoeffizient /K	$(0\pm 50)10^{-6}$	$(0\pm 15)10^{-6}$

Tabelle 2.2.4-3 Temperaturkoeffizient des Widerstandswertes

Temperaturkoeffizienten- Bereich /K	Grenzabweichung des Widerstandes in %				
	für Stabilitätsklasse 0,5 ; 1			für Stabilitätsklasse 0,1	
	-55 °C/20 °C	20 °C/125 °C	20 °C/70 °C	-10 °C/20 °C	20 °C/85 °C
$(0\pm 50)10^{-6}$	$\pm 0,375$	$\pm 0,525$	$\pm 0,250$	$\pm 0,150$	$\pm 0,325$
$(0\pm 25)10^{-6}$	$\pm 0,188$	$\pm 0,262$	$\pm 0,125$	$\pm 0,075$	$\pm 0,162$
$(0\pm 15)10^{-6}$	$\pm 0,113$	$\pm 0,158$	$\pm 0,075$	$\pm 0,045$	$\pm 0,098$

3. Synthese und Charakterisierung von kohlenstoff- und rutheniumdioxidhaltigen Sol-Gel Schichten

3.1 Kohlenstoffhaltige Sol-Gel Schichten

In diesem Kapitel werden die Herstellung und die Eigenschaften der Schichten, bestehend aus einer SiO₂-Matrix und den in der Matrix dispergierten Kohlenstoff-Partikeln, beschrieben.

3.1.1 Synthese der kohlenstoffhaltigen Sol-Gel Schichten

3.1.1.1 Herstellungsprozess

Abb. 3.1.1-1 zeigt ein Schema des Sol-Gel-Prozesses. Der Ansatz zur Herstellung des Sols SiO₂-11 besteht aus TEOS (Tetraethoxysilan), MTEOS (Triethoxymethylsilan), EtOH (Ethanol) und H₂O in einem Molverhältnis von 0,67 : 1 : 0,9 : 2,6. In einen 4-Halskolben wurden TEOS, MTEOS und Ethanol eingewogen. Die abgewogene Wassermenge wurde mittels eines Tropftrichters über einen

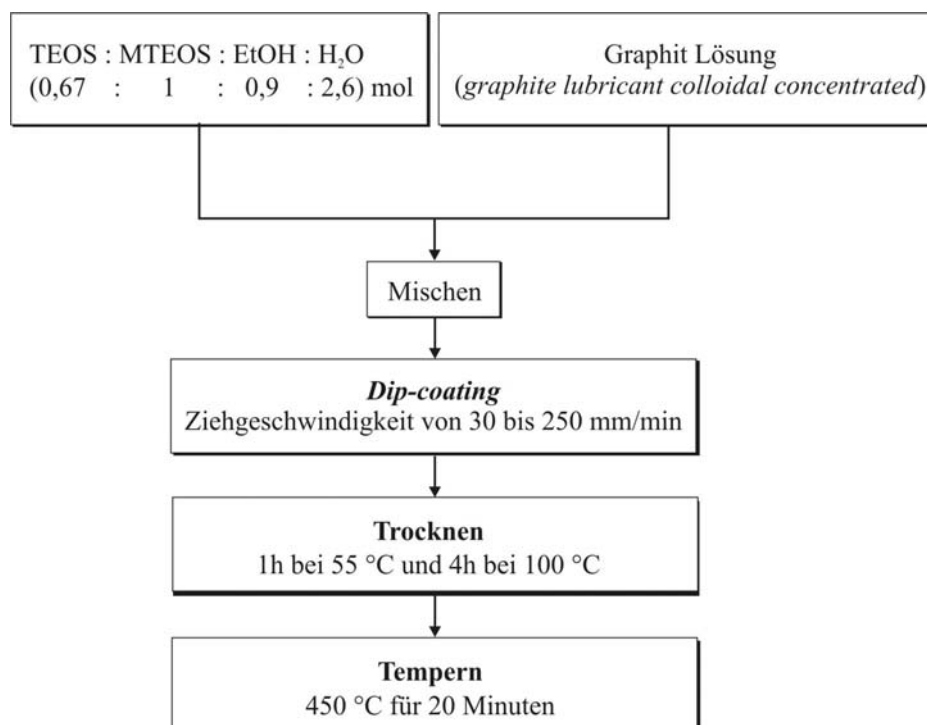


Abb. 3.1.1-1 Schematische Darstellung zur Synthese einer mit kohlenstoffmodifizierten SiO₂-Schicht

Zeitraum von ca. 105 Minuten hinzugegeben und ca. 4 Stunden bei 40 °C gerührt. Die Temperatur schwankte zwischen 35 und 45 °C. Nach 4 Stunden wurde die Lösung abgekühlt.

Dem Sol SiO₂-11 wurde eine Graphit-Lösung (*graphite lubricant colloidal concentrated*, 20 % Graphit in Isopropanol) zugemischt, so dass sich Schichten mit 5 bis 60 %(V/V) Kohlenstoff (Volumenprozent) bilden konnten¹. Die Beschichtung erfolgte nach dem Dip-coating-Verfahren, wobei das Substrat in das Sol getaucht und mit einer definierten Geschwindigkeit wieder herausgezogen wird. Als Substrate wurden Siliziumwafer, Kieselglas und Objektträgerglas verwendet. Die Substrate wurden vor der Beschichtung zuerst mit einem alkalischen Reinigungsmittel, dann in Ethanol und schließlich in Aceton jeweils für 5 Minuten mit Ultraschall gereinigt. Die Ziehgeschwindigkeit lag zwischen 30 und 250 mm/min. Die Schichten wurden bei 55 °C 1 Stunde, danach bei 100 °C 4 Stunden getrocknet und anschließend bei 450 °C 20 Minuten getempert. Die Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit betrug 1 K/min.

3.1.1.2 Charakterisierung der Precursorlösungen

Zur Charakterisierung der in den Lösungen vorhandenen, durch Hydrolyse und Kondensation gebildeten Teilchen, wurden Untersuchungen mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung (DLS) ausgeführt. Es wurde ein High Performance Particle Sizer der Firma Malvern Instruments verwendet, mit dem der Anteil von Teilchen im Bereich von 1 bis 5000 nm ermittelt werden kann. Als Strahlenquelle wird ein Laser (max. 5 mW bei 632,8 nm) eingesetzt, wobei die Messung der temperierten Proben (25 °C) in einer Rückstreu-Geometrie (Streuwinkel 173°) erfolgt. Es wird der Umstand ausgenutzt, dass die Lichtstreuung an Teilchen von deren Größe und optischen Sichtbarkeit in Bezug auf das umgebende Medium abhängt. Die zeitliche Fluktuation des Streulichts

¹ Die Schichten z.B. mit der Bezeichnung SiO₂-20C enthalten demzufolge 20 %(V/V) Kohlenstoff (Volumenprozent).

(Brown'sche Molekularbewegung) wird mittels Kumulanten- bzw. Verteilungsfunktions-Analyse ausgewertet. Damit können mittlere Teilchendurchmesser und deren Volumenanteil ermittelt werden.

In der Abb.3.1.1-2 ist die Verteilung von Teilchen in dem Sol SiO₂-11, das durch Hydrolyse von TEOS und MTEOS gewonnen wurde, dargestellt. Der mittlere Teilchendurchmesser beträgt hier 4,7 nm.

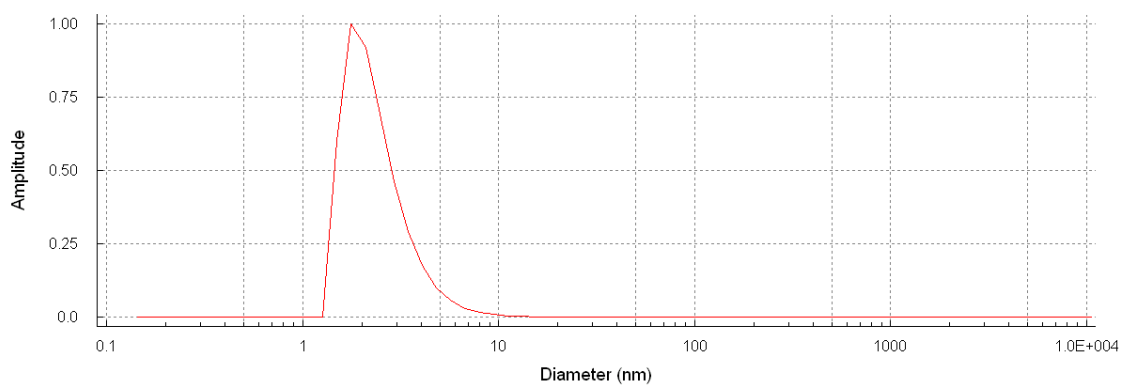


Abb.3.1.1-2 Größenverteilung der im Sol enthaltenen Teilchen

Die Untersuchung der eingesetzten Graphitlösung, welche vorher mit Ultraschall behandelt wurde, ergab eine mittlere Teilchengröße von 400 nm. Eine weitere Fraktion mit einem mittleren Durchmesser von 3000 nm (s. Abb.3.1.1-3) deutet auf eine Agglomeration der Teilchen hin. Nach dem Mischen der beiden Ausgangslösungen wird nur noch eine Fraktion mit Teilchengrößen von 3200 nm gefunden. Daraus ist zu schließen, dass sich die Graphitteilchen in der Lösung

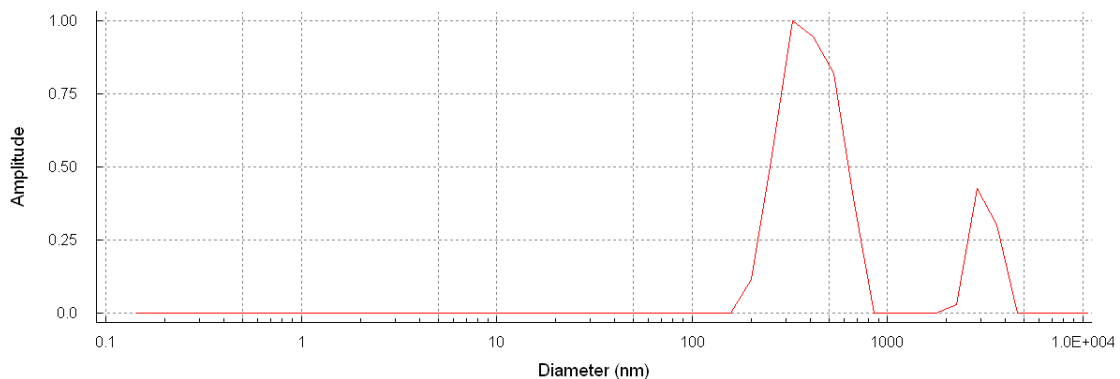


Abb.3.1.1-3 Größenverteilung der Graphit-Teilchen in der Ausgangslösung

zusammenlagern. Wegen der großen Streuintensität der Graphit-Teilchen können die kleineren SiO₂-Teilchen nicht beobachtet werden.

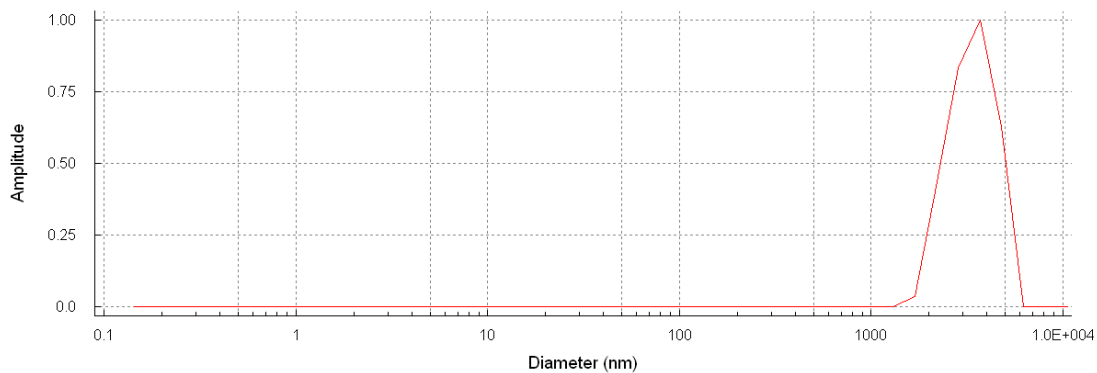


Abb.3.1.1-4 Teilchengrößenverteilung des Sols SiO₂-11+5%Graphit.

Die **Stabilität des Sols** wurde über einen Zeitraum von 82 Tagen während der Lagerung bei 25 °C (Raumtemperatur) bzw. bei 8 °C (Kühlschrank) untersucht. In Abständen wurden Proben genommen und die mittlere Teilchengröße und die Viskosität bestimmt.

Die Partikelgröße verändert sich bei einer Lagerung bei 8°C nur geringfügig von 3 auf 5 nm, bei 25°C treten jedoch größere Teilchen mit einem Durchmesser bis zu 9 nm auf, wie das aus Abb. 3.1.1-5 zu entnehmen ist.

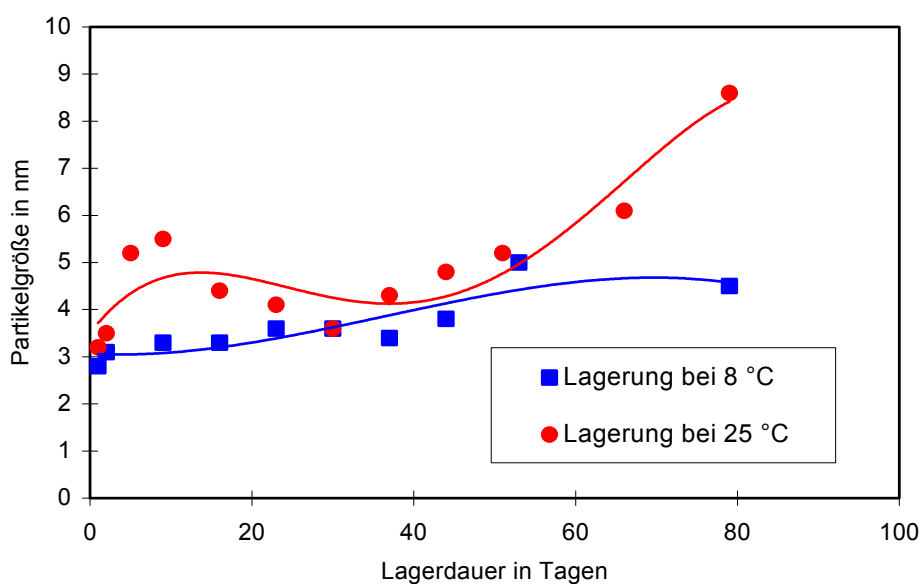


Abb. 3.1.1-5 Durchschnittliche Partikelgröße des Sols SiO₂-11 in Abhängigkeit von der Dauer und Temperatur der Lagerung

Die Zunahme der Teilchengröße sollte auch Auswirkungen auf die rheologischen Eigenschaften der Precursor-Lösungen haben, was für die Schichtabscheidung beim Dip-coating-Verfahren von Bedeutung ist (s. S. 15). Als charakteristische Größe wird die Viskosität η oder Zähigkeit betrachtet. Sie ist ein Maß für die Reibungskräfte zwischen den Teilchen in der Flüssigkeit. Die Viskosität wird als Kraft F definiert, die notwendig ist, um zwei parallele Flächen A in einem bestimmten Abstand z mit einer bestimmten Geschwindigkeit v zu verschieben: $F = \eta \frac{vA}{z}$

Zur Messung der Viskosität wurde ein Rotationsviskosimeter RHEOTEST RN 3.1 der Firma Medingen GmbH mit einem Zylindermesssystem und einem Thermostat verwendet.

Die Viskosität des frisch hergestellten Sols SiO₂-11 beträgt ca. 3 mPa·s. Durch die Lagerung kann ein Anstieg der Viskosität von 3 auf 4 mPa·s bei 8°C bzw. von 3 auf 6,5 mPa·s bei 25°C ermittelt werden (s. Abb.3.1.1-6).

Insgesamt sind die Teilchengrößen- und Viskositätsänderungen jedoch relativ gering, so dass das Sol durchaus über einen längeren Zeitraum verwendet werden kann, was insbesondere für technische Anwendungen von Bedeutung ist.

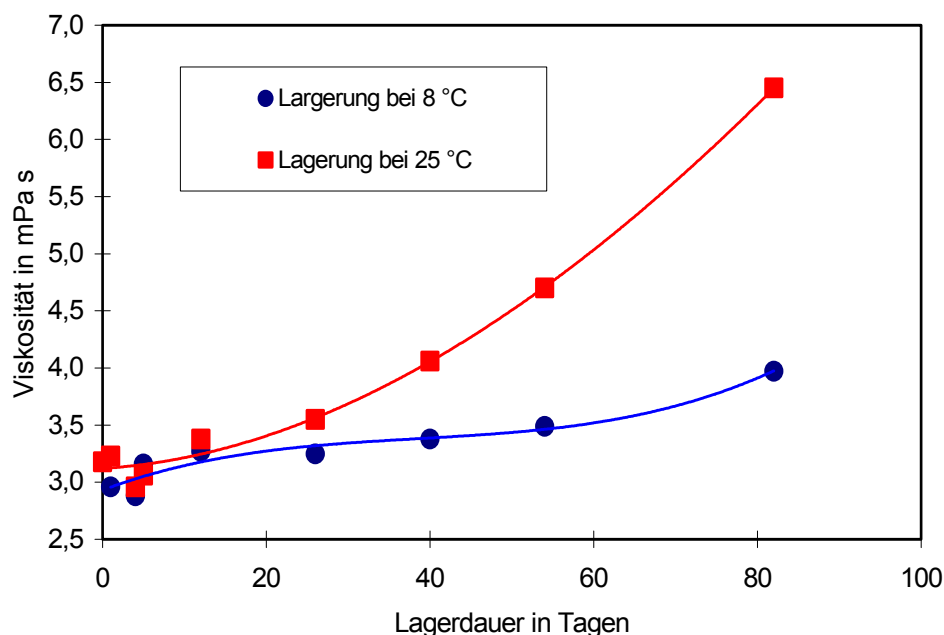


Abb. 3.1.1-6 Viskosität des Sols SiO₂-11 in Abhängigkeit von der Lagerdauer und der Lagerungstemperatur

3.1.1.3 Charakterisierung des Sol-Gel-Prozesses

Zur Charakterisierung des Polymerisationsverhaltens und der thermischen Beständigkeit der Sol-Gel-Schichten wurden Untersuchungen mittels Differenz-Thermoanalyse (DTA) durchgeführt (vgl. Abb. 3.1.1-7). Hierbei wurde die Masseänderung und die Wärmetönung der Probe in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Heizt man die Probe SiO₂-11 mit 10 K/min auf, so zeigt der Kurvenverlauf in Abb. 3.1.1-7 im Temperaturbereich von 50 bis 150°C, eine deutliche Masseabnahme und endotherme Peaks. Anzunehmen ist, dass die Abgabe von Wasser und Ethanol stattfindet. Die Gewichtsabnahme setzt sich bis 350 bzw. 500°C in verringertem Umfang weiter fort. Auffällig ist der exotherme Peak bei 340°C, der auf die Polymerisation des anorganischen SiO₂-Netzwerks hindeutet. Das mit Kohlenstoff gefüllte Sol verhält sich im unteren Temperaturbereich ähnlich. Der exotherme Peak bei 348°C und ein zusätzlicher bei 470°C sind allerdings nicht so deutlich ausgeprägt.

Die Untersuchungen zeigen, dass bis 400°C die meisten organischen Bestandteile aus der Schicht entwichen sind. Eine kurzzeitige thermische Behandlung bis 500°C sollte möglich sein, ohne dass die Schichten sich zersetzen.

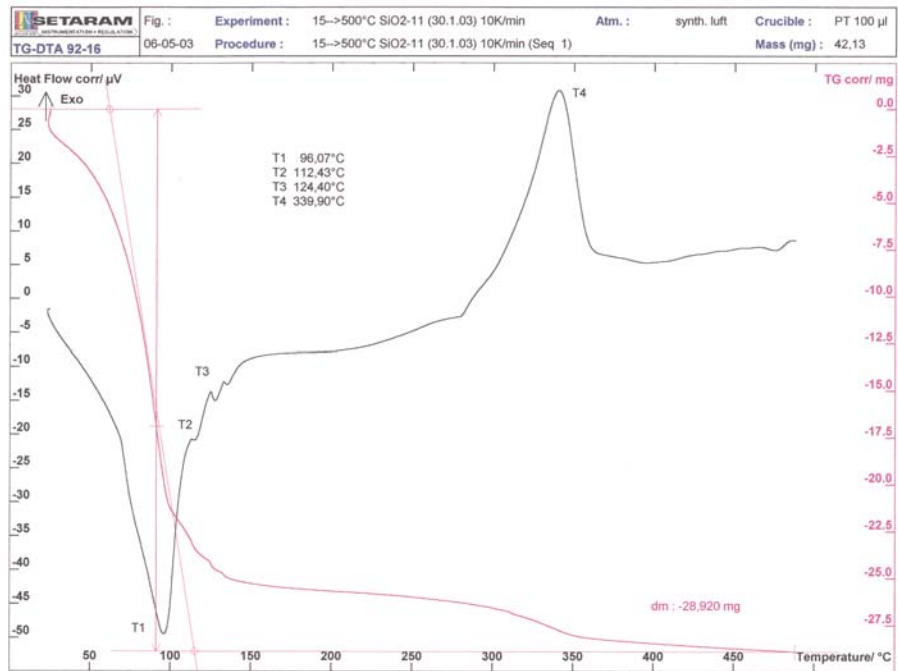


Abb. 3.1.1-7 Differenz-Thermoanalyse (DTA) des Sols SiO₂-11
Aufheizgeschwindigkeit: 10 K/min.

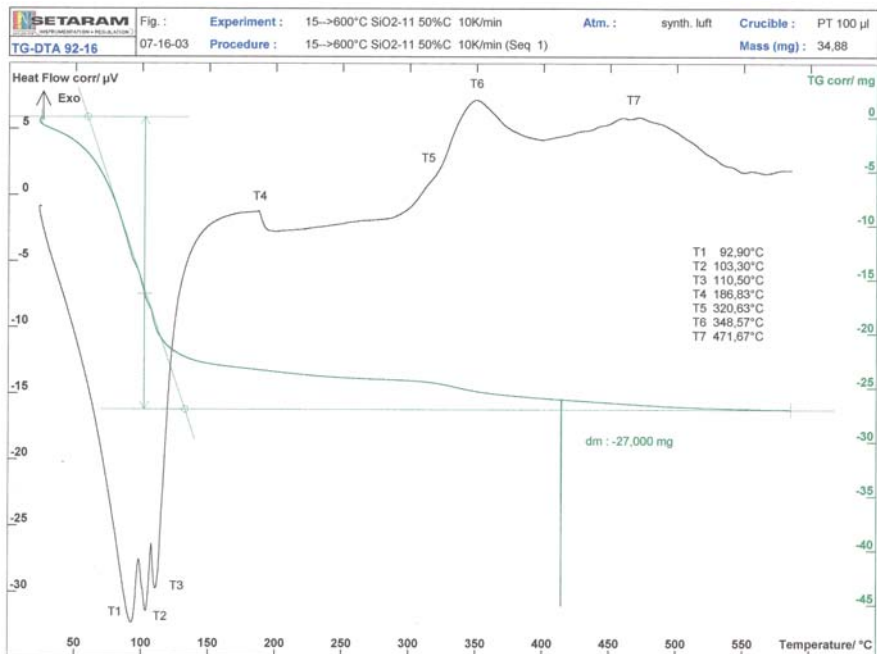


Abb. 3.1.1-8 Differenz-Thermoanalyse (DTA) des Sols SiO₂-11 mit 50 % (V/V) C
Aufheizgeschwindigkeit: 10 K/min.

3.1.2 Charakterisierung der kohlenstoffhaltigen Sol-Gel Schichten

Die Substrate wurden mit verschiedenen Ziehgeschwindigkeiten beschichtet. Nach der thermischen Behandlung wurde die Schichtdicke mit einem Alpha-step[®] 200 von der Firma Tenco Instr. gemessen. Abb. 3.1.2-1 zeigt die Abhängigkeit der Dicke der Schichten SiO₂ und SiO₂-50C auf einen Objektträger von der Ziehgeschwindigkeit. Es wird ersichtlich, dass die Schichtdicke in diesem System durch die Ziehgeschwindigkeit variiert werden kann.

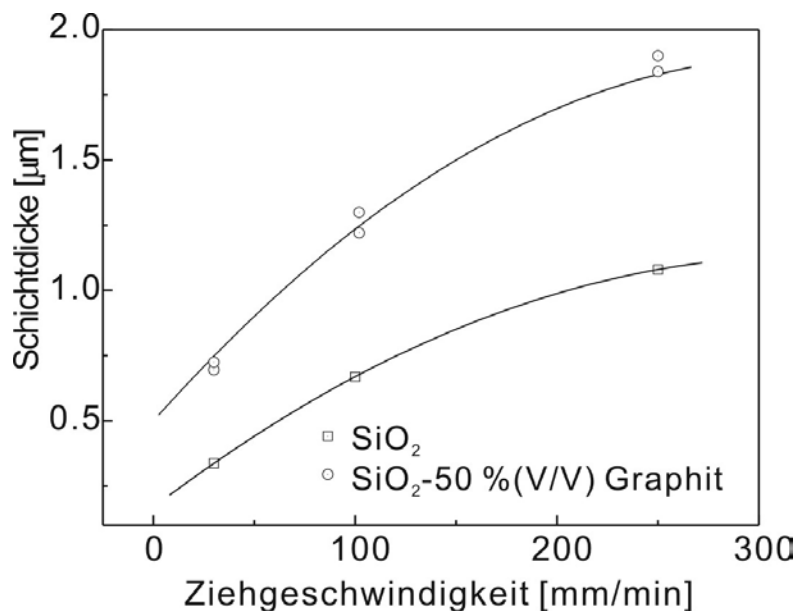


Abb. 3.1.2-1 Abhängigkeit der Schichtdicke von der Ziehgeschwindigkeit

Zur Untersuchung der Morphologie der präparierten Schichten wurden elektronenmikroskopische Untersuchungen angefertigt. Eine Schicht, bestehend aus einer SiO₂-Matrix und 50%(V/V) Kohlenstoff auf einem Siliziumwafer ist in Abb. 3.1.2-2 dargestellt. Trotz des geringen Kontrastes sind einzelne Teilchen in der Schicht zu erkennen. Sie haben eine Größe von 0,3 bis 0,9 μm. Vermutlich handelt es sich hierbei um Kohlenstoffteilchen.

Abb. 3.1.2-3 zeigt ein EDX-Spektrum, welches belegt, dass diese Schichten außer Si, C und O keine weiteren Elemente in wesentlichen Konzentrationen enthalten.

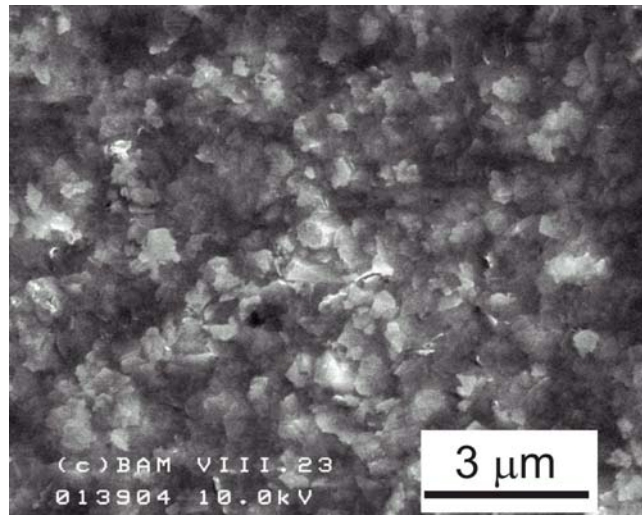


Abb. 3.1.2-2 REM-Aufnahme einer SiO_2 -50C Schicht auf einem Siliziumwafer.

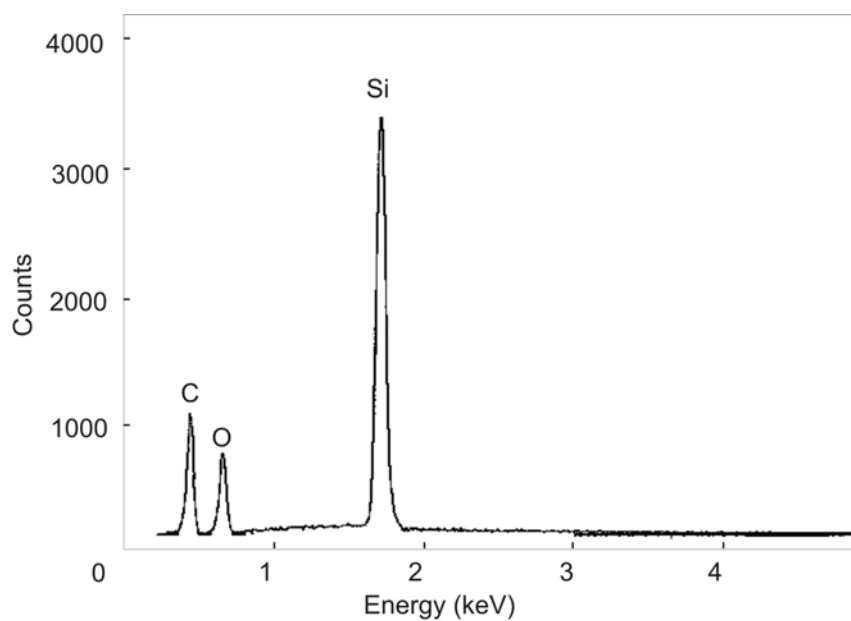


Abb. 3.1.2-3 EDX-Diagramm einer SiO_2 -50C Schicht auf einem Siliziumwafer

Die Schichten zeigen keine charakteristischen scharfen Röntgenbeugungsreflexe, denn auch Ruße bestehen zwar aus Schichten von C6-Ringen, jedoch sind diese üblicherweise gegeneinander verschoben und verdreht [36]. Die SiO_2 -Matrix bleibt bei Temperaturen bis 450°C amorph.

3.1.3 Elektrische Eigenschaften der kohlenstoffhaltigen Sol-Gel Schichten

3.1.3.1 Gleichstromverhalten

Die Gleichstrom-Widerstandsuntersuchung erfolgte mit einem Semiconductor-Measurement-System von der Firma MDC, bestehend aus zwei Quecksilber-Elektroden und den Messbrücken Keithley 236 bzw. HP4284A, (Abb. 3.1.3.1-1). Auf der Probenoberfläche befinden sich zwei Elektroden aus Quecksilber, eine Punktelektrode mit einem Durchmesser von 760 μm und eine Ringelektrode. Zwischen den beiden Elektroden wird die Spannung in den definierten Bereichen angelegt, und der fließende Strom wird gemessen (I-V Kurve). Der Widerstand der Schicht wird aus dem Anstieg der I-V Kurve berechnet.

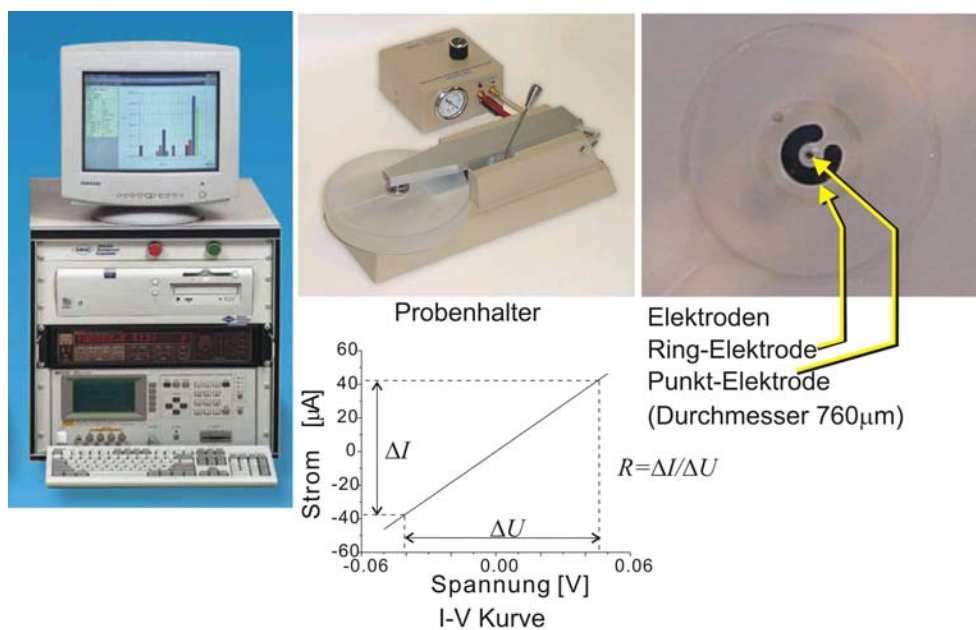


Abb. 3.1.3.1-1 Schematische Darstellung zum Semiconductor-Measurement-System

In der Abb. 3.1.3.1-2(a) ist eine gemessene I-V Kurve von der Schicht $\text{SiO}_2\text{-50C}$, die auf einen Objektträger beschichtet und bei 450 $^\circ\text{C}$ getempert wurde und eine Schichtdicke von ca. 2,9 μm hat, dargestellt. Diese Schicht zeigt ein nichtohmsches Verhalten, wie es bei Halbleitern auftritt. In einem Bereich von 28V bis 50 V steigt der spezifische Widerstand der Schicht bis auf 606 $\text{k}\Omega\text{cm}$.

Abb. 3.1.3.1-2(b) zeigt eine I-V Kurve von der Schicht SiO₂-60 C, die auf einem Objektträger abgeschieden und bei 450 °C getempert wurde. Diese Kurve zeigt ein ohmsches Verhalten, der Strom steigt mit zunehmender Spannung proportional an. Der spezifische Widerstand dieser Schicht beträgt 101 mΩcm.

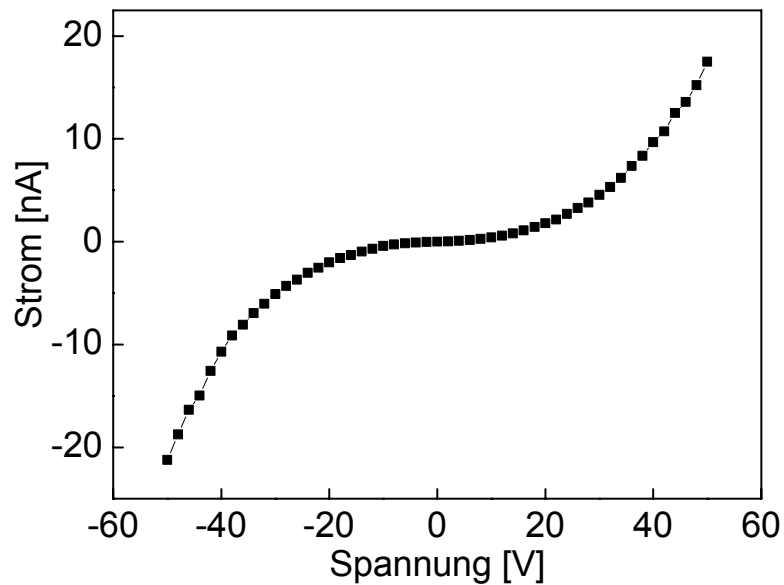


Abb. 3.1.3.1-2(a) I-V Kurve von der Schicht SiO₂-50 C
Wärmebehandlungstemperatur: 450 °C, Schichtdicke: ca. 2,9 μm

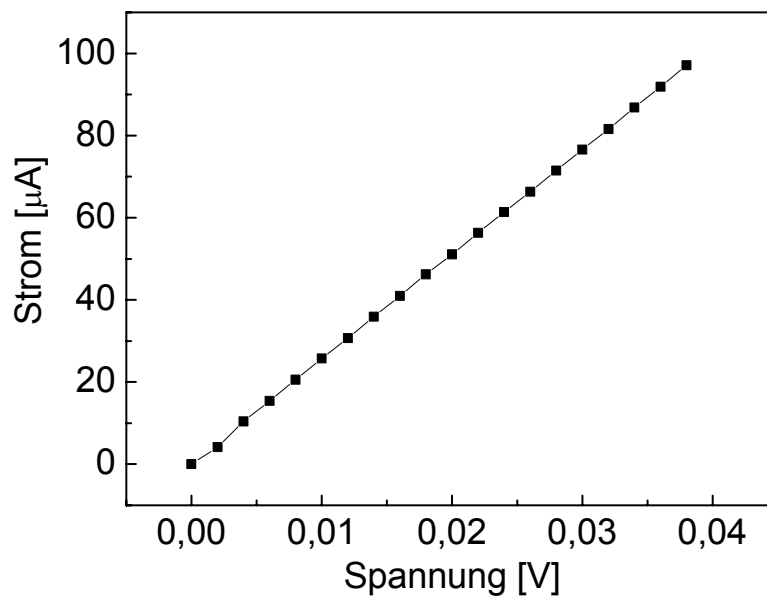


Abb. 3.1.3.1-2(b) I-V Kurve von der Schicht SiO₂-60 C
Wärmebehandlungstemperatur: 450 °C, Schichtdicke: ca. 2,6 μm

Abb. 3.1.3.1-3 zeigt die Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes vom Volumenanteil des Kohlenstoffs. Die Schichten in Abb. 3.1.3.1-3 bestehen aus einer SiO₂-Matrix mit Kohlenstoff in

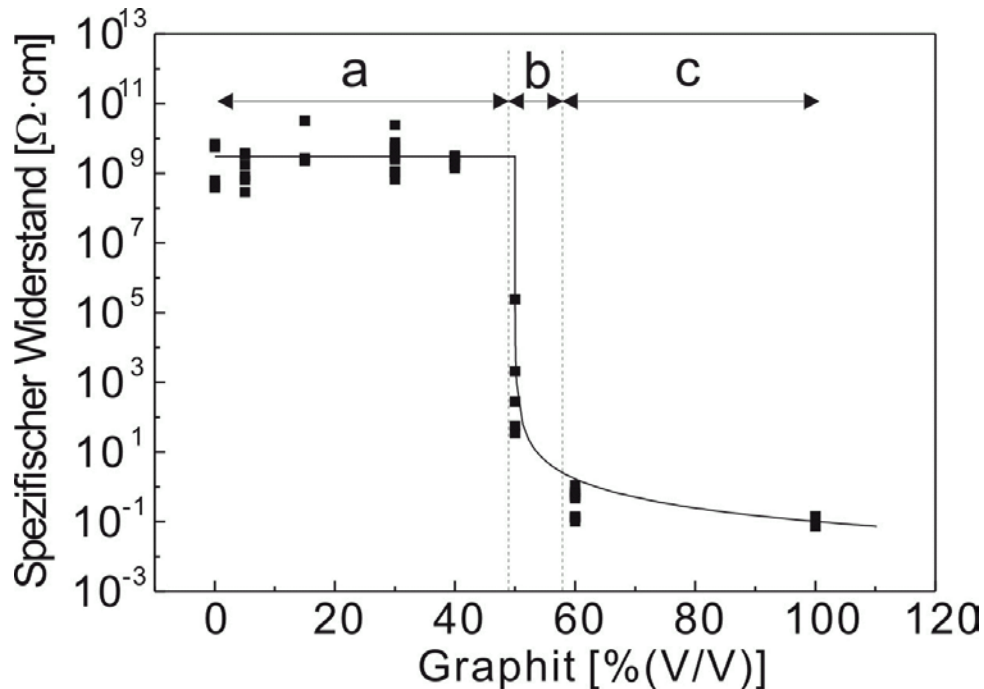


Abb. 3.1.3.1-3 Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes vom Volumenanteil Kohlenstoff

verschiedenen Konzentrationen auf Objektträgerglas. Die Ergebnisse können mit Hilfe der aus der Perkolations- theorie abgeleiteten Beziehung $R=K(v-v_c)^{\beta}$ beschrieben werden. Durch eine Kurvenanpassung werden die Parameter $K=0,03$, $\beta=1,75$ und $v_c=0,50$ erhalten.

Die Kohlenstoffkonzentrationen können in drei Bereiche geteilt werden [37-40]. Abb. 3.1.3.1-4 zeigt eine schematische Schichtstruktur bei unterschiedlichem Kohlenstoffgehalt. Die schwarzen Punkte sind Kohlenstoffpartikel, die in einer Matrix dispergiert wurden. In der Abb. 3.1.3.1-4(a) ist ein Modell der Schichten in dem Volumenanteilsbereich (a), der sich unterhalb der Perkolations- schwelle v_c befindet, abgebildet. In diesem Bereich zeigen die Schichten einen hohen Widerstand, wie ihn die Matrix hat. Weil in den Schichten nur wenige Cluster der Kohlenstoffpartikel dispergiert wurden, können zwischen den einzelnen Clustern keine

Ladungsträger wandern. Bereich (b) ist ein Übergangsbereich, der in der Nähe von v_c liegt. In diesem Bereich sinkt der Widerstand der Schichten schlagartig. Die Abb. 3.1.3.1-4(b) stellt ein Modell der Schichten in dem Übergangsbereich dar. Wie es in Abb. 3.1.3.1-2(a) gezeigt wurde, besitzen in diesem Bereich die Schichten kein ohmsches Verhalten. Obwohl in den Schichten mehr Kohlenstoffpartikel dispergiert und größere Cluster gebildet wurden als in den Schichten im Bereich (a), gibt es noch Lücken zwischen den Clustern, so dass der Ladungstransport über den Tunnel-Effekt erfolgt. Weil der Gradient des elektrischen Feldes in den Clustern sehr gering ist und der Gradient des elektrischen Feldes in den Lücken groß ist, wird die Ladungsträgerbeweglichkeit in den Lücken die makroskopischen elektrischen Eigenschaften der Schicht dominieren. Der Bereich (c) befindet sich oberhalb der Perkolationschwelle v_c . Die Abb. 3.1.3.1-4(c) zeigt ein Modell der Schichten in diesem Konzentrationsbereich (c), in dem die Schichten einen niedrigen Widerstand

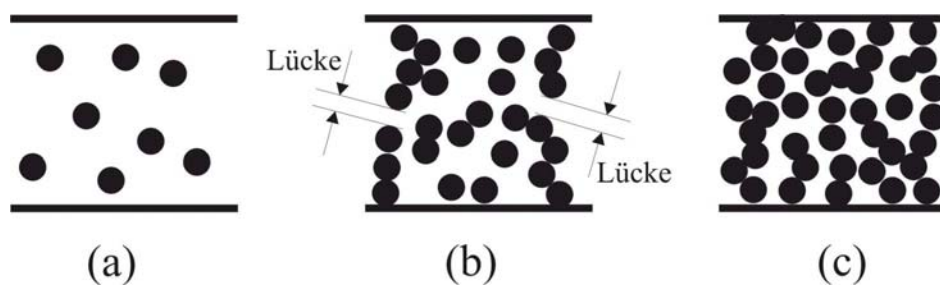


Abb. 3.1.3.1-4 Modell der Schichten mit drei verschiedenen Volumenanteilsbereichen [38]

aufweisen. Weil in diesen Schichten genügend große Cluster der Kohlenstoffpartikel vorhanden sind, können die meisten Ladungsträger in den Clustern wandern. Die makroskopischen elektrischen Eigenschaften werden dann durch die Leitfähigkeit in diesen Clustern dominiert.

3.1.3.2. Wechselstromverhalten

Die Impedanzuntersuchungen erfolgten mit einem Präzisions-*LCR*-Meter HP4284A. Ein kohlenstoffhaltiges *Leit-tab* (Durchmesser 12 mm) wurde halbiert und als Elektrode mit einem

Abstand von 12 mm auf die Probenoberflächen geklebt.

Die Impedanz Z der Schichten wird im Ersatzschaltbild in Abb. 3.1.3.2-1 dargestellt und die Impedanz dieser Schaltung mit der Gl. (3.1.1-1) beschrieben werden.

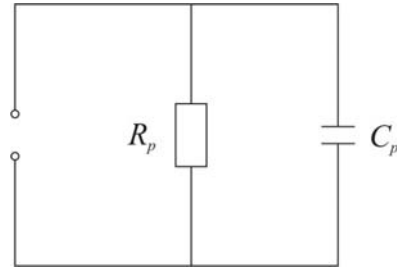


Abb. 3.1.3.2-1 Ersatzschaltbild für eine $\text{SiO}_2\text{-C}$ Schicht

$$Z = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{R_p^2} - \omega^2 C_p^2}} \quad (3.1.3-1)$$

Abb. 3.1.3.2-2 zeigt die Abhängigkeit der Impedanz von der Frequenz für Schichten, die aus SiO_2 , 100 % (V/V) Kohlenstoff oder einer SiO_2 -Matrix mit 15 % (V/V) Kohlenstoff bestehen. Es werden die experimentellen Werte im Frequenzbereich von 20 Hz bis 1 MHz und die nach Gl. (3.1.3-1) berechneten Kurven dargestellt.

Wenn der Wert R steigt, verschieben sich die theoretischen Kurven nach oben. Mit steigender Kapazität C werden die Kurven nach rechts verschoben (s. Pfeile in Abb. 3.1.3.2-2). Für eine Schicht, die durch Dip-coating aus einer Graphitlösung hergestellt wurde und die zu 100 % (V/V) aus Kohlenstoff besteht, wurde eine Kurve nach Gleichung (3.1.3-1) für die experimentellen Impedanzwerte gefittet. Dabei werden Werte von $C=1200$ pF und $R=120$ Ω für Kapazität und Widerstand erhalten. Zu den Werten der $\text{SiO}_2\text{-15 C}$ Schicht passt die Kurve mit $C=1100$ pF und $R>1$ M Ω . Für die Kurve der SiO_2 -Schicht wurden $C=30$ pF und $R>100$ M Ω ermittelt.

Mit Hilfe des Ersatzschaltbildes können somit die unterschiedlichen Beträge und Frequenzabhängigkeiten der experimentellen Impedanzwerte modelliert werden.

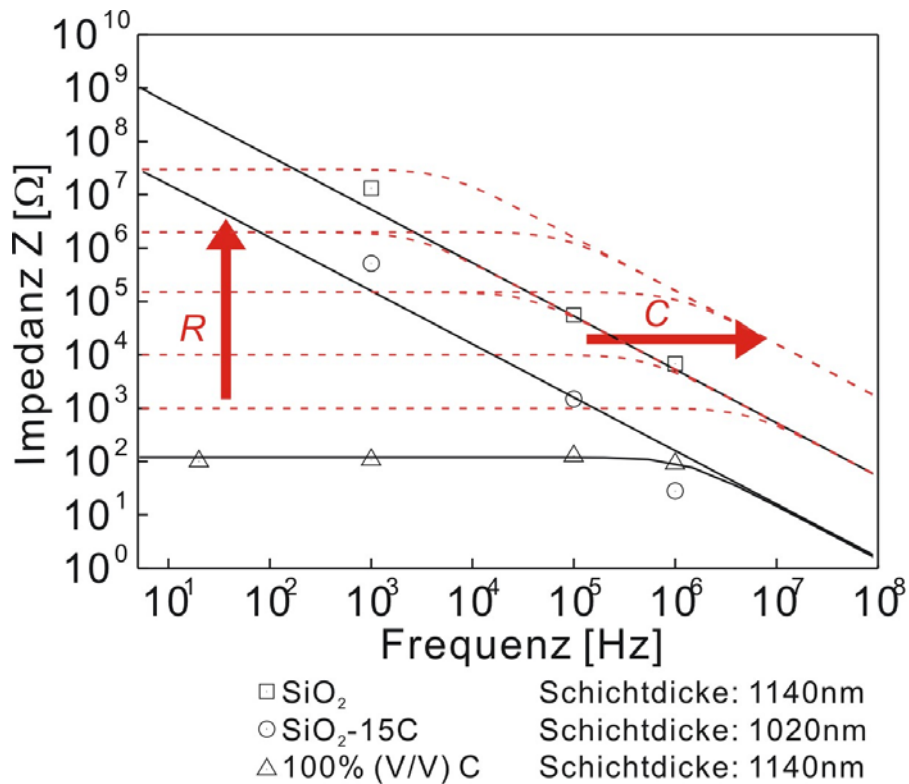


Abb. 3.1.3.2-2 Abhängigkeit der Impedanz von der Frequenz, experimentelle Werte und Modellkurven gemäß Gl. (3.1.3-1)

Von den untersuchten Schichten wurde die Dicke bestimmt (s. Seite 47) und aus den experimentellen Impedanzwerten der spezifische Widerstand ρ_{AC} im Frequenzbereich von 20 Hz bis 1 MHz berechnet. Die Abb. 3.13.2-3 zeigt, dass die spezifischen Widerstände der SiO₂-haltigen Schichten wiederum linear mit steigender Frequenz sinken, während der Widerstand der Schicht mit 100 % (V/V) Kohlenstoff nahezu konstant bleibt.

Der Leitungsmechanismus unterhalb der Perkolationsschwelle kann mit dem Tunnel-Effekt erklärt werden [37-40]. Es wird angenommen, dass die Leitungswege, die zu dem Tunnel-Transport beitragen, zwischen den Elektroden parallel sind. Wenn die Kapazität an der Tunnel-Lücke die Wechselstromleitfähigkeit dominiert, wird der komplexe Strom $I(\omega)$ mit der folgenden Gleichung beschrieben.

$$I(\omega) = \left\{ (\sigma_0 + \omega \varepsilon_0 \varepsilon_r'') + j \omega \varepsilon_0 \varepsilon_r' \right\} \frac{V}{d} S \quad (3.1.3-2)$$

Hier ist σ_0 das von der Frequenz unabhängige Glied der Leitfähigkeit, ω die Kreisfrequenz ($\omega=2\pi f$), ε_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums, S die gesamte Fläche Tunnel-Effekt und d der Mittelwert der Teilchenabstände. Der Realteil der Gl. (3.1.3-2) entspricht der Leitfähigkeit $\sigma_{AC}(\omega) = 1/\rho_{AC}$ und wird mit der folgenden Gleichung beschrieben.

$$\sigma_{AC} = \sigma_0 + \omega \varepsilon_0 \varepsilon_r'' \quad (3.1.3-3)$$

$$\rho_{AC} = \frac{1}{\sigma_{AC}} = \frac{1}{\sigma_0 + \omega \varepsilon_0 \varepsilon_r''} \quad (3.1.3-4)$$

Wenn der Volumenanteil der leitenden Teilchen v viel kleiner als die Perkolationschwelle v_c ist, nimmt σ_{AC} proportional mit steigender Frequenz zu. D.h., wenn der Beitrag von σ_0 klein ist (s. Abb. 3.1.3.1-3 linke Seite) und ε_r'' als frequenzunabhängig betrachtet wird, dann dominiert das zweite Glied der Gl. (3.1.3-3) $\omega \varepsilon_0 \varepsilon_r''$, das den dielektrischen Verlust beschreibt, den Wert von σ_{AC} .

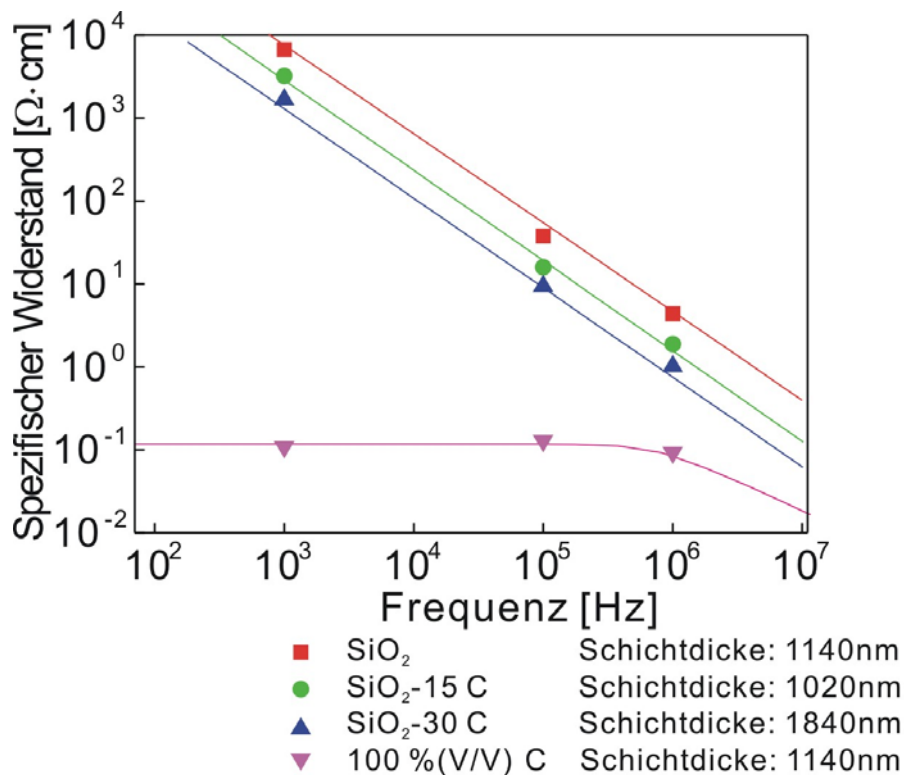


Abb. 3.1.3.2-3 Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes von der Frequenz

Deswegen sinkt der spezifische Widerstand der SiO₂-Schichten, der SiO₂-15 C und SiO₂-30 C Schichten in der Abb. 3.1.3.2-3 linear mit steigender Frequenz. Wenn ν größer als ν_c ist, zeigt σ_{AC} keine Abhängigkeit von der Frequenz im niedrigen Frequenzbereich, weil $\omega\epsilon_0\epsilon_r''$ kleiner als σ_0 ist und σ_0 in diesem Bereich dominiert. Es ist zu sehen, dass in der Abb. 3.13.2-3 der spezifische Widerstand von der 100 %(V/V) C Schicht erst ab 1 MHz abnimmt.

3.1.3.3 Temperaturabhängigkeit des Widerstandes

Die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes wurde mit einem Messsystem, bestehend aus Impedanz-Analyzer HP4194A, Klimakammer und Temperatursensor ermittelt. Die Elektroden aus einer Silberpaste wurden auf die Schicht mit einem Abstand von 10mm aufgedruckt und getrocknet. Die Proben in der Klimakammer wurden bis -30 °C abgekühlt und die Temperatur 3 Stunden lang gehalten. Die Temperatur wurde alle 2 Stunden um 15 °C bis auf 150 °C gesteigert. Im Abstand von 5 Minuten wurden die Temperatur in der Kammer und der Widerstand bei 1 kHz gemessen. Abb. 3.1.3.3-1 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes einer SiO₂-60C Schicht (Schichtdicke: 2,4µm, Wärmbehandlungstemperatur 450 °C). Es wurde ein Temperaturkoeffizient des Widerstandes von -760 ppm/K ermittelt.

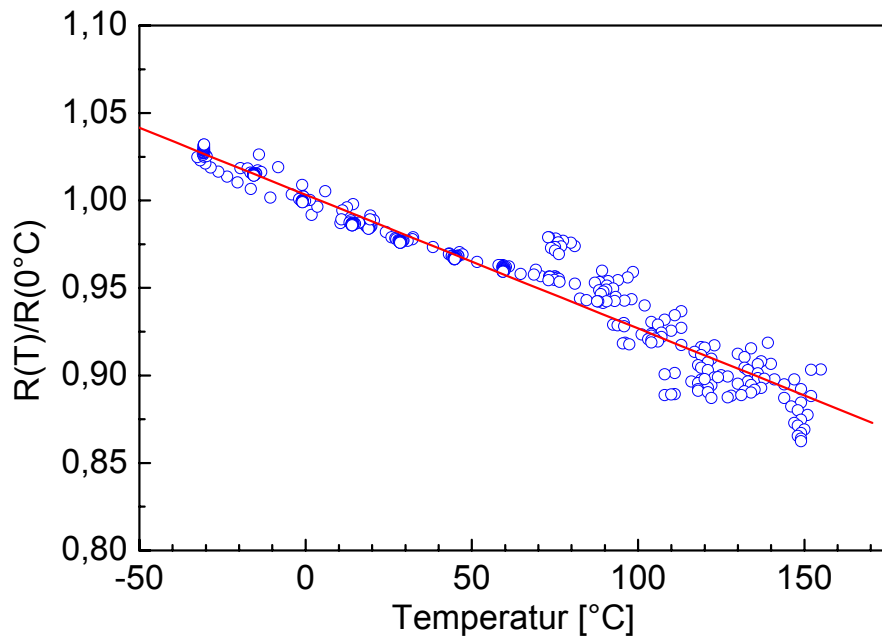


Abb. 3.1.3.3-1 Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes einer Sol-Gel-Schicht SiO₂-60C

3.1.3.4 Anisotrope elektrische Eigenschaften

Während meist eine homogene Verteilung des Kohlenstoffs in der Matrix angestrebt wird und damit im wesentlichen isotrope elektrische Eigenschaften auftreten, kann ihre Orientierung neue Effekte hinsichtlich der elektrischen Eigenschaften hervorrufen. Eine räumliche Orientierung des

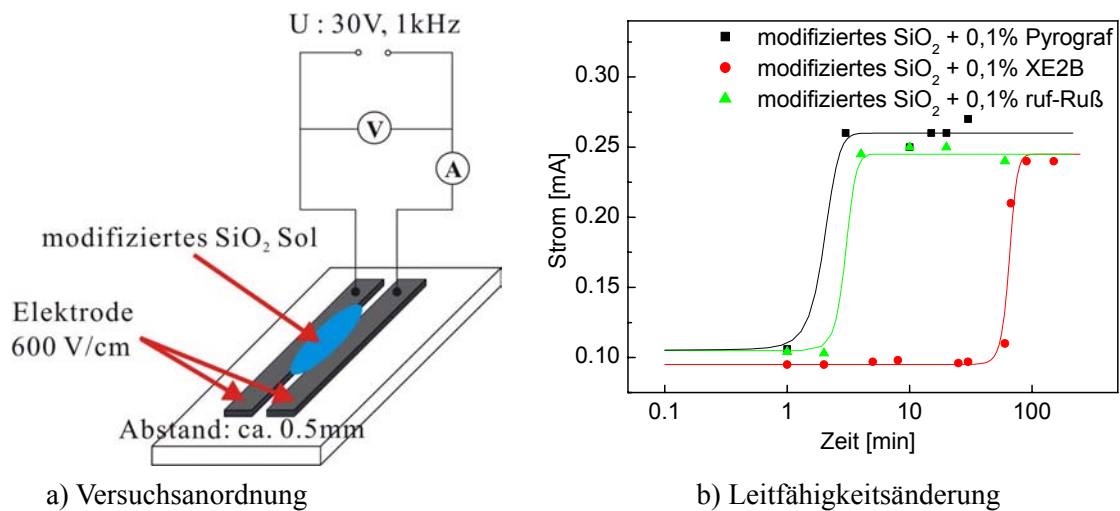


Abb. 3.1.3.4-1 Darstellung des Versuchs zur Orientierung des Kohlenstoffs in einem modifizierten SiO₂-Sol

Kohlenstoffs wurde durch das Anlegen eines elektrischen Feldes (30 V Wechselstrom) an die frisch gezogene, aber noch nicht erstarrte Schicht erzielt (s. Abb. 3.1.3.4-1 a). Dabei steigt der gemessene Strom nach ca. 1 min deutlich an (s. Abb. 3.1.3.4-1 b).

Es wurde als leitende Komponente neben verschiedenen Rußsorten ein nanoskaliger faserförmiger Kohlenstoff verwendet (s. Abb. 3.1.3.4-2). Hierbei handelt es sich um ein dem Kohlenstoff-Nanotubes ähnliches Material, mit dem Unterschied, dass es sich um wesentlich kostengünstigere (nicht hohle) Fasern vergleichbarer Größe handelt, wie das die Abb. 3.1.3.4-2 belegt.

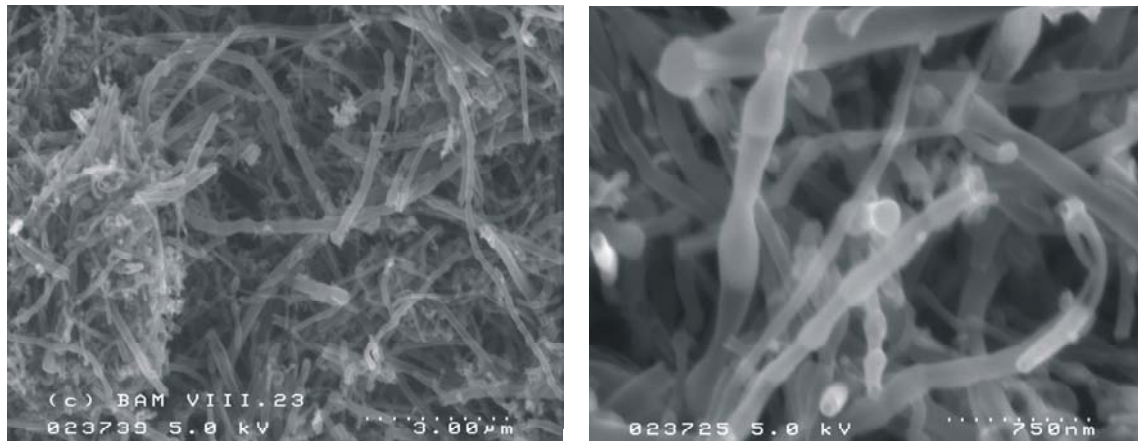


Abb. 3.1.3.4-2 REM-Aufnahmen von faserförmigem Kohlenstoff (Pyrograph III)

Nach Anlegen des elektrischen Feldes bilden die Aggregate aus faserförmigem Kohlenstoff fadenförmige Gebilde zwischen den Elektroden aus (s. Abb. 3.2.3.4-3).

Durch die Anwendung eines elektrischen Feldes ist es möglich, den Anteil an elektrisch leitenden Füllstoffen deutlich herabzusetzen, denn die Teilchen müssen sich nicht mehr nur „zufällig“ berühren, um Leitbahnen zu bilden. So tritt bereits eine erhöhte Leitfähigkeit der erstarrten Schicht von ca. $40 \text{ k}\Omega/\square$ bei einem Kohlenstoffgehalt von $<1\%$ auf. Außerdem können durch das Anlegen eines elektrischen Feldes auch richtungsabhängige elektrische Eigenschaften generiert werden,

indem beispielsweise die Schicht in einer Richtung niederohmig wird, während sie in den anderen Raumrichtungen hochohmig bleibt.

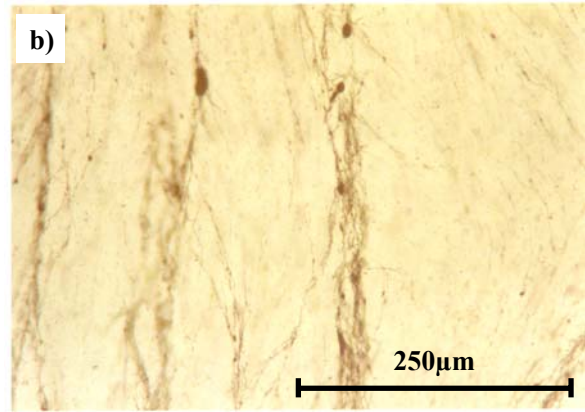
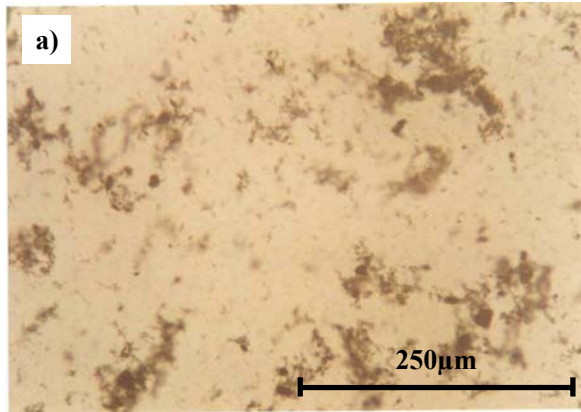
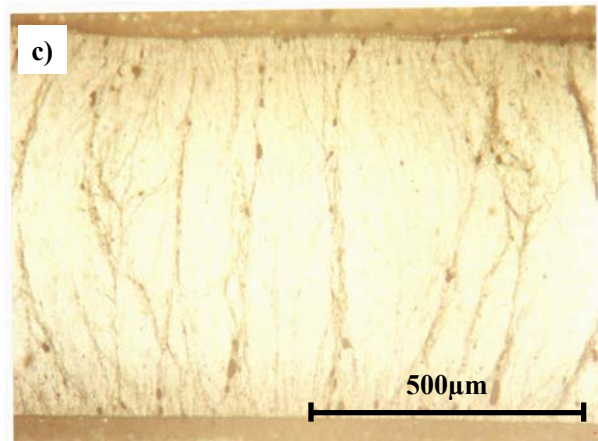


Abb. 3.2.3.4-3

Lichtmikroskopische Aufnahmen,
Sol (SiO₂-Ep-Acryl) 0,1 Pyrograph III,
30 min Ultraschall

- a) kein elektrisches Feld
- b) 1 min 30V AC
- c) 30 min 30V AC
(Übersichtsaufnahme mit Elektroden)



3.1.4 Technische Anwendung der kohlenstoffhaltigen Sol-Gel Schichten

Die Demonstration der Anwendungsmöglichkeiten der entwickelten Schichten sollte unter Bedingungen erfolgen, die einer technischen Fertigung möglichst nahe kommen. Daher wurde in Zusammenarbeit mit der Firma *microtech* GmbH Teltow auf das Siebdruckverfahren zurückgegriffen, welches eine hohe Produktivität bei moderatem technischen Aufwand besitzt.

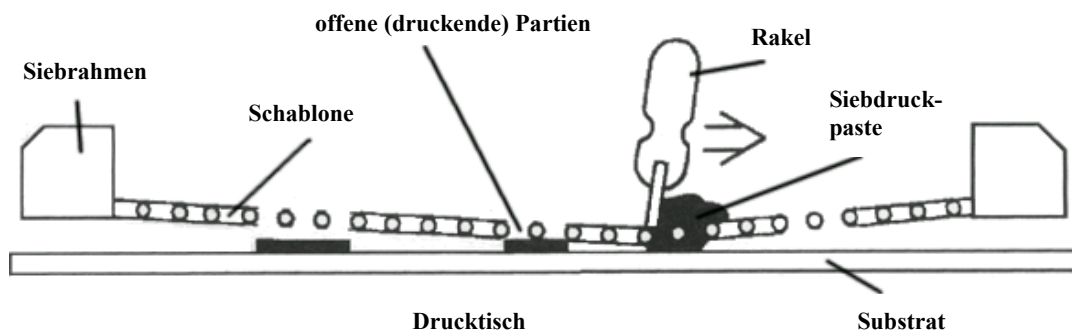


Abb. 3.1.4-1 Schema des Siebdruckverfahrens

Bei diesem Verfahren wird mittels eines Rakels eine Paste über ein Sieb verteilt und durch die strukturiert angeordneten offenen Maschen des Siebes gedrückt (s. Abb. 3.1.4.1-1). Mittels Siebdruck werden von dieser Firma oberflächenmontierbare nichtdrahtgewickelte Festwiderstände (SMD) hergestellt. Diese bestehen aus einer Widerstandsschicht, meist ein RuO_2 -haltiges Material (s. Abb. 3.1.4-2), und finden millionenfach Verwendung als Bauelemente in der Hybridtechnik.

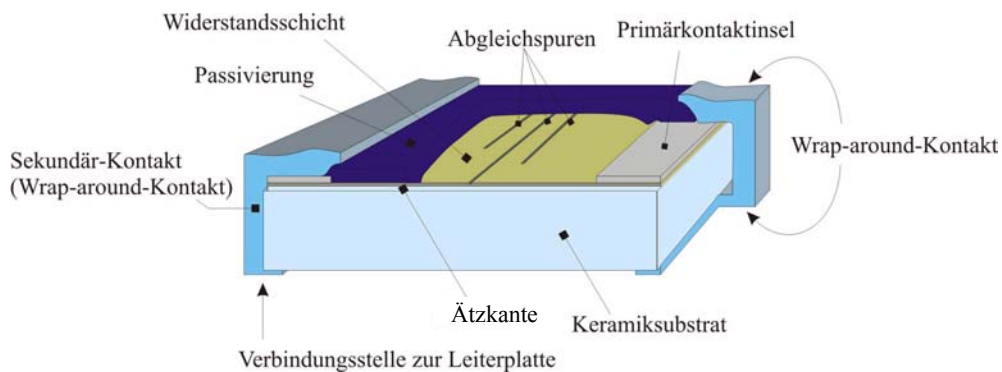


Abb. 3.1.4-2 Schema eines Chip-Widerstandsbauelementes

Dabei werden auf ein spezielles Aluminiumoxidsubstrat zunächst Elektroden abgeschieden und dann eine Widerstandsschicht gedruckt. Anschließend wird die Widerstandsschicht mit einer Passivierungsschicht überdruckt. Es erfolgt die Vereinzelung der Bauelemente und die galvanische Verstärkung der elektrischen Kontakte.

Die bisher betrachteten Sole weisen eine für das Siebdruckverfahren zu geringe Viskosität auf. Deshalb wurde ein anderes Precursorsystem (SiO_2 -Ep-Acryl) verwendet. Es handelte sich um ein Gemisch aus Tetraethoxysilan (TEOS), Glycidylxypropyltrimethoxysilan (GPTS), 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MPTS), Diphenylsilandiol (DPS), welches einer gezielten Hydrolyse- und Kondensationsreaktion unterzogen wurde. Das molare Verhältnis der Komponenten betrug dabei 1TEOS : 9,75Glymo : 9,75Acrylat : 4,5DPS : 13,38H₂O.

Die Viskosität wurde durch Zugabe des Füllstoffes Aerosil[®] R972 (ca. 10%) bzw. eines modifizierten Schichtsilicats B30 soweit erhöht, dass ein Siebdruck ausgeführt werden konnte. Bei Aerosil handelt es sich um pyrogene Kieselsäure (SiO_2), die nanoskalige Primärteilchen aufweist. Die elektrische Leitfähigkeit der Schichten wurde durch Zugabe verschiedener Flammruße mit der Bezeichnung L6, XE2 (von der Firma Degussa), In-1 und In-2 (von der Firma ruf) in das Aerosil-haltige Sol SiO_2 -Ep-Acryl eingestellt. Der Ruß wurde in einer Konzentration von 10, 15 bzw. 20% dem Sol zugemischt und mittels Ultraschallbehandlung dispergiert. Die verwendeten Aluminiumoxid-Substrate der Firma Ceramtec waren bereits gekerbt und mit NiCr-Kontakten versehen (s. Abb. 3.1.4-3). Die gedruckten Widerstandsbahnen wurden bei 200°C getrocknet.

Auf die rußgefüllten Sol-Gel-Widerstandsschichten wurde anschließend das mit Aerosil gefüllte Sol SiO_2 -Ep-Acryl als transparente Passivierungsschicht gedruckt und bei einer Temperatur von 150 °C ausgehärtet (vgl. Abb. 3.1.4-4). Damit konnte ein Chip-Widerstand Prototyp hergestellt werden, der sowohl eine Widerstands- als auch eine Passivierungsschicht enthält, die über den Sol-Gel-Prozess abgeschieden wurde.

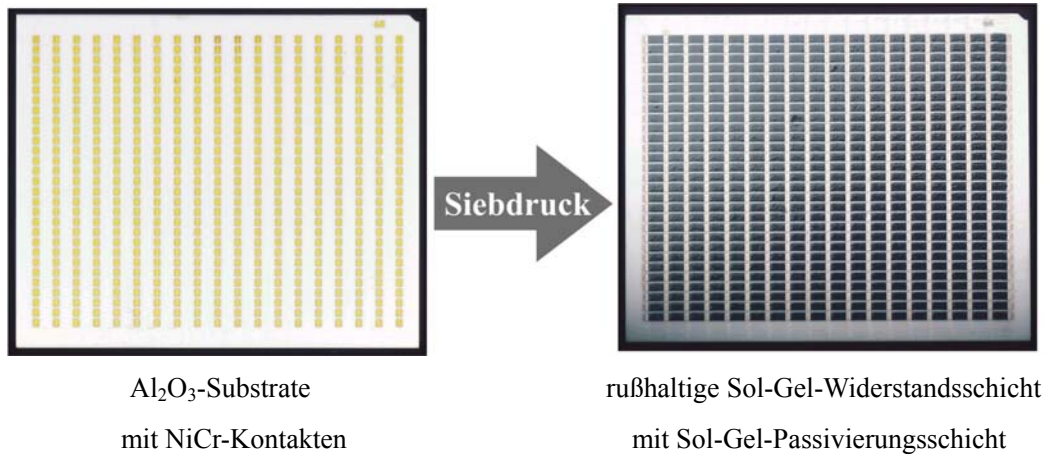


Abb. 3.1.4-3 Schema zum Siebdruck von rußhaltigen Widerstandsschichten

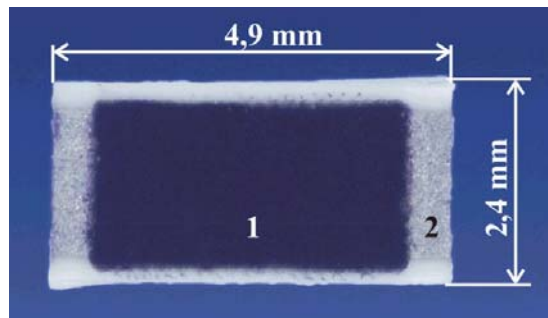


Abb. 3.1.4-4 Lichtmikroskopische Aufnahme eines Chipwiderstandes mit kohlenstoffhaltiger Sol-Gel Schicht.
1 – Ruß-haltige Widerstandsschicht
2 – NiCr-Elektroden

Der Widerstand der hergestellten Chip-Bauelemente beträgt ca. 60 bis 300 k Ω je nach Schichtdicke und Zusammensetzung der Ruß-gefüllten Sol-Gel-Schicht. Der Temperaturkoeffizient des Widerstandes dieser Chip-Bauelemente wurde im Temperaturbereich von 25°C bis 125°C gemessen. Gemittelte Werte sind in der Tabelle 3.1.4-1 zusammengestellt. Dabei zeigt sich ein Zusammenhang zwischen dem gemessenen Widerstand und seinem Temperaturkoeffizienten. Temperaturkoeffizienten um –1000 ppm/K sind typisch für Kohlenstoff-Widerstände [51].

Tabelle 3.1.4-1 Widerstand und Temperaturkoeffizient von siebgedruckten Widerstandsbauelementen

Probe	Schichtzusammensetzung	Widerstand kΩ bei 25°C	Temperaturkoeffizient ppm/K
M1	85% SiO ₂ -Ep-Acryl 5% Aerosil R-972 10% Ruß (Printex L6)	80	-220
M2	89% SiO ₂ -Ep-Acryl 1% Silicat 30B 10% Ruß (Printex L6)	170	-330
M3	80% SiO ₂ -Ep-Acryl 5% Aerosil R-972 15% Ruß (ruf)	250	-1200

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit besteht in der Herstellung von regelbaren Widerständen. Dabei wird mit Hilfe eines beweglichen metallischen Leiters in Abhängigkeit vom Abstand ein Widerstand abgegriffen. Dieses Prinzip kann für wegabhängige Sensoren, z.B. für die Steuerung der Kraftstoffzufuhr in Kraftfahrzeugen genutzt werden. Die Abb. 3.1.4-5 zeigt ein Bauelement mit siebgedruckter Widerstandsbahn, wie es für ein „elektronisches Gaspedal“ genutzt werden kann.



Abb. 3.1.4-5 Regelbarer Widerstand (Abstandssensor) mit Sol-Gel-Widerstandsbahn (blaue Streifen auf Substrat)

Als potentielle Vorteile gegenüber bisherigen Lösungen werden eine erhöhte Abriebfestigkeit bzw. eine höhere Temperaturstabilität der leitfähigen Sol-Gel-Schicht gesehen.

Für die Untersuchung des Zusammenhanges zwischen Zusammensetzung der Schicht und dem Oberflächenwiderstand wurden dem Sol SiO₂-Ep-Acryl, als Füllstoff ein modifiziertes Silicat 30B (1-5%) und verschiedene Flammruße bzw. nanofaserförmiger Kohlenstoff (Pyrograph III) in unterschiedlichen Konzentrationen zugemischt. Die Schichten wurden auf Objektträgerglas mittels Siebdruck aufgebracht. Der Oberflächenwiderstand wurde mit einem Semiconductor-Measurement-System (s. Kapitel 3.1.3.1) gemessen. Wie die Tabelle 3.1.4-2 zeigt, variiert der Oberflächenwiderstand zwischen 3k und 10¹³ Ω/□.

Der Unterschied der Zusammensetzung zwischen den Schichten R2 und R3 besteht nur in der Rußkonzentration. Die Schicht R2 (mit 5 % Ruß (ruf)) weist einen wesentlich höheren Oberflächenwiderstand auf. Vermutlich hat diese Konzentration noch nicht die Perkolationsschwelle überschritten.

Bei der Schicht R4 benötigt man einen Rußanteil (Printex 2B) von 5 %, um einen Widerstandswert im kΩ-Bereich zu erhalten. Trotz gleicher Rußkonzentration (5 %) weisen die Schichten R1 und R2 mit Ruß (ruf) einen wesentlich höheren Widerstand auf (über 10¹² Ω/□). Verwendet man hingegen den Ruß (ruf) in einer Konzentration von 15 %, dann erhält man ebenfalls einen Widerstand der Sol-Gel-Schicht im kΩ-Bereich (vgl. R3). Da Ruß eine sehr viel geringere Härte (Härte nach Mohs: 1) im Vergleich zu SiO₂ in der Matrix aufweist, wird damit die Schicht R4 gegenüber R3 sowohl einen niedrigen Widerstand im kΩ-Bereich, aber auch eine höhere mechanische Belastbarkeit besitzen. Da bekannterweise die Perkolationsschwelle von der Partikelgröße abhängt [39, 41], weisen die Schichten, die aus einer Matrix und in ihr dispergierten Partikeln bestehen, bei kleinerer Partikelgröße eine niedrigere Perkolationsschwelle auf. Da der Ruß (ruf) gegenüber Printex L6

(360 nm) und Printex 2B (305 nm) eine deutlich höhere Partikelgröße aufweist, benötigt man bei seinem Einsatz einen dreifach höheren Anteil (15 %), um die Perkolationsschwelle zu überschreiten. Im niedrigen Widerstandsbereich spielt die Konzentration des Füllstoffs Silicat 30B keine wesentliche Rolle, weil die Ladungsträger nur in den Clustern (im Ruß) wandern (vgl. R3 und R4). Dagegen zeigen die Schichten im hohen Widerstandsbereich unterschiedliche Widerstandswerte bei Silicatkonzentrationen von 1 % und 5 %. Weil die Rußkonzentrationen der Schichten (R1, R2, R6, R7, R8 und R9) offensichtlich noch nicht die Perkolationsschwelle überschritten haben, können die Ladungsträger nicht in den Clustern (im Ruß) wandern und so dominiert der Widerstandswert der Matrix den Betrag des Widerstandes der Schicht. Hier kann die Silicatkonzentration auf die Widerstandswerte der Schichten einen Einfluss ausüben, weil der Widerstand des Silicats im Isolatorbereich gleich hoch ist, wie der der SiO₂-Matrix.

In den Schichten R10, R11 und R12 wurden zwei Sorten Ruß gemeinsam zugemischt und dispergiert. Die Widerstandswerte der Schichten liegen erwartungsgemäß zwischen den Werten der Schichten, in die nur eine Rußsorte dispergiert wurde. Das ermöglicht, den Widerstandswert der Schicht zu variieren und exakt einzustellen.

Tabelle 3.1.4-2 Oberflächenwiderstand von rußhaltigen siebgedruckten Sol-Gel-Schichten für regelbare Widerstände

Probe	Schicht-Zusammensetzung	Oberflächenwiderstand bei 25°C	Partikelgröße von Ruß
R1	94% SiO ₂ -Ep-Acryl 1% Silicat 30B 5% Ruß (ruf)	über 10 ¹³ Ω/□	1214 nm
R2	90% SiO ₂ -Ep-Acryl 5% Silicat 30B 5% Ruß (ruf)	8,02·10 ¹² Ω/□	1214 nm
R3	80% SiO ₂ -Ep-Acryl 5% Silicat Silicat 30B 15% Ruß (ruf)	7,40·10 ³ Ω/□	1214 nm
R4	94% SiO ₂ -Ep-Acryl 1% Silicat Silicat 30B 5% Ruß (Printex 2B)	1,84·10 ³ Ω/□	305 nm
R5	90% SiO ₂ -Ep-Acryl 5% Silicat 30B 5% Ruß (Printex 2B)	3,03·10 ³ Ω/□	305 nm
R6	94% SiO ₂ -Ep-Acryl 1% Silicat 30B 5% Ruß (Printex L6)	1,04·10 ⁵ Ω/□	360 nm
R7	90% SiO ₂ -Ep-Acryl 5% Silicat Silicat 30B 5% Ruß (Printex L6)	7,48·10 ⁹ Ω/□	360 nm
R8	94% SiO ₂ -Ep-Acryl 1% Silicat 30B 5% Ruß (Pyrograph III)	4,43·10 ⁷ ...2,12·10 ⁸ Ω/□	Faserdurchmesser 200 nm
R9	90% SiO ₂ -Ep-Acryl 5% Silicat 30B 5% Ruß (Pyrograph III)	1,00·10 ⁹ ...7,75·10 ⁹ Ω/□	Faserdurchmesser 200 nm
R10	96% SiO ₂ -Ep-Acryl 1% 30B 5% Ruß (ruf + Pyrograph III)	2,95·10 ⁶ ...0,887·10 ⁶ Ω/□	1214 nm + Faserdurchmesser 200 nm
R11	96% SiO ₂ -Ep-Acryl 1% Silicat 30B 5% Ruß (ruf + Printex L6)	419·10 ³ Ω/□	1214 nm + 360nm
R12	96% SiO ₂ -Ep-Acryl 1% Silicat 30B 5% Ruß (Printex 2B + Pyrograph III)	3,15·10 ³ Ω/□	305 nm + Faserdurchmesser 200 nm

3.2 Rutheniumdioxidhaltige Sol-Gel Schichten

3.2.1 Synthese der RuO₂-haltigen Sol-Gel Schichten

Die SiO₂-RuO₂ Schichten wurden prinzipiell in gleicher Weise wie die SiO₂-C Schichten hergestellt. Abb. 3.2.1-1 zeigt ein Schema des Sol-Gel-Prozesses. Die Zusammensetzung des Ansatzes SiO₂ war 1 TEOS : 4,6 EtOH : 4 H₂O (Molverhältnis). RuCl₃·nH₂O ($n \approx 5$) und Ethanol wurden mit einem Gewichtsverhältnis von 2:1 gemischt und eine entsprechende Menge dieser Lösung wurde dem SiO₂-Ansatz zugegeben, so dass 5 bis 40 % (V/V) RuO₂ (Volumenprozent) bezogen auf die Summe des sich bildenden SiO₂ und RuO₂ enthalten waren [8-10, 42]¹. Als Substrate wurden Siliziumwafer, Kieselglas und Objektträger verwendet. Die Substrate wurden zuerst in einer alkalischen Lösung, dann in Ethanol schließlich in Aceton jeweils für 5 Minuten mit Ultraschall gereinigt. Mit einem

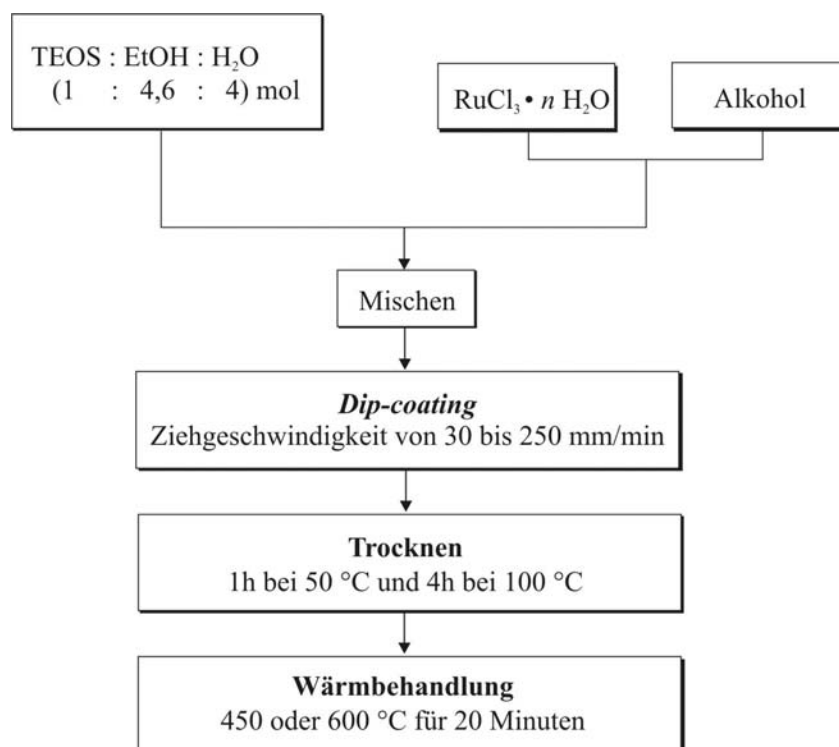


Abb. 3.2.1-1 Schematische Darstellung zur Synthese einer mit RuO₂-modifizierten SiO₂- Schicht

¹ Die Bezeichnung der Schicht SiO₂-5 RuO₂ bedeutet, dass 5 % (V/V) (Volumenprozent) Rutheniumdioxid enthalten sind.

Dip-coater wurden die Substrate in die SiO₂-RuO₂ Ansatzlösung eingetaucht und mit einer bestimmten Ziehgeschwindigkeit herausgezogen. Die Ziehgeschwindigkeit lag zwischen 30 und 250 mm/min. Die Schichten wurden bei 50 °C 1 Stunde getrocknet, danach bei 100 °C 4 Stunden und dann bei 450 °C oder 600 °C 20 Minuten getempert. Die Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit betrug 1 K/min.

Zur Charakterisierung des Polymerisationsverhaltens und der thermischen Beständigkeit der Sol-Gel-Schichten wurden Untersuchungen mittels Differenz-Thermoanalyse (DTA) durchgeführt. Hierbei wurde die Masseänderung und die Wärmetönung der Probe in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Heizt man die Probe SiO₂-1 mit 10 K/min auf, so zeigt der Kurvenverlauf in Abb. 3.2.1-2 im Temperaturbereich von 50 bis 150 °C eine deutliche Masseabnahme und endotherme Peaks. Anzunehmen ist, dass die Abgabe von Wasser und Ethanol stattfindet. Die Gewichtsabnahme setzt sich bis 350 °C bzw. 500 °C in verringertem Umfang fort.

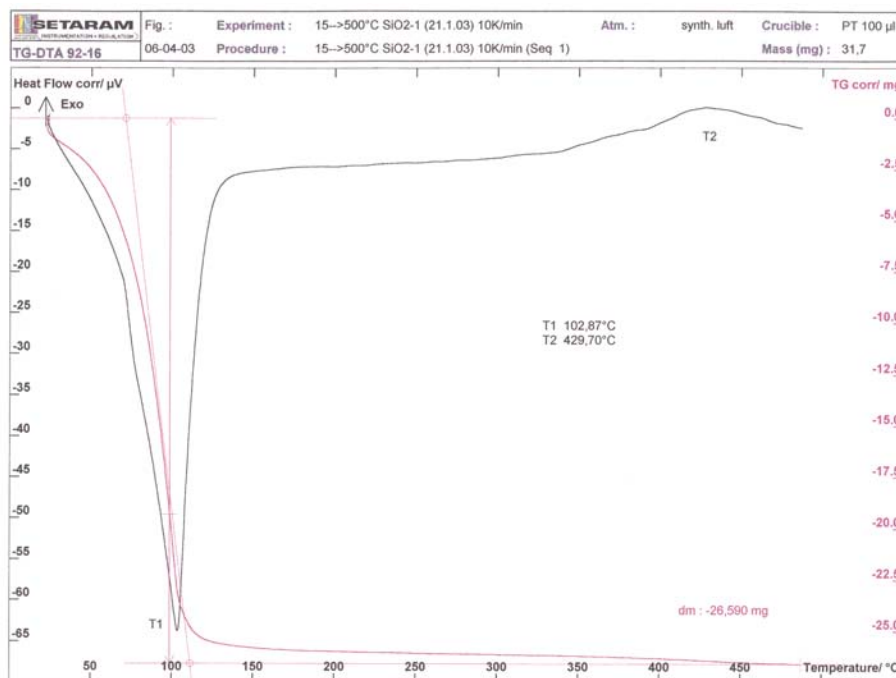


Abb. 3.2.1-2 Differenz-Thermoanalyse (DTA) des Sols SiO₂-1, Aufheizgeschwindigkeit: 10 K/min

Das Sol SiO₂-1 mit RuCl₃ zeigt ebenfalls eine starke Masseabnahme im Bereich von 50 bis 150°C begleitet durch einen endothermen Peak. Danach verringert sich die Probenmasse bis 600°C nur noch geringfügig (s. Abb. 3.2.1-3). Auffällig ist der exotherme Peak bei 388 °C, der offensichtlich mit der Bildung bzw. Kristallisation von RuO₂ in Zusammenhang steht, denn auch Tressler und Mitarbeiter [8] finden unter isothermen Bedingungen ab 400 °C kristallines RuO₂.

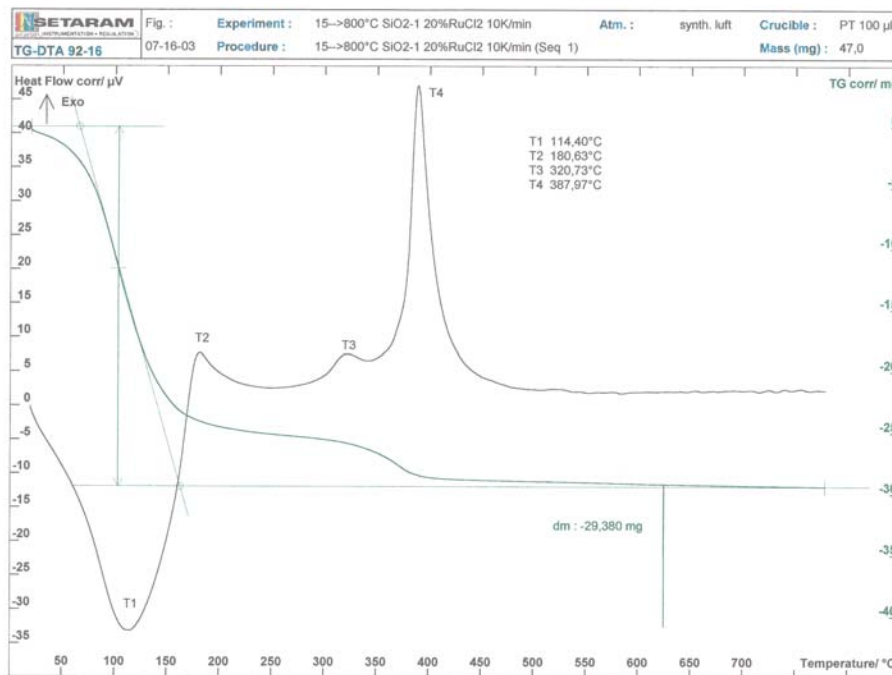


Abb. 3.2.1-3 Differenz-Thermoanalyse (DTA) des Sols SiO₂-20 RuO₂,
Aufheizgeschwindigkeit: 10 K/min

3.2.2 Charakterisierung der RuO₂-haltigen Sol-Gel Schichten

Zur Charakterisierung der Schichten wurden **elektronenmikroskopische Untersuchungen** mit einem *Hitachi S4100* ausgeführt. Abb. 3.2.2-1 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer SiO₂-5 RuO₂ Schicht, die auf einem Siliziumwafer aufgetragen wurde. Diese Schicht wurde zur besseren Leitfähigkeit mit Ni beschichtet, damit die Bilder ohne Aufladungseffekt aufgenommen werden können. Die zu beobachtenden charakteristischen stäbchenförmigen Kristalle haben eine Größe von ca. 30 bis 130 nm. Auffällig ist die Homogenität der Verteilung der Kristalle auf der Substratoberfläche und ihre Korngrößenverteilung.

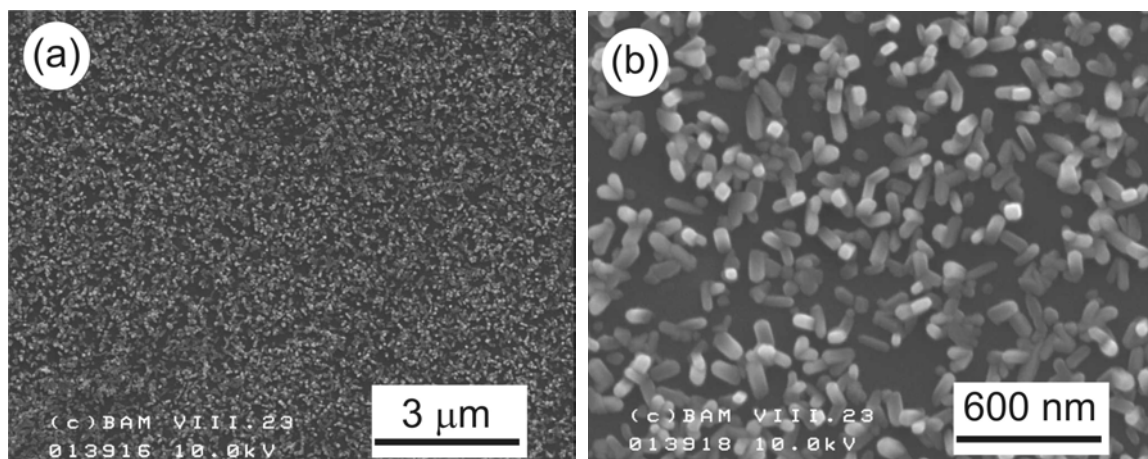


Abb. 3.2.2-1a-b REM-Aufnahme einer SiO₂-5 RuO₂ Schicht auf einem Siliziumwafer

In der Abb. 3.2.2-1 (b) ist zu sehen, dass einige Kristalle agglomerieren und Cluster bilden. Um diesen Effekt näher zu untersuchen wurde eine **Bildanalyse** ausgeführt. Dazu wurden die elektronischen Abbildungen in binäre Bilder umgewandelt. Die binären Bilder wurden mit einer Partikel-Analyse-Funktion einer Bildverarbeitungssoftware (*Scion Image*)

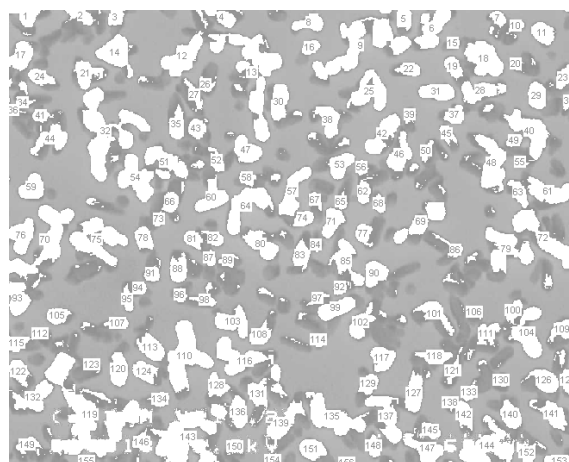


Abb. 3.2.2-2 Bildanalyse der Abb. 3.12 (b)

von der Firma Scion Corporation analysiert. Die elliptischen Lang- und Kurzdurchmesser und die Fläche der einzelnen Cluster wurden vermessen (Abb. 3.2.2-2).

Die Abb. 3.2.2-3 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von SiO_2 -20 RuO_2 Schichten, die auf Siliziumwafer aufgetragen wurden. Diese Bilder wurden mit einer Anregungsenergie von 10 keV aufgenommen. Wegen der elektrischen Leitfähigkeit der Proben war eine Bedampfung nicht notwendig und sie konnten direkt im Mikroskop untersucht werden, ohne dass Aufladungseffekte auftraten. Die Schichten wurden aus zwei unterschiedlichen Lösungsansätzen hergestellt, die jedoch den gleichen Anteil der RuCl_3 -Lösung enthielten und die bei der gleichen Temperatur (450°C) in Luft getempert wurden. Die ähnliche Verteilung der Partikel belegt die Reproduzierbarkeit bei der Herstellung der Schichten.

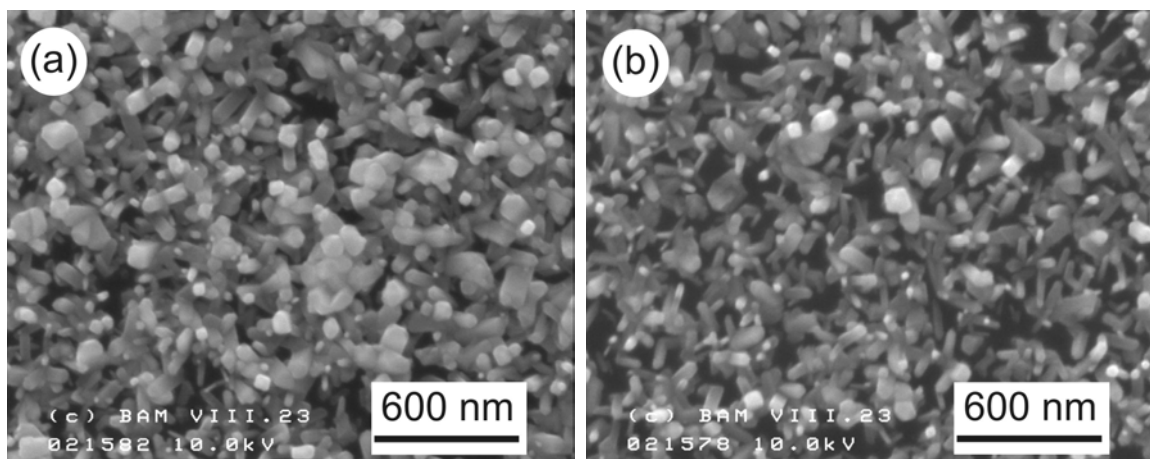


Abb. 3.2.2-3a-b REM-Aufnahme einer Schicht SiO_2 -20 RuO_2 auf einem Siliziumwafer

Abb. 3.2.2-4 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von zwei SiO_2 - RuO_2 Schichten auf Siliziumwafer, die in Stickstoff getempert wurden. Die Schicht in der Abb.3.2.2-4(a) besitzt eine RuO_2 -Konzentration von 7 % und die Schicht in der Abb.3.2.2-4(b) eine RuO_2 -Konzentration von 20 %. Die Teilchen sind kugelförmig und haben einen Durchmesser von ca. 15-30 nm. Die im Kapitel 2.2.2 angeführte Perkolations-theorie ist ein 3-dimensionales Phänomen. Hier kann nur die 2-dimensionale Cluster-Bildung diskutiert werden, weil die REM-Bilder nur die

Oberflächenmorphologie nachweisen können. Trotzdem kann die Überlegung sinnvoll sein, weil in dieser Arbeit immer der Oberflächenwiderstand gemessen wurde und weil die Differenz zwischen der Clustergröße und der Schichtdicke nicht wesentlich ist. Tabelle 3.2.2-1 stellt die Größe der Cluster in den Schichten von den Abbildungen 3.2.2-1, 3.2.2-3 und 3.2.2-4 zusammen.

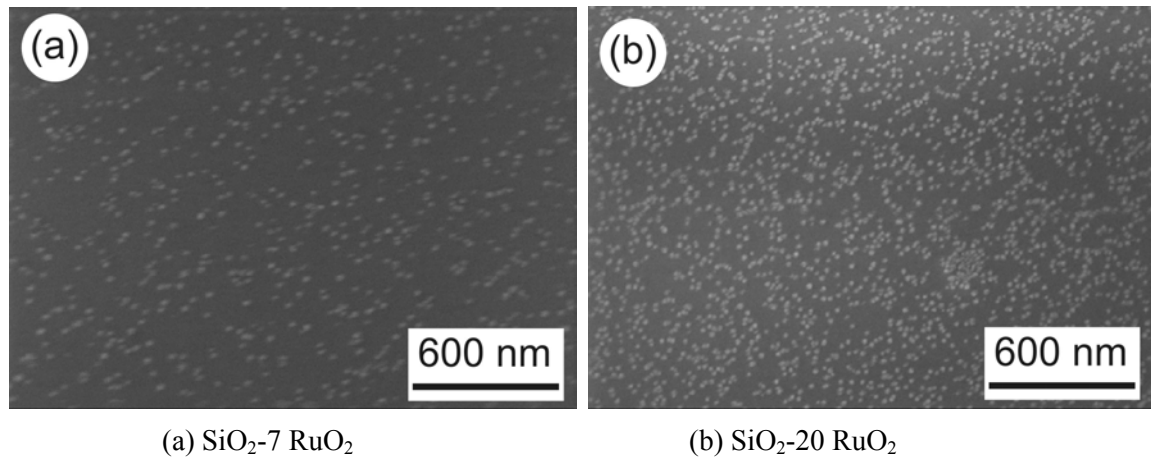


Abb. 3.2.2-4a-b REM-Aufnahme von SiO₂-RuO₂-Schichten auf einem Siliziumwafer (Temperung in Stickstoff)

Tabelle 3.2.2-1 Größe der Cluster in den Schichten

Abb. 3.2.2-	RuO ₂ -Konzentration [%]	Atmosphäre	Zahl des Clusters [·10 ⁻¹² ·m ²]	Clustergröße (Durchschnitt) [10 ⁻¹⁵ ·m ²]	Clustergröße (maximal) [10 ⁻¹⁴ ·m ²]	durchschnittlicher		Die mit Clustern besetzte Fläche [%]
						Längendurchmesser [nm]	Kurzdurchmesser [nm]	
1b	5	Luft	26	9,9	11	84	47	25
3a	20		31	15	45	116	62	46
3b	20		27	13	38	108	55	44
4a	7	Stickstoff	143	0,6	0,35	39	20	9
4b	20		297	0,8	1,8	34	21	19

Im Vergleich mit den Schichten, wie sie in den Abb. 3.2.2-1 und 3.2.2-3 (unter Luft getemperte Schichten) dargestellt wurden, weisen die Schichten in der Abb. 3.2.2-4 (unter Stickstoff getemperte Schichten) nicht nur kleinere Teilchen, sondern auch um den Faktor 100 kleinere Cluster auf. Obwohl die Schichten in der Abb. 3.2.2-1 und die Schicht in der Abb. 3.2.2-4(b) eine gleiche RuO₂-Konzentration von 20 %(V/V) aufweisen. Das lässt vermuten, dass wegen des

Sauerstoffmangels bei der Wärmbehandlung das Wachstum von RuO_2 -Kristallen behindert ist. Deshalb sind größere Cluster an der Oberfläche der Schichten, die in Luft getempert wurden, als in den unter Stickstoff getemperten Schichten zu beobachten.

Zur chemischen Analyse der Sol-Gel-Schichten wurden **EDX-Spektren** mit einem energiedispersiven Röntgenspektrometer „Voyager“ der Firma Noran aufgenommen.

Abb. 3.2.2-5 zeigt ein EDX-Spektrum der Schicht SiO_2 -30 RuO_2 , mit der ein Stahl-Substrat beschichtet wurde. Die Spektren von Si, O, Ru, Fe, Ni und Cr wurden nachgewiesen. Die Spektren von Fe, Ni und Cr werden vom Substrat emittiert. Weitere Elemente, wie restliches Chlor von der Precursorlösung, konnten in wesentlichen Konzentrationen nicht nachgewiesen werden. Das Stahl-Substrat wurde gewählt, um eine Beeinflussung des Si-Spektrums der Schicht durch Beiträge von Silizium aus den sonst verwendeten Substraten zu vermeiden. Die Auswertung der in Abb. 3.2.2-5 dargestellten Intensitäten von Si und Ru ergab, dass das Atomverhältnis in Übereinstimmung mit dem nominalen Sol-Ansatz $\text{Si}:\text{Ru}\approx 7:3$ ist.

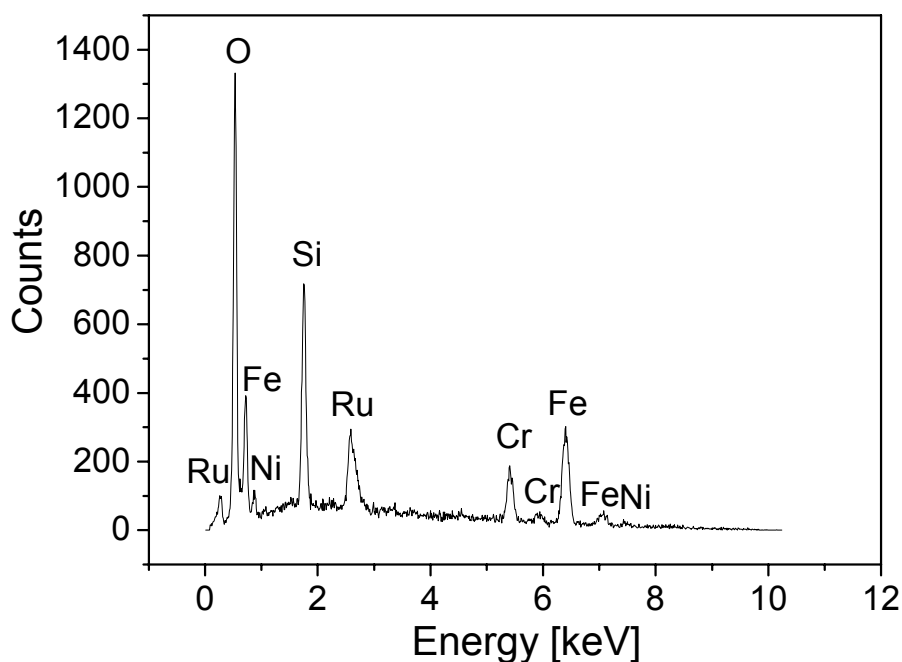


Abb. 3.2.2-5 EDX Diagramm der Schicht SiO_2 -30 RuO_2

Die Zusammensetzung der Filmoberfläche und der Einfluss der Gasatmosphäre während der Wärmebehandlung wurde mit Hilfe der **Elektronen-Spektroskopie zur Chemischen Analyse** (ESCA) untersucht. Es wurde ein Gerät ESCA-Lab der Firma FISOONS Instr. verwendet.

Eine Übersichtsaufnahme ist in Abb. 3.2.2-6 dargestellt. Neben Ruthenium, Silizium und Sauerstoff werden noch beachtliche Anteile von Kohlenstoff im ca. 20 nm dicken oberen Bereich der Schicht nachgewiesen, die über das übliche Maß von Oberflächenverunreinigungen hinausgehen. Die Analyse von Spektrenbereichen (s. Abb. 3.2.2-7) liefert eine chemische Zusammensetzung der oberen Schichtbereiche, die in Tabelle 3.2.2-2 zusammengestellt ist. Dabei werden zwei Proben gegenübergestellt, bei denen die Wärmebehandlung in Luft bzw. in Stickstoff ausgeführt wurde. Die Auswertung der Lage und Form des Kohlenstoff-Peaks C1s lässt auf C-O-, C-H und C-C-Bindungen schließen. Offensichtlich können bei Temperaturen bis 450°C nicht die gesamten organischen Bestandteile oxidiert werden. Teilweise findet auch eine Cracking bzw. Reduktion zu Graphit statt. An der unter Luft getemperten Schicht wurde die elektrische Leitfähigkeit (Wechselstrom) mit Hilfe eines kohlenstoffhaltigen leitenden Klebebandes (Leit-Tab) gemessen (s. Pkt. 3.2.3.2.), deswegen enthält diese Probe zusätzlich Kohlenstoff durch Verunreinigungen aus dem Klebeband.

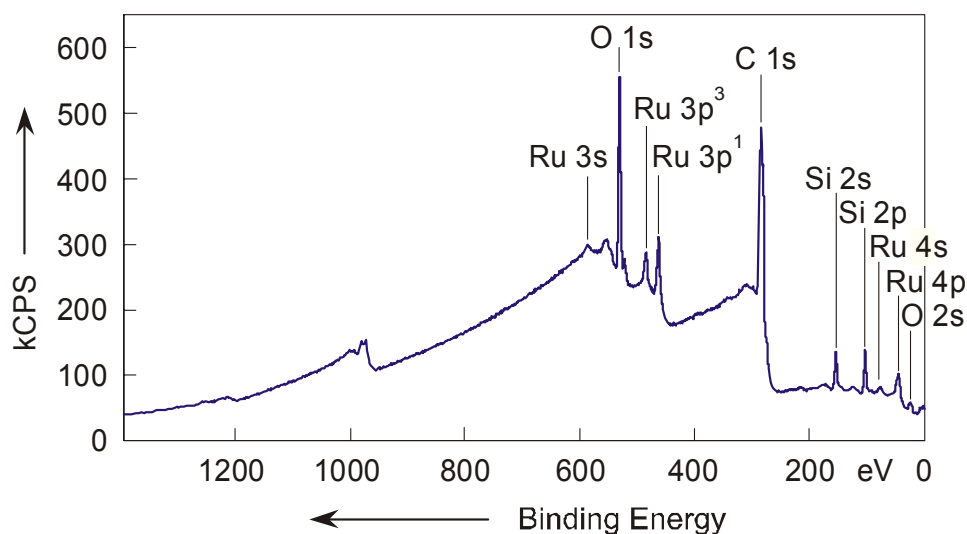


Abb. 3.2.2-6 ESCA-Übersichtsspektrum der Probe SiO₂-20 RuO₂ 30min/450°C in Stickstoff

Abb. 3.2.2-7 Vergleich der C 1s und Ru 3d Peaks
nach Wärmebehandlung an Luft (a)
und in Stickstoff (b)

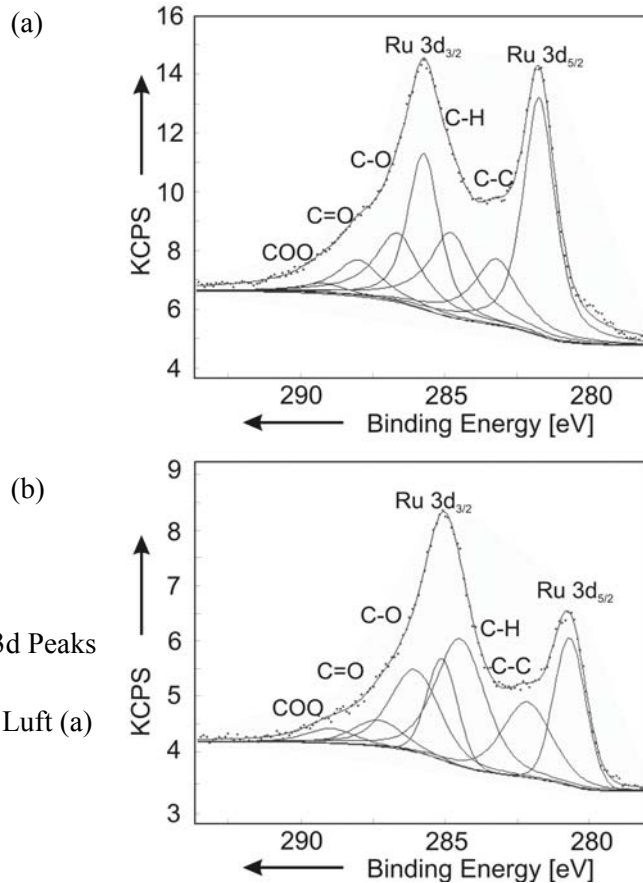


Tabelle 3.2.2-2 Ergebnisse der chemischen Analyse mittels ESCA
(Atom-% der wichtigsten Elemente im Film)

Element	Film getempert in Luft	Film getempert in Stickstoff	Zuordnung
Ru 3d _{5/2}	4.8 %	1.8 %	RuO ₂
O 1s	13.8 %	4.8 %	organic O
	8.4 %	40.0 %	SiO ₂
	8.9 %	2.1 %	RuO ₂
Si 2p _{3/2}	11.3 %	22.6 %	SiO ₂

Die in der Tabelle zusammengestellten Ergebnisse beziehen sich nur auf den oberen Bereich der Schicht. Deshalb ist der Kohlenstoffanteil überproportional groß und er trägt auch zur Verfälschung des Si/O-Verhältnisses bei. Die Sensitivität der Methode kann anhand der Detektion von Quecksilber erkannt werden. An dieser Probe wurde vorher die elektrische Leitfähigkeit mit Hilfe

der Quecksilberelektrode gemessen (s. Pkt. 3.2.3.1), wobei nur geringfügige Kontaminationen auftreten.

Ebenso wurden **Röntgenbeugungsuntersuchungen** mit einem XRD 300TT der Firma Seifert ausgeführt. Abb. 3.2.2-8 zeigt ein Röntgenbeugungsspektrum der SiO₂-20 RuO₂ Schicht. Der breite Peak bei 22°(2θ) ist charakteristisch für amorphes SiO₂, während die schärferen Peaks kristallinem

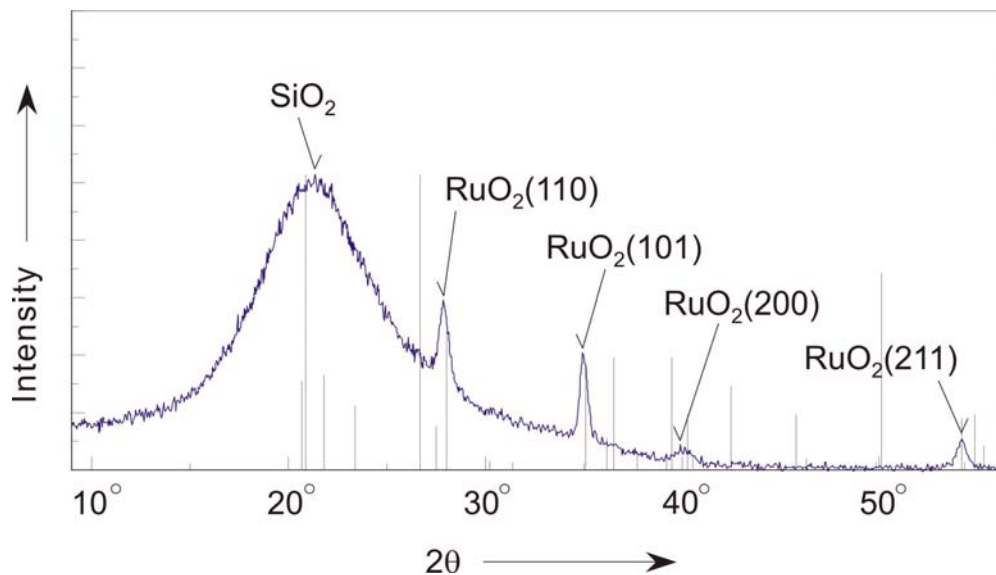


Abb. 3.2.2-8 Röntgenbeugungsspektrum der SiO₂-20 RuO₂ Schicht
(Wärmebehandlung bei 600°C /20min)

RuO₂ zugeordnet werden können. Dabei besitzt das Rutheniumdioxid eine tetragonale Symmetrie (PDF Nr. 43-1027). Reste von Rutheniumchlorid (intensivste Linie bei 15,6°(2θ)), die Bildung von Ruthenium-Silizium-Sauerstoff-Verbindungen oder die Reduktion zu metallischem Ruthenium (intensivste Linie bei 44°(2θ)) konnten nicht beobachtet werden. Diese Untersuchungen zeigen, dass es sich bei den stäbchenförmigen Kristallen in den elektronenmikroskopischen Aufnahmen um RuO₂-Kristalle eingebettet in einer amorphen SiO₂-Matrix handelt.

3.2.3 Elektrische Eigenschaften der RuO₂-haltigen Sol-Gel Schichten

3.2.3.1 Gleichstromverhalten

Die Untersuchungen wurden mit dem Semiconductor-Measurement-System der Firma MDC unter Verwendung einer Punkt- bzw. Ring-Elektroden-Anordnung aus Quecksilber durchgeführt (s. Kapitel 3.1.3.1 Abb.3.1.3.1-1). Der Widerstand der Schicht wurde aus dem Anstieg der I-V Kurve berechnet. Abb. 3.2.3.1-1(a) zeigt eine I-V Kurve einer Schicht SiO₂-5 RuO₂, die auf einen Siliziumwafer aufgebracht und bei 450 °C unter Luft getempert wurde. Sie hat eine Schichtdicke von ca. 250 nm. Diese Schicht besitzt ein für Halbleiter typisches Verhalten, wobei ab 0,5 V der Strom stärker ansteigt. In einem Bereich von 0,469V bis 1 V zeigt die Schicht einen spezifischen Widerstand von ca. 270 Ωcm. Abb.3.2.3.1-1(b) zeigt die I-V Kurve einer Schicht SiO₂-20 RuO₂ auf einem Siliziumwafer, die bei 450 °C getempert wurde und eine Schichtdicke von ca. 470 nm hat. Diese Kurve lässt auf ein Ohmsches Verhalten der Probe schließen, denn der Strom steigt mit steigender Spannung proportional an. Der spezifische Widerstand dieser Schicht beträgt 4,8 Ω·cm.

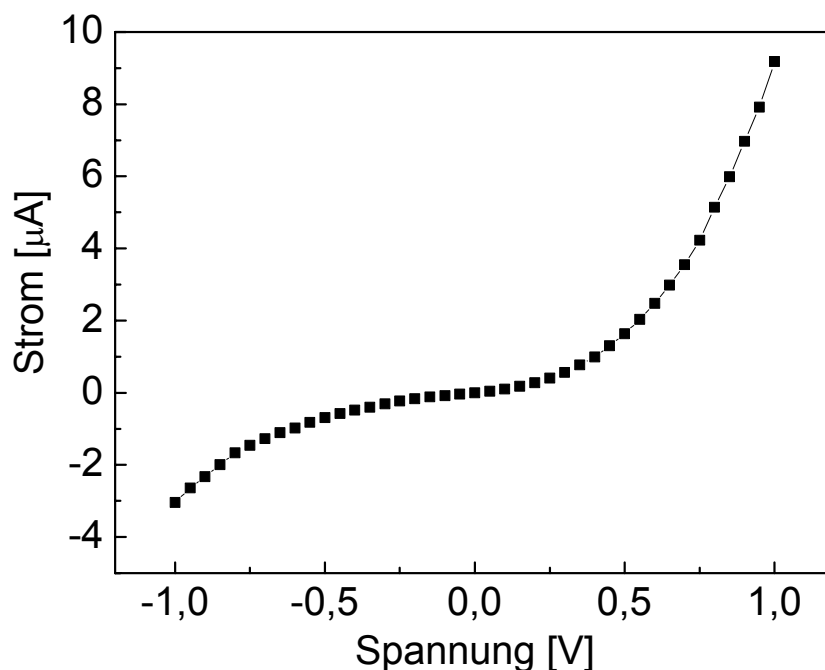


Abb. 3.2.3.1-1(a) I-V Kurve von der Schicht SiO₂-5 RuO₂
Wärmebehandlungstemperatur: 450 °C, Schichtdicke: 250 nm

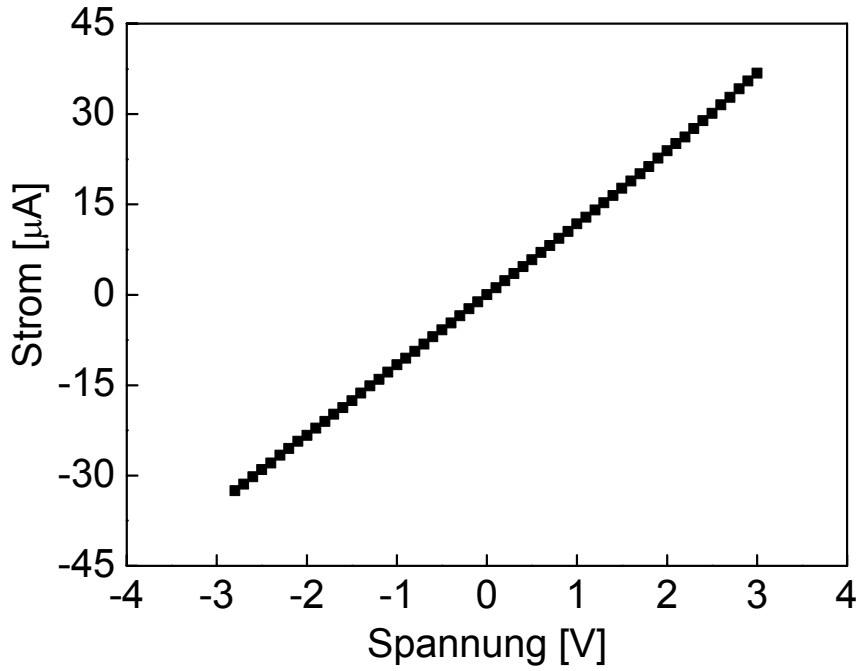


Abb. 3.2.3.1-1(b) I-V Kurve von der Schicht SiO₂-20 RuO₂
 Wärmebehandlungstemperatur: 450 °C, Schichtdicke: ca. 470 nm

Abb. 3.2.3.1-2 zeigt die Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes vom RuO₂-Volumenanteil. Die Schichten in Abb. 3.2.3.1-2 bestehen aus einer SiO₂-Matrix mit RuO₂ in verschiedenen Konzentrationen und wurden in Luft bei 450 °C getempert. Die Ergebnisse können mit Hilfe der aus

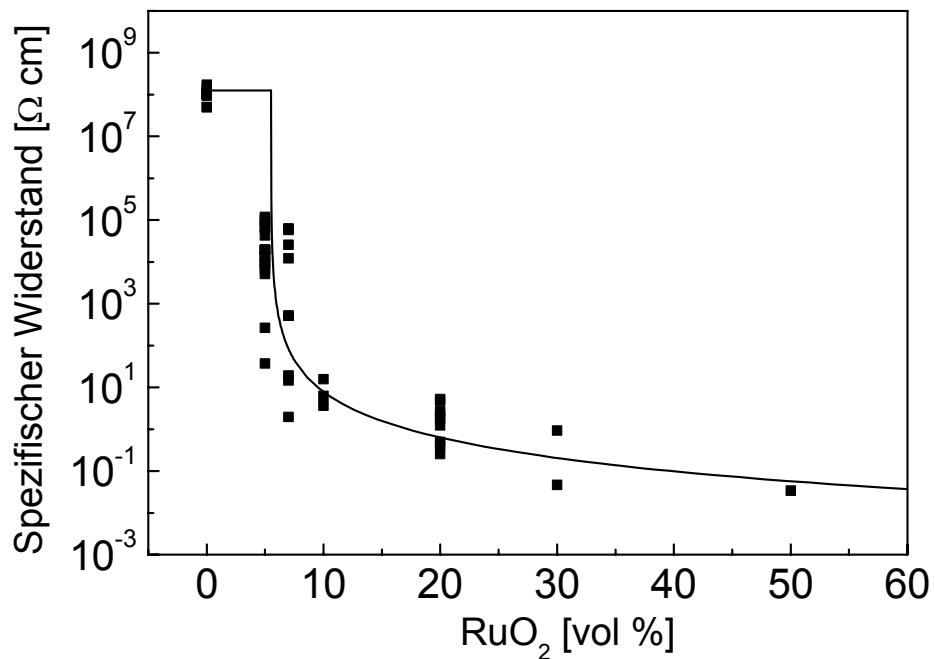


Abb. 3.2.3.1-2 Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes von der Zusammensetzung

der Perkolationstheorie abgeleiteten Beziehung $R=K(v-v_c)^{-\beta}$ beschrieben werden. Mit den Parametern $K=0,01$, $\beta=2,15$ und $v_c=0,055$ wird die beste Kurvenanpassung erhalten.

Die Atmosphäre während der Wärmbehandlung beeinflusst den Widerstand der Schichten. Abb. 3.2.3.1-3 und 3.2.3.1-4 zeigen die I-V Kurven der SiO₂-RuO₂ Schichten, die eine RuO₂-Konzentration von 10 und 20 %(V/V) haben und jeweils in Luft oder in Stickstoff getempert wurden. Die Schichten wurden mit einer Ziehgeschwindigkeit von 30 mm/min auf Objektträger aufgetragen. Die Schicht in der Abb. 3.2.3.1-3(a) wurde in Luft getempert und hat einen Oberflächenwiderstand von 228 kΩ/□. Die Schicht in der Abb.3.2.3.1-3(b) wurde in Stickstoff getempert und hat einen Oberflächenwiderstand von 60,2 GΩ/□.

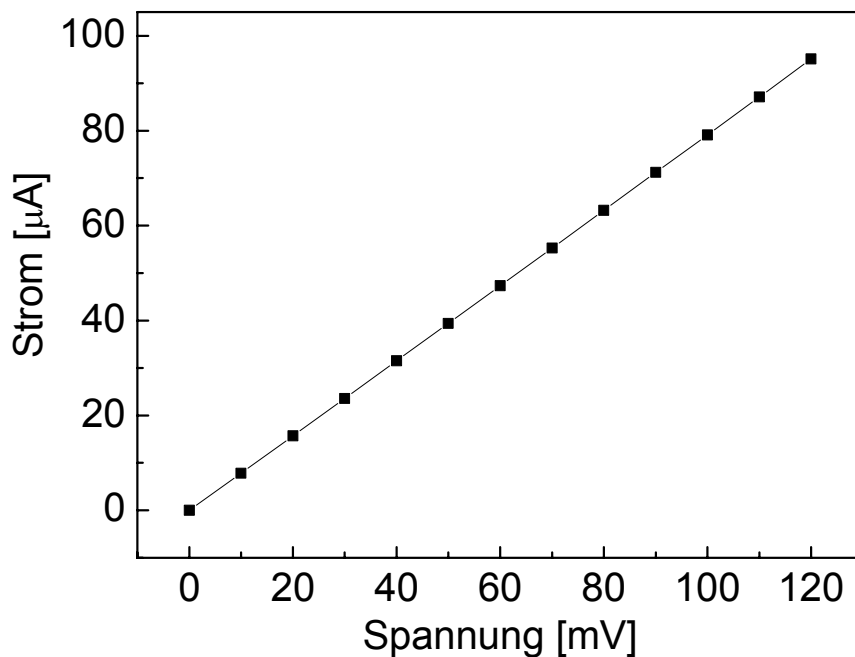


Abb. 3.2.3.1-3(a) I-V Kurve von der Schicht SiO₂-10 %(V/V) RuO₂
Wärmebehandlungstemperatur: 450 °C in Luft

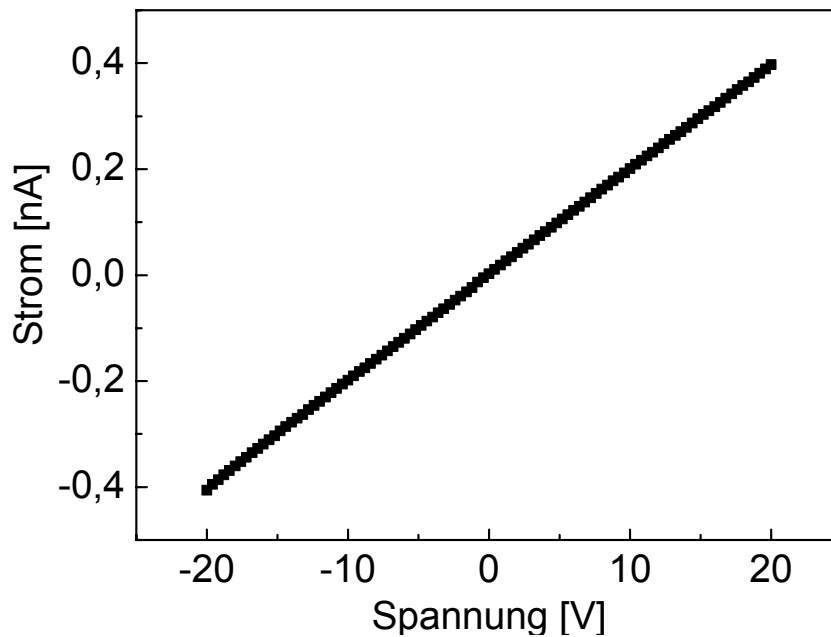


Abb. 3.2.3.1-3(b) I-V Kurve von der Schicht SiO₂-10 RuO₂
 Wärmebehandlungstemperatur: 450 °C in Stickstoff

Die Schicht in der Abb. 3.2.3.1-4(a), welche einer Wärmebehandlung in Luft unterzogen wurde, hat einen Oberflächenwiderstand von 22,6 kΩ/□. Die Schicht in der Abb.3.2.3.1-4(b), die in Stickstoff getempert wurde, besitzt einen höheren Oberflächenwiderstand von 15,4 GΩ/□. Wie die Tabelle 3.2.2-1 zeigt, weisen die in Stickstoff getemperten Schichten im Vergleich zu denen, die in Luft getempert wurden, deutlich kleinere Cluster (Durchmesser ca. 30 nm) auf. Hier kann der spezifische Widerstand des einzelnen Clusters höher werden, denn der Effekt der Streuung des Ladungsträgers kann bei dieser Größe (< ca. 50nm) nicht mehr ignoriert werden (s. Seite 22-25 und Abb. 2.2.1-4). Deswegen weisen die Schichten einen relativ höheren Widerstand auf.

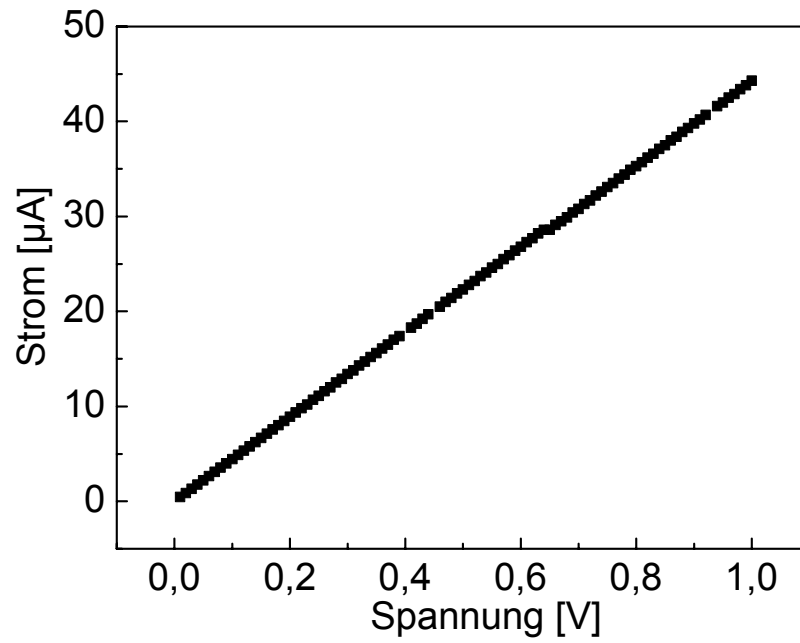


Abb. 3.2.3.1-4(a) I-V Kurve von der Schicht SiO_2 -20 %(V/V) RuO_2
 Wärmebehandlungstemperatur: 450 °C in Luft

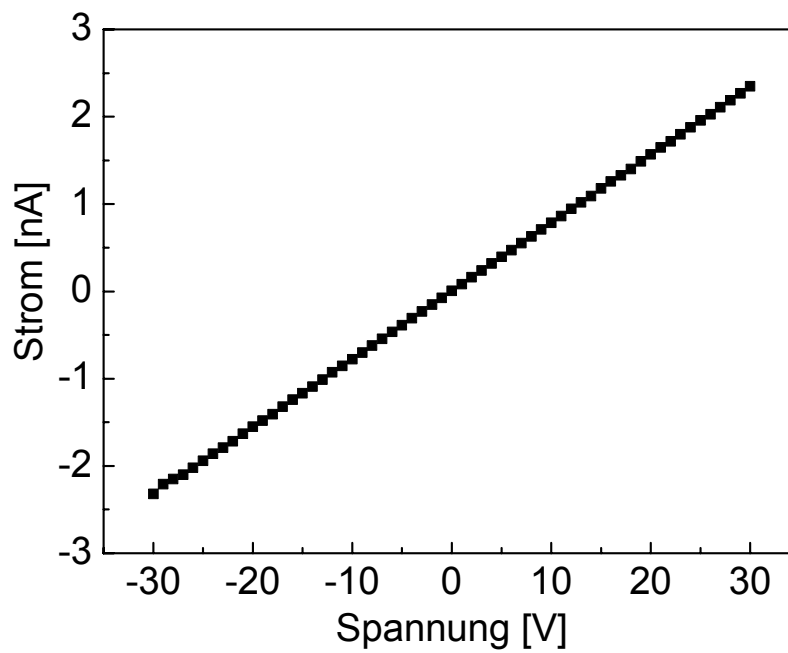


Abb. 3.2.3.1-4(b) I-V Kurve von der Schicht SiO_2 -20 vol% RuO_2
 Wärmebehandlungstemperatur: 450 °C in Stickstoff

3.2.3.2 Wechselstromverhalten

Die Impedanzuntersuchungen erfolgten mit einem Präzisions-LCR-Meter HP4284A. Ein kohlenstoffhaltiges, leitendes Klebeband (Leit-Tab, Durchmesser 12 mm) wurde halbiert und als Elektrode mit einem Abstand von 12 mm auf die Probenoberflächen geklebt. Abb. 3.2.3.2-1 zeigt die Ergebnisse im Frequenzbereich von 20 Hz bis 1 MHz von Schichten, bestehend aus der SiO₂-Matrix und 5, 10 und 20 RuO₂. Die Schichten in Abb. 3.2.3.2-1 (a) wurden auf den Objektträger mit einer Schichtdicke von ca. 130-140 nm aufgetragen. Die Schichten in Abb. 3.2.3.2-1 (b) wurden auf den Siliziumwafer mit einer Schichtdicke ca. 300-500 nm aufgebracht.

Die Widerstände der Schichten in Abb. 3.2.3.2-1 (a) sind stark von der Frequenz abhängig und sinken mit steigender Frequenz, während die Widerstände der Schichten in Abb. 3.2.3.2-1 (b) nahezu konstant bleiben und keine Abhängigkeit von der Frequenz aufweisen. Im vorigen

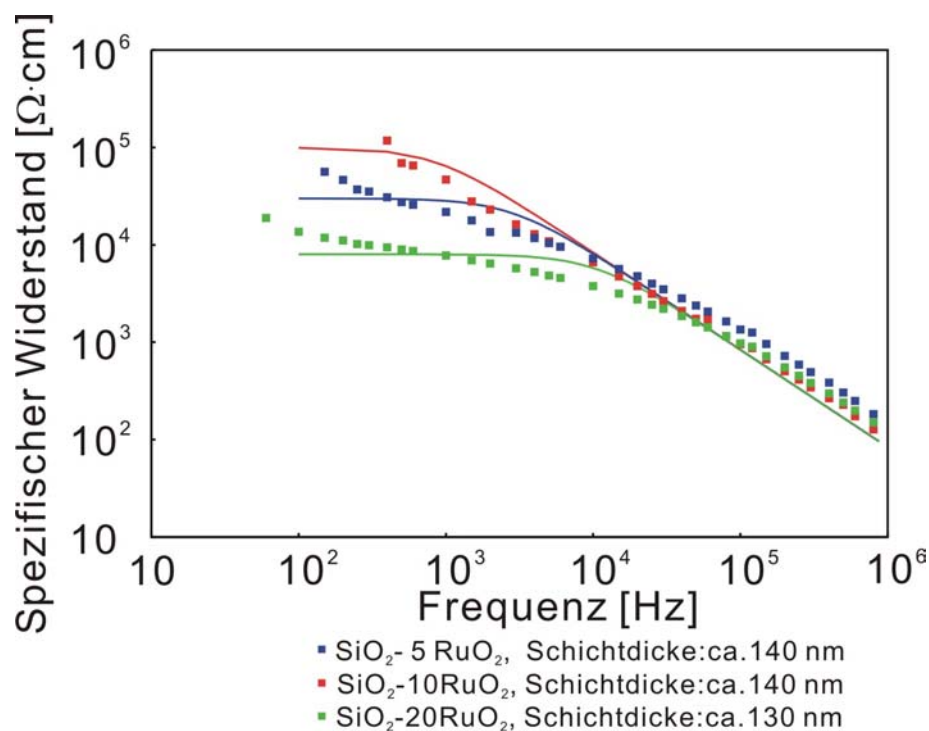


Abb. 3.2.3.2-1 (a) Frequenzabhängigkeit des spezifischen Widerstandes von Schichten auf Objektträgerglas, experimentelle Werte und nach Gl. 3.1.3-1 gefittete Kurven

Abschnitt 3.2.3.1 wurde die Perkolationsschwelle mit 5,5 % (V/V) angegeben. Die Schichten in Abb. 3.2.3.2-1 haben RuO₂-Volumenanteile von 5, 10 und 20 %, wobei die Volumenanteile 10 und 20 % deutlich oberhalb der Perkolationsschwelle liegen. Wenn, wie in Kapitel 3.1.3.3 beschrieben wurde, der spezifische Widerstand der Schichten, die aus einer dielektrischen Matrix und dispergierten leitenden Partikeln bestehen, mit Hilfe der durch Tunnel-Transport begründeten Gleichung (3.1.3-4) beschrieben werden kann, dann sollte der spezifische Widerstand der Schichten in Abb. 3.2.3.2-1 (a), besonders aber die Schichten mit dem RuO₂-Volumenanteil von 10 und 20 % (V/V) von der Frequenz unabhängig sein (wie in Abb. 3.2.3.2-1 (b)). Weil die Schichten, die hier diskutiert werden, dünner sind als die kohlenstoffhaltigen Schichten (s. Kapitel 3.1.3.3), kann der Einfluss der Schichtdicke eine wichtige Rolle spielen. Wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben wurde, haben dünnere Schichten einen größeren spezifischen Widerstand. Deswegen haben die Schichten in Abb. 3.2.3.2-1 (a) im Vergleich mit den Schichten in Abb. 3.2.3.2-1 (b) die größeren spezifischen

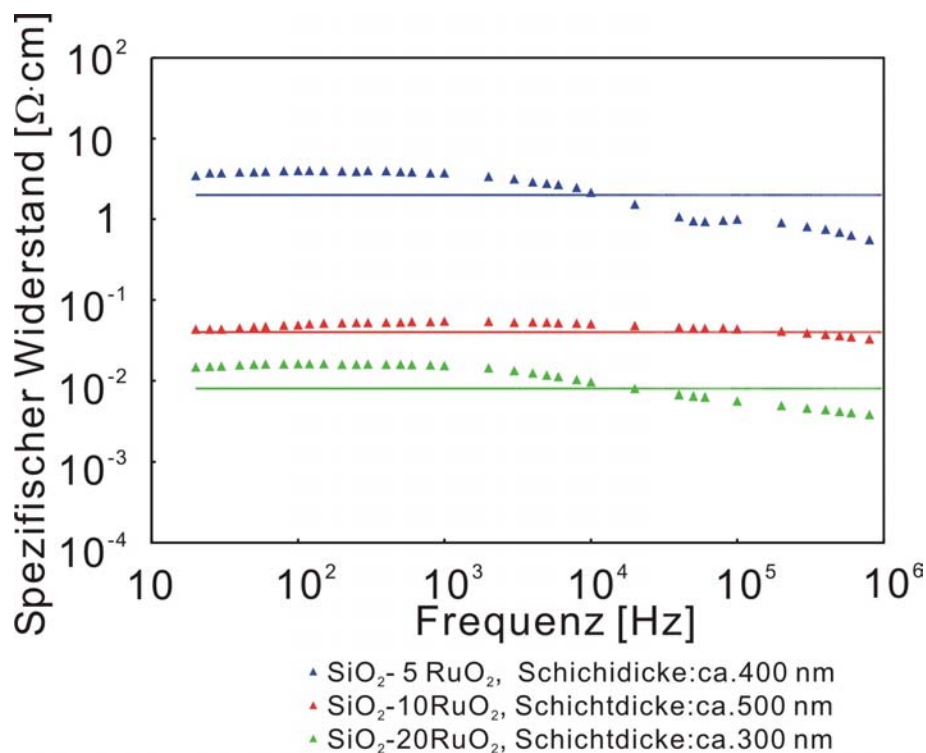


Abb. 3.2.3.2-1 (b) Frequenzabhängigkeit des spezifischen Widerstandes von Schichten auf Siliziumwafer

Widerstände. D.h., die dünneren Schichten (in Abb. 3.2.3.2-1 (a)) weisen kleinere Leitfähigkeiten σ_0 auf und in Gl. (3.1.3-4) dominiert das Glied $\omega\varepsilon_0\varepsilon''$. So sinkt der spezifische Widerstand mit steigender Frequenz in der Abb. 3.2.3.2-1 (a). Um einen von der Frequenz unabhängigen spezifischen Widerstand gewährleisten zu können, müssen diese Schichten eine Dicke größer als ca. 300 nm aufweisen.

3.2.3.3 Temperaturabhängigkeit des Widerstandes

Die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes wurde unter gleichen Bedingungen wie in Kapitel 3.1.3.3 gemessen. Abb. 3.2.3.3-1 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes einer $\text{SiO}_2\text{-30RuO}_2$ Schicht (Schichtdicke: 630nm, Wärmbehandlungstemperatur: 450 °C). Die Schicht weist einen Temperaturkoeffizienten des Widerstandes (Temperature Coefficient of Resistance : TCR) von +30 ppm/K auf. In Hinblick auf den hohen TCR von RuO_2 -Einkristallen mit 6000 ppm/K ist dieser geringe Wert erstaunlich. Er kann mit Hilfe der Perkulations-Theorie und der Annahme von zwei Sorten von leitenden Clustern diskutiert werden. Während in dem einen Cluster-Typ die Teilchen direkt aneinander stoßen und ein Ladungstransport wie in Metallen auftritt, sind die Teilchen im zweiten Cluster-Typ durch eine dünne isolierende Schicht getrennt (s. Kapitel 2.2.2). Zwischen den Clustern wandern die Ladungsträger durch Tunnel-Effekte, die mit steigender Temperatur durch zunehmende Beweglichkeit der Ladungsträger aktiviert werden. Dieser zum positiven Temperaturkoeffizienten des RuO_2 gegensätzliche Einfluss verursacht einen insgesamt geringen TCR der $\text{SiO}_2\text{-RuO}_2$ Schichten.

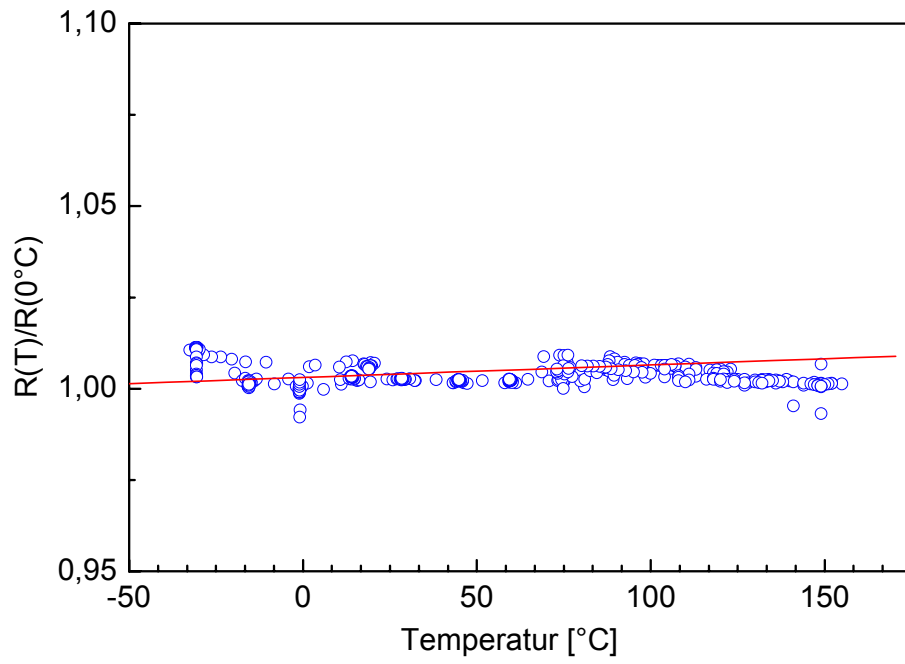


Abb. 3.2.3.3-1 Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes einer Sol-Gel-Schicht $\text{SiO}_2\text{-30RuO}_2$

3.2.4 Technische Anwendung der RuO₂-haltigen Sol-Gel Schicht

Strukturierung der SiO₂-RuO₂ Schicht mittels Photolithographie

Die allgemeine Aufgabe der Lithographie ist es, das Schaltkreismuster, das zunächst als ein Satz Koordinaten vorliegt, auf den Halbleiterwafer zu übertragen. Dazu wird im allgemeinen eine Maske hergestellt, die das Schaltkreismuster in Form von Transparenzunterschieden für die Strahlen enthält, die zum Übertragen dieses Musters auf den Wafer verwendet werden. Um das Muster der Maske auf den Wafer zu übertragen, wird letzterer mit einem strahlungsempfindlichen Lack, dem Resist, durch Aufschleudern beschichtet und durch die Maske mit UV-Strahlen belichtet (Abb. 3.2.4-1). Beim

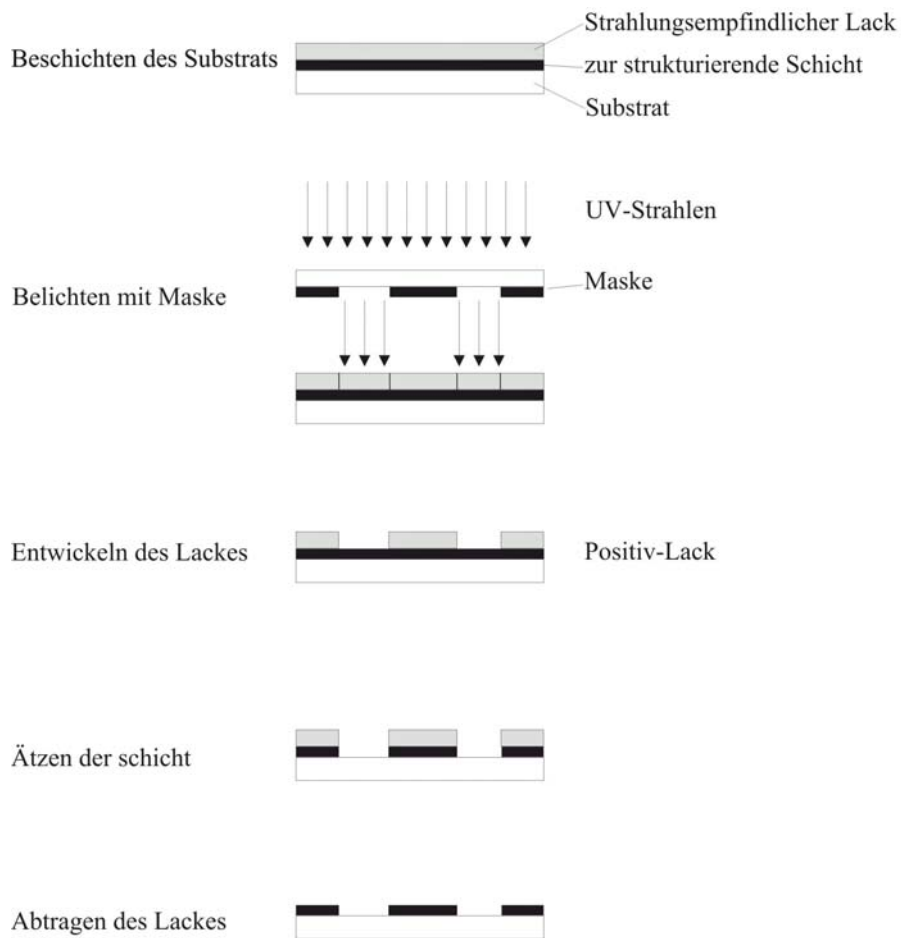
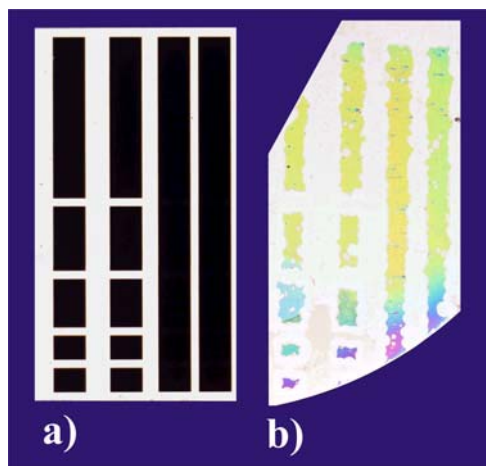


Abb. 3.2.4-1 Überblick zur Lithographie

anschließenden Entwickeln werden die belichteten Gebiete mit höherer Löslichkeit vollständig aufgelöst und dadurch diese Stellen der Waferoberfläche freigelegt. Das Muster kann nun auf den Wafer durch Ätzen übertragen werden. Anschließend wird der restliche Lack entfernt [43].

Auf die $\text{SiO}_2\text{-}20\text{RuO}_2$ Schichten, die auf Siliziumwafer mittels Sol-Gel Prozess aufgebracht wurden, wurde der strahlungsempfindliche Positiv-Lack (micro resist technology GmbH, ma-p1215) mit einer Dicke von ca. $1,4\ \mu\text{m}$ durch Aufschleudern aufgebracht. Der Lack wurde im Trockenschrank bei ca. $100\ ^\circ\text{C}$ 30 Minuten getrocknet, danach mit einer Maske bedeckt und durch UV-Strahlung 80 Sekunden belichtet. Mit einem Entwickler für den Photoresist (ma-D331) wurde der Lack entwickelt, so dass der unbelichtete Teil des Lacks auf der Schicht blieb und der belichtete Teil des Lacks abgelöst wurde. Die $\text{SiO}_2\text{-}20\text{RuO}_2$ Schichten wurden dann mit einer HF-Lösung (50ml 40% Flusssäure + 100ml H_2O) geätzt. Anschließend wurde der auf der $\text{SiO}_2\text{-}20\text{RuO}_2$ Schicht verbliebene Lack mit Aceton abgespült. Die strukturierte $\text{SiO}_2\text{-}20\text{RuO}_2$ Schicht und die Photomaske werden in der Abb. 3.2.4-2 gezeigt. Die Bildung scharfer Kanten der strukturierten $\text{SiO}_2\text{-}20\text{RuO}_2$ Schicht konnten mit diesen Bedingungen nicht realisiert werden. Da die HF-Lösung nur die SiO_2 -Teile der Schicht auflöst, konnten die Schichten nicht von in allen Winkeln gleichmäßig geätzt werden. Es ist daher erforderlich, eine angepasste Mischung der Ätzlösung für $\text{SiO}_2\text{-RuO}_2$ Schichten zu entwickeln.



- a) Photomaske
- b) strukturierte $\text{SiO}_2\text{-}20\text{RuO}_2$ Schicht auf Siliziumwafer

Abb. 3.2.4-2 Die strukturierte $\text{SiO}_2\text{-}20\text{RuO}_2$ Schichten und die Photomaske

Dünnschichtwiderstand mit RuO₂-haltigen Sol-Gel Schichten

Um die Anwendungsmöglichkeiten zu zeigen, werden die dünnen Sol-Gel Schichten (RuO₂-Gehalt von 10 bis 15 %(V/V)) mittels des dip-coating Verfahrens auf Al₂O₃-Substrate, die auch für kohlenstoffhaltige Chip-Widerstände benutzt wurden (Kapitel 3.1.4), aufgebracht. Die Schichten wurden bei 450 °C getempert und anschließend mit NiCr-Elektroden bedruckt (Abb. 3.2.4-3). Die Widerstände betragen ca. 250 Ω bis 30 MΩ je nach Schichtdicke und Zusammensetzung.

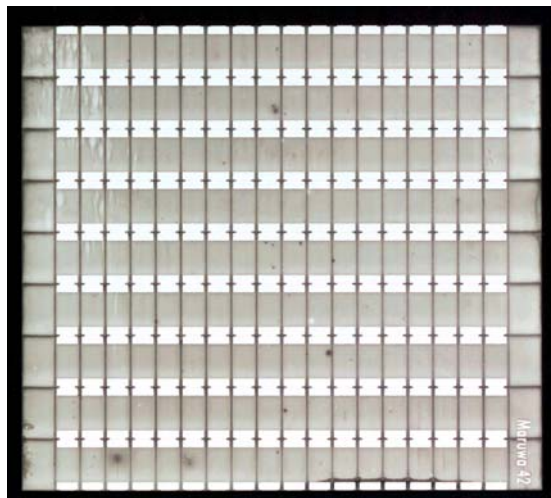


Abb. 3.2.4-3 Dünnschichtwiderstände mit der SiO₂-20RuO₂ Schicht

Feuchtesensor

Die RuO₂-haltigen Sol-Gel-Schichten wurden auf ihre Eignung als Feuchtesensoren getestet. Substrate, die mit Platinelektroden in einer Interdigitalstruktur (Abb. 3.2.4-4a.) versehen waren, wurden mit RuO₂-haltigen Sol-Gel-Filmen (RuO₂ Gehalt von 10 und 15 %(V/V)) beschichtet (Abb. 3.2.4-4b.).

Die Sensorelemente wurden kontaktiert und in eine Testkammer eingebaut. Die Untersuchung des Einflusses

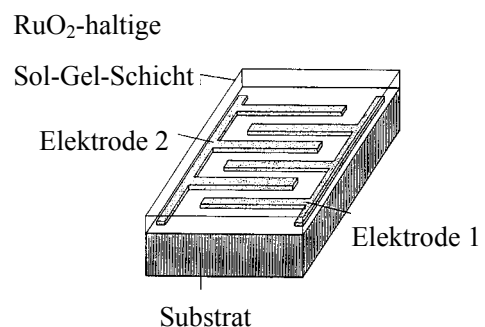


Abb. 3.2.4-4a Schematische Darstellung eines Sensorelements mit Interdigitalstruktur

der Gasfeuchte auf das Sensorsignal erfolgte bei 23 °C in synthetischer Luft bei Normaldruck mit auf- und absteigender Gasfeuchte von 0 bis auf 85 % rel. Feuchte. Die zeitliche Änderung des Sensorsignals ist in Abb. 3.2.4-5 dargestellt. Es wird ersichtlich, dass die beiden Sensoren schnell und empfindlich auf eine Änderung des elektrischen Widerstandes reagieren.

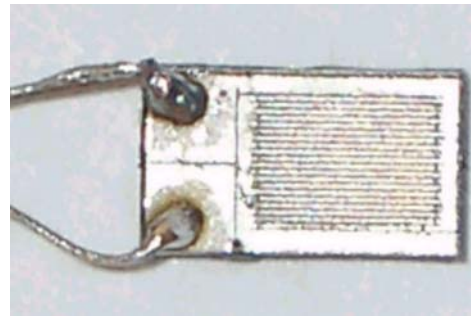


Abb 3.2.4-4b Sensorelement mit einer RuO₂-haltigen Sol-Gel-Schicht

Dabei ist eine große Änderung des elektrischen Widerstandes bei Änderung der relativen Gasfeuchte zu verzeichnen (Abb. 3.2.4-6). Die Änderung des Widerstandes der Sensorelemente beträgt 10⁹ bis 10⁵Ω im Bereich der rel. Feuchte von 0 bis 85 %.

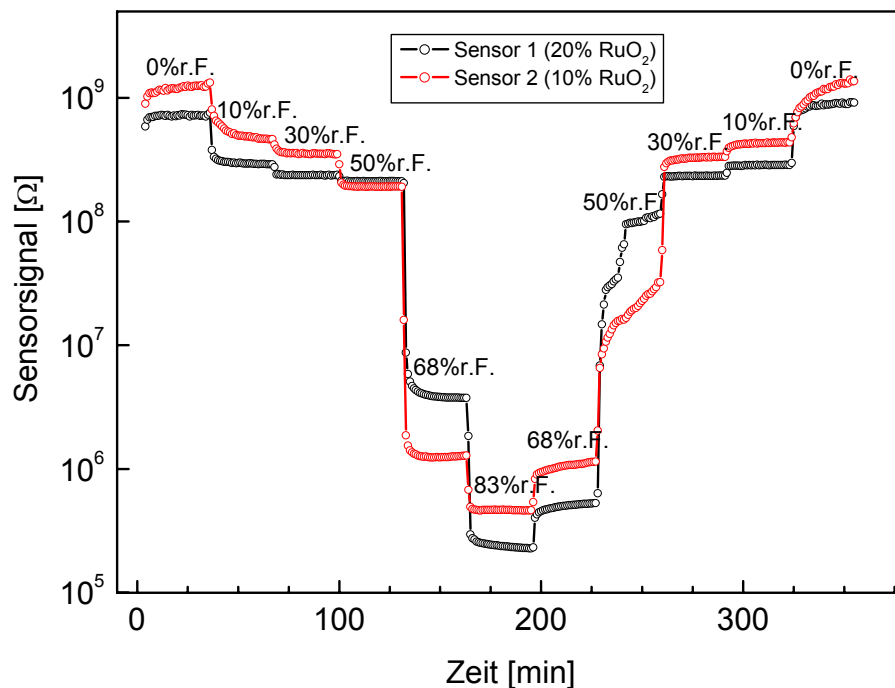


Abb. 3.2.4-5 Zeitliche Änderung des Sensorsignals

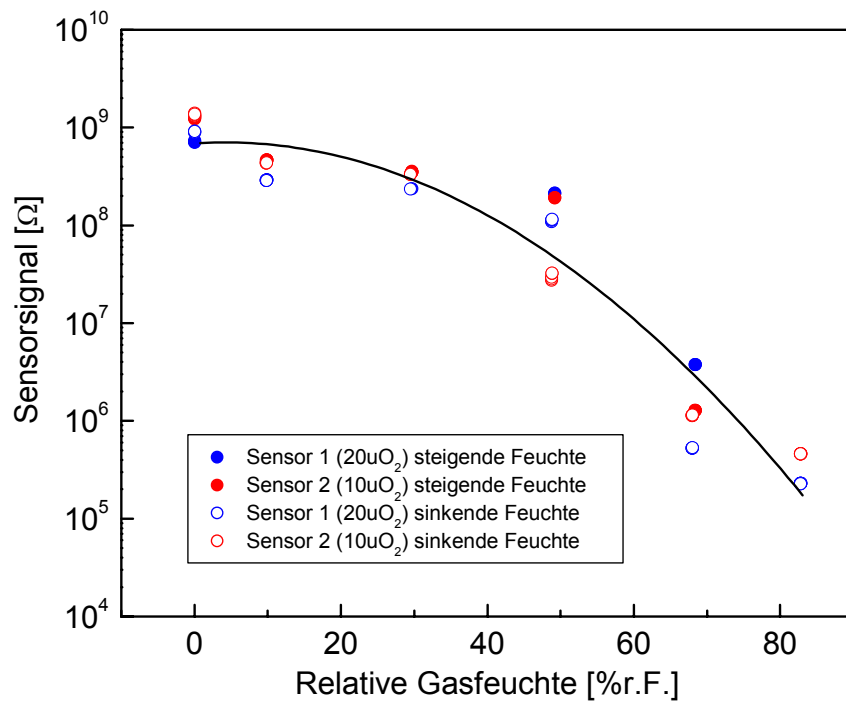


Abb. 3.2.4-6 Feuchtabhängigkeit des Sensorsignals

4. Diskussion

Ziel der Arbeit war es, Zusammenhänge zwischen der Zusammensetzung, der Struktur und den Eigenschaften von Sol-Gel-Schichten aufzuzeigen. Während die Ergebnisse der einzelnen Untersuchungen und Messungen an ruß- bzw. rutheniumoxidhaltigen Sol-Gel-Schichten bereits im Kapitel 3 ausgewertet und erörtert wurden, erfolgt hier die Diskussion vor allem im Vergleich der Systeme $\text{SiO}_2\text{-C}$ und $\text{SiO}_2\text{-RuO}_2$.

Sol-Gel-Prozeß mit nanodispersen Füllstoffen

Es wurden für beide Stoffsysteme Herstellungsverfahren unter Anwendung des Sol-Gel-Prozess erarbeitet und damit bisher nicht vorhandene Schichtmaterialien hergestellt. Die Unterschiede zwischen den Systemen bestehen in der Zusammensetzung der Precursor-Lösungen und den nanodispersen Füllstoffen. Während Ruß-Teilchen zugegeben wurden, entstanden die RuO_2 -Partikel erst in situ, im Verlaufe des Schichtbildungsprozesses durch die Zersetzung des RuCl_3 . Bei der Zugabe von Füllstoffen besteht häufig die Problematik der Agglomeration der Teilchen. Dies war auch bei der Zugabe von Ruß-Teilchen, obwohl in einer Suspension und trotz nachträglicher Ultraschallbehandlung, nicht zu vermeiden. Als Folge treten größere Sekundärteilchen auf und die Perkolationschwelle wird zu höheren Konzentrationen hin verschoben. Die Precursorlösung für die Ruß-haltigen Schichten enthielt neben TEOS auch MTEOS. Diese Substanz bewirkt wegen der vorhandenen Alkylgruppe eine geringere Vernetzung in der Schicht. Die Sol-Gel-Schichten zeigen daher eine geringere Neigung zur Rissbildung. Es können dickere Schichten mit einem höheren Füllstoffanteil hergestellt werden. Allerdings gestatten die verbleibenden organischen Anteile keine Temperaturbehandlung oberhalb 300°C ohne eine beginnende Zersetzung, z.B. durch Abspaltung der Methylgruppe bei Verwendung von MTEOS. Höhere Temperaturen sind aber für die Bildung von RuO_2 aus den Chloriden notwendig. Daher konnte die Precursorlösung keine weiteren

organischen Bestandteile enthalten. Die während der Schichtbildung stattfindende Umwandlung des Rutheniumchlorids in RuO_2 führte im Vergleich zum dispergierten Ruß zu kleineren Teilchen. Andererseits konnten wegen der rein anorganischen Matrix nur Schichtdicken bis zu $1\mu\text{m}$ realisiert werden.

Es bestehen auch Unterschiede in der Stabilität der Sole. Durch die Verwendung des wasserhaltigen Rutheniumchlorids verringert sich das $[\text{Si}]/[\text{H}_2\text{O}]$ -Verhältnis von ursprünglich 1/4 weiter. Dadurch wird die Hydrolyse und Polykondensation des TEOS beschleunigt. Die rutheniumhaltigen Sole waren nach ca. 1 Woche erstarrt, während die graphithaltigen Sole über mehrere Wochen verwendet werden konnten.

Zusammensetzungs-Eigenschaftsbeziehungen

Empirisch ist zu beobachten, dass sich viele Eigenschaften von Gemischen und Lösungen additiv aus den Eigenschaften der Bestandteile ergeben. So nimmt beispielsweise die Permittivität (ϵ_r) von Alkalisilicatgläsern, aber auch die Lichtbrechung und Dichte mit steigendem Alkaliionengehalt kontinuierlich bzw. linear zu [44]. Werden jedoch zwei oder mehrer Komponenten gemischt, so dass ein enger Kontakt zwischen diesen besteht, kann es deutliche Abweichungen von der additiven Abhängigkeit geben, die mit „Mischungsformeln“ auf der Basis geometrischer Modelle beschrieben werden können [45, 46]. So weist auch die elektrische Leitfähigkeit von Silicatgläsern mit zunehmendem Anteil an Alkaliionen, den Ladungsträgern, eine kontinuierliche Änderung in exponentieller Form auf. Bei den elektrischen Eigenschaften der gefüllten Sol-Gel-Schichten ist dagegen eine völlig andere Konzentrationsabhängigkeit zu beobachten, die durch einen plötzlichen abrupten Eigenschaftswechsel gekennzeichnet ist. Als Ursache wird wiederum ein geometrisches Modell zugrunde gelegt [11]: Bei den Eigenschaften unterhalb der Perkolationschwelle bestimmt die dielektrische Matrix den elektrischen Widerstand. An der Perkolationschwelle bilden sich

zusammenhängende Agglomerate aus, welche den elektrischen Strom leiten können. Dann werden die elektrischen Eigenschaften der gesamten Schicht von den Eigenschaften der leitenden Partikel dominiert. Bisher wurden die Zusammenhänge zwischen Füllstoffkonzentration und Leitfähigkeit und deren Konsequenzen für den Mechanismus des Stromtransportes nur in Kunststoffen (Kohlenstoff in Polyethylen) bzw. in anorganischen Gläsern (Rutheniumoxid in Widerstandspasten) systematisch untersucht. Mit der vorliegenden Arbeit wurden diese Fragestellungen erstmalig an dünnen Sol-Gel-Schichten diskutiert.

Perkolationsschwelle der Systeme SiO₂-C und SiO₂-RuO₂

Das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte System SiO₂-C hat eine Perkolationsschwelle von 0,50 , während das System SiO₂-RuO₂ eine niedrigere Perkolationsschwelle von 0,055 aufweist. Es wurde von A. Suna [41], K. Kitagawa [39] u.v.a. nachgewiesen, dass die Perkolationsschwelle von der Teilchengröße und der spezifischen Oberfläche (m²/g) der leitenden dispergierten Partikel abhängt. Die Schichten, bestehend aus einer Matrix und in ihr dispergierten Partikeln, die durch eine größere Oberfläche bzw. eine kleinere Partikelgröße gekennzeichnet sind, haben eine niedrigere Perkolationsschwelle. Tabelle 4.1 setzt die Partikelgröße und die Perkolationsschwelle in Zusammenhang. Die stabilen Kohlenstoffagglomerate der in dieser Arbeit hergestellten dünnen Schichten im System SiO₂-C haben eine Größe von 400-3000 nm (s. Abb. 3.1.2-2). Diese deutlich größeren Partikel führen zu einer größeren Perkolationsschwelle von 0,50. Bedeutend geringere Perkolationsschwellen bis < 0,1 konnten dagegen bei der Zugabe verschiedener Rußsorten zur SiO₂-Ep-Acryl Matrix beobachtet werden (vgl. Kap. 3.1.4).

Die RuO₂-haltigen Schichten besitzen eine niedrigere Perkolationsschwelle von 0,055, weil die RuO₂-Partikel eine Größe von 35-180 nm aufweisen. Die Perkolationsschwelle von 0,055 und der Parameter β von 2,15 liegen in einem aus der Literatur bekannten Bereich.

Tabelle 4.1 Unterschied der Pakolationsschwelle durch die Partikel-Größe

Matrix	Dispergierte Partikel	Spezifische Oberfläche (m ² /g)	Partikelgröße (nm)	Perkolationsschwelle v_c	β	Quelle
Glass	Ruß		400-3000	0,50	1,75	
Glass	RuO ₂		35-180	0,055	2,15	
Polyethylen	Carbon Black (BP2000)	1475	15	0,0308		Ref. [40]
Polyethylen	Carbon Black (MA600)	153	18	0,0856		
Polyethylen	Carbon Black (#45)	137	24	0,077		
Polyethylen	Carbon Black (Asahi-Termal)	19	90	0,244		
Glass	RuO ₂		10	0,0237	2,49	Ref. [29]
Glass	RuO ₂		300	0,0401	5,38	
Glass	Pb ₂ Ru ₂ O ₆	129		0,035	2,00	Ref. [41]
Glass	Pb ₂ Ru ₂ O ₆	10		0,087	2,796	
Glass	Bi ₂ Ru ₂ O ₇	142		0,020	1,998	
Glass	Bi ₂ Ru ₂ O ₇	16		0,09	2,040	

Abhängigkeit vom Füllstoff-Anteil und I-V Verhalten

Die Abhängigkeit des Widerstandes in Systemen SiO₂-C und SiO₂-RuO₂ vom Füllstoffgehalt kann mit Hilfe des Kusy Modells und des in Kap. 3.1.3.1 beschriebenen Modells (s. Seite 54, 55) erklärt werden. Weil diese Modelle hauptsächlich die geometrische Anordnung des Clusters erklären, können beide Systeme mit beiden Modellen gleichermaßen beschrieben werden. Dabei kann der Füllstoffanteil in drei Bereiche eingeteilt werden.

Im niedrigsten Bereich zeigen die Schichten einen hohen Widerstand, wie ihn die Matrix hat. Da in den Schichten nur wenige Cluster des Füllstoffs entstehen, können zwischen den einzelnen Clustern keine Ladungsträger wandern. Im Übergangsbereich, der in der Nähe von der Perkolationsschwelle liegt, sinkt der Widerstand der Schichten schlagartig. In diesem Bereich entstehen größere Cluster des Füllstoffs. Aber es gibt noch geringe Abstände bzw. Lücken zwischen den Clustern. Kusy hat den Ladungstransport in diesem Bereich mit zwei getrennten Partikeln modelliert und den

Widerstand zwischen den Partikeln mit den Gleichungen (2.2.2k-11)-(2.2.2k-19) beschrieben. Die Gleichung (2.2.2k-18) beschreibt den Widerstand des Tunnel-Effektes. Daher wiesen die Schichten, deren Füllstoffgehalt an der Perkolationsschwelle liegt, kein lineares I-V Verhalten auf (Vgl. Abb. 3.1.3.1-2a und Abb. 3.2.3.1-1a). Im Bereich oberhalb der Perkolationsschwelle haben die Schichten einen niedrigen Widerstand, weil in diesen Schichten genügend große Cluster des Füllstoffs vorhanden sind, können die meisten Ladungsträger in den Clustern wandern. Kusy hat die Cluster in der Schicht, die in diesem Bereich liegen, mit zwei aneinander haftende Partikel modelliert und den Widerstand dieses Modells mit der Gleichung (2.2.2k-1) beschrieben. Deshalb weisen diese Schichten ein lineares I-V Verhalten auf (Vgl. Abb. 3.1.3.1-2b und Abb. 3.2.3.1-1b).

Frequenzabhängigkeit des Widerstandes

Die Schichten, welche die Perkolationsschwelle noch nicht überschritten haben und einen hohen Widerstand aufweisen, besitzen eine große Frequenzabhängigkeit des Widerstandes, während die Schichten, welche die Perkolationsschwelle überschritten haben und einen niedrigen Widerstand aufweisen, eine geringe Frequenzabhängigkeit besitzen. Dieses Verhalten kann mit Hilfe der Gleichungen (3.1.3-3) und (3.1.3-4) aus Kap. 3.1.3.2, die den Tunnel-Effekt berücksichtigen, beschrieben werden.

Temperaturkoeffizienten des Widerstandes

Die kohlenstoffhaltigen Schichten besitzen einen großen negativen Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes (z.B. 760 ppm/K für SiO₂-60C). Die Temperaturkoeffizienten der kohlenstoffhaltigen Bauelemente (Widerstände) hängen von den Herstellungsbedingungen und der Bauform ab. Z.B. besitzen pyrolytisch hergestellte Kohlenstoffwiderstände (pyrolytic carbon resistor) kleine Temperaturkoeffizienten von -200 bis -300 ppm/K. Dagegen weisen

Kohlenstoff-Komposit-Widerstände (carbon composition resistor, solid resistor) größere Temperaturkoeffizienten auf [26].

L. Kumari, S. V. Subramanyam u.a. haben leitende amorphe Kohlenstoffschichten mittels PVD hergestellt und deren elektrische Eigenschaften untersucht [47]. Die Schichten wiesen einen Temperaturkoeffizienten von ca. $-330 \cdot 10^3$ bis -770 ppm/K auf. Die Substrattemperatur wurde während des Aufdampfens variiert, um den Temperaturkoeffizienten zu beeinflussen. Die Schichten, welche auf Substrate aufgebracht wurden, die vorher auf 900 °C (die höchste Temperatur) erwärmt worden waren, besaßen einen Temperaturkoeffizienten von -770 ppm/K. Die in dieser Arbeit mittels Sol-Gel Prozess hergestellte Schicht, die aus einer SiO_2 Matrix und 60 %(V/V) Kohlenstoff besteht, weist etwa den gleichen Temperaturkoeffizienten (-760 ppm/K) auf, jedoch vorteilhafterweise bereits nach einer Wärmebehandlung bei einer niedrigeren Temperatur (450 °C).

Die Schicht, die aus einer SiO_2 -Matrix und 30 %(V/V) RuO_2 besteht (Wärmebehandlungstemperatur 450 °C, Schichtdicke: 630 nm), besitzt einen Temperaturkoeffizienten von 30 ppm/K im Temperaturbereich von -50 °C bis 150 °C. Das kristalline RuO_2 (Einkristall) zeigt metallische elektrische Eigenschaften. Die Leitfähigkeit beträgt ca. $2,8 \cdot 10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ und der Temperaturkoeffizient 4300 ppm/K [32]. Die meisten bekannten RuO_2 -Glas-Dickschichtwiderstände (glaze resistor, fired on resistor) besitzen einen niedrigeren Temperaturkoeffizienten von $< \pm 200$ ppm/K. Der Temperaturkoeffizient der SiO_2 - RuO_2 Schicht vermindert sich durch die Wirkung des Tunnel-Effekts bzw. des Hopping-Effekts und sinkt unter den des reinen RuO_2 -Kristalls. Wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, werden diese Tunnel- und Hopping-Effekte mit steigender Temperatur aktiviert, wodurch der Widerstand sinkt. A. Kusy untersuchte die Perkolationschwelle und die Abhängigkeit der elektrischen Eigenschaften der RuO_2 -Glas-Dickschicht von der Temperatur [31]. Er fand z.B. einen Temperaturkoeffizienten von ca. 240 ppm/K für eine Schicht mit 28 %(V/V) RuO_2 , der wesentlich größer ist, als derjenige, welcher in

dieser Arbeit an den Schichten des Systems $\text{SiO}_2\text{-RuO}_2$ gemessen wurde. Dieser geringere Temperaturkoeffizient von dünnen Schichten wurde anhand der im Kap. 2.2.1 beschriebenen Überlegungen (siehe Gleichung 2.2.1d-5) abgeleitet und findet hiermit eine Bestätigung. Dies lässt auf einen prinzipiellen Vorteil von rutheniumhaltigen Dünnschichtwiderständen im Vergleich zu Dickschichten schließen. Ebenso können über den Sol-Gel-Prozess feinteiligere RuO_2 -Partikel in situ erzeugt werden, wobei eine Agglomeration vermieden und die Perkolationschwelle zu niedrigeren Rutheniumoxidkonzentrationen verschoben werden kann.

Durch die Norm (CECC40401-801) wird ein Temperaturkoeffizient von $< \pm 50$ ppm/K gefordert. Der Temperaturkoeffizient, der in dieser Arbeit untersuchten Schichten von 30 ppm/K ist gering genug, um für eine praktische Anwendung für Schichtwiderstände von Interesse zu sein.

Beim Kostenvergleich Kohlenstoff – RuO_2 ist Kohlenstoff billiger, aber er besitzt einen größeren Temperaturkoeffizienten des Widerstandes. RuO_2 -Dickschichtwiderstände erfordern einen höheren Materialeinsatz, benötigen also auch mehr RuO_2 . Dies bedeutet, wenn es gelingt eine geeignete Herstellungstechnologie zu finden, könnten Dünnschichtwiderstände kostengünstiger hergestellt werden.

Die gesinterten RuO_2 -haltigen Dickschichten werden gegenwärtig als konventionelles Widerstandsmaterial verwendet. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Dünnschichten, die nanoskalierte RuO_2 -Partikel enthalten, mittels Sol-Gel Prozess hergestellt. Die RuO_2 -Teilchen, die in diesen Schichten dispergiert sind, entstehen während des Schichtherstellungsprozesses aus der Ausgangslösung (RuCl_3) durch Oxidation. Durch die Steuerung dieses Prozesses ist es möglich, die Größe der Partikel und der sich bildenden Cluster zu variieren und somit den Widerstand der Schicht einzustellen. Diese Möglichkeit ist beim Einsatz von pulverförmigem RuO_2 , wie es als Ausgangsstoff für die RuO_2 -haltigen Dickschichten verwendet wird, nicht gegeben.

Anhand der dargestellten Untersuchungen in den Systemen $\text{SiO}_2\text{-C}$ und $\text{SiO}_2\text{-RuO}_2$ konnte demonstriert werden, dass der Einsatz der Sol-Gel-Technik unter Verwendung von nanoskaligen Einlagerungen eine Reihe von Möglichkeiten eröffnet, gezielt neue multifunktionelle Materialien und Werkstoffe mit technisch relevanten Eigenschaften zu erhalten.

5. Zusammenfassung

Mit der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, wie durch die Anwendung des Sol-Gel Prozesses neue, nano-skalierte Schichten mit spezifischen elektrischen Eigenschaften hergestellt werden können, die eine Anwendung als Funktionswerkstoffe in der Elektrotechnik/Elektronik finden können. Da Sol-Gel-Schichten auf der Basis von Siliziumdioxid (SiO_2) mit großer mechanischer und chemischer Beständigkeit einen hohen elektrischen Widerstand von $>10^{15}\Omega\cdot\text{cm}$ besitzen, wurden erstmalig zur gesteuerten Herabsetzung des elektrischen Widerstandes dieser Schichten in der dielektrischen Matrix (SiO_2) elektrisch leitende Partikel aus Kohlenstoff (C) oder Rutheniumdioxid (RuO_2) in einem weiten Konzentrationsbereich dispergiert. Die elektrischen Eigenschaften der hergestellten neuartigen Sol-Gel-Schichten wurden untersucht und im Rahmen eines geometrischen Modells starrer elektrisch leitender Kugeln in einer isolierenden Matrix diskutiert.

Im Rahmen des Sol-Gel-Prozesses wurden zunächst stabile Precursorlösungen durch saure Hydrolyse von Gemischen aus Alkoxysilanen (TEOS, MTES), Ethanol und Wasser präpariert. Diesen Lösungen wurde Kohlenstoff bzw. Rutheniumchlorid zugesetzt. Die Zugabe wurde so gewählt, dass die zu präparierenden Schichten 5 bis 40 % (V/V) RuO_2 bzw. 5 bis 60 % (V/V) Kohlenstoff enthalten.

Die Dünnschichten wurden mit dem dip-coating Verfahren auf Substrate aus Kieselglas, Natron-Kalk-Glas (Objektträgerglas) und Siliziumwafer abgeschieden. Nach dem Trocknen und einer weiteren Wärmebehandlung bei Temperaturen von 450 bis 600 °C haben sie eine Schichtdicke von 30 bis 1000 nm. Die Dickschichten wurden mittels Siebdruck mit einer Dicke von 10 bis 50 μm auf Al_2O_3 -Substrate aufgebracht und bei 200 °C ausgehärtet.

Die Untersuchung der Morphologie der Schichten zeigt eine weitgehend homogene Anordnung der dispergierten nanoskaligen Partikel in der SiO_2 -Matrix. Dabei lagern sich die Ruß-Teilchen mit

einem Durchmesser von 20 bis 100 nm zu stabilen Aggregaten mit einer Größe von 300 bis 900 nm zusammen. Die gebildeten RuO₂-Partikel weisen eine Größe von 10 bis 180 nm auf und agglomerieren zu Clustern, deren Größe mittels grafischer, PC-gestützter Bildverarbeitung analysiert wurde. Die ermittelte Partikelverteilung belegt die gute Reproduzierbarkeit der Schichtherstellung. Die Zunahme der Clustergröße mit steigendem RuO₂-Volumenanteil konnte quantifiziert werden. Die Clustergröße kann durch die Synthesebedingungen beeinflusst werden. So besitzen in Schichten, die in Stickstoff getempert wurden, die Cluster eine Größe von ca. 10⁻¹⁷ m², während die Cluster in den Schichten, die in Luft getempert wurden, eine Größe von ca. 10⁻¹⁵ m² aufweisen.

Im Ergebnis oberflächenanalytischer Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Schichten außer kohlenstoffhaltigen Komponenten keine wesentlichen Verunreinigungen enthalten. Das eingesetzte RuCl₃ wurde völlig zu RuO₂ oxidiert und liegt tetragonal kristallisiert in einer amorphen SiO₂-Matrix vor. Die rußhaltigen Schichten sind röntgenografisch amorph.

Die Untersuchung der elektrischen Eigenschaften der Dünnschichten in Abhängigkeit der Zusammensetzung ergab, dass der spezifische Gleichstromwiderstand in beiden Schichtsystemen mit steigendem Volumenanteil an Füllstoff von 10¹¹ Ω·cm bis 10⁻² Ω·cm sinkt. Dabei findet keine kontinuierliche Änderung des elektrischen Widerstandes statt, sondern oberhalb einer Konzentrationsschwelle sinkt der elektrische Widerstand drastisch ab. Dieses Verhalten kann mit der Perkolationstheorie beschrieben werden. Die Perkolationsschwelle liegt in Korrelation zur Teilchengröße in den kohlenstoffhaltigen Schichten bei 50 % (V/V) und in den RuO₂-haltigen Schichten bei 5,5 % (V/V). Die Schichten, deren Füllstoffanteil an der Perkolationsschwelle liegt, weisen ein nichtlineares I-V Verhalten auf, während lineares I-V Verhalten bei höheren Füllstoffgehalten nachgewiesen wird. Dieses Verhalten kann anhand eines geometrischen Modells von leitenden kugelförmigen Partikeln in einer isolierenden Matrix diskutiert werden, wobei ein

Strom dann fließt, wenn die leitenden Teilchen sich direkt berühren oder nur durch eine dünne isolierende Schicht getrennt sind. In den Schichten, deren Füllstoffgehalt an der Perkolationsschwelle liegt, gibt es noch wenige sich direkt berührende Füllstoffteilchen, deshalb erfolgt der Ladungstransport durch den Tunnel-Effekt. Daher besitzen die Schichten ein nichtlineares I-V-Verhalten. In den Schichten, deren Füllstoffkonzentration schon die Perkolationsschwelle überschritten hat, sind genügend Strompfade sich berührender Füllstoffpartikel vorhanden, deshalb weisen die Schichten ein lineares I-V Verhalten auf.

Der Einfluss der Präparationsbedingungen der Schichten zeigt sich z.B. darin, dass die RuO₂-haltigen Schichten, die in Stickstoff getempert wurden, einen höheren spezifischen Widerstand besitzen, weil durch den Sauerstoffmangel in diesen Schichten nur kleinere RuO₂-Partikel und Cluster entstehen können.

Das Wechselstrom-Verhalten der elektrischen Eigenschaften von Dünnschichten mit einem niedrigen Füllstoffanteil ist durch einen hohen Widerstand und eine starke Frequenzabhängigkeit gekennzeichnet. Dagegen zeigen die Schichten mit hohem Ruß- bzw. Rutheniumoxidgehalt wegen der Dominanz der Füllstoffeigenschaften eine geringe Frequenzabhängigkeit. Diese Unterschiede im Verhalten zwischen den verschiedenen Bereichen der Füllstoffkonzentration kann mit Hilfe der Gleichung (3.1.3-4) beschrieben werden, die den Tunnel-Effekt berücksichtigt. Die Frequenzabhängigkeit der Impedanz der Schichten kann mit Hilfe eines RC-Parallelkreises beschrieben werden.

Der Temperaturkoeffizient des Widerstandes im Temperaturbereich von -30 bis 150 °C (1 kHz) von Schichten, die aus einer SiO₂-Matrix und 60 % (V/V) Kohlenstoff bestehen, ergab erwartungsgemäß einen negativen Wert von -760 ppm/K. Die RuO₂-haltigen Schichten mit 30 % (V/V) RuO₂ weisen dagegen einen sehr geringen Temperaturkoeffizienten von 30 ppm/K auf. Dieser wesentlich kleinere Temperaturkoeffizient kann durch den thermisch aktivierten Tunnel-Effekt und die geringe

Schichtdicke erklärt werden. Dieser Temperaturkoeffizient ist klein genug, um für eine praktische Anwendung für Schichtwiderstände von Interesse zu sein.

Die Untersuchungsergebnisse belegen, dass die elektrischen Eigenschaften der Sol-Gel-Schichten über die Teilchenart des leitenden Füllstoffs, dessen Volumenanteil und seine Orientierung sowie durch die Präparationsbedingungen eingestellt und anhand eines geometrischen Modells diskutiert werden können.

Eine Strukturierung der Schichten wurde mittels Lithographie und Siebdruck realisiert.

Die graphithaltigen Sol-Gel-Schichten können mit der für die Herstellung von Dickschichtwiderständen gängigen Methode des Siebdrucks aufgebracht werden. Um eine für den Siebdruck ausreichende höhere Viskosität des Sols zu erreichen, erfolgte die Zugabe von ca. 10% Aerosil® als Verdickungsmittel mit tixotropen Eigenschaften. Für die Strukturierung RuO₂-haltiger Schichten wurde ein Lithographieverfahren angewandt. Es gelang, nach dem Maskieren mit Fotolack, die verbliebenen SiO₂-RuO₂ Schichtbereiche selektiv mit Fluorwasserstofflösung wegzuzüßen. Die Herstellung von neuen Bauelementen unter Verwendung von Sol-Gel-Schichten sollte daher mit bekannten Technologien kostengünstig möglich sein.

Mittels Siebdruck wurden erstmals SMD-Widerstände hergestellt, die aus einer kohlenstoffhaltigen Sol-Gel-Funktionsschicht und einer Sol-Gel-Passivierungsschicht bestehen. Die kohlenstoffhaltigen Schichten können darüber hinaus auch für regelbare Widerstände und Wegsensoren mit erhöhter Abriebfestigkeit und Temperaturbeständigkeit eingesetzt werden. Durch Dip-coating wurden dünne RuO₂-haltige Sol-Gel-Schichten für SMD-Widerstände abgeschieden. Weiterhin können diese RuO₂-haltigen Schichten in Feuchtsensoren verwendet werden.

6. Literaturverzeichnis

- [1] H. K. Schmidt: Anorganische Synthesemethoden -Das Sol-Gel-Verfahren-, Chemie in unserer Zeit 35. Nr. 3 (2001).
- [2] B. M. Novak: Hybrid Nanocomposite Materials –Between Inorganic Glass and Organic Polymers-, Adv. Mater. 5 No. 6 (1993).
- [3] S. Sakka: Sol-Gel-Hou no Ouyou –Hikari, Denshi, Kagaku, Seitai Kinou Zairzou no Teion Gousei- (Anwendung der Sol-Gel Technik –Optik, Elektronik, Chemie, Synthese von funktionellen Biomaterialien-), Agune Shyofu Shya (1997) (Japanisch).
- [4] A. Elshabini-Riad and F. D. Barlow III: Thin Film Technology Handbook, McGraw-Hill 1-1, 1-37 (1997).
- [5] W. L. Warren et al.: Sol-Gel Thin Film Electronic Properties, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. vol. 180, 413 (1990).
- [6] S. Sakka and H. Kozuka: Sol-Gel Preparation of Coating Films Containing Noble Metal Colloids, J. Sol-Gel Sci. Technology 13, 701-5 (1998).
- [7] H. Shiomi, M. Sakai, M. Nakamura and Y. Matsumura: Preparation and Characterization of Glass Composite Using Metal Particles Coated with Semiconductive SnO₂ Fine Particles Obtained via Sol-Gel Method, J. Mater. Sci. in Electronics 8 179-88 (1997).
- [8] J. F. Tressler, K. Watanabe and M. Tanaka: Synthesis of Ruthenium Dioxide Thin Film by a Solution Chemistry Technique, J. Am. Ceram. Soc., 79[2] 525-9 (1996).
- [9] Y. Murakami, S. Tsuchiya, K. Yahikozawa and Y. Takasu: Preparation of Ultrafine RuO₂ and IrO₂ Particles by a Sol-Gel Process, J. Materials Science Ltte. 13 1773-4 (1994).
- [10] M. Guglielmi, P. Colombo, V. Rigato, G. Battaglin, A. Boscolo-Boscoletto and A. DeBattisti: Compositional and Microstructural Characterization of RuO₂-TiO₂ Catalysts Synthesized by the Sol-Gel Method, Electrochem. Soc., 139[6]1655-61(1992).

- [11] T. Burkhart, M. Menning, H. Schmidt and A. Licciulli: Nano Sized Pd Particles in a SiO₂ Matrix by Sol-Gel Processing, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 346*, 779-84 (1994).
- [12] Hayakawa, Z. Iwamoto, K. Kikuta and S. Hirano: Gas Sensing Properties of Metal-Organics Derived Pt Dispersed-TiO₂ Thin Film Fired in NH₃, *Sensors and Actuators B* 67, 270-274 (2000).
- [13] C. A. Papadopoulos and J. N. Avaritsiotis: A Model for the Gas Sensing Properties of Tin Oxide Thin Films with Surface Catalysts, *Sensors and Actuators B* 28, 201-210 (1995).
- [14] H. -E. Endres und S. Drost: Vergleich dielektrischer Gassensoren: CHEMFET's und Interdigitalkondensatoren, *SENSOR 91 Kongressband IV*, 7-20 (1991).
- [15] L. Fladin et al.: Anomalous percolation transition in carbon-black-epoxy composite materials, *Phys. Rev. B* 59, 22, 14349 (1999).
- [16] Prodromidis, Mamas I., Karayannis and Miltiades I.: Enzyme based Amperometric Biosensors for Food Analysis, *Electroanalysis*, 14, 241 (2002).
- [17] K. Fujiki, T. Ogasawara and N. Tsubokawa: Preparation of a silica gel-carbon black composite by the sol-gel process in the presence of polymer-grafted carbon black, *J. Mat. Sci.*, 33, 1871 (1998).
- [18] H. Over: Ruthenium dioxide, a fascinating material for atomic scale surface chemistry, *Appl. Phys. A*, 75, 37 (2002).
- [19] T. Yamaguchi, and Y. Nakamura: Sol-gel processing and conduction mechanism of RuO₂-glass thick-film resistors, *J. Am. Ceram. So.* 78, 1372-74 (1995).
- [20] M. Mashita und M. Yoshida: *Hakumakougaku Handbook (Handbuch für Dünnschicht-Technik)*, Kodansya (1998) (Japanisch).
- [21] K. W. Mertz und H. A. Jehn: *Praxishandbuch moderne Beschichtungen*, Hanser, 153-73 (2001).

- [22] C. J. Brinker: Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on Structure, *J. Non-Crystalline Sol.* 100 31-50 (1988).
- [23] J. Koriath: Erzeugung von SiO₂-Beschichtungen auf Siliziumoberflächen durch Sol-Gel-Prozesse zur Modifizierung der elektrischen Eigenschaften, Shaker Verlag 15-27 (2001).
- [24] S. Sakka: Sol-Gel-Hou no Kagaku –Kinousei Garasu oyobi Seramikkusu no Teiongousei- (Sol-Gel Technik –Synthese von funktionellen Glas- und Keramikmaterialien-), *Agune Shyofu Shya* 85-96 (1988) (Japanisch).
- [25] T. Ishida und A. Shimizu: Handoutai Soshi (Semiconductor Devices), Corona Publishing Co., (1992) (Japanisch).
- [26] H. Hirai, Y. Inukai, K. Narita, K. Andou, M. Ieda und Y. Hamakawa: Daigakukatei Denki Denshi Zairyou (Werkstoff für Elektrotechnik/Elektronik), Ohmsha, 275-81 (1991) (Japanisch).
- [27] A. Bunde und S. Havlin (Eds.): *Fractals and Disordered Systems*, Springer (1996).
- [28] T. Odagaki: *Perkolation no Kagaku (Introduction to Percolation Physics)*, Syoukabou (1993) (Japanisch).
- [29] A. Szpytma and A. Kusy: On the Segregation of the Conductive Phase in RuO₂-Based Thick Resistive Films, *Thin Solid Films*, Vol. 121, 4, 263-70 (1984).
- [30] A. Kusy and E. Listkiewicz: Percolation Network for Thick Resistive Films, *Solid-State Electronics*, Vol, 31, 5, 821-30 (1988).
- [31] A. Kusy: Classical Percolation Threshold and Resistance versus Temperature Behaviour of RuO₂-Glass Films, *Physica B* 240, 226-41 (1997).
- [32] W. D. Ryden A. W. Lawson, and C. C. Sartain: Electrical Transport Properties of IrO₂ and RuO₂, *Physical Rev. B*, vol. 1, Nr. 4, 1494-500 (1970).

- [33] G. E. Pike and C. H. Seager: Electrical Properties and Conduction mechanisms of Ru-Based Thick-Film (Cermet) Resistors, *J. Appl. Phys.* 48(12), 5152-69 (1977).
- [34] H. Kondou: *Denkikeisoku* (Elektromesstechnik), Morikita Syuppan, 86-93 (1997) (Japanisch).
- [35] G. Lautz und R. Taubert: *Praktische Physik*, B. G. Teubner·Stuttgart(1968).
- [36] Hollemann-Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 101. Auflage S. 833.
- [37] S. Nakamura, K. Saito, G. Sawa and K. Kitagawa: Percolation Threshold of Carbon Black-Polyethylene Composites, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 36, Pt.1, 5163-5168 (1997).
- [38] S. Nakamura, K. Saito, G. Sawa, K. Kitagawa and A. Snarskii: Critical Exponent of Conductivity and Percolation Phenomena of Carbon Black-Polyethylene Composites, *T.IEE Japan*, Vol. 117-A, No.4, 371-380 (1997) (Japanisch).
- [39] S. Nakamura, K. Saito, G. Sawa und K. Kitagawa: Electrical Conduction Mechanism of Carbon Black-Polyethylene Composites Below the Percolation Threshold, *T. IEE Japan*, Vol.118-A, No.3 280-286 (1998) (Japanisch).
- [40] S. Nakamura, T. Tomimura and G. Sawa: Frequency Dependence of Conductivity Carbon Black-Polyethylene Composites Below and the Percolation Threshold, *T. IEE Japan*, Vol.119-A, No. 2, 224-230 (1999) (Japanisch).
- [41] P.F. Carcia, A. Ferretti and A. Suna: Particle Size Effects in Thick Film Resistors, *J. Appl. Phys.* 53(7), 5282-8 (1982).
- [42] R. G. Vadimsky, R. P. Frankenthal and D. E. Thompson: Ru and RuO₂ as Electrical Contact Materials: Preparation and environmental Interaction, *Electrical Contact Materials*, 126[11] 2017-23 (1979).
- [43] R. A. Hafer: *Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie Teil II Oberflächenmodifikation*

- durch Teilchen und Quanten, Springer-Verlag, 190-1 (**1991**).
- [44] A. A. Appen: Berechnung der optischen Eigenschaften, der Dichte und des Ausdehnungskoeffizienten aus ihrer Zusammensetzung, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 69, 841-844 (**1949**).
- [45] A. J. Moulson and J. M. Herbert: Electroceramics, Chapman and Hall, 79-82 (**1990**).
- [46] M. Bobeth and G. Diener: Field Fluctuations in Multicomponent Mixtures, J. Mechan. Phys. Solids 34, 1, 1-17 (**1986**).
- [47] L. Kumari, V. Parasad and S. V. Subramanyam: Effect of Iodine Incorporation on the Electrical Properties of Amorphous Conducting Carbon Films, Carbon 41, 1841-6 (**2003**).
- [48] Armelle Le Corre: Statistische Gefügeanalyse, Leitfähigkeitsverhalten und elektrische Transportmechanismen im RuO₂/Glas Verbundwerkstoff, Fakultät Chemie der Universität Stuttgart, Dissertation (**1992**).
- [49] R. Veyhl: Materialauswahl für dünne Schichten mit extrem hohem spezifischen elektrischen Widerstand und Charakterisierung des Herstellprozesses für diskrete axiale Bauelemente, Fakultät für Maschinenbau und Elektrotechnik der technischen Universität Carolo-Wilhemina, Dissertation (**1996**).
- [50] H. Neumann und K. Schärfer: Elektrische und elektronische Messtechnik, Akademie-Verlag·Berlin, 66-7 (**1984**).
- [51] R. Racho, P. Kuklinski und K. Krause: Werkstoffe für die Elektrotechnik und Elektronik, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 196 (**1985**).

7. Anhang

Anhang 1

Die Röntgenbeugungsuntersuchungen wurden mit einem *XRD 300TT* der Firma *Seifert* ausgeführt.

Abb.A-1 zeigt ein Röntgenbeugungsspektrum der SiO_2 -20 RuO_2 Schicht, die unter Luft bei 450°C getempert wurde. Es wurde ein ähnliches Spektrum, wie in Abb. 3.2.2-8 bereits dargestellt, ermittelt.

Dies weist nach, dass das RuO_2 in den Schichten nach der Wärmebehandlung bei 450°C tatsächlich auskristallisiert ist.

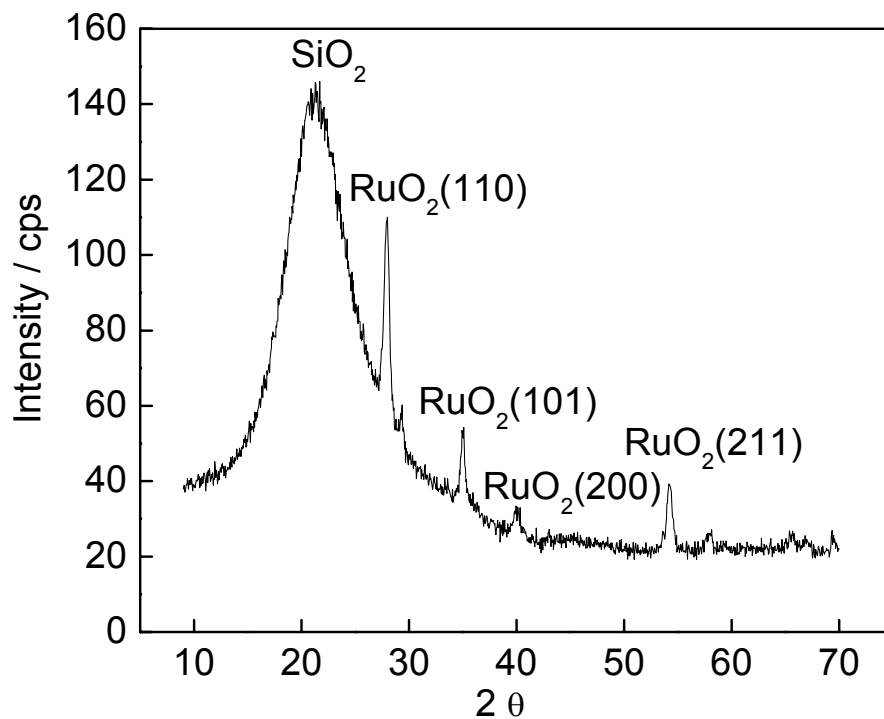


Abb. A-1 Röntgenbeugungsspektrum der SiO_2 -20 RuO_2 Schicht
(Wärmebehandlung bei 450°C / 20min)

Anhang 2

An einer Schicht, die aus einer SiO_2 Matrix und 5%(V/V) RuO_2 besteht, wurde die elektronenmikroskopische Untersuchung mit einem Hitachi S4100 ausgeführt. Diese Schicht wurde unter Stickstoff bei 450°C getempert. Die Clusterverteilung wurde wie in Kapitel 3.2.2 analysiert:

Zahl des Clusters	$132 / 10^{-12} \text{ m}^2$
Clustergröße (Durchschnitt)	$0,3 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$
durchschnittlicher Längendurchmesser	25 nm
durchschnittlicher Kurzdurchmesser	15 nm
mit Clustern besetzte Fläche	4,4 %

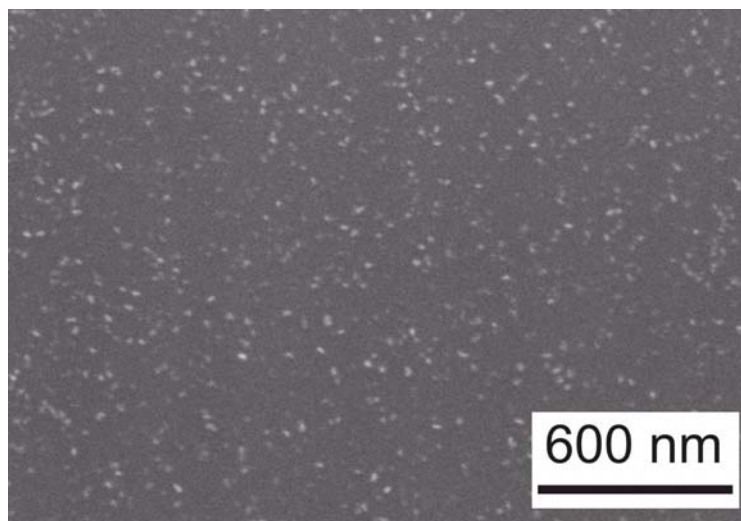


Abb. A-2

REM-Aufnahme einer SiO_2 -5 RuO_2 Schicht

Danksagung

Abschließend möchte ich mich bei allen bedanken, die Anteil an der Anfertigung dieser Arbeit hatten. Zunächst danke ich meinem Betreuer und Gutachter **Dr. Th. Hübert**, VIII. 21, BAM Berlin, und meinem Doktorvater und Gutachter **Prof. Dr. H. Thust**, TU-Ilmenau, für die zu jeder Zeit gewährte wissenschaftliche Beratung und Unterstützung.

Herzlich danke ich auch **Prof. Dr. Ch. Knedlich**, TU-Ilmenau; seine Übernahme eines Gutachtens ist mir eine besondere Freude.

Der **Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM)** danke ich für die Möglichkeit zu promovieren und für die fachliche, experimentelle und finanzielle Unterstützung.

Für die wertvollen wissenschaftlichen Beratungen und Diskussionen, die experimentelle Hilfe, Freundlichkeit, gemeinsam verbrachte schöne Zeit und Ermutigung danke ich **Frau K. Keil, Dr. U. Banach, Frau H. Lorenz, Dr. A. Klyszcz, Dr. J. Oleksy-Frenzel, Herrn A. Lorek, Herrn J. Raesch.**

Dr. B. Unger und **Dr. I. Hasegawa** danke ich, dass sie den Grundstein für die Möglichkeit einer Promotion in der BAM in Deutschland gelegt haben.

Frau B. Strauß, Herrn M. Weise, Frau M. Männ, Frau S. Reetz und **Herrn A. Lippitz** danke ich herzlich für die weitere experimentelle Hilfe.

Prof. Dr. S. Inaba, Gifu National College of Engineering, **Dr. Y. Sakagami** und **Dr. H. Yoshida**, Gifu University, danke ich für die Inspiration, die wissenschaftliche Laufbahn einzuschlagen.

Für Ermutigung, Freundlichkeit, schöne Momente und vieles andere danke ich Herrn **Y. Tada**.

Mein letzter und großer Dank gebührt **meiner Mutter**.