

# **Amorphe diamantartige Kohlenstoffschichten für integrierte pH-Sensoren**

Vom Fachbereich Elektrotechnik und Informationstechnik  
der Universität Hannover  
zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor-Ingenieur  
genehmigte Dissertation  
von

Dipl.-Ing. Frank Schitthelm  
geboren am 27. November 1963 in Bremen

2002

1. Referent : Prof. Dr.-Ing. Karl Hofmann
2. Referent : Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Mathis

Tag der Promotion : 12.12.2002

## Kurzfassung

In dieser Arbeit wurden amorphe, diamantartige Hartkohlenstoffschichten (DLC-Diamond-like carbon) mittels eines Electron Cyclotron Resonance (ECR) Mikrowellen angeregten Methan- ( $\text{CH}_4$ ) bzw. Ethin- ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) Plasmas im Niederdruckbereich auf 4“-Silizium-Substraten abgeschieden. Die typischen Eigenschaften derartiger Schichten sind ihre hohe mechanische Härte und die Resistenz gegenüber aggressiven, wässrigen Lösungen. Die elektronischen Eigenschaften der Schichten wurden durch I/V und C/V Messungen ermittelt. Die Leitungsmechanismen innerhalb der amorphen Kohlenstoffschichten können durch die Poole-Frenkel Emission, die Schottky Emission und dem raumladungsbegrenzten Strom beschrieben werden. Der jeweils dominierende Leitungsmechanismus wird durch die herstellungsbedingte kinetische Energie der  $\text{C}_x\text{H}_x^+$  Ionen und dem Einbau von aromatischen Clustern in die amorphe Gitterstruktur bestimmt. Die Untersuchung der elektronischen Eigenschaften dieser Schichten zeigen neben sehr unterschiedlichen Leitungsmechanismen auch dynamische Ladungsverschiebungen und Ladungsspeichereffekte, die auf das Trappen von Ladungsträgern zwischen leitfähigen Clustern in der Struktur zurückgeführt werden können.

Die elektrochemische Charakterisierung weist eine pH-Sensitivität im Bereich von 30-58 mV/pH und eine Langzeitdrift des Sensorsignals im Bereich von 0,3-100 $\mu\text{V}/\text{h}$  auf. Vergleichende Untersuchungen mit MOCVD-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> als sensitive Schicht zeigen die Möglichkeit der erstmaligen Herstellung eines Differenz pH-Sensors basierend auf DLC und MOCVD-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

**Schlagwörter:** DLC, Leitungsmechanismen, pH-Sensor, ISFET, ECR

## Abstract

Amorphous Diamond like carbon (DLC) thin films were deposited on to 4"-silicon wafers by an electron cyclotron resonance (ECR) microwave excited methane (CH<sub>4</sub>) or ethine (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) plasma at low pressure. Electronic characterisation of DLC films were performed by I/V and C/V measurements using MIS-structures. Whereas the electrochemical pH-characteristics were measured using simple electrolyte-insulator-semiconductor (EIS) structures and ion-sensitive field-effect transistors (ISFET). It is shown, that the type of carrier transport mechanism in DLC films depends on the process conditions and that the electrical conductivity varies over a wide range. This can be adjusted mainly by the kinetic energy of the C<sub>x</sub>H<sub>x</sub><sup>+</sup> ions and the condensation of aromatic clusters during the deposition of the layer. The dominant charge transport mechanism in DLC films based on a methane plasma is a mixture of the Poole-Frenkel emission and the Schottky-Richardson effect. The charge flow for ethine based DLC films is normally space-charge limited. The electronic conductivity of DLC films deposited with ethine as process gas is typically about five orders of magnitude higher than methane based films. Beside the different electronic conductivity's, also the drift of charges and memory effects could be observed.

The electrochemical characterisation shows a pH-sensitivity in the range of 30-58 mV/pH and a long-term pH signal stability in the range of 0.3-100 μV/h. Based on the different pH-sensitivities it is possible to produce a pH-sensor in differential mode using DLC/DLC or DLC/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> combinations for the sensitive layers.

**Keywords:** DLC, electronic conduction, pH-sensor, ISFET, ECR



## Inhaltsverzeichnis

|   |     |
|---|-----|
| Verzeichnis der verwendeten Symbole.....  | III |
| Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen.....  | V   |
| Einleitung.....   | 1   |
| 1 Diamant und diamantartige Kohlenstoffschichten.....   | 4   |
| 1.1 Kristallographische Struktur des Kohlenstoffs.....  | 5   |
| 1.1.1 Graphitgitter.....  | 5   |
| 1.1.2 Diamantgitter.....  | 5   |
| 1.2 Diamantartige Kohlenstoffschichten.....   | 6   |
| 2 Verfahren der Diamantsynthese.....  | 9   |
| 2.1 Hochdruckverfahren.....   | 9   |
| 2.2 Niederdruckverfahren.....   | 10  |
| 2.2.1 Thermisch aktiviert.....  | 11  |
| 2.2.2 Niederdruckplasmen.....   | 12  |
| 2.2.3 Thermische Plasmen.....   | 15  |
| 3 Experimentelle Prozeßtechnik.....   | 16  |
| 3.1 ECR-PACVD Prozeßanlage.....   | 16  |
| 3.1.1 Prozeßablauf und systembedingte Grenzen.....  | 19  |
| 3.2 Abscheidung diamantartiger Kohlenstoffschichten.....  | 21  |
| 3.3 Grundlagen zur Elektron Zyklotron Resonanz.....   | 21  |
| 3.4 Komposition und Dekomposition reaktiver Gase im ECR-Plasma.....                                 | 25  |
| 3.5 Prozeßcharakterisierung.....  | 31  |
| 3.5.1 Wachstumsraten und optische Schichteigenschaften.....   | 31  |
| 3.5.1.1 Ethingas basierende Schichten.....  | 32  |
| 3.5.1.2 Methangas basierende Schichten.....   | 37  |
| 3.5.1.3 Ethin/Methan Gasgemische.....   | 39  |
| 3.5.2 Kantenbedeckung.....  | 41  |
| 3.5.3 Thermische Stabilität für Ausheilprozesse.....  | 43  |
| 4 Elektronische Leitungsmechanismen.....  | 48  |
| 4.1 Theorie der elektronischen Leitungsmechanismen.....   | 48  |
| 4.1.1 Kontaktbegrenzende Leitungsmechanismen.....   | 49  |
| 4.1.1.1 Schottky Emission.....  | 49  |
| 4.1.1.2 Fowler-Nordheim Tunneln.....  | 51  |
| 4.1.2 Volumenbegrenzte Leitungsmechanismen.....   | 52  |
| 4.1.2.1 Poole-Frenkel Emission.....   | 53  |
| 4.1.2.2 Hopping.....  | 56  |
| 4.1.2.3 Raumladungsbegrenzter Strom.....  | 57  |
| 4.2 Experimentelle Ergebnisse.....  | 59  |
| 4.2.1 Darstellungsformen zur Ermittlung der Leitungsmechanismen in<br>diamantartigen Schichten..... | 62  |
| 4.2.2 Leitungsmechanismen von Methangas basierende dünnen<br>Hartkohlenstoffschichten.....          | 65  |
| 4.2.3 Leitungsmechanismen von Ethingas basierende dünnen<br>Hartkohlenstoffschichten.....           | 76  |

---

|  |     |
|--|-----|
| 5 C/V-Charakteristik des Metall-DLC-Silizium Systems.....  | 84  |
| 5.1 Meßtechnik.....  | 88  |
| 5.2 Experimentelle Ergebnisse.....   | 89  |
| 6 Elektrochemische Charakterisierung.....  | 97  |
| 6.1 Das System Elektrolyt-Isolator-Halbleiter.....   | 98  |
| 6.2 Übergang Isolator/Elektrolyt.....  | 98  |
| 6.3 Meßtechnik.....  | 101 |
| 6.4 Experimentelle Ergebnisse.....   | 107 |
| 6.4.1 pH-Wert Sensitivität und Hystereseeffekte unterschiedlich<br>beschichteter EIS-Strukturen..... | 107 |
| 6.4.2 pH-Wert Sensitivität und Hystereseeffekte unterschiedlich<br>beschichteter ISFET's.....        | 113 |
| 6.4.3 Erzielte Langzeitstabilität des Sensorsignals von ISFET's.....                                 | 117 |
| 6.4.4 Einschwingverhalten ohne pH-Wert Variation.....  | 119 |
| 6.4.5 Differenzsensor.....   | 120 |
| 7 Zusammenfassung.....   | 123 |
| 8 Summary.....   | 125 |
| 9 Anhang.....  | 127 |
| 9.1 Aufbau der ECR-Prozeßanlage.....   | 127 |
| 9.1.1 Realisierung des Hochspannungspulsgenerators.....  | 129 |
| 9.2 Meßanordnungen für Strommessungen durch dünne Schichten.....                                     | 131 |
| 9.3 Meßanordnung für die Bestimmung der Kapazitäts-/Spannungskurven...                               | 134 |
| 9.4 Meßanordnung für EIS-Strukturen.....   | 136 |
| 9.5 Meßanordnung für ionensensitive Feldeffekttransistoren.....                                      | 138 |
| 9.6 Meßanordnung für Messungen im Elektrolyten.....  | 140 |
| 9.7 Meßanordnung für die Bestimmung von Ladungsträgerbeweglichkeiten..                               | 143 |
| Stichwortverzeichnis.....  | 146 |
| Literaturverzeichnis.....  | 149 |

**Verzeichnis der verwendeten Symbole**

| Symbol         | Name  | Einheit                          |
|----------------|---|----------------------------------|
| A              | Richardson Konstante                                  | A/cm <sup>2</sup> K <sup>2</sup> |
| A*             | effektive Richardson Konstante                        | A/cm <sup>2</sup> K <sup>2</sup> |
| B              | magnetische Induktion                                 | Vsec/m <sup>2</sup>              |
| C <sub>H</sub> | Helmholtzkapazität                                    | F                                |
| D              | Diffusionskonstante                                   | cm <sup>2</sup> /sec             |
| e              | Ladung eines Elektrons                                | C                                |
| E              | elektrische Feldstärke                                | V/cm                             |
| $\omega_c$     | Zyklotronfrequenz                                     | 1/sec                            |
| $\omega_i$     | Ionen Plasmafrequenz                                  | 1/sec                            |
| F              | Kraft   | N                                |
| h              | Planck Konstante                                      | J sec                            |
| $\Phi$         | Potential, Barrieren Höhe                             | V                                |
| j              | Stromdichte   | A/cm <sup>2</sup>                |
| k              | Boltzmann Konstante                                   | J/K                              |
| $\mu$          | Ladungsträgerbeweglichkeit                            | cm <sup>2</sup> /Vsec            |
| m*             | effektive Masse des Elektrons                         | kg                               |
| m <sub>0</sub> | Masse des Elektrons                                   | kg                               |
| n              | Elektronendichte                                      | 1/cm <sup>3</sup>                |
| $\epsilon_0$   | Dielektrizitätskonstante des Vakuums                  | F/cm                             |
| $\epsilon_i$   | relative Dielektrizitätskonstante                     | --                               |
| p              | Druck   | Pascal                           |
| q              | Elementarladung                                       | C                                |
| r <sub>c</sub> | Radius der Zyklotronkreisbahn                         | m                                |
| $\sigma$       | spezifische Leitfähigkeit / spezifische Ladungsdichte | 1/ $\Omega$ cm                   |
| T              | absolute Temperatur                                   | K                                |
| $\tau_0$       | Zeitkonstante   | 1/sec                            |
| W              | Energie   | eV                               |
| $\hbar$        | reduzierte Plank Konstante                            | J sec (h/2 $\pi$ )               |
| $\pi$          | Ludolphsche Zahl = 3,141592653.....                   | --                               |
| N <sub>C</sub> | Zustandsdichte im Leitungsband                        | 1/cm <sup>3</sup>                |
| N <sub>T</sub> | Trapdichte  | 1/cm <sup>3</sup>                |
| N <sub>D</sub> | Dichte der Donatoren                                  | 1/cm <sup>3</sup>                |

| <b>Symbol</b> | <b>Name</b>                          | <b>Einheit</b> |
|---------------|--------------------------------------|----------------|
| $E_C$         | energetische Lage des Leitungsbandes | eV             |
| $E_F$         | energetische Lage des Fermi-Niveaus  | eV             |
| $\Gamma_S$    | Sprungfrequenz                       | 1/sec          |

## Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

| Abkürzung                      | Name   |
|--------------------------------|--|
| a-C                            | amorphe Diamantschicht   |
| a-C:H                          | amorphe wasserstoffterminierte Diamantschicht  |
| amu                            | atom mass unit   |
| C/V                            | Capacity/Voltage   |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>  | Ethin (Acetylen)   |
| C <sub>H</sub>                 | Helmholtzkapazität   |
| CH <sub>4</sub>                | Methan   |
| CVD                            | Chemical Vapor Deposition  |
| DC                             | Direct Current   |
| DLC                            | Diamond Like Carbon  |
| ECR                            | Electron Cyclotron Resonance   |
| HF                             | Hochfrequenz   |
| HFCVD                          | Hot Filament Chemical Vapour Deposition  |
| HPHT                           | High Pressure High Temperatures  |
| IHP                            | Inner Helmholtz Plane  |
| ISFET                          | Ionensensitiver Feldeffekttransistor   |
| LPCVD                          | Low Pressure Chemical Vapour Deposition  |
| MFC                            | Mass Flow Controller   |
| MIM                            | Metall Insulator Metall  |
| MIS                            | Metall Insulator Semiconductor   |
| MOCVD                          | Metall Oxide Chemical Vapour Deposition  |
| MOS                            | Metall Oxide Semiconductor   |
| MW                             | Mikrowelle   |
| M-XX                           | M- steht für eine Verbindung zwischen ein Metalloxid und geladenen Gruppen in einer Lösung |
| OHP                            | Outer Helmholtz Plane  |
| PACVD                          | Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition   |
| PECVD                          | Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition   |
| REM                            | Raster Elektronen Mikroskopie  |
| RTOS                           | Real Time Operation System   |
| RTP                            | Rapid Thermal Process  |
| Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | Siliziumnitrid   |
| SiO <sub>2</sub>               | Siliziumdioxid   |

---

| <b>Abkürzung</b>               | <b>Name</b>  |
|--------------------------------|--|
| Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Tantalpentoxid   |
| TAETO                          | Firmenbezeichnung von Schuhmacher für Tantal(V)ethanolat |

## Einleitung

Diamant und diamantartige Hartkohlenstoffschichten (DLC-Diamond like carbon) besitzen außerordentliche mechanische, optische, thermische und elektronische Eigenschaften verbunden mit einer hohen chemischen Resistenz<sup>1</sup> unter nahezu allen Umgebungsbedingungen. Diese Materialeigenschaften haben in den letzten Jahren zu einem stetig wachsenden industriellen Interesse geführt. Dabei gründet sich das Hauptinteresse u.a. auf die Veredlung von Werkzeugen im Maschinenbau und des Oberflächenschutzes in der chemischen Verfahrenstechnik. Die Biokompatibilität der Schichten ist wichtig im Bereich der Medizintechnik und der Lebensmittel- bzw. Verpackungsindustrie. Aufgrund der optischen Transparenz im infraroten Spektralbereich werden diamantartige Kohlenstoffschichten in der Infrarot-Optik eingesetzt.

Während die Herstellung von Industriediamanten in Autoklaven<sup>i</sup> nach dem Hochdruck-Hochtemperatur (HPHT)-Prozeß schon seit den 60er Jahren zum Stand der Technik gehört, konnten erst in den letzten Jahren bemerkenswerte Erfolge auf dem Gebiet der Herstellung von Diamantfilmen, für die der HPHT-Prozeß nicht geeignet ist, erzielt werden. Zu unterscheiden sind hier Verfahren, die auf das rein kristalline und polykristalline Wachstum im kubischen Diamantgitter abzielen und solche, bei denen eher eine amorphe Kohlenstoffmatrix mit eingebetteten Diamantkristalliten und wasserstoffgesättigten  $sp^3$  Bindungen, sogenannte diamantartige Kohlenstoffschichten, entstehen. Obwohl bei den letzteren Verfahren keine reine Diamantstruktur erzielt wird, so liegt deren Vorteil in der geringen thermischen Belastung der zu beschichtenden Materialien. Dadurch erschließt sich ein breites Anwendungsfeld diamantartiger Kohlenstoffschichten, gerade auch in der Mikroelektronik. Im wesentlichen basieren diese Verfahren auf der Nieder- und Hochfrequenz plasmaaktivierten Pyrolyse von Kohlenwasserstoff Verbindungen. Ein neues Anwendungsgebiet für diamantartige Kohlenstoffschichten wurden von W. Treichel et. al.<sup>2, 3</sup> und H. Voigt<sup>4</sup> für den Bereich der potentiometrisch arbeitenden pH-Sensoren erschlossen. Die Kombination der Materialeigenschaften aus hoher chemischer Resistenz, mechanischer Härte<sup>5</sup> und der pH-Sensitivität erweitern das Einsatzgebiet mikroelektronisch hergestellter pH-Sensoren auf der Basis von ionensensitiven Feldeffekttransistoren (ISFET) in die Bereiche aggressiver

---

i Bei einem Autoklav handelt es sich um einen druckfesten, beheizbaren Behälter der für chemische Reaktionen unter erhöhten Druck eingesetzt wird.

Umgebungen und extremer pH-Werte, die durch herkömmliche Techniken nur eingeschränkt abgedeckt sind.

Die am häufigsten verwendeten pH-sensitiven Materialien im Gatebereich eines ISFETs sind Tantalpentoxid, Aluminiumoxid und Siliziumnitrid. Diese Schichten sind wegen ihrer chemischen Stabilität und der pH-Empfindlichkeit gut geeignet für ionensensitive Feldeffekttransistoren. Die Signalstabilität und das dynamische Ansprechverhalten ist aufgrund einer elektrolytabhängigen Änderung des Oxidationszustandes der Oberfläche und der darunter liegenden Atomlagen gerade bei Siliziumnitrid und Aluminiumoxid unbefriedigend. Detaillierte Untersuchungen zur Signalstabilität dieser Schichten und deren Ursachen wurden unter anderem von S. Jamasb et. al.<sup>6</sup> und P. Woias et. al.<sup>7</sup> durchgeführt. Allein Tantalpentoxid, hergestellt auf der Basis eines metallorganischen Precursors im Niederdruck CVD-Verfahren, ist gut geeignet als Beschichtung für ISFETs [siehe Kapitel 6.4.5]. Selbst unter Verwendung weniger gut geeignete Herstellungsverfahren für Tantalpentoxid wie gesputtertes Tantalpentoxid oder nachträglich oxidiertes Tantalschichten, die zu nicht-stöchiometrischen und streßbehafteten Schichten führen, werden bessere Sensoreigenschaften erzielt<sup>8</sup>, als dies bei Siliziumnitrid oder Aluminiumoxid erreicht wurde.

In dieser Arbeit wurden die Eigenschaften von diamantartigen Kohlenstoffschichten untersucht, die mittels eines Electron-Cyclotron-Resonance (ECR)-Mikrowellen angeregten Methan und Ethin Plasmas für den Einsatz als pH-Wert empfindliche Schicht bei ISFETs hergestellt wurden. Da die DLC-Schichten im Gatebereich von MOS-Bauelementen eingesetzt werden, ist eine Beeinflussung des elektrischen Verhaltens der Bauelemente aufgrund der spezifischen elektronischen Eigenschaften der amorphen DLC-Schichten zu erwarten. Daher ist ein Teil der Arbeit ausgerichtet auf die Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften unterschiedlich hergestellter Schichten in Hinblick auf die Kompatibilität in einem MOS-System. Basierend auf diesen Erkenntnissen, unabhängig von chemischen Grenzflächeneffekten, wird versucht das dynamische Ansprechverhalten der Sensoren zu erklären. Die Kenntnis der elektronischen Eigenschaften ist Grundlage für eine gezielte Auswahl von Prozeßparametern zur Herstellung von DLC-Schichten mit geringer pH-Empfindlichkeit und gleichzeitig hoher Signalstabilität. Die Kombination von Schichten mit geringer und hoher pH-Empfindlichkeit ermöglicht es beim Differenzbetrieb zweier Sensoren auf die bisher not-



wendige große und teure Silber/Silberchlorid Referenzelektrode zu verzichten. Erst die Möglichkeit des Differenzbetriebs in Kombination mit einer Langzeitstabilität des Sensorsignals kann zu einem industriell relevanten Einsatz Halbleiterbasierender pH-Sensoren führen. Ohne diese Eigenschaften erbringen die offensichtlichen Vorteile der Massenproduktion und der Integrationsmöglichkeit signalaufbereitender Elektronik keinen Marktvorteil gegenüber den etablierten Glaselektroden. Die aufwendige, stetige Kalibration in einer Fließ-Injektions-Apparatur und die Verwendung von Referenzelektroden beschränkte bisher den Einsatz derartiger pH-Sensoren auf nicht kommerzielle Studien und Entwicklungen in öffentlicher und industrieller Forschung.

In dieser Arbeit werden pH-Sensoren vorgestellt, die erstmalig das Potential zum kommerziellen Einsatz aufweisen.

## 1 Diamant und diamantartige Kohlenstoffschichten

Die herausragenden physikalischen Eigenschaften von Diamanten sind der Grund für den weit verbreiteten industriellen Einsatz und das große Interesse in der Materialforschung. So hat er unter allen festen, natürlich vorkommenden Stoffen die größte Härte, ist chemisch außerordentlich resistent, und die thermische Leitfähigkeit ist sehr hoch. Seitdem das erste Syntheseverfahren in dem ASEA Laboratorien in Schweden<sup>9</sup> für polykristalline Diamantschichten entwickelt wurde, sind viele Anwendungsbereiche für die Materialveredlung, der Optik und passiver Werkstoff in der Mikroelektronik erschlossen worden. Für die Nutzung als aktive und passivierende Schicht für potentiometrische pH-Sensoren sind reine polykristalline Diamantschichten jedoch nicht geeignet. Die Oberflächenrauigkeit<sup>10, 11</sup> erschwert die lithografische Strukturierbarkeit mikroelektronischer Bauelemente und die, für die Diamantsynthese erforderlichen Keimsubstrate<sup>12</sup> und notwendigen hohen Prozeßtemperaturen ( $>1000\text{K}$ )<sup>13</sup>, können im geforderten Anwendungsgebiet nicht erfüllt werden bzw. sind prozeßunverträglich. Betrachtet werden daher in dieser Arbeit sogenannte diamantartige amorphe Kohlenstoffschichten, die durch ein im Kapitel 3 erläutertes plasmaunterstütztes CVD-Verfahren abgeschieden werden.

Der Name *diamantartige („diamondlike“) Kohlenstoffschichten* wurde offenbar erstmalig durch Sol Aisenberg<sup>14</sup> zur Beschreibung der von ihm prozessierten harten Kohlenstoffschichten geprägt. Hierbei handelte es sich um polykristalline Kohlenstoffschichten, hergestellt durch direkte Abscheidung mit einem niederenergetischen Kohlenstoffionenstrahl. Der Begriff „diamantartig“ wird seither zur Beschreibung fast jeder Art von Kohlenstoffschichten, ob polykristalline oder amorphe aus reinem Kohlenstoff (auch a-C-Schichten genannt) oder Wasserstoff gesättigte a-C:H-Schichten, benutzt.

Zur Einstufung der in dieser Arbeit untersuchten diamantartigen, amorphen Kohlenstoffschichten werden im folgenden die grundlegenden Eigenschaften der reinen Kohlenstoffverbindungen dargestellt.

## 1.1 Kristallographische Struktur des Kohlenstoffs

Die natürlich vorkommenden Formen des Kohlenstoffs sind Graphit<sup>ii</sup> und Diamant, wobei Graphit die thermodynamisch stabilere Konfiguration des Kohlenstoffs darstellt. Diese beiden Formen unterscheiden sich extrem in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften. Der Grund hierfür liegt in der unterschiedlichen Anordnung und Bindung der Kohlenstoffatome.

### 1.1.1 Graphitgitter

Graphit besitzt eine Schichtstruktur wie sie in Bild 1.1 dargestellt ist. Drei Elektro-

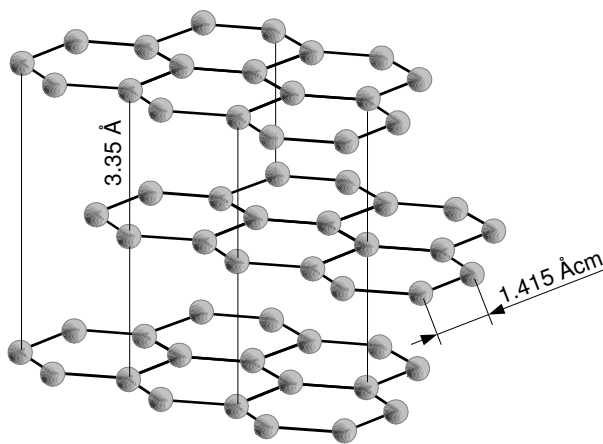


Bild 1.1: Atomare Anordnung im Graphitgitter

Nachbarn über  $sp^2$  Orbitale kovalente Bindungen aus. Es entsteht somit eine trigonale planare Struktur mit einem Atomabstand von 1.415 Å. Das vierte Elektron bildet zwischen den Schichten  $\pi$ -Bindungen aus und ist keinem Atom mehr direkt zugeordnet. Es ist vielmehr über mehrere Atome delokalisiert und bildet mit anderen  $\pi$ -Orbitalen

Ladungswolken ober- und unterhalb einer Schicht aus. Dieser Bindungsart verdankt Graphit seine hohe elektrische Leitfähigkeit und das breitbandige optische Absorptionsverhalten, durch das die typische schwarze Farbe von Graphit verursacht wird. Die schwachen van der Waals Kräfte zwischen den Gitterschichten, deren Abstand 3.35 Å beträgt, lassen Graphit als ein weiches Material erscheinen. Genauer betrachtet wird die scheinbare Weichheit des Materials durch die Gleitfähigkeit der einzelnen Schichten untereinander verursacht.

### 1.1.2 Diamantgitter

Das Raumgitter des Diamanten ist kubisch flächenzentriert. Vier Atome sind jeweils untereinander kovalent über  $sp^3$  Orbitale gebunden, woraus sich eine tetraedische Anordnung der Atome im Diamantgitter ergibt. Die dreidimensionale

ii Sprachlich gebräuchliche Bezeichnungen amorpher Kohlenstoffverbindungen wie Holzkohle oder Ruß sind mikrokristalline Formen des Graphits.

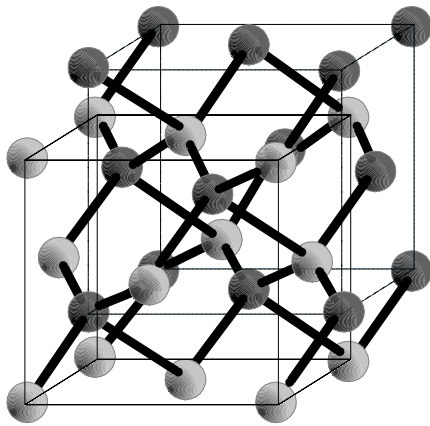


Bild 1.2: Anordnung der Atome im Diamantgitter

Raumstruktur der Atome lässt sich, wie in Bild 1.2 dargestellt, durch eine Kombination zweier nichtprimitiver, flächenzentrierter Teilgitter beschreiben, deren Anfangspunkte um den Vektor  $\frac{1}{4}(a,a,a)$  gegeneinander verschoben sind ( $a$ =Gitterkonstante=3.56 Å). Der mittlere Atomabstand beträgt 1.54 Å. Durch die kurzen, kovalenten Bindungen und der räumlichen Vernetzung der Atome erhält der Diamant

seine hohe mechanische Härte. Da alle Elektronen an der Bindung im Diamantgitter beteiligt sind, ist die Bandlücke mit 5.45 eV sehr hoch. Aufgrund des hohen Bandabstandes ist die elektrische Leitfähigkeit des Materials gering, und der Diamant besitzt eine breitbandige optische Transparenz bis hin in den infraroten Bereich.

## 1.2 Diamantartige Kohlenstoffschichten

Die als diamantartige Kohlenstoffschichten bezeichneten Hydrocarbonschichten und wasserstofffreien Kohlenstoffschichten sind amorphe oder polykristalline Schichten mit unterschiedlichen Gehalten an  $sp^3$  und  $sp^2$  Bindungen. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von a-C:H und a-C Schichten können je nach Vernetzungsgrad und nach Anteil an gebundenen und ungebundenen Wasserstoff innerhalb eines großen Bereichs variieren<sup>15</sup>.

In Tabelle 1.1 ist eine Zusammenstellung einiger physikalischer Parameter<sup>16</sup> unterschiedlicher Formen des Kohlenstoffs aufgeführt.

Tabelle 1.1: Ausgesuchte physikalische Parameter einiger Kohlenstoffformen

|             | Dichte<br>g/cm <sup>3</sup> | Vickers-Härte<br>kg/mm <sup>2</sup> | % $sp^3$ | at.<br>% H | Bandab-<br>stand<br>eV |
|-------------|-----------------------------|-------------------------------------|----------|------------|------------------------|
| Diamant     | 3,515                       | 10000                               | 100      |            | 5,5                    |
| Graphit     | 2,267                       |                                     | 0        |            | -0.04                  |
| a-C         | 1,9 - 2,0                   | 200 - 500                           | 1        |            | 0,4 - 0,7              |
| a-C:H hart  | 1,6 - 2,2                   | 1000 - 2000                         | 40 - 70  | 10 - 35    | 0,8 - 1,7              |
| a-C:H weich | 0,9 - 1,6                   | < 500                               | 50 - 80  | 35 - 50    | 1,6 - 4                |

Die sehr großen Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften derartiger Schichten sind ursächlich mit dem Wachstumsmechanismus der Schichten verbunden. Entscheidend für das Wachstum stark vernetzter, harter Kohlenstoffschichten ist der am Wachstumsprozeß beteiligte Wasserstoff, ob in elementarer

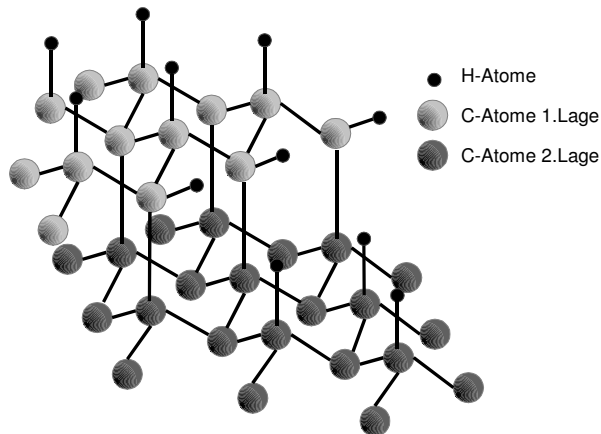


Bild 1.3: Modell einer Diamant (111)-Oberfläche mit Sättigung durch H-Atome

oder in Form von Kohlenwasserstoffradikalen. Die Entstehung der unerwünschten graphitschen  $sp^2$ -Bindung wird mehr oder weniger durch Wasserstoffbindungen während des Wachstumsprozesses vermieden. Die den Wasserstoffatomen und den Kohlenwasserstoffen, insbesondere dem Ethinmolekül, zukommende Funktion während des Schichtwachstums im CVD-Prozeß wird in der Theorie von Frenklach und Spear<sup>17</sup>

erläutert. Die Oberfläche der wachsenden Diamantstruktur enthält dabei freie Bindungen des C-Atoms, die durch Wasserstoffatome abgesättigt sind. In Bild 1.3 ist das Schichtwachstum unter dem Einfluß von abgesättigten Kohlenstoffbindungen schematisch dargestellt. Der Wachstumsprozeß basiert auf der Loslösung eines H-Atoms von der Oberfläche durch ein anderes H-Atom. Es entsteht molekularer Wasserstoff, der die Oberfläche verläßt. An die entstandene freie Bindung lagern sich neue Kohlenwasserstoffmoleküle oder Radikale an. Nach der Theorie von Frenklach und Spear ist die Anlagerung eines Ethinmoleküls der entscheidende Prozeß beim Schichtwachstum. Die nach der Desorption eines Wasserstoffatoms entstandene freie Kohlenstoffbindung wird zum zweiten C-Atom des Ethinmoleküls weitergeleitet und geht dann eine Bindung mit einem tiefer gelegenen Wasserstoffatom ein. Die so entstandene freie Bindung in der unteren Lage formiert eine neue C-C-Bindung mit dem ursprünglichen Ethinmolekül. Während des Reaktionsprozesses wird die  $sp$  Bindung des Ethinmoleküls in eine  $sp^2$  und im letzten Schritt in eine  $sp^3$  Bindung überführt. Die freiwerdenden H-Atome wandern dann zur neu entstandenen Oberfläche, sättigen sie ab oder bilden Wasserstoffgas. Dieser Mechanismus ist jedoch nicht als ein rein chemischer, dem Wasserstoffatom bzw. Ethinmolekül zuzuordnender Vorgang zu verstehen. Zur Ausbil-

dung der Diamantbindung, als metastabile Erscheinungsform des Kohlenstoffs, ist zusätzlich eine hinreichend große Aktivierungsenergie notwendig. Bei einer Energie der Ionen von 100 eV können beim Auftreffen auf die Oberfläche während einer kurzen Zeit von ungefähr  $10^{-11}$  sec hohe Temperaturen von  $10^3$  bis  $10^4$  K in Form thermischer Spikes erzeugt werden<sup>18</sup>. Diese Zeitspanne ist ausreichend lang, um die erwünschte Bindung zu erzeugen. Das rasche Abfallen der lokalen Temperatur im Spike stabilisiert die metastabile Diamantstruktur.

Für die letztendlich entstehende Vernetzung, das Verhältnis von  $sp^2$  zu  $sp^3$  gebundenen Kohlenstoff, dem Einbau von graphitischen Clustern und aromatischen Verkettungen<sup>19, 20</sup> sind die schichtbildenden Ausgangsprodukte und deren Energieeintrag an der Oberfläche verantwortlich. Aufgrund der Reaktoreigenschaften und der verwendeten Kohlenwasserstoffe können eine Vielzahl unterschiedlich gearteter diamantartiger, amorpher Kohlenstoffschichten hergestellt werden. Die Vielfalt der Variationsmöglichkeiten erfordert somit eine genaue, dem Einsatzgebiet entsprechende Untersuchung der erzielten Schichteigenschaften und Kontrolle des Prozeßablaufs.

## 2 Verfahren der Diamantsynthese

Die herausragenden Eigenschaften des Diamanten waren schon seit Jahrhunderten bekannt, und somit war auch das Interesse an der Herstellung künstlicher Diamanten sehr hoch. Lange Zeit war jedoch die chemische Zusammensetzung des Diamanten nicht bekannt. Der französische Chemiker Antoine L. Lavoisier konnte im Jahre 1772 anhand des Verbrennungsrückstandes  $\text{CO}_2$  vom Diamanten nachweisen, daß Diamant eine besondere Form des Kohlenstoffs ist. Die Kenntnis über die Zusammensetzung von Diamanten führte jedoch nicht zu einem schnellen Erfolg auf dem Gebiet der Diamantsynthese. Erst etwa 100 Jahre später wurde vermutlich von J.B. Hanney Diamant synthetisch hergestellt. Seine Arbeitsmittel sind heute im britischen Museum ausgestellt. Der technologische Weg zur Diamantsynthese, die Kombination aus hoher Temperatur und hohem Druck, wurde durch die Arbeiten des Nobelpreisträgers Percy Bridgman<sup>21</sup> aufgezeigt. Seine Arbeiten führten kurze Zeit später zu den ersten Erfolgen bei der künstlichen Herstellung von Diamanten. Seit dieser Zeit wurden die Herstellungsverfahren kontinuierlich verbessert und modifiziert, so daß es heutzutage möglich ist, Diamant in nahezu jeder Qualität herzustellen und die unterschiedlichsten Materialien mit Diamantfilmen zu beschichten.

Die im folgenden näher erläuterten Verfahrenstechniken unterscheiden sich grundsätzlich im physikalischen Ansatz der Hochdruck- und der Niederdruckverfahren, der thermischen und der elektrischen Aktivierung der Ausgangskomponenten.

### 2.1 Hochdruckverfahren

Durch die Erkenntnisse von Percy Bridgman ist seit der Mitte des 20. Jahrhunderts bekannt, daß zur Herstellung von künstlichen Diamanten hohe Drücke und hohe Temperaturen benötigt werden. Mit den im gleichen Zeitraum entwickelten Theorien über die Thermodynamik kam die Erkenntnis, daß es Bereiche im Zustandsdiagramm des Kohlenstoffs geben müßte, in denen die thermodynamisch stabile Form des Diamanten existiert. Detaillierte Untersuchungen durch F.P. Bundy führten zu dem in Bild 2.1 dargestellten Zustandsdiagramm des Kohlenstoffs. Die extrem hohen Druck/Temperatur-Übergangsbereiche vom Kohlenstoff zum Diamanten lassen die technologische Schwierigkeit zur Realisierung synthetischen Diamants erkennen. Die anfänglichen Versuche von Bridgman, Dia-

mant bei 7.5 GPa und 1000 °C herzustellen, scheiterten an der notwendigen Aktivierungsenergie, die zur Bildung hinreichend großer Mengen analytisch nachweisbaren Diamants zwingend erforderlich ist. Durch die Zugabe von Metallkatalysatoren gelang es in den 60er Jahren die Aktivierungsenergie zur Bildung der Diamantphase soweit zu erniedrigen, daß sich bei einem Druck von 6 GPa und Temperaturen oberhalb der Eutektikumtemperatur von ca. 1200 °C Diamant abscheidet.

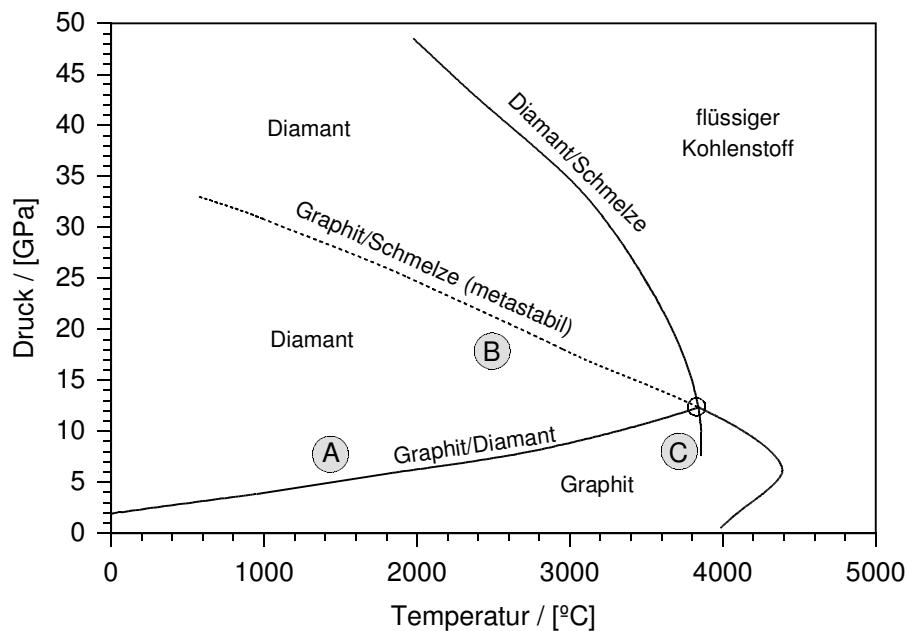


Bild 2.1: Zustandsdiagramm des Kohlenstoffs nach Bundy  
Gebiete der Hochdruckverfahren:  
A: Katalytische Umwandlung Graphit→Diamant  
B+C: Spontane Umwandlung Diamant→ Graphit

Heutzutage gelingt bei hohen Drücken und hohen Temperaturen auch die spontane Umwandlung von Graphit in Diamant. Der technologische Aufwand ist jedoch so hoch, daß dieses Verfahren nur für besondere Anwendungsgebiete durchgeführt wird. Der Hauptanteil der jährlichen Produktion von synthetischen Diamanten wird durch die katalytischen Verfahren gedeckt.

## 2.2 Niederdruckverfahren

Die Synthese von Diamant im Niederdruckbereich, also in einem Bereich thermodynamischer Metastabilität bei vergleichsweise niedrigen Drücken und tiefen Temperaturen aus Wasserstoff-/Kohlenwasserstoffgemischen, beruht auf der geringen Differenz in den freien Enthalpien pro Atom. Während der Abscheidung entsteht sowohl die metastabile Konfiguration des Kohlenstoffs als auch die stabile graphi-



tische. Die metastabile Form ist jedoch in diesem System stabil, da sich Diamant erst oberhalb von 1700 K merklich in die graphitische Konfiguration des Kohlenstoffs umwandelt. Es existiert demnach eine genügend hohe Aktivierungsbarriere, die die Rückwandlung in Graphit verhindert.

Die Möglichkeit zur Optimierung dieses Syntheseverfahrens im Hinblick auf die Abscheidung reiner Diamantschichten liegt in der Reduktion der eingebauten graphitischen Bindungen. Der während der Abscheidung vorhandene atomare Wasserstoff wird hierbei genutzt, um das Wachstum von Graphit zu behindern, indem er die graphitische  $sp^2$  Modifikation der Kohlenstoffbindung angreift. So löst der Wasserstoff die graphitische Phase immer wieder auf, wodurch die Wachstumsrate von Graphit im Vergleich zum Diamantwachstum erheblich reduziert wird.

Bei der rein thermischen Dissoziation von Wasserstoff-Kohlenwasserstoff-Gemischen in der Niederdrucksynthese, ergibt sich nur eine geringe Konzentration an atomarem Wasserstoff. Sie wird erheblich vergrößert durch die alternativen Verfahren der katalytischen Reaktionen, durch elektrische Entladung und durch Heißdraht-Dissoziation. In den folgenden Unterkapiteln werden diese Verfahren kurz vorgestellt und deren Vor- und Nachteile näher erläutert. Die Methoden der Laser- und Ionenstrahltechniken<sup>22</sup> stellen hier eine besondere Form der Diamantsynthese dar und sind eher der Gruppe aufwendiger Randverfahren zuzuordnen. Auf eine nähere Erläuterung dieser Verfahren wird daher im Rahmen dieser Arbeit verzichtet.

### 2.2.1 Thermisch aktiviert

Bei der thermisch aktivierten Abscheidung, auch Hot Filament Chemical Vapour Deposition (HFCVD) genannt, werden die eingeleiteten Gase bei einem typischen Druck von 10 kPa an einem ca. 2100 °C<sup>23</sup> heißen Filament aus Wolfram, Tantal oder ähnlich hochschmelzenden Metallen angeregt. Die so erzeugten Radikale führen zur Bildung der Diamantschicht auf einem zwischen 600 °C und 1100 °C erhitzten Substrat<sup>12</sup>. Durch Variation des Abstandes zwischen dem zu beschichtenden Substrat und dem Filament, durch Zugabe von sauerstoffhaltigen Gasen<sup>24</sup> und der Einstellung der Substrattemperatur<sup>25</sup> kann die Abscheiderate und die Qualität der Diamantschichten beeinflusst werden. Eine weitere Möglichkeit, die Schichtmorphologie zu beeinflussen, liegt in der Modifikation der elektrischen Verhältnisse durch Anlegen einer positiven Gleichspannung an das Substrat. Dies

führt zur Reduzierung der Oberflächenrauigkeit und der Nukleationsdichte kleiner Diamantpartikel, die in die amorphe Schicht eingebaut werden<sup>23</sup>.

Die Vorteile der HFCVD-Technik liegen in ihrem einfachen Aufbau und der damit verbundenen Möglichkeit, großflächige Substrate durch die Anordnung vieler einzelner Filamente zu beschichten. Neben der geringen Aufwachsrate ergeben sich eine Vielzahl von Nachteilen aufgrund der notwendigen hohen Temperaturen des Filaments. Dies führt zur Kontamination der Diamantschicht durch abdampfende Metallatome und zu einer geringen Standzeit der Filamente durch die Bildung von Metallkarbide und in sauerstoffhaltigen Umgebungen durch Metalloxide. Die Homogenität der abgeschiedenen Schichten ist gerade bei größeren Flächen schwer zu kontrollieren. Trotz dieser Nachteile wurde die HFCVD zu einer Standardmethode bei der Diamantsynthese da mit ihr technische Diamanteschichten mit der höchsten Härte, ähnlich zu dem idealen Diamanten, abgeschieden werden können.

### 2.2.2 Niederdruckplasmen

Eine der heutzutage am häufigsten verwendeten Methoden zur Gasanregung ist die elektrische Gasentladung. Das bei der Gasentladung entstehende Plasma kann als teilweise ionisiertes, quasi neutrales Gas beschrieben werden. Makroskopisch gesehen herrscht zwischen positiven und negativen Teilchen Ladungsneutralität. Die Art der elektrischen Anregung bestimmt den Grad der Ionisation und die kinetische Energie der geladenen Teilchen. In einem nicht isothermen Plasma, auch kaltes Plasma genannt, unterscheiden sich zudem die kinetischen Energien der negativen Elektronen von denen der positiv geladenen Teilchen (isotherme Plasmen werden in Kapitel 2.2.3 näher erläutert). Die Energie der Elektronen ist bedeutend größer als die anderer im Plasma vorkommenden geladenen Teilchen. Dieser Energieunterschied ist gleichbedeutend mit einer hohen Elektronentemperatur und einer niedrigen Temperatur der neutralen und der geladenen Teilchen. Unter den vorherrschenden Ungleichgewichtsbedingungen werden chemische Prozesse durch Kollisionen mit *heißen* Elektronen initiiert. Dadurch kann die Prozeßtemperatur erheblich niedriger sein, als sie bei konventionellen thermischen Prozessen notwendig ist<sup>26</sup>.

Für die Diamantsynthese werden die Gleichstrom-, die Hochfrequenz- sowie die mikrowellenangeregte Gasentladung eingesetzt. Durch die Ionisation der Gase

unterscheiden sich diese Prozesse erheblich von der HFCVD-Methode, wo ionisierte Teilchen nur eine untergeordnete Rolle spielen. Die unterschiedlichen Methoden zur Anregung einer elektrischen Gasentladung werden in den folgenden Punkten kurz beschrieben.

➤ **DC-Plasma unterstützter Prozeß**

Bei der DC-Plasma-CVD erfolgt die Anregung der Gasentladung durch eine externe hohe Gleichspannung. Durch das sich ausbildende hohe Potentialgefälle zur Kathode werden positive geladene  $C_xH_y^+$ -Moleküle zu dem auf der Kathode liegenden Substrat beschleunigt. Liegt das zu beschichtende Objekt dagegen auf der Anode, so wächst unter den gleichen Bedingungen Graphit anstatt amorpher Diamant auf. Der Vorteil des DC-Plasmas liegt zum einen in dem geringen apparativen Aufwand und zum anderen in der Möglichkeit, großflächige Beschichtungen durchzuführen. Nachteilig ist die geringe Aufwuchsrate und die Veränderung der Schichteigenschaften bedingt durch die sich während des Prozesses verändernden elektrischen Eigenschaften der Kathode und des Substrates durch die wachsende Schicht.

➤ **HF-Plasma unterstützter Prozeß**

Zur Anregung einer Gasentladung wird beim HF-Plasma unterstützten Pro-

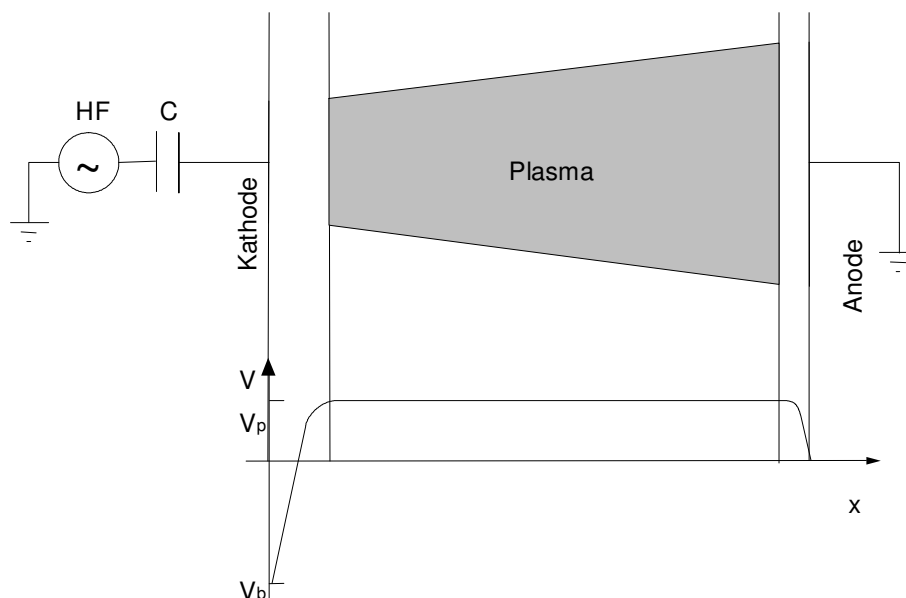


Bild 2.2: Schematische Darstellung eines HF-Plasmas und des Potentialverlaufs im Plasma in einem parallel-Platten-Reaktor mit kapazitiver Kopplung des HF-Generators.

zeß eine hochfrequente Spannung kapazitiv in den Reaktorraum eingekoppelt. Die benutzten Frequenzen liegen bei dieser Methode, bis auf wenige

spezifische Ausnahmen, oberhalb der Ionen Plasmafrequenz  $\omega_i$ , d.h. die Ionen können in diesem Fall dem Wechselfeld nicht folgen. Durch die Separation einer großen Anzahl von Elektronen und positiven Ionen im Plasmareaktor wird die innere Neutralität aufgehoben und ein elektrisches Feld erzeugt. Aufgrund der hohen Energie und der geringen Masse der Elektronen diffundieren diese zu allen mit dem Plasma in Kontakt stehenden Wänden, wodurch das Plasma selbst positiv geladen ist. Die Ladungstrennung erzeugt relativ zum Plasmapotential ein sogenanntes Dunkelfeld mit einem sich selbst einstellenden Potentialgefälle. Die Ausbildung eines Dunkelfeldes ist beim HF-Plasma ein wesentlicher Aspekt, der die Abscheidung der diamantartigen Schichten beeinflusst. In Bild 2.2 sind die Verhältnisse in einem asymmetrischen Plasmareaktor mit kapazitiv eingekoppelter Hochfrequenz dargestellt. Das größere Potentialgefälle an der Kathode im Vergleich zur Anode wird in diesem Falle nicht nur durch die unterschiedlich großen Elektrodenflächen verursacht, sondern auch durch die kapazitive Kopplung an der Kathode. Die hohe, sich selbst einstellende Kathodenspannung bei der HF-Plasma unterstützen Abscheidung von amorphen Diamantschichten beeinflusst im wesentlichen die Wachstumsraten und die Morphologie der Diamantschichten. Da die Höhe des Potentialgefälles direkt mit der Reaktorgeometrie, der eingepprägten Generatorleistung und dem Prozeßdruck gekoppelt ist, ist eine unabhängige Einstellung der Kathodenspannung und der Ionisationsrate kaum möglich.

Um das Schichtwachstum besser kontrollieren zu können, ist daher die Anregung der Gasentladung durch Mikrowellengeneratoren immer weiter in den Vordergrund getreten. Neben der Möglichkeit, die am Substrat anliegende Spannung durch eine zweite Quelle unabhängig einstellen zu können, wird in einem Mikrowellenplasma eine bedeutend höhere Ionisationsrate der Ausgangskomponenten erzielt. Besonders hohe Ionisationsraten werden in einer ECR angeregten Gasentladung erreicht (siehe auch Kapitel 3.3). Durch die Kombination der Mikrowellenanregung und eines starken magnetischen Feldes werden Elektronen mit ihrer Zyklotronfrequenz<sup>27</sup> entlang der magnetischen Feldlinien angeregt. Die Wahrscheinlichkeit der Ionisation von Molekülen und Atomen wird durch die Zyklotronresonanz erheblich gesteigert. Einzig

der hohe apparative Aufwand und die Beschränkung auf kleinere Substratgrößen als durch konventioneller HF-Anregung beschichtet werden können, wirkt sich nachteilig auf die Anwendung der Mikrowellenanregung aus.

### **2.2.3 Thermische Plasmen**

In thermischen Plasmen ist die Temperatur der Spezies extrem hoch und nahezu gleich bei Elektronen, Neutralen und Ionen. Es handelt sich hierbei um sogenannte isothermische Plasmen. Die thermischen Plasmen werden bei relativ hohen Drücken im Bereich von 20 kPa durch DC-, HF- oder MW-Anregung erzeugt. Um in diesem Druckbereich ein Plasma aufrechtzuerhalten, müssen sehr hohe elektrische Leistungen erbracht werden. Durch den hohen Energieeintrag und der geringen freien Weglänge der Teilchen liegen nahezu alle Teilchen als Radikale vor. Mit diesen Verfahren werden zwar die höchsten Aufwachsrate unter allen erwähnten Methoden erzielt, jedoch liegt hier die Hauptproblematik in der hohen Energie, die nicht nur in den Plasmaraum eingekoppelt wird, sondern auch zum Teil in den Substrathalter und somit in das zu beschichtende Objekt. Durch diesen Energieeintrag erhöht sich die Substrattemperatur, so daß im Gegensatz zur HFCVD-Methode eine Kühlung des Substrates erforderlich ist. Die Regelung der Substrattemperatur erweist sich bei diesem Verfahren als außerordentlich aufwendig, wodurch ein reproduzierbarer Abscheideprozess kaum gewährleistet werden kann. Eine weitere Einschränkung bei der Verwendung von thermischen Plasmen ergibt sich durch die begrenzte Auswahlmöglichkeit bei den zu beschichtenden Materialien. Aufgrund der hohen thermischen Belastung können nur hochtemperaturbeständige Materialien verwendet werden.

### 3 Experimentelle Prozeßtechnik

Die Abscheidung der hier untersuchten amorphen diamantartigen Schichten erfolgte in einer nicht-kommerziellen CVD Anlage, die im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde. Zur Anwendung gelangt das Verfahren der Niederdruck Diamantsynthese mit Anregung der Gasentladung durch eine ECR-Quelle. Vorteilhaft erweist sich dieses Verfahren zum einen durch die hohe Dekompositionsrate der Ausgangsprodukte, wie sie typischerweise im hochenergetischen ECR-Plasma erreicht wird<sup>11</sup>, und durch die Möglichkeit, unabhängig von der Plasmaanregung die kinetische Energie der ionisierten  $C_xH_y^+$ -Moleküle durch eine Hochspannungsquelle einzustellen. Es ist somit möglich, durch Variation der elektrischen Prozeßparameter und der gasförmigen Ausgangskomponenten eine breite Palette von diamantartigen Schichten unterschiedlichster Eigenschaften zu erzeugen. Im Hinblick auf die Verwendung dieser Schichten als ionensensitive Beschichtungen von potentiometrischen pH-Sensoren, ist die Untersuchung eines breiten Spektrums von diamantartigen Schichten bzw. Schichtsystemen zwingend erforderlich. Nicht die Herstellung möglichst reiner Diamantschichten steht hier im Vordergrund, sondern von Schichten, die im System Elektrolyt-Halbleiter möglichst optimale chemische als auch elektronische Eigenschaften aufweisen.

Die zum Zweck der Abscheidung ionensensitiver Materialien entworfene Prozeßanlage wird in den folgenden Unterkapiteln erläutert. Mit dieser Anlage wurden auch Tantalpentoxid-Schichten hergestellt, deren pH-sensitive Eigenschaften im Vergleich zu den Eigenschaften der diamantartigen Schichten in Kapitel 6.4.5 herangezogenen wurden.

#### 3.1 ECR-PACVD Prozeßanlage

Die Abscheidung der DLC-Schichten erfolgte in einem Kaltwandreaktor im Niederdruckbereich (2-10 mTorr = 267-1333 Pa) mit einer regelbaren 800W/2,54GHz ECR-Quelle zur Anregung des Plasmas. Eine schematische Darstellung der Anlage ist in Bild 3.1 aufgezeichnet. Die Prozeßanlage besteht aus einer temperierbaren Prozeßkammer (4) und einer Vorkammer (10) mit automatischer Beladevorrichtung. Die Temperatur der Prozeßkammerwände kann über einen Ölkreislauf im Bereich von 50 °C bis 150 °C konstant gehalten werden. Dadurch wird eine unkontrollierte Aufheizung der Kammerwände durch die Mikrowelle vermieden. Die Prozeßgase werden über zwei Ringverteiler (5) dem Prozeßraum zugeführt.

Zur Verdünnung und als Sperrgas wird Helium nahe der Mikrowelleneinkopplung durch einen Ringverteiler in die Kammer eingelassen. Helium als inertes Verdün-

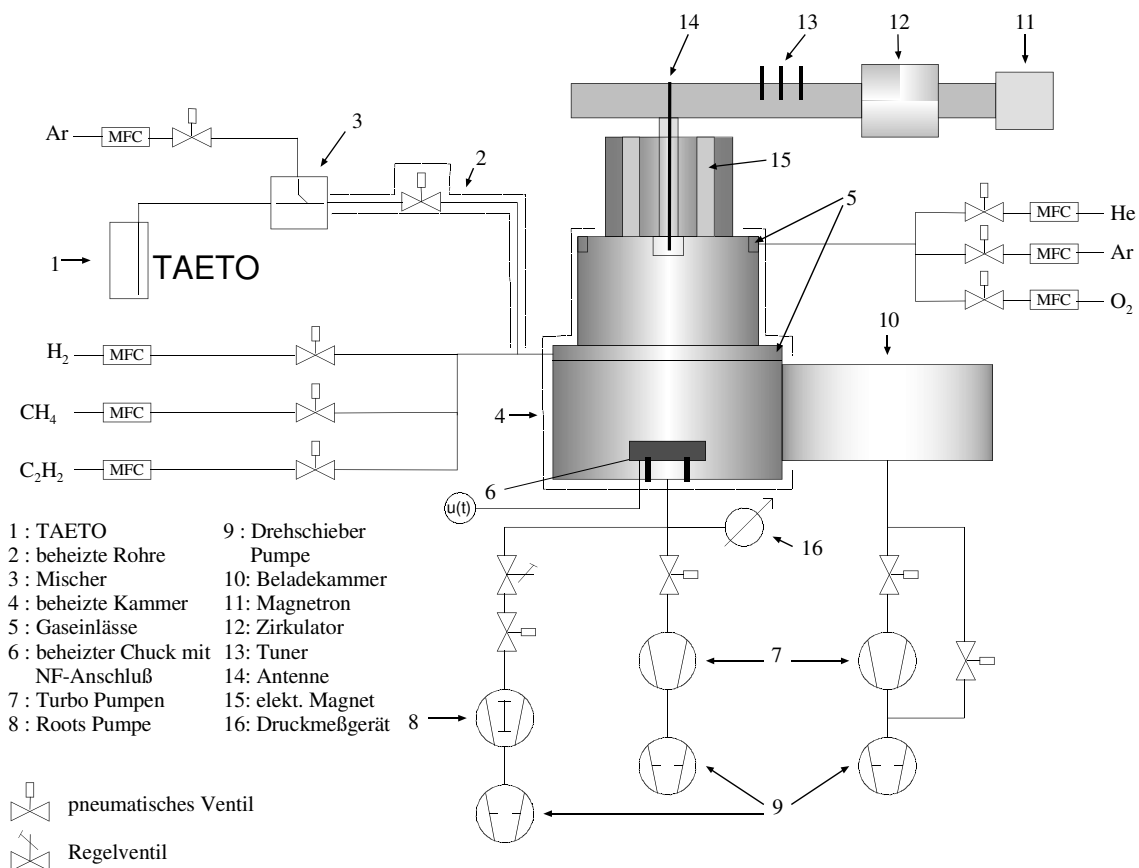


Bild 3.1: Schematischer Aufbau der ECR-PACVD-Anlage

nungsgas hat gegenüber anderen inerten Gasen den Vorteil, daß Sputtereffekte nur im geringen Maße auftreten können.

Das für die Abscheidung relevante Prozeßgas (Methan oder Ethin) wird in der Nähe des zu beschichtenden Wafers durch einen zweiten Ringverteiler dem Prozeßraum zugeführt. Der Wafer selbst liegt auf einem zur Kammer elektrisch isolierten Edeltahlstisch (6), dessen Temperatur bis zu 500 °C geregelt werden kann. Die kinetische Energie der positiven Ionen, die hauptsächlich den Charakter der Schicht bestimmen, wird unabhängig von der ins Plasma eingepprägten Mikrowellenleistung durch eine externe negative Rechteckspannung, deren Frequenz unterhalb der Ionentransitfrequenz liegt, am zu beschichtenden Objekt über den elektrisch isolierten Edeltahlstisch eingestellt. Die Amplitude der Pulsspannung kann im Bereich von 0 bis  $-1000$  V und die Frequenz im Bereich von 0 bis 300 kHz variiert werden. Eine detaillierte Beschreibung der Realisierung des Puls-generators ist im Anhang im Kapitel 9.1.1 zu finden.

Die Einkopplung der pulsbaeren Mikrowellenleistung erfolgt mit einer Antenne (14) im Abstand von ca. 20 cm oberhalb des Wafertragers durch ein Quarzglasfenster in den Plasmaraum des Reaktors. Mittels eines in der magnetischen Induktion regelbaeren Elektromagneten (15) werden die ECR Bedingungen eingestellt.

Der Prozeßdruck stellt sich über die eingeleiteten Gasmengen und der Saugleistung der angeschlossenen Turbopumpe ein. Auf eine Regelung des Prozeßdrucks wurde bei dieser Anlage verzichtet, da zum einen im Niederdruckbereich, in dem ECR Bedingungen vorherrschen, eine von der Art des Prozeßgases unabhängige und reproduzierbare Messung des Drucks nur schwer zu realisieren ist und zum anderen ein Reglereingriff zu einer Veränderung der Plasmaimpedanz führen würde. Da die Anpassung für die Einkopplung einer Mikrowelle sehr empfindlich auf sich ändernde Plasmabedingung reagiert, würde sich der Energieeintrag mit jedem Reglereingriff drastisch verändern. Gerade zum Prozeßbeginn ändern sich im Plasmaraum die Druckbedingungen durch die Zerlegung oder die Verkettung von Kohlenwasserstoffmolekülen. Eine Regelung des Prozeßdrucks verändert in diesem Falle jedoch die vorherrschenden Kompositions- und Dekompositionsbedingungen. Ein ausreichend gegengekoppeltes System der Druckregelung ist nicht notwendigerweise zu erwarten, so daß die Prozeßbedingungen nicht stabil und reproduzierbar erzeugt werden können. Die Bedingungen nach Prozeßbeginn, die sich über die Saugleistung der Turbo Pumpe einstellen, bleiben jedoch über die Prozeßzeit konstant und bei gleichbleibenden Randbedingungen auch von Prozeß zu Prozeß.

Die Steuerung als auch die Regelung der Anlagenkomponenten wurden durch einen Prozeßrechner mit Echtzeitbetriebssystem RTOS<sup>iii</sup> unter der Programmiersprache PEARL realisiert. Auf die Rechnersteuerung wird im Anhang im Kapitel 9.1 näher eingegangen.

Neben der Abscheidung von Diamantschichten wurde diese Anlage auch zur Beschichtung von Materialien mit Tantalpentoxid durch Verdampfung eines metallorganischen Precursor (TAETO<sup>iv</sup>) konzipiert. Auf die Herstellung und Charakterisierung dieser Schichten wird im Rahmen der Arbeit nicht näher eingegangen.

iii Das Betriebssystem RTOS = Real Time Operation System ist eine Entwicklung des Institutes für Regelungstechnik der Universität Hannover.

iv TAETO ist eine Bezeichnung der Firma Schuhmacher für die metallorganische Substanz Tantal(V)ethanolat



### 3.1.1 Prozeßablauf und systembedingte Grenzen

Wesentlich für die Reproduzierbarkeit von Abscheidungen ist die Einhaltung wiederkehrender, eindeutiger Abläufe bei der Prozeßführung. Ausgeschlossen werden müssen abhängige Komponenten, die zu einer Änderung der Randbedingungen wie Gaskomposition, Temperaturen, Drücke oder elektrische Potentiale führen. Zur Einhaltung konstanter Verhältnisse vor jeder Abscheidung wurde die Anlage mit einer Vorkammer versehen, von der aus der zu beschichtende Wafer unter Vakuum in die Prozeßkammer eingefahren wird. Somit kann bei Basis-Drücken unterhalb von  $10^{-5}$  Torr, die auch ständig über die angeschlossenen Turbopumpen im Standby-Betrieb gehalten werden, von einer geringen Kontamination mit Wasser und Sauerstoff ausgegangen werden.

Der aus den Randbedingungen resultierende Prozeßablauf ist dann:

- Automatischer Beladevorgang
  - x Belüften der Vorkammer mit Stickstoff.
  - x Evakuieren der Vorkammer nach dem Einlegen eines Wafers.
  - x Abwarten, bis ein Druck kleiner als  $10^{-5}$  Torr in der Vorkammer und der Prozeßkammer erreicht ist.
  - x Öffnen des Trennschiebers zwischen Vorkammer und Prozeßkammer. Ablegen des Wafers auf dem Substrathalter in der Prozeßkammer durch die automatische Beladevorrichtung.
  - x Schließen des Trennschiebers und Halten der Vakuumbedingungen für eine vorgegebene Zeit, um eine möglichst geringe Kontamination mit Restgasen zu erzielen.
- Diamantabscheidung durchführen
  - x Stabilisierung der Gasflüsse und des sich stationär einstellenden Kammerdrucks.
  - x Einstellen der Hochspannungsquelle und der Pulsfrequenz.
  - x Zünden des ECR-Plasma durch einen kurzen 100% Leistungspuls der Mikrowelle. Die Freigabe der Hochspannungspulsquelle erfolgt automatisch durch die Detektion des Plasmas mittels eines optischen Sensors.
  - x Nach Ablauf der vorgegebenen Prozeßzeit werden die Mikrowelle, die Hochspannungsquelle und die Prozeßgase abgeschaltet.

- x Nach Erreichen eines Kammerdrucks kleiner als  $10^{-5}$  Torr wird der automatische Entladevorgang entsprechend dem Beladevorgang in umgekehrter Folge eingeleitet.
- Plasmareinigung der Prozeßkammer
  - x Mit einem Sauerstoffplasma werden die Belegungen der Kammerwände zurückgeätzt.
  - x Eine vollständige Reinigung der Kammer kann am Kammerdruck und der Plasmafärbung bzw. Intensität erkannt werden. Der Spektralbereich der optischen Emission ist im Gegensatz zu einem reinen Sauerstoffplasma durch die Bildung von  $\text{CO}_x$  und  $\text{H}_2\text{O}$  verändert.

Durch die konsequente Einhaltung des beschriebenen Ablaufs können benutzergeführte Änderungen der Randbedingungen weitestgehend vermieden werden. Zu beachten sind dann nur noch umweltbedingte Einflüsse wie erhöhte Luftfeuchtigkeit oder Schwankungen in der Umgebungstemperatur, die einen Einfluß auf die Druckmessung und der Abstimmung der Mikrowelleneinkopplung haben. Die weiteren systembedingten Grenzen sind der Tabelle 3.1 zu entnehmen.

Tabelle 3.1: Übersicht der technischen Daten der ECR-PACVD Prozeßanlage

| Anlagenkomponente | Parameter                     | Wertebereich              |
|-------------------|-------------------------------|---------------------------|
| ECR-Mikrowelle    | Frequenz                      | 2.54 GHz                  |
|                   | Leistung                      | 0 ... 800 W geregelt      |
|                   | Einschaltzeit bei Pulsbetrieb | 1 ... 100 $\mu\text{sec}$ |
|                   | Ausschaltzeit bei Pulsbetrieb | 1 ... 100 $\mu\text{sec}$ |
|                   | Magnetstrom                   | 0 ... 6 A geregelt        |
| Pulsquelle        | Spannung                      | 0 ... -1000 V             |
|                   | Frequenz                      | 0 ... 300 kHz             |
|                   | Tastverhältnis                | 5 ... 100 %               |
|                   | Anstiegszeit                  | 10 V/nsec                 |
|                   | Abfallzeit                    | 5 V/nsec                  |
| Gas Helium        | Menge                         | 0,5 ... 50 sccm           |
| Gas Methan        | Menge                         | 0,5 ... 50 sccm           |
| Gas Ethin         | Menge                         | 0,7 ... 70 sccm           |
| Gas Wasserstoff   | Menge                         | 1 ... 100 sccm            |

| Anlagenkomponente | Parameter  | Wertebereich           |
|-------------------|--|------------------------|
| Gas Sauerstoff    | Menge  | 0,5 ... 50 sccm        |
| Gas Argon         | Menge  | 10 ... 1000 sccm       |
| Prozeßkammer      | min. Druck   | $10^{-7}$ Torr         |
|                   | typischer Prozeßdruck<br>(Abscheidung diamantartiger<br>Schichten) | 2 ... 10 mTorr         |
|                   | geregelter Prozeßdruck   | 100 ... 10000 mTorr    |
|                   | Wandtemperatur   | 50 ... 150 °C geregelt |
| Vorkammerdruck    | min. Druck   | $10^{-6}$ Torr         |
| Substrathalter    | Material: Edelstahl  |                        |
|                   | Temperatur   | bis 500 °C geregelt    |

### 3.2 Abscheidung diamantartiger Kohlenstoffschichten

Zum Verständnis des Zusammenhangs zwischen den hier vorgestellten DLC-Schichten und der Prozeßtechnologie wird im folgenden eine nähere Erläuterung zu den Abscheidebedingungen gegeben. Sie beinhaltet sowohl allgemeine Eigenschaften von ECR-Plasmen, als auch genauere Messungen der Gaskompositionen in der hier verwendeten Prozeßanlage. Prognosen lassen sich aus diesen Messungen schon im vorab für das elektrische Verhalten der Schichten stellen.

### 3.3 Grundlagen zur Elektron Zyklotron Resonanz

Eine Elektron Zyklotron Resonanz wird durch die Kombination aus einem magnetischen Feld und einer Mikrowellenquelle<sup>v</sup> erzielt. Betrachtet man die Bewegung eines Elektrons entlang eines magnetischen Feldes, so tritt eine wohldefinierte Resonanz des Elektrons mit orbitaler Umkreisung der Feldlinien ein.

Die Resonanzfrequenz ergibt sich zu <sup>28</sup>

$$\omega_c = e \frac{B}{m} \quad (3.1)$$

mit einem Radius von

<sup>v</sup> Zur Erzeugung einer hochfrequenten Mikrowelle werden üblicherweise Magnetron Röhren eingesetzt.

$$r_c = \frac{v_{\perp} m}{e B} \quad (3.2)$$

wobei  $v_{\perp}$  die Geschwindigkeit des Elektrons senkrecht zum magnetischen Feld ist,  $m$  die Masse des Elektrons und  $B$  die magnetische Induktion. Die Zyklotronresonanz ist in Bild 3.2 unter dem Einfluß eines inhomogenen magnetischen Feldes schematisch dargestellt.

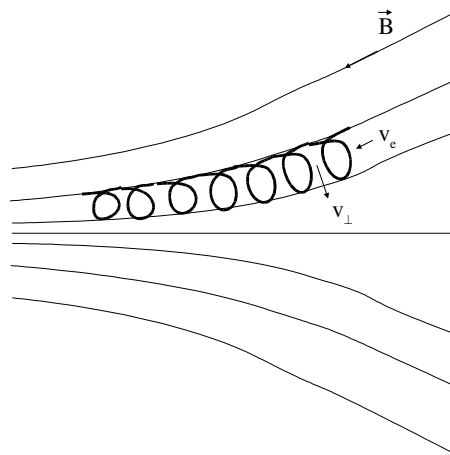


Bild 3.2: Zyklotronbewegung eines Elektrons im inhomogenen magnetischen Feld

Die Bewegungsrichtung und das magnetische Moment werden durch den Verlauf der Feldlinien und die magnetische Feldstärke bestimmt. Teilweise tritt eine Reflektion der Elektronen auf. Ein inhomogenes Magnetfeld und Elektronreflektionen sind typische Bedingungen in einem ECR-Reaktor. Die Frequenz der Mikrowelle (2.54 GHz) und die Richtung des elektrischen Feldstärkenvektors ist derartig, daß die Zyklotronresonanz einsetzt. Dabei erhöht sich die kinetische Energie des Elektrons stetig, bis eine Kollision mit einem Teilchen im Plasma stattfindet oder das Elektron durch die metallische Reaktorwandung dem Prozeß entzogen wird.

Die räumliche Anordnung im Reaktor, in dem ECR Bedingungen herrschen, kann durch die Gestalt der magnetischen Feldlinien nahezu beliebig eingestellt werden. Die Anordnung der Elektromagneten oder der statischen Magneten sowie der Verlauf der magnetischen Feldlinien ist in Bild 3.3 für unterschiedliche Reaktortypen illustriert. Grundsätzlich unterscheiden sich diese zylindrischen Anordnungen der Magnete durch das Verhältnis der magnetischen Induktion vom inneren zum äußeren Magneten. Beim Typ I ist die magnetische Induktion des inneren Magneten

größer als die des äußeren. Der Verlauf der Feldlinien konzentriert sich auf den inneren Bereich. Dadurch wird der Raum unterhalb des Magneten, also der Bereich, in dem das zu beschichtende Objekt angeordnet ist, von einem hohen Elektronenstrom abgeschirmt. Im Übergang vom Typ I zum Typ III kehren sich die Verhältnisse der magnetischen Feldstärken vom inneren zum äußeren Magneten um. In der Anordnung vom Typ III werden hohe Elektronenströme in Richtung auf das Substrat erzielt.

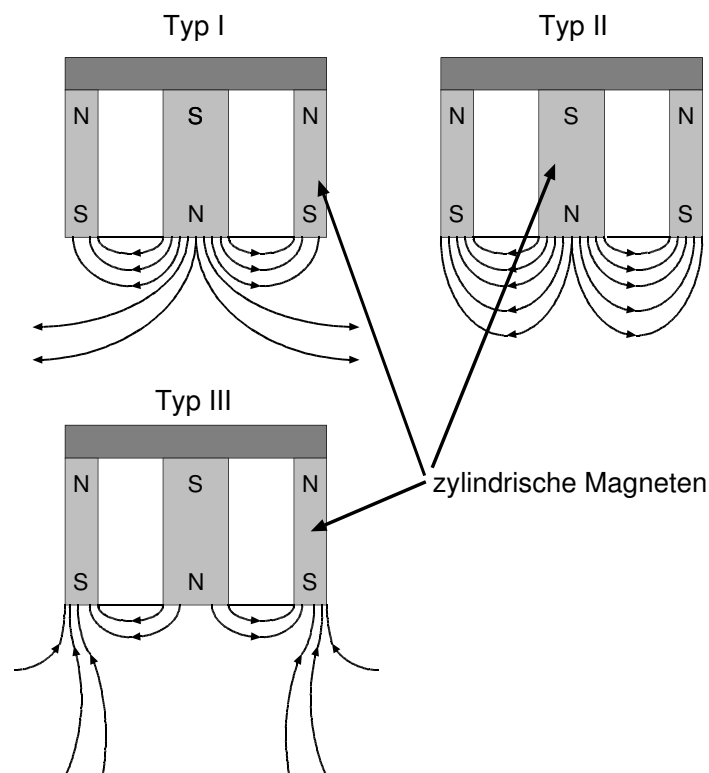


Bild 3.3: Typischer Verlauf der magnetischen Feldlinien unterschiedlicher Magnete bei ECR-Quellen

Die hier verwendete Anordnung der ECR-Quelle entspricht dem Übergang vom Typ I zum Typ II. Nahe der Mikrowelleneinkopplung bilden sich flächig ECR Bedingungen aus. Die niederohmige Plasmaschicht schirmt in diesen Fall das darunter liegende Substrat von der Mikrowellenleistung ab. Eine unerwünschte Leistungseinkopplung ins Substrat wird in dieser Anordnung minimiert.

Die für ECR-Bedingungen notwendige magnetische Induktion kann mittels Gleichung 3.1 bestimmt werden.

Die Resonanzfrequenz in Abhängigkeit von der magnetischen Induktion für freie Elektronen<sup>vi</sup> ist in Bild 3.4 aufgetragen. Bei der Frequenz des verwendeten Magnetrons werden bei einer magnetischen Induktion von ca. 0.1 Tesla (100 KGauß) resonante Bedingungen erreicht.

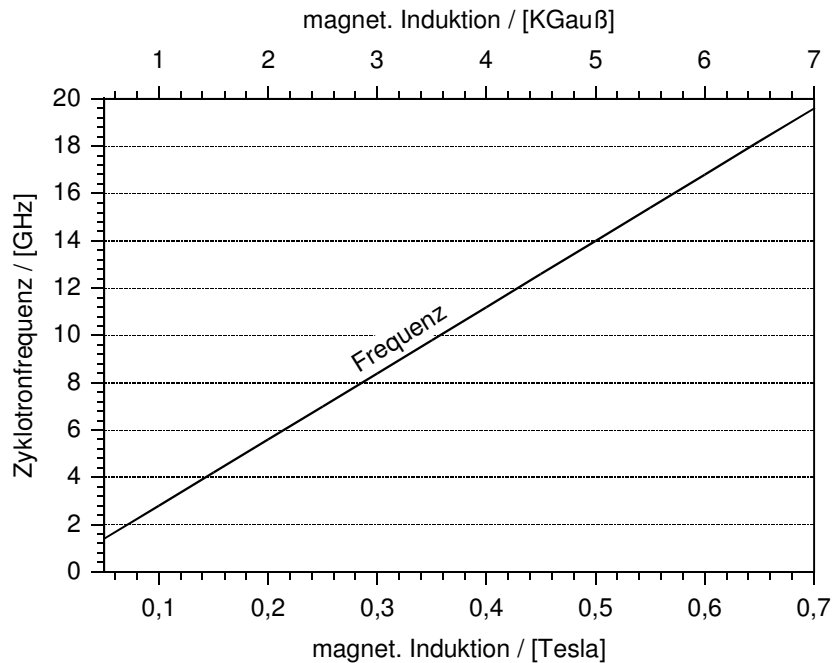


Bild 3.4: Zyklotron-Resonanzfrequenz in Abhängigkeit von der magnetischen Induktion für freie Elektronen

Unter den erhöhten Druckbedingungen in einem ECR-Reaktor verschiebt sich die magnetische Induktion, die zur Aufrechterhaltung der Zyklotronbedingung notwendig ist, zu höheren Werten. Bedingt durch die sich verringernde freie Weglänge der Elektronen mit steigendem Druck, kann eine Zyklotronresonanz nur bei niedrigem Kammerdruck erzielt werden. Daher wird ein ECR-Reaktor in einem eingeschränkten Druckbereich bis ca. 50 mTorr betrieben.

Durch die zykloiden Bewegungen der Elektronen wird ein großes Plasmavolumen durchwandert, bevor die Elektronen an der Reaktorwand dem Plasma entzogen werden. Die hohe kinetische Energie der Elektronen und die lange Verweildauer im Plasmaraum ist der Grund für die hohe Ionisationsrate, die in einem ECR-Plasma erreicht werden kann.

vi Die angegebenen Frequenzen wurden unter Verwendung der Elektronenmasse  $m_0=9.1 \cdot 10^{-31}$  kg berechnet. Unter realen Bedingungen ist von einer effektiven Elektronenmasse auszugehen. Daher ergeben sich Abweichungen für die notwendige Induktion bei einer Zyklotronfrequenz von 2,54 GHz.

### 3.4 Komposition und Dekomposition reaktiver Gase im ECR-Plasma

Die hohe Ionisationsrate und der hohe Energieeintrag im ECR angeregten Plasma führen zu einer Zerlegung der Prozeßgase, aber auch zur Generation neuer Komponenten, Radikale und Ionen. Der Anteil der hier entstehenden Wasserstoff- und Kohlenwasserstoffkomponenten sind, wie in Kapitel 1.2 bereits erläutert, bestimmend für das Wachstum der diamantartigen Schichten. Die Zusammensetzung des Plasmas und die mikrowellenleistungsabhängigen Druckverhältnisse im Reaktor wurden daher näher untersucht.

Die Anteile positiver Ionen im Plasma wurden mit einem Massenspektrometer der Firma Hiden-Analytic nahe dem zu beschichtenden Substrat bestimmt. Messungen nicht geladener Teilchen wurden nicht durchgeführt. Die hierfür notwendige Ionisation der Moleküle an einer Glühkathode im Massenspektrometer führt zu Komponenten, die nicht in Korrelation mit dem zu untersuchenden Plasma stehen.

In einem ECR-Plasma konnten für die Prozeßgase Methan und Ethin erhebliche

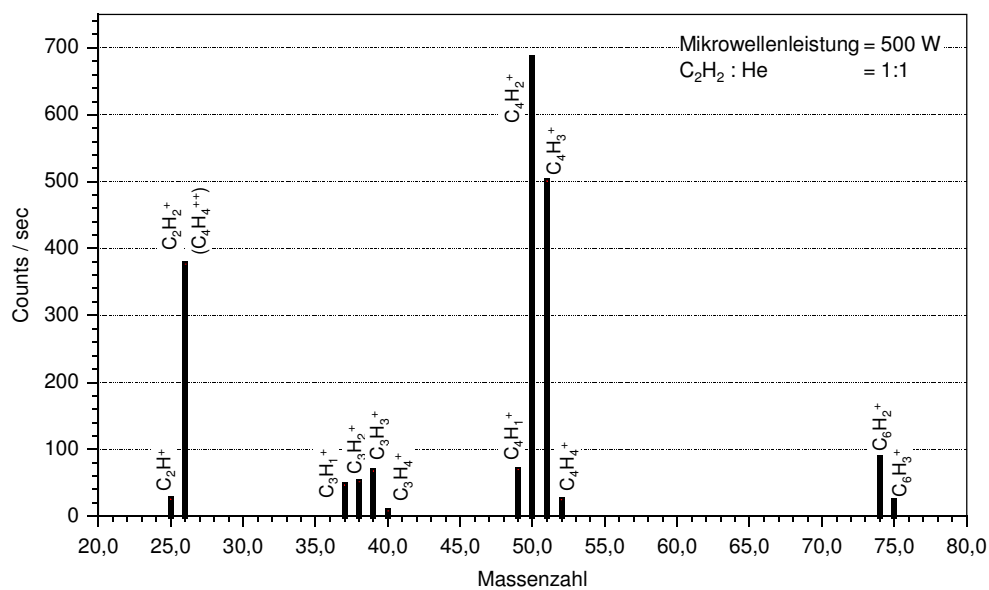


Bild 3.5: Massenspektrum positiver Ionen eines ECR Mikrowellen angelegten Ethin/Helium Plasmas

Unterschiede in der Gaszusammensetzung festgestellt werden. In Bild 3.5 ist das Massenspektrum für ein Ethin/Helium Plasma bei einer Mikrowellenleistung von 500 W über die Massenzahlen von 20 amu bis 80 amu aufgetragen. Außerhalb dieses Massenbereichs konnten keine weiteren Komponenten gemessen werden. Eine Zuordnung der möglichen Verbindungen zu den Massenzahlen ist ebenfalls

eingetragen. Hierbei wurde ausschließlich von einfach geladenen Teilchen ausgegangen. Einige Kombination wie z.B.  $C_4H_4^+$ , detektierte Massenzahl 52 amu, könnten auch als doppelt geladenes  $C_4H_4^{++}$  Teilchen, Massenzahl 26 amu, eingestuft werden. Die Annahme eines relevanten Anteils doppelt geladener Teilchen würde aber das Vorkommen der Grundkonfiguration  $C_2H_x^+$  einschränken. Vom Ausgangsgas Ethin her betrachtet scheint daher das Vorkommen doppelt geladener Moleküle nur untergeordnet Natur sein zu können. Es ist deutlich zu erkennen, daß neben dem zu erwartenden  $C_2H_x^+$  Ion eine Vielzahl längerer Verkettungen von Kohlenwasserstoffen existieren. Die Dreifachbindung des Ethinmoleküls wird zum Teil aufgebrochen, und die Radikale polymerisieren im Gasraum zu längeren Kohlenwasserstoffmolekülen.

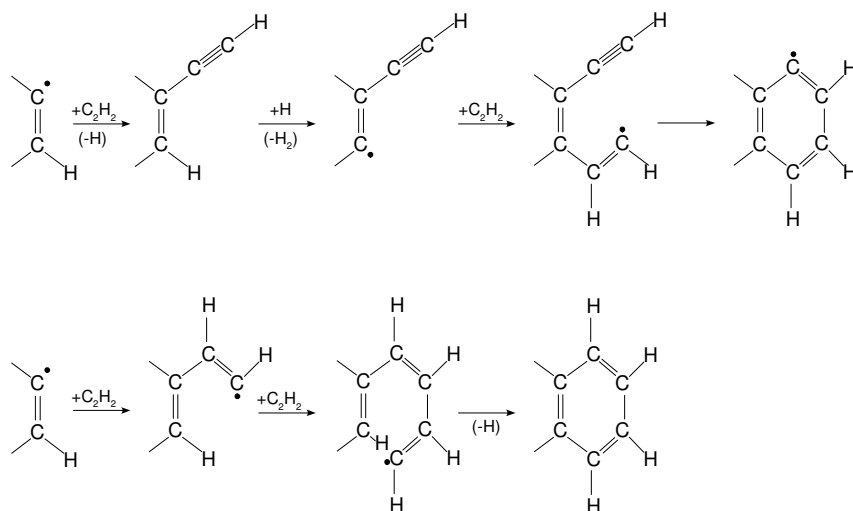


Bild 3.6: Reaktionsfolge zur Bildung komplexerer Kohlenstoffketten. Die obere Sequenz ist wahrscheinlicher bei hohen Temperaturen und die untere bei niedrigen Temperaturen. ( vgl. M. Frenklach und K.E. Spear)

Zwei der möglichen Reaktionen für die Verkettung zu längeren Molekülen, wie sie von M. Frenklach und K.E. Spear<sup>29</sup> vorgestellt wurden, sind durch chemischen Reaktionen in Bild 3.6 beispielhaft aufgeführt.

Die komplexen Abläufe im Plasma können hier nicht eruiert werden. Es werden bekanntermaßen eine Vielzahl von Reaktionen ablaufen. So sind neben linearen Verkettungen zyklische Aromate Teil der Reaktionsprodukte.

Die Verhältnisse der längeren Verkettungen sind in Tabelle 3.2, aufsteigend mit der Anzahl der Kohlenstoffatomen zusammengefaßt.



Tabelle 3.2: Prozentualer Anteil der detektierten Moleküle im Ethin/Helium Plasma bezogen auf die Summe der gemessenen Teilchen pro Sekunde. Die Leistung des Mikrowellenplasma betrug 500 W.

| Molekül    | Anteil (%) |
|------------|------------|
| $C_2H^+$   | 1,3        |
| $C_2H_2^+$ | 19,2       |
| $C_3H_1^+$ | 2,4        |
| $C_3H_2^+$ | 2,6        |
| $C_3H_3^+$ | 3,4        |
| $C_3H_4^+$ | 0,4        |
| $C_4H_1^+$ | 3,5        |
| $C_4H_2^+$ | 34,8       |
| $C_4H_3^+$ | 25,5       |
| $C_4H_4^+$ | 1,3        |
| $C_6H_2$   | 4,4        |
| $C_6H_3$   | 1,2        |

Neben den  $C_2H_x^+$  Ionen, die in diesem Fall nur ca. 20% der vorhandenen positiv ionisierten Moleküle ausmachen, dominieren im Plasma die ionisierten  $C_4H_x^+$  Moleküle.

Merkmal für die Verkettung zu längeren Molekülen im Plasma ist auch der typische Druckabfall im Reaktor, nachdem das Plasma gezündet hat. D.h., bei einer konstanten Menge an zugeführten Prozeßgasen reduziert sich die Teilchenzahl durch die im Plasma stattfindenden Reaktionen. Die Abnahme des Prozeßkammerdrucks für dieses Ethin/Helium Gemisch im Plasma ist in Bild 3.7 über die Mikrowellenleistung aufgetragen. Mit wachsendem Energieeintrag reduziert sich der Prozeßkammerdruck im Bereich von 100 W bis 300 W durch Polymerisationserscheinungen erheblich, bis ab einer Leistung von ca. 400 W nur noch eine geringe Änderung der Druckverhältnisse zu beobachten ist. In diesem Leistungsbereich führt eine Reduktion der Teilchenzahl (vgl. Tabelle 3.2) auf ca. 54% des Ausgangswertes zu einer Druckabnahme von ca. 60%. Die massenspektrometrische Messung korreliert daher gut mit den reduzierten Druckverhältnissen im Reaktor.

Deutlich anders sind die Verhältnisse in einem Plasma aus einem Methan/Helium Gemisch. Hier können keine längeren Kohlenwasserstoffverkettungen festgestellt werden.

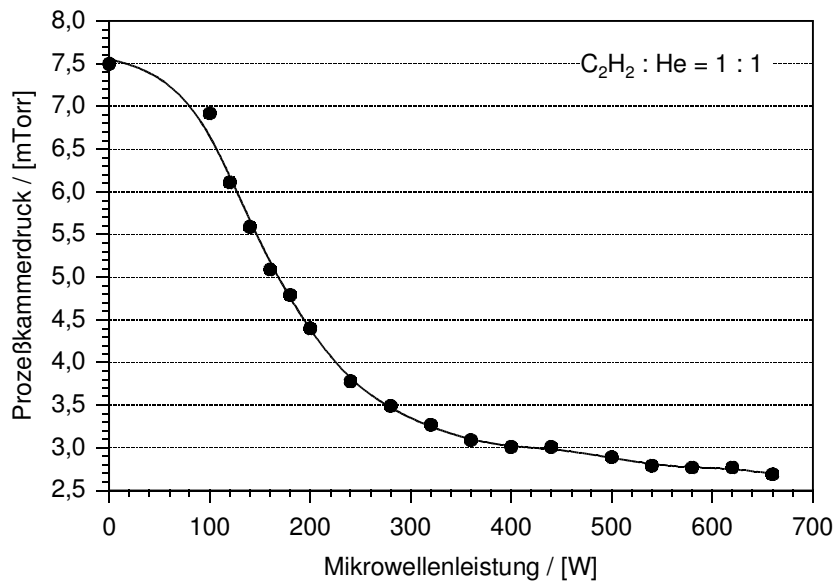


Bild 3.7: Prozeßkammerdruck in Abhängigkeit der Mikrowellenleistung für ein Ethin/Methan Plasma

Wie anhand des Massenspektrums positiver Ionen für ein Methan/Helium Plasma bei einer Mikrowellenleistung von 400 W in Bild 3.8 zu erkennen ist, findet nur die

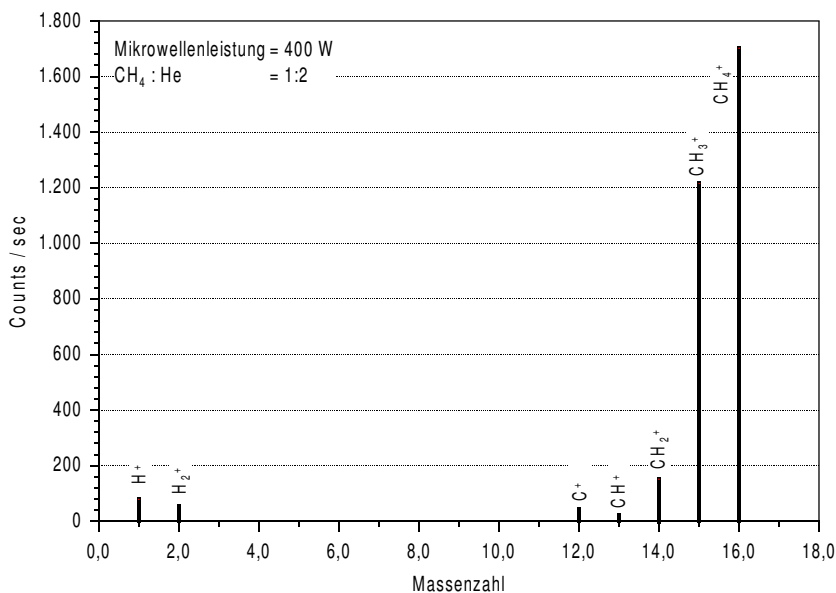


Bild 3.8: Massenspektrum positiver Ionen eines ECR Mikrowellen angeregten Methan/Helium Plasmas

Abspaltung von Wasserstoffatomen vom Methanmolekül statt. In diesem Fall konnte auch das Vorhandensein einer signifikant hohen Menge an reinen Wasserstoffionen festgestellt werden. Bei dem Massenspektrum des Ethin/Helium Plasmas lag der Anteil an Wasserstoffionen unterhalb der Auflösung des Massenspektrometers.

Die Generation von ionisierten Wasserstoff kann auch anhand des steigenden Prozeßkammerdrucks festgestellt werden. In Bild 3.9 ist, in Analogie zum Ethin/Helium Plasma, der Prozeßkammerdruck in Abhängigkeit von der Mikrowellenleistung aufgezeichnet.

Durch die Abspaltung von Wasserstoffatomen erhöht sich die Anzahl der Teilchen im Prozeßraum und damit der Prozeßkammerdruck. Auch hier ist, wie bei einem Ethin/Helium Plasma, ein Abflachen der Reaktion ab ca. 400 W Mikrowellenleistung zu erkennen.

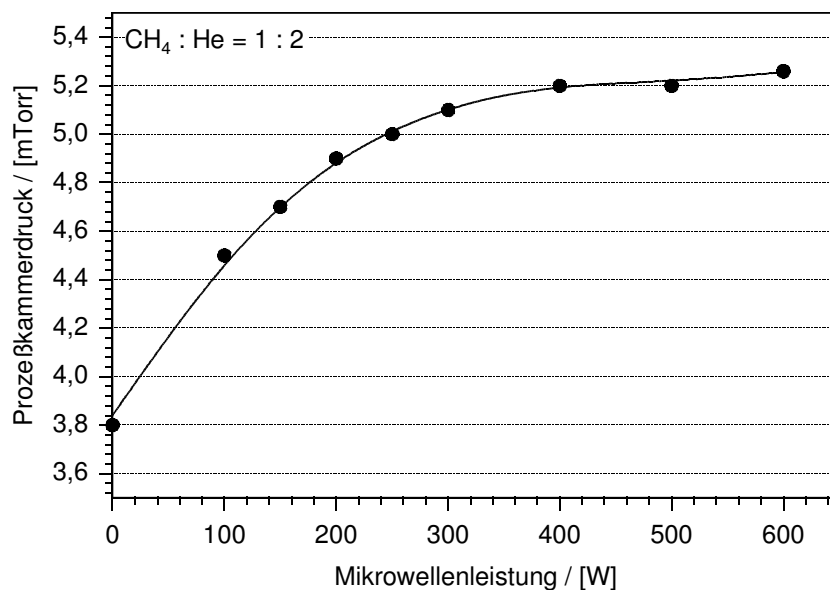


Bild 3.9: Prozeßkammerdruck in Abhängigkeit der Mikrowellenleistung für ein Methan/Helium Plasma

Die Verhältnisse der gemessenen Komponenten für ein Methan/Helium Plasma sind in Tabelle 3.3 zusammengefaßt. Zu etwa 90 % besteht in diesem Fall das Plasma aus  $\text{CH}_4^+$  und  $\text{CH}_3^+$  Ionen.

Die Basis für das Wachstum der amorphen Diamantschichten ist bei einem Methan/Helium Plasma nahezu vollständig bestimmt durch atomaren Wasserstoff und mit Wasserstoff gesättigten Kohlenstoffatomen. Die Wachstumsbedingungen der Diamantschichten unter Verwendung der Prozeßgase Methan und Ethin gestalten sich demnach sehr unterschiedlich. Der höhere Kohlenstoffanteil und die bereits im Plasma existierenden Kohlenwasserstoffverkettungen beim Ethin Plasma bestimmen die noch später erläuterten Unterschiede im elektronischen Verhalten.

Tabelle 3.3: Prozentualer Anteil der detektierten Moleküle im Methan Plasma bezogen auf die Summe der gemessenen Teilchen pro Sekunde

| Molekül         | Anteil (%) |
|-----------------|------------|
| $\text{CH}_4^+$ | 52,1       |
| $\text{CH}_3^+$ | 37,2       |
| $\text{CH}_2^+$ | 4,7        |
| $\text{CH}^+$   | 0,6        |
| $\text{C}^+$    | 1,3        |
| $\text{H}_2^+$  | 1,6        |
| $\text{H}^+$    | 2,4        |

In Bild 3.10 ist der Anteil der ionischen Kohlenwasserstoffverbindungen während einer Diamantabscheidung basierend auf einem Ethin/Helium Plasma über die Zeit aufgetragen. Im Verlauf der Abscheidung erhöht sich stetig der Anteil an komplexeren Verbindungen im Plasma bis ein quasi statisches Gleichgewicht erreicht ist.

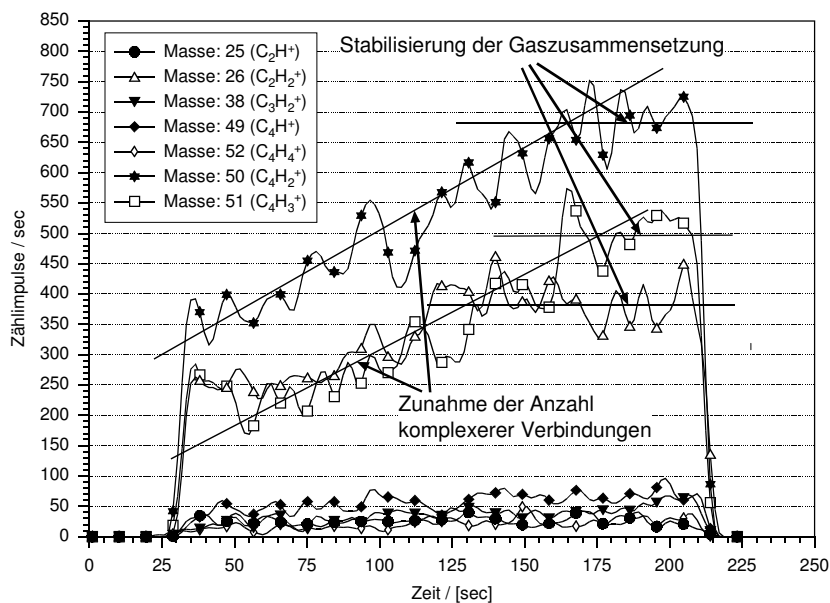


Bild 3.10: Anzahl positiver Ionen in einem Ethin/Helium Plasma während der Abscheidung.

Neben den zu erwartenden Veränderungen in den elektrischen Verhältnissen im Reaktor während des Abscheidungsprozesses, kann durch die zeitliche Variation der Gaskomposition im Plasma von einem inhomogenen Schichtwachstum ausgegangen werden. Diese Veränderungen werden sich ebenfalls auf die Eigenschaften der abgeschiedenen amorphen Diamantschichten auswirken.

## 3.5 Prozeßcharakterisierung

Zur Charakterisierung der diamantartigen Schichten wurden die Wachstumsraten und die optischen Schichteigenschaften herangezogen. Die Variation der anlagen-spezifischen Werte wie die Mikrowellenleistung, die Gasflüsse und der damit gekoppelte Prozeßdruck, die Pulsspannung und die Zusammensetzung der Ausgangsgase bestimmen dabei die Bandbreite der erzielbaren Schichteigenschaften. Einschränkungen ergeben sich lediglich durch die begrenzten Gasfluß- und Druckbereiche, in denen stabile Plasmabedingungen vorherrschen und akzeptable Wachstumsraten ( $> 5 \text{ nm/min}$ ) erzielt werden können. Diamantartige Schichten, die unter diesen technologischen Rahmenbedingungen hergestellt wurden, sind Gegenstand der nachfolgenden Untersuchungen.

### 3.5.1 Wachstumsraten und optische Schichteigenschaften

Mit den hier vorgestellten Schichteigenschaften werden die Zusammenhänge zwischen den Wachstumsraten und den optischen Eigenschaften, die maßgeblich an die verwendeten Prozeßgase und der Pulsspannung am Substrathalter gekoppelt sind, näher erläutert. Die Unterschiede der im Plasma stattfindenden Reaktionen der Ausgangsgase Ethin und Methan, wie sie in Kapitel 3.4 dargestellt wurden, können anhand des Schichtwachstums und der Unterschiede in den optischen Eigenschaften verifiziert werden. So ist es möglich, unter Verwendung von Ethin als Prozeßgas, bedeutend höhere Abscheideraten zu erzielen, als dies bei Methan als Prozeßgas möglich ist. Gleichzeitig erhöht sich der Brechungsindex und die optische Dämpfung der unter Verwendung von Ethin hergestellten Schichten. Dies deutet zum einen auf einen höheren Anteil diamantartiger Bindungen und zum anderen auf den vermehrten Einbau graphitischer Cluster hin. Nach A. Grill<sup>30</sup> handelt es sich um diamantartige Materialien, die durch ein Netzwerk graphitischer Cluster aus Kohlenstoffringen, die als Inseln in  $sp^3$  Bindungen eingebettet vorliegen, beschrieben werden können. Da hier die optischen Eigenschaften einer amorphen, heterogenen Struktur mit Einbau aromatischer Kohlenstoffringen und graphitischen Inseln bestimmt werden, können allein der Brechungsindex und der Absorptionskoeffizient nur annähernd zu Aussagen über die tatsächlichen Verknüpfungen in der Schicht führen. Selbst aufwendige Untersuchungen der optischen Eigenschaften mit Hilfe eines semi-empirischen Modells, wie es von

O. Stenzel<sup>31</sup> vorgestellt wurde, können die wirklichen Verhältnisse nur ansatzweise anhand der optischen Meßergebnisse wiedergegeben werden.

Neben der Unterschiede, die sich aus der Art des Prozeßgases ergeben, ist ein wesentlicher Faktor, der zur Variation der Schichteigenschaften führt, der Spannungspegel der gepulsten Substratspannung während der Abscheidung. Die im Mikrowellenplasma erzeugten positiven Ionen werden unter dem Einfluß der herrschenden Pulsspannung zum Substrat hin beschleunigt. Die im Feld aufgenommene kinetische Energie der ionisierten Teilchen bestimmt wesentlich die Umsetzung in die diamantartige Struktur an der Oberfläche<sup>32</sup>. Eine Änderung der Spannung und die damit verbundene kinetische Energie der Teilchen bestimmt den Charakter der entstehenden a-C:H Schicht unter sonst gleichen Prozeßbedingungen. Die Eigenschaften können zwischen polymerartigen Filmen mit einem hohen optischen Bandabstand und sogenannten harten diamantartigen Filmen mit geringem optischen Bandabstand variieren<sup>33</sup>.

### 3.5.1.1 Ethingas basierende Schichten

In Bild 3.11 ist die Abhängigkeit der Abscheiderate und des Brechungsindex bei einer Wellenlänge von 630 nm von der verwendeten Substratspannung für Ethin als Prozeßgas graphisch dargestellt. Sowohl die Schichtdicke als auch der Brechungsindex wurden mit einem spektroskopischen Ellipsometer der Firma Sen-tech bestimmt. In dem Bereich zwischen 0 V und -300 V Substratspannung ist eine sehr ausgeprägte Variation der Abscheiderate zu erkennen. Wie in den Untersuchungen von J. Ristein und J. Schäfer<sup>33</sup> bereits vorgestellt wurde, ist in dem Bereich niedriger Spannungen eher vom Wachstum einer polymerartigen Schicht mit hohem optischen Bandabstand und geringem Brechungsindex auszugehen. Zu höheren Substratspannungen setzt dann eine Verdichtung der Schicht unter Bildung der harten wasserstoffärmeren diamantartigen Struktur ein.

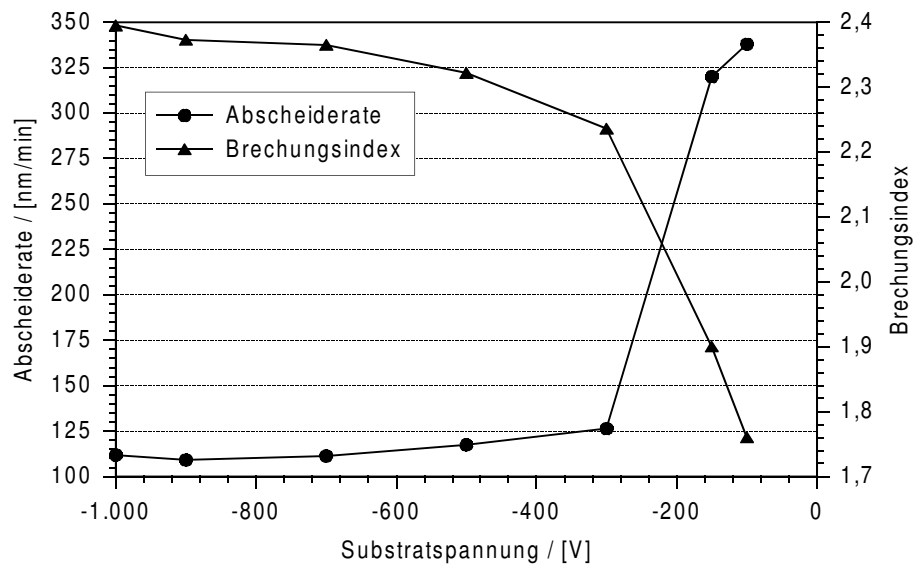


Bild 3.11: Abscheiderate und Brechungsindex in Abhängigkeit von der Spannung am Substrathalter für Ethin als Prozeßgas.

Der sehr niedrige Brechungsindex im unteren Spannungsbereich ist ebenfalls ein Indiz für Schichten, die keinen oder nur einen geringen Anteil an diamantischen Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungen aufweisen. Zu höheren Substratspannungen ist nur noch eine geringe Änderung der Abscheiderate zu erkennen. Der Brechungsindex dieser Schichten steigt asymptotisch bis zu einem Grenzwert von  $n = 2,4$  an. Da dieser Wert dem Brechungsindex des natürlichen Diamanten entspricht, könnte von der Bildung wasserstoffarmer diamantartiger Schichten in diesem Bereich ausgegangen werden.

In Bild 3.12 ist eine detailliertere Darstellung der Abhängigkeit der Abscheiderate und des Brechungsindex für Ehtingas basierende Prozesse dargestellt. Als weiterer Parameter wurde hier der Anteil des Prozeßgases Ethin im Ethin/Helium Gemisch eingeführt. Der mögliche Bereich zur Variation der Flußmengen unterliegt dabei den anlagenspezifischen Grenzen. Die Grenzen des Bereichs werden durch das Erreichen eines stabilen Mikrowellenplasmas und die, für ECR-Bedingungen notwendigen niedrigen Drücke, bestimmt. In der Darstellung nach Bild 3.12 ist deutlich eine Zunahme der Abscheiderate und Erhöhung des Brechungsindex mit steigendem Anteil an Ethin im Prozeßgasgemisch zu erkennen.

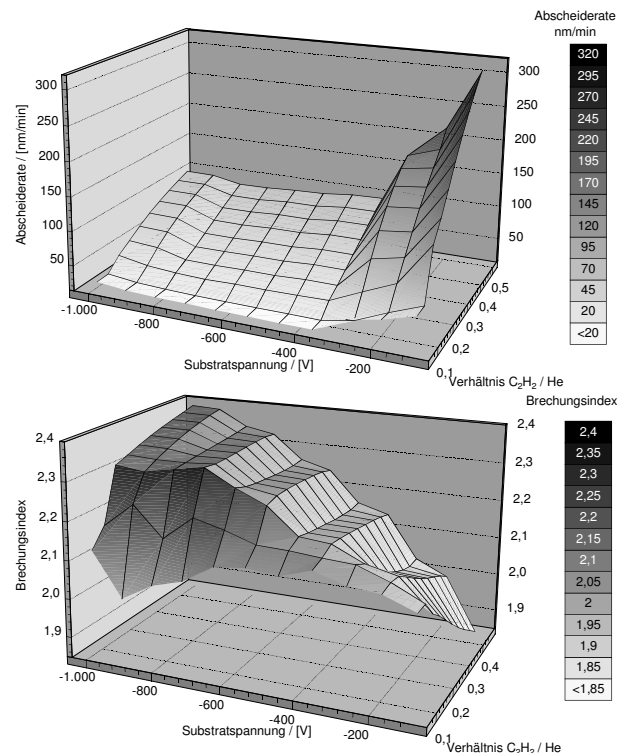


Bild 3.12: Abscheiderate und Brechungsindex bei 630 nm in Abhängigkeit vom Ethinfluß und der Substrathalterspannung

Im Gegensatz zu den für plasmaunterstützte Prozesse typischen Zusammenhang zwischen der Anhebung der Abscheiderate mit Zunahme der für die Reaktion erforderlichen Ausgangskomponenten bei Erhöhung des Prozeßdrucks, ist unter Verwendung von Ethin als Prozeßgas eine Zunahme der Abscheiderate bei gleichzeitiger Abnahme des Prozessdrucks zu beobachten. Betrachtet man den für diesen Prozeß geltenden Zusammenhang zwischen dem Prozeßdruck, nachdem das Plasma gezündet hat, und dem Anteil an Ethin im Prozeßgas (vgl. Bild 3.13), so ist bei größerem Anteil an Ethin eine stärkere Reduktion des Prozeßdrucks grundsätzlich gegeben. Die prozentuale Darstellung entsprechend Gleichung 3.3 mit  $p_1$  als Prozeßdruck ohne Plasma und  $p_2$  mit Plasma wurde hier gewählt, da die Abhängigkeit des absoluten Meßwertes des verwendeten Barotrons<sup>vii</sup> von der Umgebungstemperatur im niedrigen Druckbereich sehr hoch ist. Obwohl sich die Anzahl der Ionen und Neutrals demnach im Prozeß reduzieren, steigt die Abscheiderate an. D. h., nicht der erhöhte Anteil an Ausgangskomponenten kann die Ursache für die Veränderung der Abscheiderate sein, sondern

vii Gasartunabhängiges Druckmeßgerät auf der Basis einer sich verformenden Membran.



die durch Reaktionen im Plasma stattfindenden Veränderungen der Komponenten selbst.

$$\text{rel. Druckänderung} = 100 \cdot \frac{\rho_2 - \rho_1}{\rho_1} \quad (3.3)$$

Neben der Reaktionen im Plasma ändert sich auch zwangsläufig die freie Weglänge der Ionen mit sinkendem Druck und somit die Energie, die diese unter dem Einfluß der negativen Substralthalterspannung erreichen können. Mit sinken-

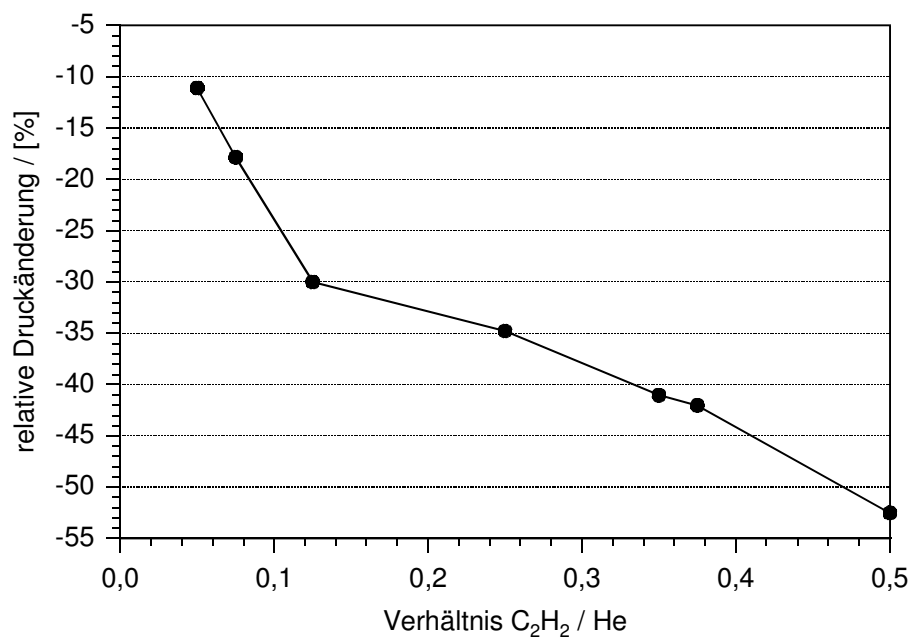


Bild 3.13: Relative Änderung des Prozeßdrucks für unterschiedliche Anteile des Ethingases am Prozeßgas.

dem Druck werden die Teilchen eine höhere kinetische Energie aufweisen. Den bisherigen Kenntnissen folgend sollte aufgrund einer höheren Verdichtung der wachsenden Schicht dieser Effekt zu einer Reduktion des Schichtwachstums führen. Da auch nahezu unabhängig von der Spannung am Substrathalter ein steigender Brechungsindex mit Anhebung des Anteils an Ethin im Prozeßgas beobachtet werden kann, ist davon auszugehen, daß die im Plasma unter Verwendung von Ethin entstehenden längeren, wasserstoffarmen Kohlenwasserstoffverkettungen den Aufbau der diamantartigen Schichten begünstigen oder der Schichtaufbau teilweise aus aromatischen Ringen erfolgt. In diesem Falle besteht die diamantartige Schicht aus einem Netzwerk aromatischer Verknüpfungen, die in einer diamantartigen Struktur eingebettet sind<sup>19</sup>.

Allein ausgehend vom Realteil des optischen Brechungsindex, ist vom Wachstum einer diamantartigen Schicht mit überwiegender  $sp^3$  Vernetzung bei hohen Spannungen und hohem Ethinanteil auszugehen. Die Abhängigkeit der Absorptionskonstante nach Bild 3.14 von den Prozeßparametern zeigt, daß gerade mit steigender Spannung am Substrathalter eine Erhöhung der Absorption beobachtet werden kann. Die für diesen Wellenlängenbereich typische Transparenz des natürlichen Diamanten<sup>34</sup> steht damit im Gegensatz zur Annahme einer der diamantischen Struktur entsprechenden homogenen Schichtbildung.

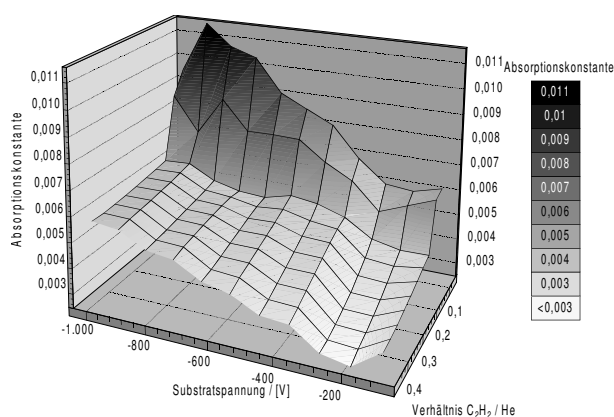


Bild 3.14: Optische Absorptionskonstante bei 630 nm in Abhängigkeit vom Ethinfluß und der Substrathalterspannung

Aufgrund der sonst typischen Erscheinungen einer diamantartigen Schicht, wie chemische Resistenz und mechanische Härte (siehe Kapitel 1.2), muß es also Bereiche in der amorphen Schicht geben, die ursächlich für das optische Absorptionsverhalten sind. In Anlehnung an die elektronischen Eigenschaften der Schichten, wie sie in Kapitel 4.2 vorgestellt werden, kann der Anstieg der optischen Absorption

mit dem Einbau graphitischer Cluster erklärt werden, die die elektrische Leitfähigkeit der Schichten stark erhöhen. Das Vorhandensein leitfähiger, in der diamantischen Struktur eingeschlossener Mikrobereiche, die auch das Absorptionsverhalten erklären, kann anhand der Auftragung der Absorptionskonstante über die Wellenlänge und der Spannung am Substrat in Verbindung mit den Ergebnissen aus Kapitel 4.2 verifiziert werden.

Neben der für Diamant typischen Zunahme der optischen Absorption zu kurzen Wellenlängen ist nach Bild 3.15 bei längeren Wellenlängen eine Erhöhung der Absorptionskonstante mit steigender Spannung am Substrathalter meßbar. Im Bereich zwischen -400 V und -600 V ist hierbei ein Minimum der Absorption zu erkennen. Die Annahme, daß graphitische Cluster das Absorptionsverhalten bestimmen, kann durch die Abnahme der Leitfähigkeit in diesem Bereich anhand der Ergebnisse von Kapitel 4.2 untermauert werden.

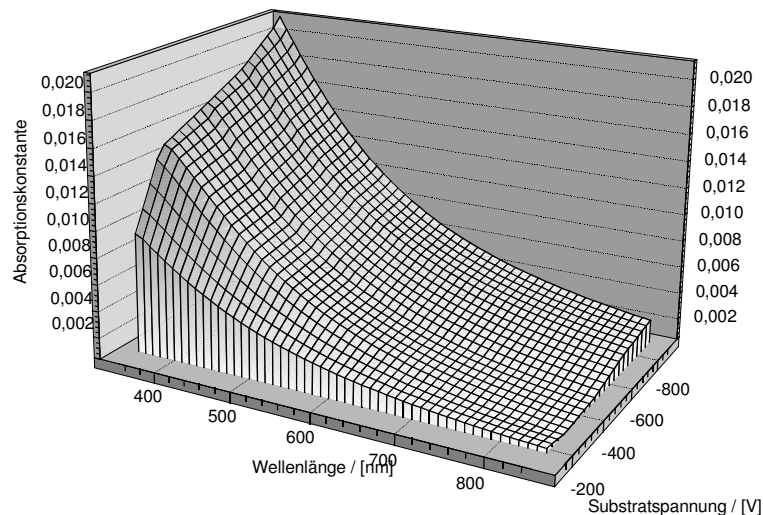


Bild 3.15: Absorptionskonstante in Abhängigkeit von der Wellenlänge und der Substratspannung für Ethin basierende DLC-Schichten bei hohem Ethinanteil.

### 3.5.1.2 Methangas basierende Schichten

Ähnlich zu den Eigenschaften solcher Schichten, die unter Verwendung von Ethin als Prozeßgas hergestellt wurden, verhält sich der Brechungsindex und die

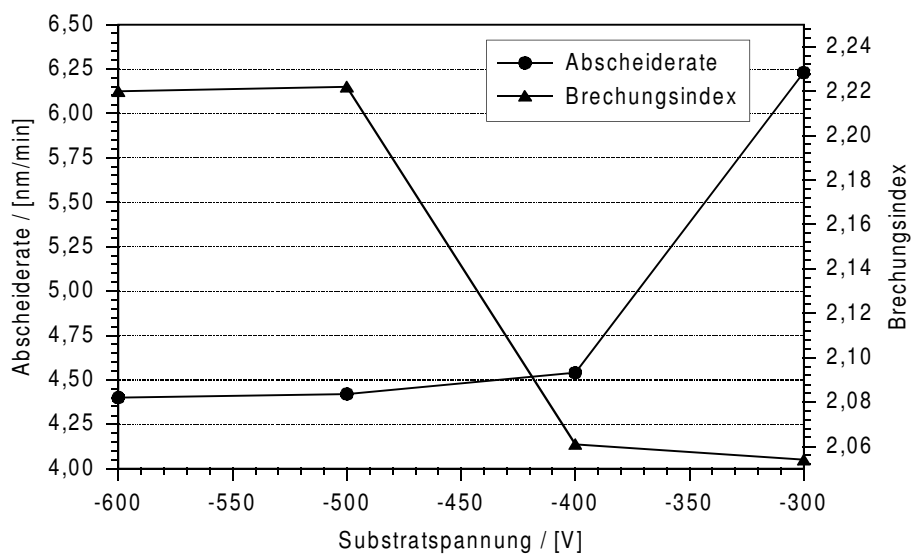


Bild 3.16: Abscheiderate und Brechungsindex in Abhängigkeit von der Spannung am Substrathalter für Methan als Prozeßgas.

Abscheiderate in Abhängigkeit von der Spannung am Substrathalter bei Schichten, die mittels Methan als Prozeßgas hergestellt wurden. In Bild 3.16 ist der Einfluß der Spannung am Substratträger auf den Brechungsindex und die Abscheiderate aufgezeichnet. Unterhalb einer Spannung von absolut 400 V ist ein Anstieg der Abscheiderate und ein sinkender Brechungsindex zu beobachten.

Dieses Verhalten kann wie bei auf Ethin basierenden Schichten durch die Bildung polymerartiger Schichten bei geringeren Spannungen erklärt werden. Der relative Brechungsindex, auch bei hohen Spannungen am Substrathalter, ist mit einem Wert von max. 2.2 unterhalb dessen von Ethin basierenden Schichten angesiedelt. Da bei der Schichtbildung unter Verwendung von Methan von einem höheren Anteil an gebundenen und ungebundenen Wasserstoff ausgegangen werden kann, wird der niedrigere Brechungsindex durch den vermehrten Einbau von Wasserstoff<sup>30</sup> in die diamantartigen Schicht verursacht.

Deutlich unterscheiden sich die absoluten Abscheideraten bei Methan basierenden Schichten von denen, die mit Ethin hergestellt wurden. Die Reduktion der Abscheiderate um einen Faktor von ca. 50 gegenüber Schichten, die unter Verwendung von Ethin hergestellt wurden, ist möglicherweise durch den hohen Anteil an Wasserstoff und das für den Wachstumsprozeß vorhandene Methanmolekül bzw. Ion im Prozeß zurückzuführen. Nach den Darstellungen von Frenklach und Spear<sup>17</sup> wird dem Ethinmolekül und ähnlichen Verbindungen wie z.B.  $C_4H_2$ ,  $C_4H_4$ ,  $C_6H_2$  die entscheidende Rolle bei der Bildung einer diamantartigen Schicht zugewiesen. Legt man diese Theorie beim Aufbau der Schicht zugrunde, so wird die Konfiguration einer diamantartigen Schicht durch die Verwendung von Methan nachteilig beeinflusst. An der Oberfläche müssen also mehr umformende Prozesse stattfinden, die zur Desorption von Wasserstoff und zur Bildung der gewünschten Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung führen, als dies bei Ethin notwendig ist. Die hier beobachteten Wachstumsraten können anhand der Theorie von Frenklach und Spear expliziert werden.

Die Absorptionskonstante in Abhängigkeit von der Spannung am Substrathalter und der optischen Wellenlänge für diamantartige Schichten, die unter Verwendung von Methan hergestellt wurden, ist in Bild 3.17 dargestellt. Eine Vergrößerung der Absorptionskonstante zu kürzeren Wellenlängen ist auch in diesem Fall zu beobachten. Anders als bei Filmen, die auf der Basis von Ethin hergestellt wurden, ist in diesem Fall die Abhängigkeit der Absorptionskonstante von der Spannung am Substrathalter gestaltet. Bei hohen Spannungen reduziert sich der Wert der Absorptionskonstante, und eine stärkere Variationsbreite über den Frequenzbereich ist zu beobachten. Die sich ändernden Bindungszustände und der Anteil an gebundenem Wasserstoff in den Schichten führt zu der spektroskopischen Abhängigkeit der optischen Eigenschaften<sup>18</sup>.

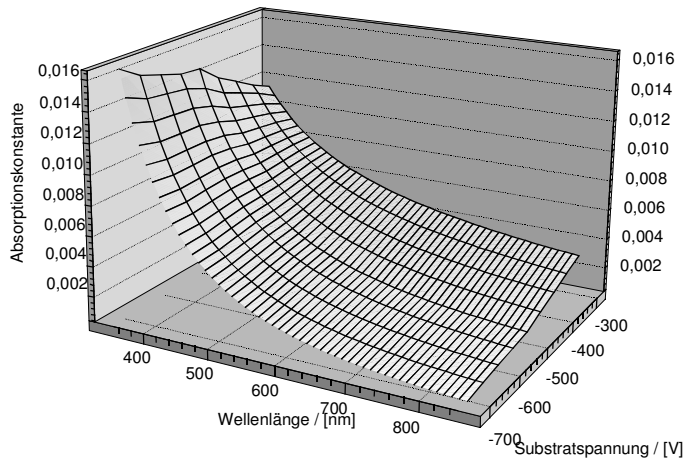


Bild 3.17: Absorptionskonstante in Abhängigkeit von der Wellenlänge und der Substratspannung für Methan basierende DLC-Schichten.

Eine Darstellung der Schichteigenschaften unter Veränderung des Anteils an Methan im Prozeßgasgemisch konnte nicht vorgenommen werden. Stabile und somit reproduzierbare Plasmen konnten mit Methan nur in einem eingeschränkten Flußmengen und Druckbereich durchgeführt werden. Die Möglichkeiten zur Modifikation des Schichtcharakters beschränken sich in diesem

Fall auf den Einfluß der Substrathalterspannung bei der Abscheidung.

### 3.5.1.3 Ethin/Methan Gasgemische

Zusätzlich zu den Schichten, die unter Verwendung eines Prozeßgases hergestellt wurden, wurden auch solche Schichten untersucht, die auf einer Mischung aus Ethin und Methan im Prozeß basieren. Zu erwarten ist, daß zwischen den beiden Extremen, nur Methan oder nur Ethin, die Eigenschaften der Schichten über die Prozeßführung eingestellt werden können.

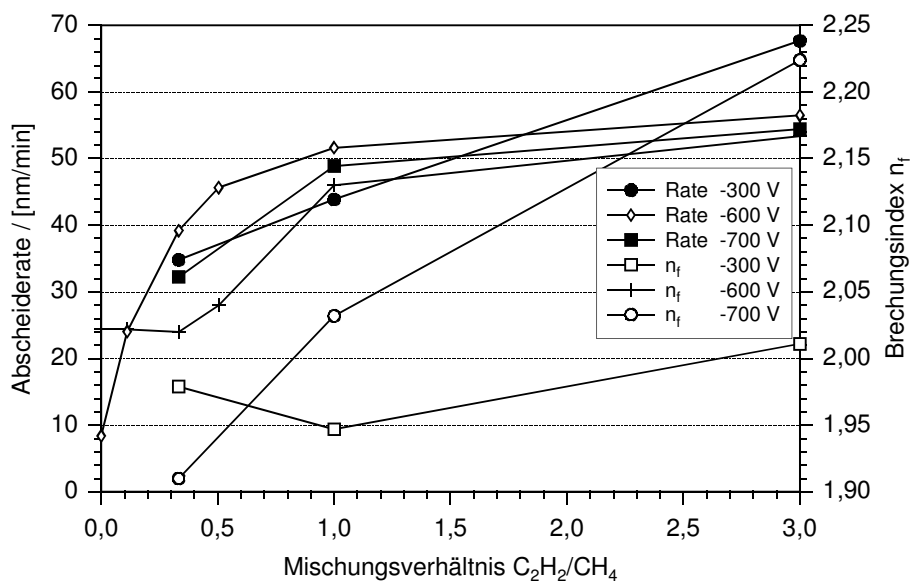


Bild 3.18: Abscheiderate und Brechungsindex für Ethin/Methan Prozeßgasgemische bei unterschiedlichen Spannungen am Substrathalter.

Daß ein Übergang zwischen den beiden Prozessen zu erreichen ist, kann der Darstellung in Bild 3.18 für die Abscheiderate und den Brechungsindex für unterschiedliche Spannungen am Substrathalter in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis zwischen Ethin und Methan entnommen werden. Sämtliche Prozesse wurden bei einer konstanten Gesamtflußmenge und gleicher Mikrowellenleistung durchgeführt. Wie zu erwarten ist, läßt sich die Abscheiderate und der Brechungsindex mittels des Gasflußverhältnisses zwischen den sonst mit einzelnen Gasen erzielbaren Grenzen einstellen. Auch die sich einstellenden Prozeßbedingungen während der Abscheidung, beobachtbar anhand des sich ändernden Prozeßdrucks nach Einschalten der Mikrowellenquelle, zeugen von einem kontinuierlich einstellbaren Übergang zwischen den beiden Ausgangspunkten Ethin basierender und Methan basierender Abscheidungen. In Bild 3.19 ist die relative Druckänderung, berechnet nach Gleichung 3.3, in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis aufgetragen. Mit zunehmenden Anteil an Ethin im Prozeßgas reduziert sich der Prozeßdruck nach dem Einschalten des Plasmas immer weiter.

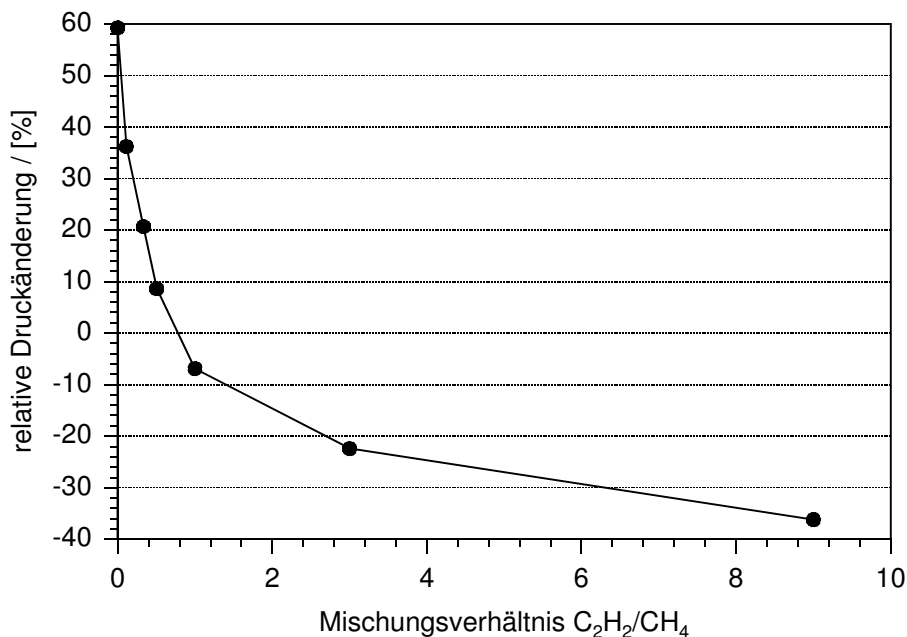


Bild 3.19: Relative Änderung des Prozeßdrucks für unterschiedliche Mischungsverhältnisse von Ethin und Methan

Die elektronischen Eigenschaften dieser Schichten werden sich nach den Ergebnissen der Prozeßtechnologie ebenfalls innerhalb der benannten Grenzen bewegen.

### 3.5.2 Kantenbedeckung

Neben den elektronischen Eigenschaften der untersuchten diamantartigen

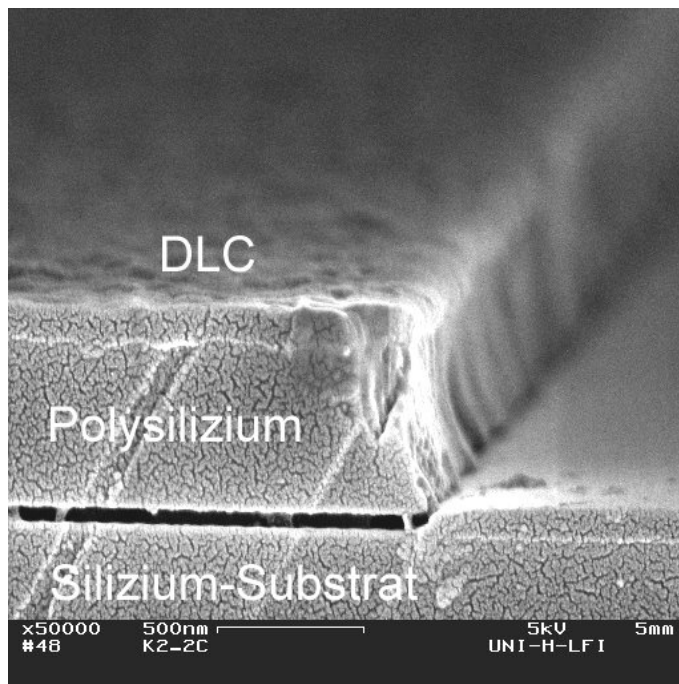


Bild 3.20: REM-Aufnahme einer Polysiliziumleitbahn auf einem Siliziumsubstrat beschichtet mit DLC.

Schichten ist für die praktische Verwendbarkeit solcher Schichten als sensitive Schicht bei ionensensitiven Feldeffektstrukturen wesentlich deren passivierenden Oberflächeneigenschaften. Die chemische und mechanische Resistenz der diamantartigen Schichten kann nur dann die Feldeffektstruktur vor dem Einfluß des sie umgebenden Elektrolyten schützen, wenn es möglich ist, eine geschlossene Schicht auf einer nicht ebenen Topographie abzuscheiden. Auf-

grund der im verwendeten Niederdruckverfahren vorherrschenden Ausrichtung der Abscheidung orthogonal zur Substratoberfläche, kann eine geschlossene Schicht nicht bei jeder Oberflächengestaltung erzielt werden. In Bild 3.20 ist eine REM-Aufnahme der Bruchkante eines Siliziumsubstrats mit ca. 580 nm dicken Polysiliziumleitbahnen abgebildet. Die Abscheidung einer ca. 100 nm dicken DLC-Schicht aus einem Ethin/Helium Plasma bei niedriger Spannung am Substrathalter führt auf dem Substrat und der Leitbahn zu einer homogenen Schicht, an der scharfen Kante der Polysiliziumleitbahn ist jedoch keine nennenswerte Abscheidung zu erkennen. Die unterbrochene Schicht wäre ungeeignet für den Einsatz als sensitive Schicht auf einer Feldeffektstruktur, wenn nicht zusätzliche Maßnahmen zum Schutz der auf dem Chip befindlichen Strukturen getroffen würden.

Auch bei höheren Spannungen am Substrathalter und weicheren Übergängen an den Kanten kann nicht an jeder Struktur ein geschlossener Film erzeugt werden. Beispielhaft für ein solches Verhalten ist in Bild 3.21 die REM-Aufnahme einer

DLC-Schicht auf einer EIS-Struktur mit Siliziumdioxid als flächenbegrenzendes<sup>viii</sup> Material abgebildet. Am Übergang vom Feldoxid zum Gatebereich der Struktur ist

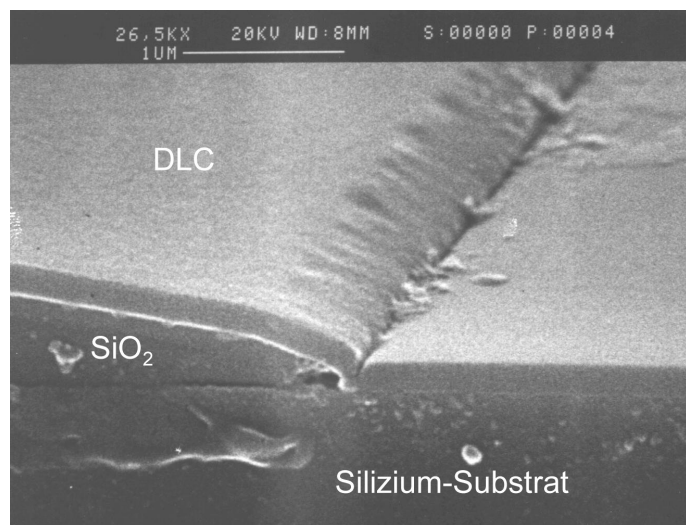


Bild 3.21: REM-Aufnahme einer EIS-Struktur beschichtet mit DLC.

deutlich ein Spalt in der diamantartigen Schicht zu erkennen. Erst bei einem weiteren Schichtwachstum würde sich in diesem Falle eine geschlossene Schicht ausbilden. Für diamantartige Schichten, die mittels eines Ethin/Helium Plasmas hergestellt werden, ist die Bildung einer nicht geschlossenen Schicht eher die Ausnahme. Unter Verwendung von Methan sind diese

Erscheinungen häufiger zu beobachten.

Neben der durch die Probenpräparation aufwendigen Methode mittels REM-Aufnahmen, die passivierenden Eigenschaften der Schichten zu beurteilen, wurden die Defekte mit einem einfachen naßchemischen Verfahren sichtbar gemacht. Die Untersuchung wurde mittels beschichteter Polysilizium-Gatestrukturen in einer auf ca. 100 °C erhitzten konzentrierten Kalilauge durchgeführt. Randeffekte können dabei leicht beim Angriff des Siliziums durch die Kalilauge und die damit verbundenen Wasserstoff Bläschenbildung beobachtet werden. Nur die DLC-Schichten, die bei niedriger Spannung oder solche, die mit Methan als Prozeßgas abgeschieden wurden, zeigten vermehrt Defekte. Bei den Schichten, die mit niedriger Pulsspannung abgeschieden wurden, werden die Defekte wesentlich durch eine verminderte Resistenz der Schicht gegenüber der Kalilauge verursacht.

Daß eine sehr glatte Schicht mit geschlossener Oberfläche mit Ethin als Prozeßgas hergestellt werden kann, ist am Bild der REM-Aufnahme in Bild 3.22 zu erkennen. Die Abscheidung erfolgte, wie bereits in Bild 3.21 dargestellt wurde, auf einer mit Feldoxid begrenzten EIS-Struktur. Es ist in diesem Fall keine Spalte oder Änderung der Abscheidung am Übergangsbereich vom Feldoxid zum Gate der

viii Bei den in dieser Arbeit hergestellten EIS-Strukturen wird die Fläche des meßtechnisch erfaßten sensitiven Bereichs durch ein dickes Feldoxid bestimmt. Der parasitäre Einfluß der zusätzlich mit dem Elektrolyten in Kontakt stehenden Oberfläche auf die Kapazität der Struktur wird durch das Feldoxid minimiert.



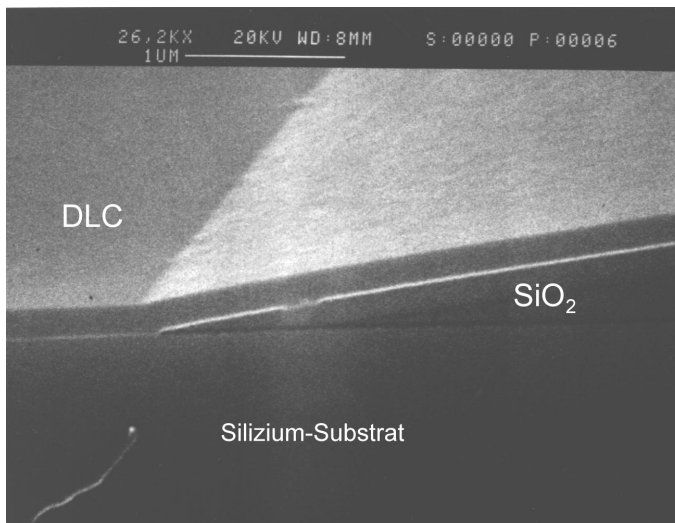


Bild 3.22: REM-Aufnahme einer EIS-Struktur beschichtet mit DLC unter Verwendung von Ethin als Prozeßgas bei 600 V am Substrathalter.

EIS-Struktur zu erkennen. Die EIS-Struktur ist damit vollständig gegenüber dem Einfluß des umgebenden Elektrolyten geschützt. Es ist keine weitere Maßnahme zum Schutz der Oberfläche durch chemisch resistente Materialien wie z.B. Siliziumnitrid notwendig. Die DLC-Schicht kann daher gleichzeitig als pH sensitive Schicht, als auch als Schutz des Halbleiters vor äußeren Einflüssen benutzt werden.

den.

### 3.5.3 Thermische Stabilität für Ausheilprozesse

Durch die kinetische Energie der schichtbildenden  $C_xH_y^+$  Ionen werden an der Oberfläche des Siliziumsubstrates Fehlstellen im Silizium erzeugt. Wenn energetische Ionen in die Oberfläche eines Halbleiters eintreten, verlieren sie unter einer Serie von atomaren und elektronischen Kollisionen ihre Energie. Die elektronischen Kollisionen führen zur Generation von Elektron-Lochpaaren und die atomaren Kollisionen zu einer Störung der Gitterstruktur<sup>35</sup>. Um die ursprünglichen Eigenschaften der Grenzfläche zwischen dem Halbleiter und der diamantartigen Schicht wieder herzustellen, ist es daher notwendig, durch Kurzzeittemperung die entstandenen Strahlenschäden auszuheilen. Wesentlich dabei ist, daß die DLC-Schichten unter dem Einfluß der Kurzzeittemperung ihre Eigenschaften möglichst nicht verändern. Der Wasserstoff, der zu einem Teil in den diamantartigen Schichten enthalten ist<sup>15</sup>, desorbiert unter dem Einfluß höherer Temperaturen aus den Schichten. Letztendlich, wenn der Wasserstoff zum größten Teil desorbiert ist, wird die diamantartige Struktur in die graphitische Konfiguration überführt<sup>36</sup>. Nach den Untersuchungen von Manju Malhotra<sup>37</sup> über die Desorption von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen aus unterschiedlichen diamantartigen Schichten unter dem Einfluß erhöhter Temperatur ergibt sich ein charakteristisches Temperatur-Gasspektrum unabhängig von dem Typ der untersuchten a-C:H Schichten. Im

Temperaturbereich zwischen 450 °C und 550 °C beginnt die Abspaltung von  $\text{CH}_3$  Molekülen, und reiner Wasserstoff desorbiert ab Temperaturen von ca. 600 °C. Da die Lage des Desorptionsmaximums von  $\text{CH}_3$  für alle untersuchten Schichten bei gleicher Aufheizrate nahezu identisch in der Nähe von 520 °C liegt, geht Malhotra davon aus, daß die Aktivierungsenergie zur Abspaltung von  $\text{CH}_3$  und die thermische Desorption der Moleküle aus der Schicht die begrenzenden Mechanismen bei der Umwandlung der diamantartigen Schichten sind. Da die Lage des Maximums bei geringen Aufheizraten zu niedrigeren Temperaturen verschoben wird, ist eine möglichst schnelle Aufheizrate und eine kurze Zeit für den Temperaturschritt erforderlich, um höhere Ausheiltemperaturen erreichen zu können.

Die typische Umwandlung der in dieser Arbeit hergestellten und untersuchten Schichten unter dem Einfluß von Kurzzeitemperaturen in einem RTP<sup>ix</sup>-System

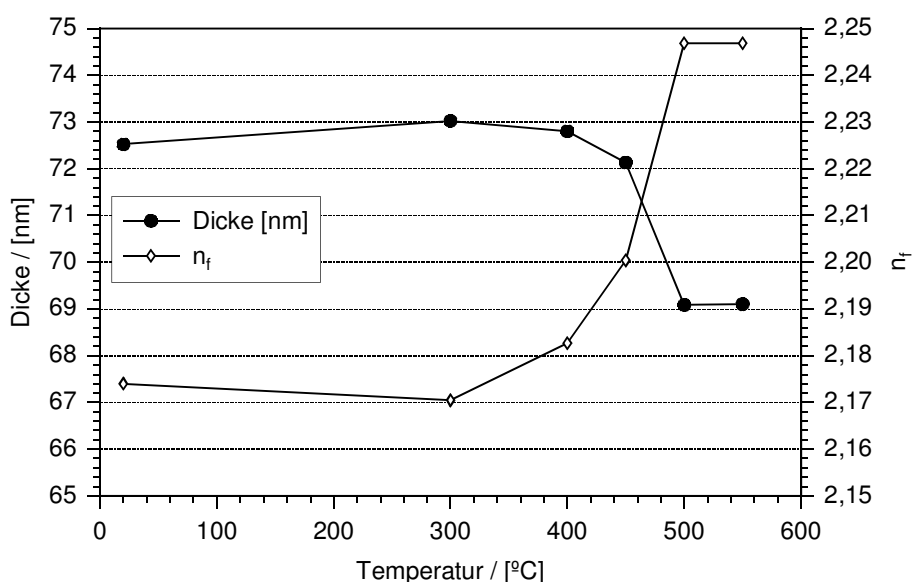


Bild 3.23: Änderung der Schichtdicke und des Brechungsindex bei Erhöhung der Temperatur für eine Methan gas basierende DLC Schicht.

unter innerer Atmosphäre in die graphitische Form zeigt Bild 3.23. Ein mit DLC auf der Basis von Methan als Prozeßgas beschichteter Siliziumwafer wurde in diesem Fall jeweils für 120 sec getempert und anschließend die Schichtdicke und der Brechungsindex optisch bestimmt. Die Temperatur wurde bei jedem Tempersschritt erhöht. Ab einer Temperatur von ca. 400 °C nimmt die Schichtdicke deutlich ab,

ix Die schnellen Aufheizraten in einem RTP-System (Rapid Thermal Process) werden durch die Absorption kurzweiliger Strahlung durch das Siliziumsubstrat mit seiner geringen thermischen Kapazität erreicht. Zur Erzeugung der kurzweiligen Strahlung werden Halogenlampen mit einer Strahlertemperatur größer als 2000 K eingesetzt. Die Temperaturmessung erfolgt über ein Thermoelement mit angeschweißten Strahlungsabsorber. Aufgrund der indirekten Temperaturmessung ist die tatsächliche Wafertemperatur nicht bekannt.

und der Brechungsindex steigt an. Durch die stetige Desorption von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen bei jedem Tempersschritt liegt die Umwandlungstemperatur unterhalb derer, die von Malhotra festgestellt wurde. Die gesamte Zeit, in der die erhöhte Temperatur auf die Schicht einwirken konnte, betrug hier in Summe 12 min. Bei kürzeren Zeiten für die Temperung ist die thermische Stabilität dieser Schichten ausreichend, um den Ausheilprozeß der Siliziumgrenzfläche durchführen zu können.

Um die thermische Belastung der DLC Schichten während des Ausheilprozesses so gering wie möglich zu halten, wurden aufeinanderfolgende Tempersschritte bei 400 °C und einer Zeit von 30 sec an MIS-Strukturen und flächig beschichteter Siliziumwafer durchgeführt. Inwieweit sich die Anhebung der Temperzeit durch die Folge wiederholter Tempersschritte auf den Ausheilprozeß auswirken, wurde durch die Messung der C/V-Kurven bei MIS-Strukturen und die qualitative Bestimmung der Ladungsträgerlebensdauer ermittelt. Anhand der C/V-Messung kann die Auswirkung des Tempersschrittes sowohl auf die Strahlenschäden als auch auf die Formierung der notwendigen metallischen Kontakte abgeschätzt werden. Die Methode der Lebensdauerermessung zeigt einzig die Volumen und Grenzflächen spezifischen Modifikationen.

In der Darstellung von Bild 3.24 ist der Verlauf der Hochfrequenz C/V-Kurven für eine MIS-Struktur vor und nach einer Temperung aufgezeichnet. Vor der Tempe-

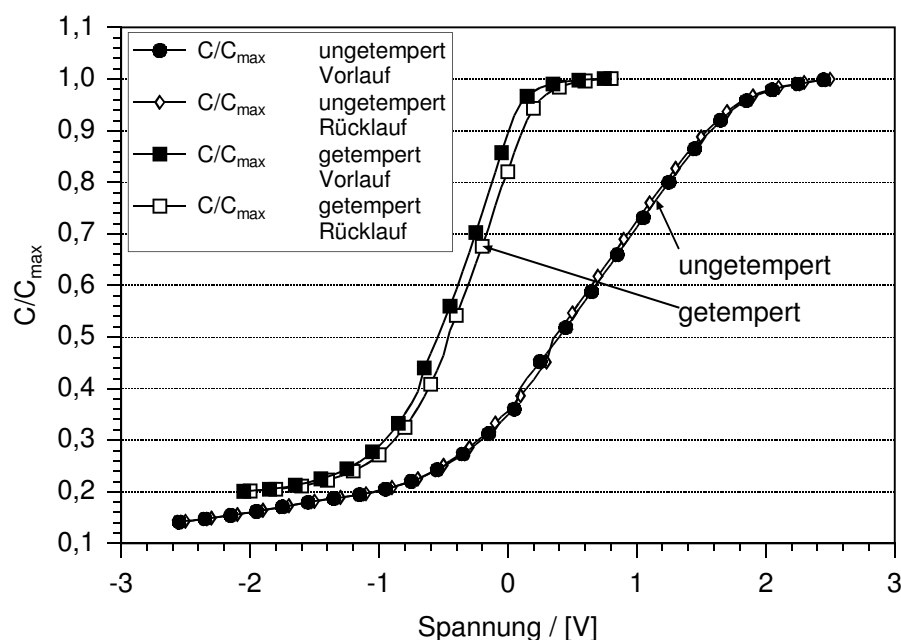


Bild 3.24: C/V-Verlauf einer MIS-Probe vor und nach einer Temperung bei 400 °C und 30 sec.

nung ist ein deutlich schwach ausgeprägter C/V-Verlauf zu erkennen. Im wesentlichen wird dieser Effekt durch einen heterogenen Kontakt am Metall-Silizium und Metall-DLC Übergang verursacht. Bereits nach dem ersten Temperschritt sind die Kontakte formiert, so daß ein typischer C/V-Verlauf für MIS-Strukturen mit einer Flachbandspannung nahe Null Volt zu erkennen ist. Eine weitere Temperung der Struktur führt zu keiner weiteren Veränderung des Kurvenverlaufs. Bestätigt wird dieses Ergebnis durch eine einfache Messung der Ladungsträgerlebensdauer an einem mit DLC beschichteten Wafer vor und nach zweier Temperschritte. Die Messung erfolgte indirekt durch die Amplitude und Phase der reflektierten Leistung einer Mikrowellenquelle, die den Siliziumwafer von der beschichteten Seite her bestrahlt. Die Generation von Ladungsträger im Halbleiter erfolgt durch Beleuchtung des Wafers von der Rückseite mit einem sinusförmig modulierten Licht einer Infrarotleuchtdiode. Im Detail ist der Meßaufbau im Anhang im Kapitel 9.7 beschrieben.

Der Verlauf des Amplituden- und Phasenganges in Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz vor und nach der Temperaturbehandlung ist im Bode-Diagramm in

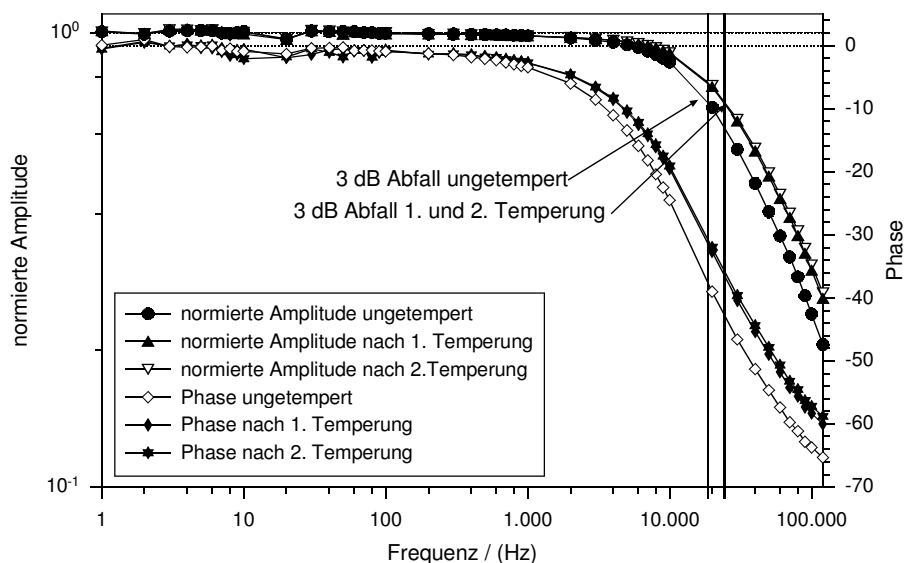


Bild 3.25: Normierte Mikrowellenreflektionsleistung und Phasengang in Abhängigkeit von der Frequenz und Phase der anregenden Infrarot Lichtquelle zur qualitativen Darstellung der Ladungsträgerlebensdauer bei einem mit DLC beschichteten Siliziumwafer vor und nach zweier Temperschritte.

Bild 3.25 aufgezeichnet. Nach der ersten Temperung verschiebt sich die 3 dB-Grenzfrequenz zu einem höheren Wert. Der Ladungsträgergenerations- und Rekombinationsprozeß kann nach einer Temperung der höheren Anregungsfrequenz besser folgen, wenn sonstige Oberflächeneffekte, die die Messung beein-

flussen können, nicht ursächlich für die Verschiebung der Kurve sind. Damit sinkt in diesem Fall die Ladungsträgerlebensdauer im Halbleiter. Wichtiges Ergebnis bei dieser Messung ist jedoch die Tatsache, daß nach einer weiteren Temperaturbehandlung der Probe und wiederholter Messung im gleichen Meßaufbau keine weitere Änderung im Amplituden- und Phasengang mehr beobachtet werden kann.

Aufgrund der Ergebnisse aus den Messungen an MIS-Strukturen und der Lebensdauerermessung wurden für alle weiteren elektronischen und elektrochemischen Untersuchungen die Proben nach der Beschichtung mit DLC einer Kurzzeittemperatur bei 400 °C ausgesetzt. Zur sicheren Ausheilung von Strahlenschäden und Formierung der Kontakte wurde eine Prozeßzeit von 60 sec angesetzt.

## 4 Elektronische Leitungsmechanismen

### 4.1 Theorie der elektronischen Leitungsmechanismen

Bei idealen Isolatoren wird in erster Näherung der Stromfluß unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes zu Null angenommen. Wird jedoch die isolierende Schicht hinreichend dünn, so können unter dem Einfluß des elektrischen Feldes Ladungsträger den Isolator durchtunneln. Bei realen Isolatoren wird der zu beobachtende Stromfluß zusätzlich durch Verunreinigungen und Störstellen beeinflusst. Durch den Isolator fließen dann Elektronen, Löcher und Ionen.

Bereits bei geringen Spannungen von einigen Volt werden in dünnen Isolatoren ( $d < 0.2 \mu\text{m}$ ) sehr hohe Feldstärken erreicht. Bei kleinen Feldstärken wird im allgemeinen ein linearer Zusammenhang zwischen der angelegten Spannung und dem gemessenen Strom beobachtet, während bei höheren Feldstärken der Stromanstieg nichtlinear erfolgt. Der Ladungsträgertransport unterliegt dann verschiedenen Transportmechanismen, die einzeln oder in Kombination auftreten können. Grundsätzlich können diese Mechanismen in zwei verschiedene Gruppen eingeteilt werden. Zum einen kann es sich um kontaktabhängige Mechanismen und zum anderen um volumengesteuerte handeln.

An den Grenzflächen Metall-Isolator oder Isolator-Halbleiter existieren aufgrund unterschiedlicher Austrittsarbeiten und Grenzflächenzustände Potentialbarrieren, die sowohl die Ladungsträgerdichten als auch die Ladungsträgerinjektion in dem Isolator bestimmen. Die Untersuchung eines kontaktbegrenzenden Ladungsträgertransports kann folglich nur unter der Annahme geschehen, daß alle in den Isolator injizierten Ladungsträger ungehindert abfließen können. D.h., der Volumenwiderstand des Isolator ist wesentlich geringer als der Kontaktwiderstand.

Die Untersuchung des Transportmechanismus im Volumen geht von der Annahme aus, daß der injizierende Kontakt genügend Ladungsträger liefern kann. Diese Vereinfachung kann jedoch unter realen Bedingungen nicht immer angenommen werden. Sie dient jedoch als erste Näherung, um die vorherrschenden Ladungsträgertransportmechanismen einzugrenzen. Bei der Interpretation der Meßergebnisse ist im Einzelfall immer zu prüfen, ob durch die Vereinfachung die realen physikalischen Verhältnisse richtig beschrieben werden.

In den folgenden Kapiteln werden die Leitungsmechanismen, die bei der Untersuchung des Stromtransports in amorphen diamantartigen Schichten erwartet werden<sup>38, 39, 40, 35</sup>, dargestellt.

#### 4.1.1 Kontaktbegrenzende Leitungsmechanismen

##### 4.1.1.1 Schottky Emission

Bei der Schottky Emission handelt es sich um eine thermische Emission von Ladungsträgern über die Metall-Isolator-Grenzfläche oder der Halbleiter-Isolator-Grenzfläche. Berücksichtigt wird bei diesem Effekt die Absenkung der Potentialbarriere durch die Bildkraft der emittierten Ladungsträger.

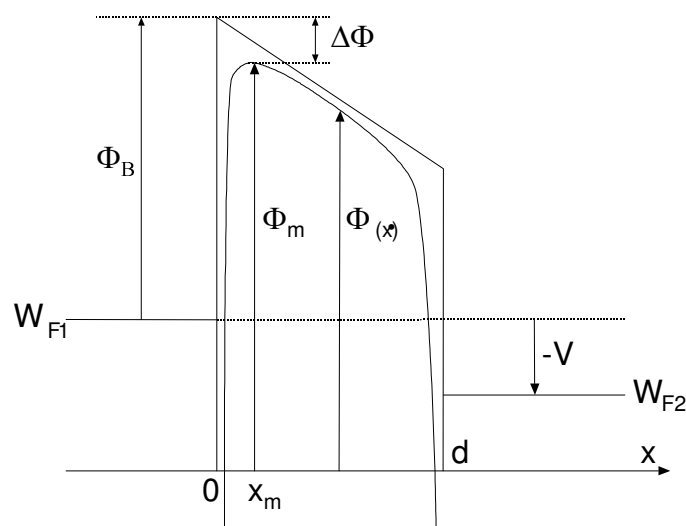


Bild 4.1: Bänderdiagramm einer symmetrischen MIM-Struktur mit Potentialabsenkung durch eine Spiegelladung

In Bild 4.1 ist der Energiebandverlauf einer symmetrischen MIM-Struktur unter Berücksichtigung einer Verringerung der Austrittsarbeit durch eine Bildkraft dargestellt. Ein aus dem Metall emittiertes Elektron influenziert an der Metalloberfläche eine positive Gegenladung, die eine gleiche Kraft  $F$  zur Folge hat, wie eine Ladung  $+q$  im Metall im Abstand  $x$  von der Oberfläche.

$$F = \frac{-q^2}{16 \pi \epsilon_0 \epsilon_i x^2} \quad (4.1)$$

Integriert man die Gleichung 4.1 von der Stelle  $x$  bis ins Unendliche, so erhält man die Energie, die mit der potentialen Energie eines Elektrons im Abstand  $x$  von der Metalloberfläche korrespondiert.

$$W(x) = -\int_x^{\infty} F dx = \frac{-q^2}{16 \pi \varepsilon_0 \varepsilon_i x} \quad (4.2)$$

Unter dem Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes berechnet sich die gesamte potentielle Energie zu:

$$W_g(x) = \frac{-q^2}{16 \pi \varepsilon_0 \varepsilon_i x} - q E x \quad (4.3)$$

Die Absenkung der Barriere  $\Delta\Phi$  und der Ort  $x_m$  der Absenkung, entsprechend Bild 4.1, kann unter der Bedingung  $dW_g(x)/dx = 0$  ermittelt werden.

$$x_m = \sqrt{\frac{q}{16 \pi \varepsilon_0 \varepsilon_i E}} \quad (4.4)$$

$$\Delta\Phi = \sqrt{\frac{q E}{4 \pi \varepsilon_0 \varepsilon_i}} \quad (4.5)$$

Damit werden die der Schottky Theorie zugrunde liegenden Phänomene, die Potentialabsenkung durch ein äußeres elektrisches Feld und die Veränderung des Potentialverlaufes durch den Effekt der Spiegelladung, beschrieben.

Nach dem Richardson-Gesetz<sup>41</sup> wird die thermische Emission von Elektronen über eine Potentialbarriere beschrieben durch

$$j = A^* T^2 \exp\left(-q \frac{\Phi_B}{kT}\right) \quad (4.6)$$

mit

$$A^* = \frac{4 \pi q m^* k^2}{h^3} \quad (4.7)$$

als die effektive Richardson Konstante.

In Verbindung mit der Potentialabsenkung nach der Schottky-Theorie läßt sich der Strom durch einen Isolator mit dem Schottky-Richardson-Gesetz, Gleichung 4.8, beschreiben.

x Sir Owen Williams Richardson war Professor der Physik an den Universitäten von Princeton und London. Mit seinen Arbeiten auf dem Gebiet der Elektronenemission heißer Metalloberflächen war er der Wegbereiter der Elektronik. Er erhielt den Nobelpreis für Physik 1928.



$$j = A^* T^2 \exp \left( \frac{-q}{kT} \left( \Phi_B - \sqrt{\frac{qE}{4\pi\epsilon_i\epsilon_0}} \right) \right) \quad (4.8)$$

Damit können durch das Schottky-Richardson-Gesetz Stromflüsse durch dünne Isolatoren beschrieben werden, bei denen ein kontaktbegrenzender Mechanismus vorherrschend für die Charakteristik der Strom/Spannungsbeziehung ist.

#### 4.1.1.2 Fowler-Nordheim Tunneln

Wenn die Energie der Elektronen geringer ist als die Barrierenhöhe  $\Phi_B$  nach Bild 4.1, so kann im klassischen Sinne kein Stromfluß zustande kommen. Ist der Isolator jedoch dünn genug, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß Elektronen mit geringerer Energie als die Barrierenhöhe es erfordern würde ins Leitungsband des Isolatoren gelangen können nicht null. Die Wahrscheinlichkeit des Elektronenübergangs kann in der Quantenmechanik durch den Ansatz einer Wellenfunktion für ein Elektron und Lösen der Schrödinger Gleichung<sup>xi</sup> bestimmt werden.

Da ein solcher Tunnelstrom nur relevant bei sehr dünnen und hochisolierenden Materialien wie Siliziumoxid oder Aluminiumoxid ist, wird hier der Fowler-Nordheim bestimmte Strom nur der Vollständigkeit halber als kontaktbegrenzender Mechanismus aufgeführt. In Gleichung 4.9 ist die Abhängigkeit der Stromdichte nach Fowler-Nordheim angegeben.

$$j = \frac{q^2}{8\pi h \Phi_0} \frac{m_0}{m^*} E^2 \exp \left( \frac{-8\pi\sqrt{2m_0}q}{3h} \sqrt{\frac{m^*}{m_0}} \sqrt[3]{\Phi_0} \frac{1}{E} \right) \quad (4.9)$$

Nach Gleichung 4.9 ist, unter der Voraussetzung einer konstanten effektiven Elektronenmasse, die Stromdichte keine Funktion der Temperatur. Allein die elektrische Feldstärke beeinflusst die Tunnelwahrscheinlichkeit.

Im Vorgriff auf die später aufgeführten Ergebnisse, kann hier erwähnt werden, daß diese Art des Leitungsmechanismus bei den, in dieser Arbeit untersuchten relativ niederohmigen diamantartigen Kohlenstoffschichten, nicht beobachtet werden konnte.

xi Erwin Schrödinger war Professor der Physik an den Universitäten in Zürich, Berlin, Oxford, Graz, Duilin und Wien. Er entwickelte 1926, aufbauend auf den Vorstellungen von de Broglie die Wellenmechanik. Später bearbeitete er Fragestellungen der relativistischen Quantentheorie, der Gravitationstheorie und der einheitlichen Feldtheorie. Er erhielt den Nobelpreis für Physik 1933 zusammen mit P.A.M. Dirac.

### 4.1.2 Volumenbegrenzte Leitungsmechanismen

Wenn man bei einem Metall-Isolator bzw. Halbleiter-Isolator Übergang von einem injizierenden Kontakt zum Isolator, wie es z.B. bei einem ohmschen Kontakt gegeben ist, ausgehen kann, so wird der Stromfluß durch die Eigenschaften des isolierenden Materials im Volumen bestimmt. In einem Isolator befinden sich im allgemeinen Donatoren einige eV unterhalb des Leitungsbandes und oftmals auch Elektronen Traps einige 0.1 eV unterhalb des Leitungsbandes. In Bild 4.2 sind die Energiebänder für die Verhältnisse im Isolator vereinfacht illustriert.

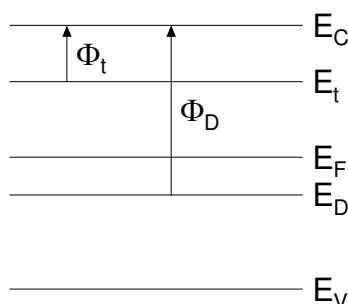


Bild 4.2: Energiediagramm im Volumen eines Isolators mit einem Trapniveau ( $E_t$ ) und einem Donatorzentrum ( $E_D$ )

Wenn ein Elektron durch einen solchen Isolator wandert, so kann das Elektron an Trapstellen eingefangen werden. Eine elektronische Leitfähigkeit kann dann existieren, wenn sich das Elektron leicht von einer zur anderen Trapstelle fortbewegen kann. Die hierbei zu überwindende Barrierenhöhe  $\Phi_m$  (siehe Bild 4.3) von einer zur nächsten Trapstelle hängt von verschiedenen Feldinteraktionen, dem lokalen elektrischen Feld, dem Abstand zwischen den Energieniveaus der Trapstellen und der Unterkante des Leitungsbandes des Isolators ab. In Bild 4.3 sind die elektronischen Potentiale in einem Isolator mit Trapstellen unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes dargestellt.

Bild 4.3 zeigt die beiden Möglichkeiten, die zu einer Überwindung der Potentialbarriere und damit zum Stromfluß führen. Bei der thermischen Emission, dem sogenannten Poole-Frenkel Effekt, wird die Barriere überwunden, wenn am Ort  $x$  die Energie  $E_x$  des Elektrons größer als die Barriere  $\Phi_m$  ist. Reicht die Energie des Elektrons nicht aus, so kann die Barriere bei hinreichend kleinem Abstand der Trapstellen auch durchtunnelt werden. Diesen Effekt bezeichnet man bei Isolatoren als den Hopping Mechanismus. Ein weiterer Effekt ist zu berücksichtigen, wenn alle Donatorzentren neutral sind und die Menge der injizierten Elektronen

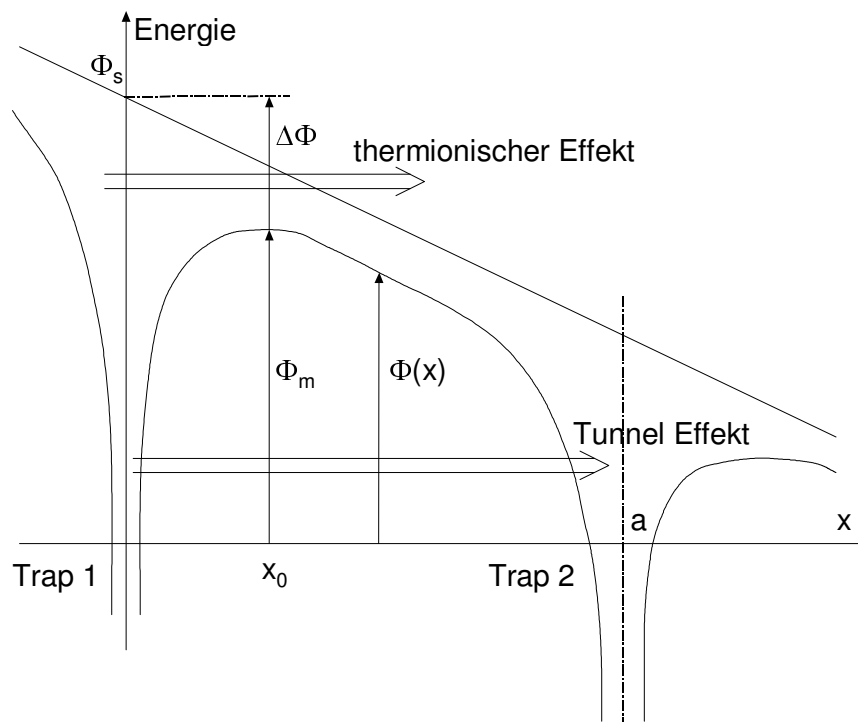


Bild 4.3: Darstellung der potentialen Energie im Isolator unter dem Einfluß von Trapstellen und eines elektrischen Feldes. Der thermionische Effekt ist dem Poole-Frenkel Mechanismus zuzuordnen und der Tunnel Effekt dem Hopping Mechanismus.

zunimmt. Unter diesen Bedingungen kann sich im Isolator eine genügend große Anzahl von Ladungen ansammeln, die durch die Ausbildung einer Raumladungszone Rückwirkung auf das innere elektrische Feld haben.

Da die Effekte der Poole-Frenkel Emission, des Hopping Mechanismus und der Ausbildung einer Raumladungszone wesentlich für die Beschreibung der elektronischen Leitungsmechanismen im Volumen der hier untersuchten diamantartigen Kohlenstoffschichten sind, werden im folgenden diese Mechanismen näher betrachtet.

#### 4.1.2.1 Poole-Frenkel Emission

Bei der Poole-Frenkel Emission wird davon ausgegangen, daß die Elektronen genügend Energie besitzen, um die Barriere  $\Phi_m$  zwischen Trapstellen zu überwinden. Um die Strom/Feldbeziehung zu ermitteln, muß also zuerst die Höhe der Barriere unter dem Einfluß der Trapstellen und des inneren Feldes berechnet werden. Der Potentialverlauf  $\Phi(x)$ , entsprechend Bild 4.3, hängt von dem Energieunterschied zwischen dem Leitungsband und den Trapstellen, der Barrierenabsenkung durch die Ladung eines Elektrons an der Trapstelle bei  $x=0$  und eines Elektrons

an der Trapstelle bei  $x=a$  sowie dem Elektrischen Feld ab. Aus diesen Interaktionen läßt sich der Verlauf des Potentials durch Gleichung 4.10

$$\Phi(x) = \Phi_s - \frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_i x} - \frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_i(a-x)} - E x \quad (4.10)$$

darstellen.

Wenn die Trapstellen einen genügend großen Abstand zueinander aufweisen, so liegt das Maximum der Barriere nahe der Trapstelle bei  $x=0$ . Unter dieser Voraussetzung ( $x_0 \ll a$ ) kann die Lage des Barrierenmaximums durch Gleichung 4.11 bestimmt werden.

$$x_0 = \sqrt{\frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_i E}} \quad (4.11)$$

Die Höhe der Energiebarriere läßt sich dann bestimmen zu:

$$\Phi_m = \Phi_s - \Delta\Phi = \Phi_s - \sqrt{\frac{qE}{\pi\epsilon_0\epsilon_i}} \quad (4.12)$$

Die für die Näherung in Gleichung 4.11 benutzte Voraussetzung, daß  $x_0$  wesentlich kleiner als  $a$  ist, erfordert bei einer gegebenen Zustandsdichte ein bestimmtes minimales elektrisches Feld. D.h. in Regionen niedriger Feldstärke kann die Strom/Feldstärkenabhängigkeit durch obige Näherung nicht mehr beschrieben werden.

Die Berechnung der Barrierenabsenkung ist vergleichbar mit der Berechnung wie sie für die Schottky Emission durchgeführt wurde (vergl. Gleichung 4.4 und 4.5). Bei der Poole-Frenkel Emission ergibt sich jedoch eine doppelt so große Barrierenabsenkung als dies bei der Schottky Emission der Fall ist. Verursacht wird dieser Unterschied durch die Tatsache, daß die Variation des Potentials durch ein Elektron im elektrischen Feld größer ist als der Effekt durch eine Spiegelladung. Zu berücksichtigen ist, daß bei der Berechnung der Leitungsmechanismen nach Schottky und Poole-Frenkel von unterschiedlichen Dielektrizitätskonstanten ausgegangen werden muß. Die Werte für die Dielektrizitätskonstante sind frequenzabhängig und liegen zwischen dem hochfrequenten und dem niederfrequenten Wert. Für die Schottky Emission, die auf der Basis der Spiegelladung beruht, liegt der Wert für die Dielektrizitätskonstante nahe bei dem hochfrequenten Wert, und

für die Poole-Frenkel Emission kann von einer Dielektrizitätskonstante ausgegangen werden, die nahe dem Niederfrequenten liegt.

Zur Bestimmung der Stromdichte durch einen Isolator, in dem der Poole-Frenkel Mechanismus vorherrscht, geht man von der Transportgleichung 4.13 aus.

$$j = q n(x) \mu E \quad (4.13)$$

Die Elektronen besitzen genügend Energie, um die Barriere, die zwei Zustände separieren, durch den thermionischen Effekt zu überwinden. Die Elektronen bewegen sich dann im Leitungsband mit der Mobilität  $\mu$ , dessen Größe von den Eigenschaften des Isolators abhängt. Die Ladungsträgerdichte  $n(x)$  hängt von der Barrierenhöhe zwischen zwei Trapstellen ab. Zur Ermittlung der Stromdichte muß also die Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte von dem Verlauf des Potentials bestimmt werden.

Für einen dünnen Isolator, mit oder ohne Traps, kann die Ladungsträgerdichte unter Verwendung der Fermi-Dirac Statistik<sup>xii</sup> und der Näherung  $E_F < E_C$  bestimmt werden zu:

$$n = N_C \exp\left(q \frac{E_F - E_C}{kT}\right) \quad (4.14)$$

Mit der Beziehung 4.15, in der  $\Phi_B$  die Kontaktmaterial-Isolator Barrierenhöhe wiedergibt,

$$E_C - E_F = \Phi_B - \Delta \Phi \quad (4.15)$$

berechnet sich dann die Stromdichte zu:

$$j = q N_C \mu E \exp\left(\frac{-q}{kT} \left(\Phi_B - \sqrt{\frac{qE}{\pi \epsilon_0 \epsilon_i}}\right)\right) \quad (4.16)$$

Mit der spezifischen Leitfähigkeit  $\sigma = q N_C \mu$  läßt sich dann der Leitungsmechanismus nach Poole-Frenkel durch die Gleichung 4.17 beschreiben.

xii Enrico Fermi war Professor für theoretische Physik an den Universitäten in Rom, New York und Chicago. Er begründete 1926 eine Quantenstatistik (etwa zeitgleich mit Dirac) für Teilchen mit halbzahligen Spin, sogenannte Fermionen, die dem Pauli-Prinzip gehorchen. In Chicago führte er seine grundlegenden Untersuchungen zur Kernspaltung zum Bau eines Kernreaktors, mit dem am 2. Dezember 1942 erstmals eine kontrollierte Kernkettenreaktion gelang. Er erhielt 1938 den Nobelpreis für Physik.

$$j = \sigma E \exp\left(\frac{-q}{kT} \left( \Phi_B - \sqrt{\frac{qE}{\pi \epsilon_0 \epsilon_i}} \right)\right) \quad (4.17)$$

#### 4.1.2.2 Hopping

In dem Fall, in dem die Energie der Elektronen nicht hinreichend groß genug ist, um die Barriere zwischen den Trapstellen zu überwinden, kann dennoch ein Stromfluß vorkommen, wenn die Elektronen die Barriere zwischen den Trapstellen durchtunneln können. Der Stromfluß kann dann durch die Gleichung 4.18 beschrieben werden.

$$j = \frac{q^3}{kT} n^* D E \quad (4.18)$$

Dabei ist D der Diffusionskoeffizient, abhängig von der Sprungfrequenz zwischen zwei Trapstellen und deren Abstand a zueinander, und  $n^*$  ist die Elektronendichte an der Trapstelle. Mit Einführung der mittleren Sprungfrequenz  $\Gamma_s$  zwischen zwei Intervallen kann die Diffusionskonstante nach Gleichung 4.19 unter Verwendung

$$D = \Gamma_s a^2 \quad (4.19)$$

von Gleichung 4.20 bestimmt werden. In Gleichung 4.20 ist  $m^*$  die effektive Elektronenmasse,  $\Phi_m$  ist die Energie des Maximums der Barriere und  $\tau_0$  ist eine Zeitkonstante in der Größenordnung von  $7 \cdot 10^{-14} \text{ sec}^{42}$ .

$$\Gamma_s = \frac{1}{\tau_0} \exp\left(\frac{-2m^*}{\hbar} \Phi_m a\right) \quad (4.20)$$

Der Stromfluß beim Hopping Mechanismus durch einen Isolator läßt sich dann mittels Gleichung 4.18, 4.19 und 4.20 darstellen durch:

$$j = \frac{q^3}{kT} \frac{a^2}{\tau_0} n^* E \exp\left(\frac{-2m^*}{\hbar} \Phi_m a\right) \quad (4.21)$$

Die Stromdichte hängt demnach linear mit dem elektrischen Feld bzw. der angelegten Spannung am Isolator zusammen. Im Unterschied zur ohmschen Leitung ist beim Vorhandensein von Trapstellen eine exponentielle Abhängigkeit der

Stromdichte von der Temperatur aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Elektronendichte  $n^*$  nach Gleichung 4.22 gegeben.

$$n^* = N^* \exp\left(\frac{-q\Phi^*}{kT}\right) \quad (4.22)$$

In Gleichung 4.22 ist  $N^*$  eine Konstante und  $\Phi^*$  eine konstante Aktivierungsenergie. Unter Berücksichtigung nicht idealer Verhältnisse, wie beispielsweise eine kontinuierliche energetische Verteilung der Trapstellen, ändert sich die Temperaturabhängigkeit der Stromdichte durch den Isolator. Eine allgemeine Beziehung<sup>42</sup> für die Temperaturabhängigkeit kann durch Gleichung 4.23 angegeben werden.

$$j = j_0 \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^\alpha\right) \quad (4.23)$$

Durch den Koeffizienten  $\alpha$  ( $\alpha = 0 \dots 1$ ) wird der natürlichen Verteilung der Barriere  $\Phi^*$  im realen Isolator Rechnung getragen. Der Wert  $T_0$  ist in dieser Darstellung eine Konstante, und  $j_0$  variiert mit der angelegten Spannung.

#### 4.1.2.3 Raumladungsbegrenzter Strom

In einigen Fällen, bei denen eine hohe Injektion von Ladungsträgern bei hinreichend kleinen Feldstärken in dem Isolator möglich ist, kann nicht mehr von einem konstanten elektrischen Feld ausgegangen werden. Die im Isolator befindlichen Ladungsträger beeinflussen durch ihre Ladung das innere elektrische Feld. Es bildet sich im Isolator eine wesentliche Raumladungszone aus. Der Potentialverlauf muß dann unter Berücksichtigung der Poisson Gleichung bestimmt werden. Im vereinfachten Fall der eindimensionalen Betrachtung wird das elektrostatische Potential bestimmt durch Gleichung 4.24.

$$\frac{d^2 \Psi}{dx^2} = \frac{-\rho(x)}{\epsilon_0 \epsilon_i} = \frac{-qN_D}{\epsilon_0 \epsilon_i} \quad (4.24)$$

Damit läßt sich unter der Annahme sehr starker Injektion von Ladungsträgern mit einer Ladungsdichte von  $\rho(x) = -qn(x)$  der Stromfluß durch den Isolator unter der Verwendung von Gleichung 4.24 und Gleichung 4.13 bestimmen zu:

$$J = \frac{9}{8} \mu \frac{\epsilon_0 \epsilon_i}{s^3} U^2 \quad (4.25)$$

Dabei ist in Gleichung 4.25  $s$  die Dicke des Isolators und  $U$  die an dem Isolator angelegte Spannung. Der Stromfluß durch den Isolator ist in diesem Falle eine quadratische Funktion der angelegten Spannung.

Bei schwächerer Injektion, so daß nicht alle Trapstellen gefüllt sind, ändert sich der Vorfaktor mit ab- bzw. zunehmender Anzahl von Elektronen im Isolator. Das Verhältnis der Dichte von freien Elektronen zu besetzten Trapstellen kann beschrieben werden durch:

$$\Theta = \frac{N_c}{N_t} \exp\left(-q \frac{\phi_t}{kT}\right) \quad (4.26)$$

mit  $N_t$  als Dichte der Trapstellen,  $N_c$  Dichte der Zustände im Leitungsband und  $\phi_t$  als Energiedifferenz zwischen dem Leitungsband und der Lage der Trapstellen. Gleichung 4.25 muß unter dieser Voraussetzung mit  $\rho(x) = -qn(x)/\Theta$  lauten:

$$J = \frac{9}{8} \mu \frac{\epsilon_0 \epsilon_i}{s^3} \Theta U^2 \quad (4.27)$$

Wie aus Gleichung 4.27 zu erkennen ist, ist eine Unterscheidung der schwachen und der starken Injektion nicht direkt über die Strom-Spannungsbeziehung möglich. Ob die Beweglichkeit  $\mu$  oder die verminderte Auffüllung von Trapstellen ursächlich für eine Änderung des Vorfaktors in einer quadratischen Darstellung ist, kann allein über die Temperaturabhängigkeit ermittelt werden. Nach Gleichung 4.26 ist das Verhältnis der Dichte von freien Elektronen zu besetzten Trapstellen nicht abhängig von der Feldstärke, aber reziprok exponentiell von der Temperatur. Die Beweglichkeiten werden bestimmt durch die Streuungen der Ladungsträger am Gitter. Mit steigender Temperatur nimmt die Gitterstreuung zu, so daß üblicherweise von einem negativen Temperaturkoeffizienten für die Beweglichkeit entsprechend Gleichung 4.28 ausgegangen werden kann.

$$\mu \sim T^{-a} \quad (4.28)$$

Der Parameter  $a$  liegt dabei in einem Bereich von eins bis zwei. Eine exponentielle, scheinbare Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit wird also verursacht durch den Einfang von Ladungsträgern an Trapstellen, wie sie durch  $\Theta$  beschrieben ist. Die schwache Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit kann gegenüber der exponentiellen Temperaturabhängigkeit von  $\Theta$  vernachlässigt werden<sup>43</sup>. Damit



ist eine Abgrenzung der sehr starken zur schwachen Injektion über die Temperaturabhängigkeit möglich.

## 4.2 Experimentelle Ergebnisse

Zur Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften dünner DLC-Schichten wurden 4"-n-Silizium-Substrate ganzflächig beschichtet und anschließend MIS<sup>xiii</sup>- und MIM<sup>xiv</sup>-Strukturen hergestellt. Der schematische Aufbau der MIS- und der MIM-Struktur ist in Bild 4.4 dargestellt.

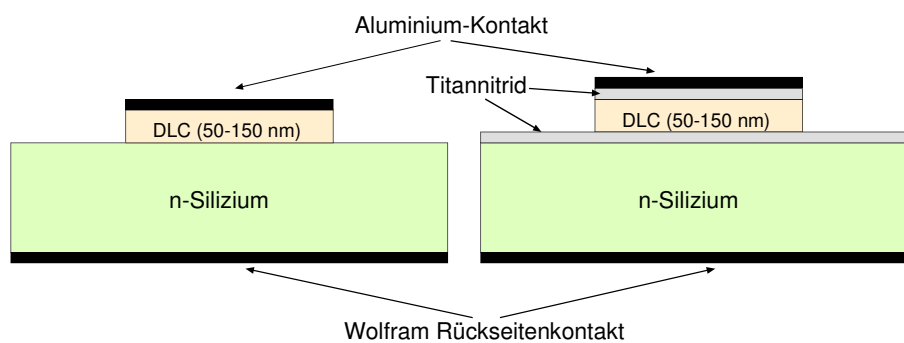


Bild 4.4: Schematischer Querschnitt durch eine MIS-Struktur (links) und einer MIM-Struktur (rechts) mit Wolfram Rückseitenkontakt.

Die MIS-Struktur besteht aus einem Aluminiumkontakt der zu untersuchenden dielektrischen Schicht, dem Siliziumsubstrat und einem ohmschen Rückseitenkontakt aus Wolfram. Die metallischen Kontakte wurden durch das Verfahren des physikalischen *Sputterns*<sup>xv</sup> auf den Oberflächen abgeschieden. Bei den Strukturen wurde Wolfram als Rückseitenkontakt verwendet, um die Ausbildung eines p-n-Überganges durch das üblicherweise als Kontaktmaterial verwendete Aluminium zu vermeiden. Um lateral fließende Ströme im DLC zu unterbinden, wurden Mesa-Strukturen hergestellt. Die Strukturierung der DLC-Schicht erfolgte im Sauerstoffplasma, wobei die selbst passivierenden Aluminiumkontakte als Strukturierungsmaske dienen.

Als Kontaktmaterial für die MIM-Struktur wurde Titannitrid gewählt. Dieses Material ist aufgrund seiner hohen Festigkeit und Temperaturbeständigkeit besonders

xiii MIS = Metall-Insulator-Semiconductor

xiv MIM = Metall-Insulator-Metall

xv Bei diesem Verfahren werden durch hochenergetische innere Teilchen, meist Argon, aus einer Elektrode, bestehend aus dem abzuscheidenden Material, Teilchen herausgelöst. Bei niedrigen Prozedrücken diffundieren die Teilchen zu den Oberflächen im Reaktor und bilden dort eine amorphe Schicht aus.

gut als Basis für die Abscheidung der hier untersuchten diamantartigen Schichten geeignet.

Sämtliche elektrischen Messungen erfolgten an quadratischen Strukturen, wobei die Seitenlänge des Kontaktes 1 mm betrug. Die für die einzelnen Messungen benutzten Meßaufbauten sowie die Meß- und Auswertesoftware sind näher im Anhang im Kapitel 9.2 erläutert.

Zur Ausheilung von Strahlenschäden im Silizium und an der Phasengrenze Silizium/DLC, die während der Abscheidung entstanden sind, wurden die Proben entsprechend den Untersuchungen nach Kapitel 3.5.3 einer kurzzeitigen Temperung von 400 °C und 60 sec unter Stickstoffatmosphäre in einem RTP-Lampenheizer ausgesetzt. Die Temperung führt zu keiner Veränderung der Schichtdicke, des optischen Brechungsindex und der chemischen Eigenschaften der dünnen DLC-Schichten.

Aufgrund der sehr unterschiedlichen Ergebnisse der elektrischen Messungen an

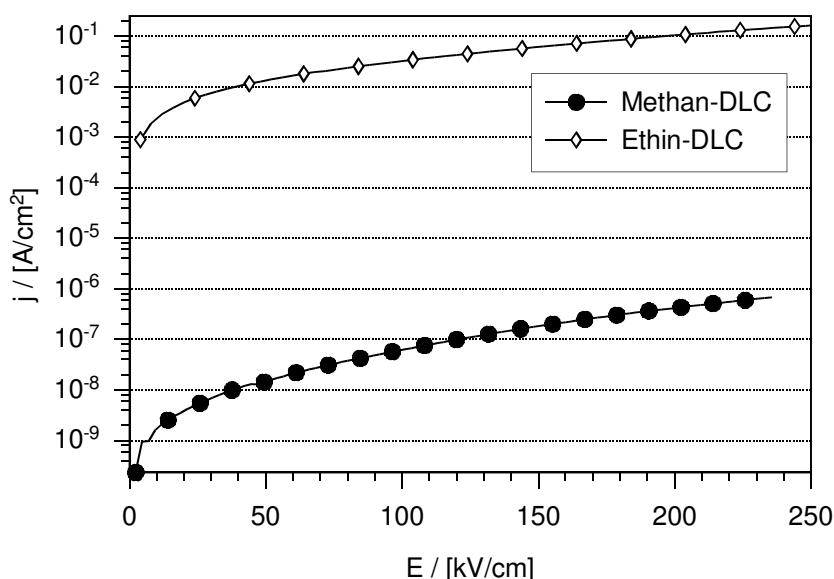


Bild 4.5: Typischer Verlauf der Stromdichte in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke für Methan- und Ethin-basierende Schichten.

DLC-Schichten basierend auf Methan und Ethin als Prozeßgas, sind in den nachfolgenden Unterkapiteln die Ergebnisse nach dem verwendeten Prozeßgas getrennt dargestellt. Vergleicht man die Stromdichten der auf Methan und Ethin basierenden Prozesse, vgl. Bild 4.5, ist zu erkennen, daß die Leitfähigkeit der Schichten mit Ethin um bis zu 5 Zehnerpotenzen größer ist, als die aus einer Methan-gas basierenden Abscheidung.

Wie zuvor erwähnt, kann der gravierende Unterschied durch einen erhöhten Anteil an leitfähigen aromatischen Ringen erklärt werden, die während des Wachstums der Schicht in die amorphe Struktur eingebaut werden. Die Leitfähigkeit wird dann durch die  $\pi$  Bindungen der Aromate, die die bevorzugte Bindungsart in solchen Konfigurationen und Clustern von separierten Ringen in graphitischen Ebenen sind, bestimmt<sup>15</sup>. Nach J. Robertson<sup>15</sup> stellen aromatische Verbindungen innerhalb der Schicht den Hauptanteil an  $sp^2$  hybridisierter Bindungen dar. Dabei sind die  $sp^2$  Bindungen zu größeren Clustern lokalisiert, und nicht, bei einer gegebenen Konzentration, homogen über die Probe verteilt. Zu ähnlichen Vorstellungen über den Einfluß aromatischer Ringe auf die Eigenschaften der Proben sind auch J.C. Angus und Yaxin Wang<sup>19</sup> gekommen. Auch ihre Annahmen führen zu der bevorzugten Form größerer Cluster auf der Basis von Kohlenstoff Ringen mit sechs Kohlenstoffatomen, wie dies in Bild 4.6 veranschaulicht ist.

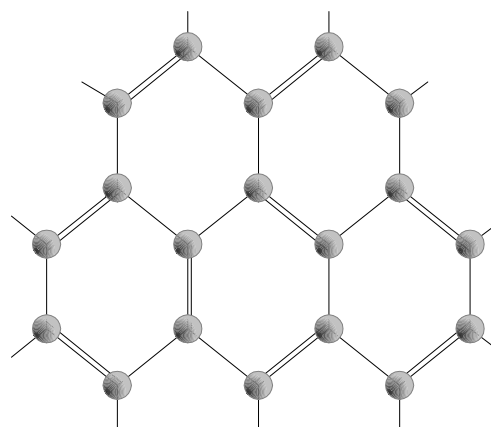


Bild 4.6: Allgemeine Form aromatischer Cluster, die in die amorphe diamantartige Schicht eingebaut werden (vgl. J.C. Angus<sup>19</sup>).

Die Cluster sind dabei zum Teil durch  $sp^3$  und  $sp^2$  Bindungen in das sonstige Netzwerk eingebunden. Freie Bindungen sind durch Wasserstoffatome abgesättigt.

Die optischen Untersuchungen, wie sie in Kapitel 3.5.1 vorgestellt wurden, und die massenspektrometrischen Messungen der Dichte und des Vorkommens positiver Ionen im Plasma, vgl. Kapitel 3.4, bestätigen die Annahme, daß die komplexeren Anteile an Kohlenwasserstoffverbindungen in der Gasphase während der Abscheidung aus dem Ethinplasma zum Einbau leitfähiger Anteile in der DLC Schicht führen. Die teilweise durch die aromatischen Verbindungen verursachte

Modifikation des Schichtwachstums könnte nach den Vorstellungen von M. Frenklach<sup>20</sup> entsprechend der Illustration in Bild 4.7 erfolgen. Dabei bilden sich in der Gasphase aromatische Komplexe, die neben der laufenden Bildung der diamantartigen Schicht an der Oberfläche kondensieren. Nachfolgend werden diese Komplexe in die wachsende Struktur eingebaut.

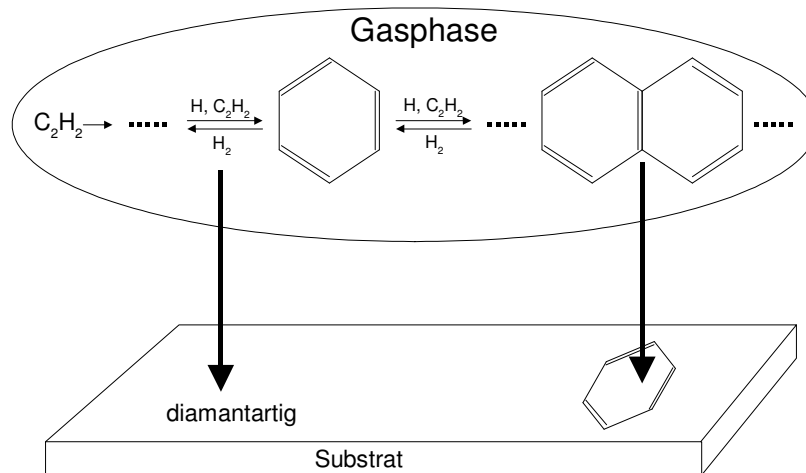


Bild 4.7: Schematische Darstellung der Kondensation von aromatischen Verbindungen aus der Gasphase (in Anlehnung an M. Frenklach).

Bei den auf Methangas basierenden Abscheidungen erfolgen keine meßbaren Nukleationen zu längeren Kohlenwasserstoffketten oder aromatischen Ringen in der Gasphase. Die Bildung der Schicht kann analog zu den Mechanismen, wie sie in Kapitel 1.2 erläutert wurden, angenommen werden. Die im wesentlichen zur Leitfähigkeit beitragenden  $sp^2$  Bindungen sind in dieser Konfiguration durch Wasserstoff abgesättigt oder führen nur vereinzelt zu leitfähigen Zentren.

Aufgrund der relativ geringen Leitfähigkeit dieser Schichten werden sich die elektronischen Leitungsmechanismen analog zu denen nichtidealer Isolatoren verhalten. Die Art des Transportmechanismus der Ladungsträger innerhalb der Schichten, hergestellt unter Verwendung von Methan oder Ethin, unterscheiden sich daher erheblich.

#### 4.2.1 Darstellungsformen zur Ermittlung der Leitungsmechanismen in diamantartigen Schichten

Bei der Bestimmung der typischen Leitungsmechanismen in Methan- und Ethin-gas basierenden DLC-Schichten ist bei denen mit relativ niedriger Leitfähigkeit von Mechanismen auszugehen, die vorwiegend in gut isolierenden Schichten zu

beobachtet sind. Typisch sind hier Leitungsmechanismen, die der Poole-Frenkel Theorie folgen oder Mischformen kontaktbegrenzter und volumenbegrenzter Ströme sind. Schichten aus Tantalpentoxid oder Siliziumnitrid sind Beispiele für gute, aber nicht hoch isolierende Schichten, deren Leitungsmechanismus hauptsächlich der Poole-Frenkel Theorie zuzuordnen sind.

Um die Mechanismen zu bestimmen und die Abhängigkeiten von den Prozeßparametern eruieren zu können, wurden unterschiedlich prozessierte diamantartige Schichten hergestellt und der Stromfluß durch die Schichten unter Einwirkung eines elektrischen Feldes bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Ausgehend von den theoretischen Ansätzen der elektronischen Leitungsmechanismen, wie sie zuvor näher erläutert wurden, lassen sich durch einfache Umformungen der Basisgleichungen Darstellungen des Strom/Feldstärkenverlaufs angeben, die dazu dienen können, den vorherrschenden Leitungsmechanismus unmittelbar zu erkennen.

Durch eine einfache Umformung der Gleichung nach Poole-Frenkel (Gleichung 4.17) existiert ein linearer Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der Stromdichte geteilt durch die Feldstärke und der Wurzel der Feldstärke (Gleichung 4.29).

$$\ln\left(\frac{j}{E}\right) = \ln \sigma - \frac{q}{kT} \Phi_{B \text{ Poole}} + \sqrt{\frac{q^3}{k^2 T^2 \pi \epsilon_0 \epsilon_i \text{ Poole}}} \sqrt{E} \quad (4.29)$$

Sollte der Poole-Frenkel Mechanismus der vorwiegend herrschende Leitungsmechanismus sein, so ist dies durch den linearen Zusammenhang in dieser Art der Auftragung zu erkennen. Bei konstanter Temperatur kann dann die relative Dielektrizitätskonstante aus der Steigung der linear interpolierten Kurve mittels Gleichung 4.30 ermittelt werden.

$$\epsilon_i \text{ Poole} = \frac{q^3}{k^2 T^2 \pi \epsilon_0 b^2} \quad (4.30)$$

In Gleichung 4.30 ist  $b$  die Steigung der interpolierenden Geraden in der Auftragung gemäß Gleichung 4.29.

Äquivalent zu der Umformung der Poole-Frenkel Gleichung kann auch der Strom/Feldstärken Zusammenhang nach Schottky-Richardson, wie sie in Gleichung 4.8 angegeben ist, behandelt werden.

$$\ln j = \ln(A^* T^2) - \frac{q}{kT} \Phi_{B \text{ Schottky}} + \sqrt{\frac{q^3}{k^2 T^2 4 \pi \epsilon_0 \epsilon_{i \text{ Schottky}}}} \sqrt{E} \quad (4.31)$$

Aus der Steigung der interpolierenden Geraden folgt dann die relative Dielektrizitätskonstante zu:

$$\epsilon_{i \text{ Schottky}} = \frac{q^3}{k^2 T^2 4 \pi \epsilon_0 b^2} \quad (4.32)$$

Wie anhand der Gleichungen 4.29, 4.30, 4.31 und 4.32 mit ähnlichen funktionalen Zusammenhängen zu erkennen ist, kann allein aufgrund eines linearen Zusammenhanges zwischen dem Logarithmus der Stromdichte und der Wurzel der Feldstärke nicht eindeutig zwischen dem Poole-Frenkel und dem Schottky-Richardson Mechanismus unterschieden werden. Ein Unterschied beider Darstellungen ergibt sich bei der Berechnung der relativen Dielektrizitätszahl, die sich um den Faktor  $\frac{1}{4}$  voneinander unterscheiden. Die Möglichkeit zwischen den Mechanismen zu unterscheiden, ist dann gegeben, wenn bei der Berechnung der Dielektrizitätszahl z.B. physikalisch absurde Werte ( $\epsilon < 1$ ) bestimmt werden.

Die Höhe der Barriere  $\Phi_B$  kann durch die Messung der Stromdichten bei verschiedenen Temperaturen ermittelt werden. Bei entsprechender Umformung der Gleichung 4.29 zu:

$$\ln\left(\frac{j}{E}\right) = \ln \sigma + \left( \frac{q}{k} \sqrt{\frac{qE}{\pi \epsilon_0 \epsilon_{i \text{ Poole}}}} - \frac{q}{k} \Phi_{B \text{ Poole}} \right) \frac{1}{T} \quad (4.33)$$

und Gleichung 4.31 zu:

$$\ln\left(\frac{j}{T^2}\right) = \ln(A^*) + \left( \frac{q}{k} \sqrt{\frac{qE}{4 \pi \epsilon_0 \epsilon_{i \text{ Schottky}}}} - \frac{q}{k} \Phi_{B \text{ Schottky}} \right) \frac{1}{T} \quad (4.34)$$

kann, bei konstanter Feldstärke, aus der Steigung der interpolierenden Geraden in einer Arrhenius<sup>xvi</sup> Auftragung die Barriere mittels Gleichung 4.35 für den Poole-Frenkel Mechanismus und mittels Gleichung 4.36 für den Schottky-Richardson Mechanismus ermittelt werden.

xvi Graphische Darstellung von Werten im logarithmischen Maßstab über den Kehrwert der Temperatur. Benannt wurde diese Art der Darstellung nach dem Physikochemiker Svante August Arrhenius, der 1903 den Nobelpreis erhielt. Einen wichtigen Beitrag zur Reaktionskinetik leistete er mit seiner empirischen Ableitung der Temperaturabhängigkeit von Reaktionsgeschwindigkeiten und Einführung der Aktivierungsenergie.

$$\Phi_{B\text{ Poole}} = \sqrt{\frac{qE}{\pi \epsilon_0 \epsilon_i \text{ Poole}}} - \frac{k}{q} b \quad (4.35)$$

$$\Phi_{B\text{ Schottky}} = \sqrt{\frac{qE}{4 \pi \epsilon_0 \epsilon_i \text{ Schottky}}} - \frac{k}{q} b \quad (4.36)$$

Unabhängig vom angesetzten Leitungsmechanismus kann in Anlehnung an Arrhenius die Aktivierungsenergie über eine einfache exponentielle Beziehung zwischen der Temperatur und der Ordinate bestimmt werden zu:

$$E_a = -\frac{k}{q} b \quad (4.37)$$

Prinzipiell können aus den so ermittelten Werten für die Höhe der Barriere und für die relative Dielektrizitätskonstante auch die effektive Richardson Konstante und die Leitfähigkeitskonstante  $\sigma$  beim Poole-Frenkel Mechanismus bestimmt werden. Da diese Werte aber stark von konstanten, additiven Fehlern bei der Messung des Stromes und der Temperatur abhängen, kann deren Genauigkeit starken Schwankungen unterliegen.

Im Vergleich der niederohmigen Schichten mit den hochohmigen ist davon auszugehen, daß sich die Leitungsmechanismen deutlich voneinander unterscheiden werden. Neben den rein ohmschen Verhalten können auch raumladungsbegrenzte Mechanismen oder Hopping eine dominierende Rolle spielen. Aufgrund des quadratischen (Gleichung 4.25) bzw. linearen (Gleichung 4.21) Zusammenhangs zwischen der Feldstärke und der Stromdichte wird in solchen Fällen eine deutliche Abgrenzung zu den anderen Leitungsmechanismen erkennbar sein.

#### 4.2.2 Leitungsmechanismen von Methangas basierende dünnen Hartkohlenstoffschichten

Die hier vorgestellten Ergebnisse beruhen auf Strom-Spannungsmessungen an unterschiedlich prozessierten diamantartigen Schichten unter Verwendung von Methan als Prozeßgas. Bei den Messungen wurde die Polung der anliegenden Spannung so gewählt, daß das Siliziumsubstrat an der Grenzschicht zur Hartkohlenstoffschicht in Akkumulation von Majoritätsladungsträgern (in diesen Fällen Elektronen) ist. Damit kann das Silizium als injizierender Kontakt von Elektronen zur angrenzenden Schicht betrachtet werden.

Die Variation der Schichteigenschaften erfolgte durch die Änderung der negativen Pulsspannung am Substrathalter bei sonst gleichen Prozeßbedingungen. Die

bereits bei der Untersuchung der Wachstumsraten und der optischen Schichteigenschaften in Kapitel 3.5.1 prognostizierten Einflüsse der kinetischen Energie der schichtbildenden Ionen auf die elektronischen Eigenschaften der Schichten ist anhand der elektrischen Messungen eindeutig erkennbar.

Für den Pulsspannungsbereich von -150 V bis -600 V ist die gemessene Stromdichte durch die in diesem Spannungsbereich hergestellten Schichten in Bild 4.8 aufgezeichnet. Die innerhalb der Schicht herrschende Feldstärke wurde aus der äußeren Spannung und der optisch ermittelten Schichtdicke berechnet. Dabei

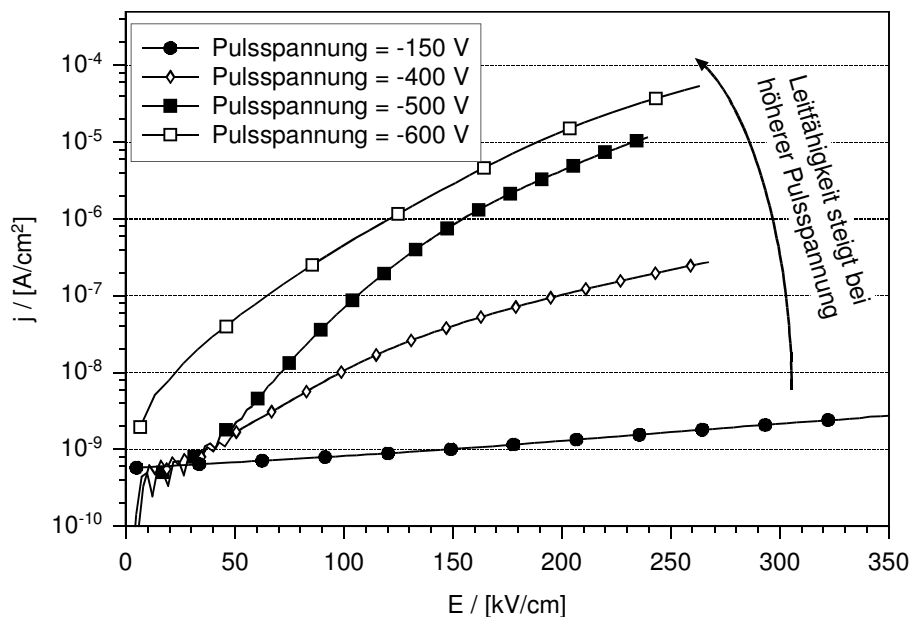


Bild 4.8: Abhängigkeit der Stromdichte bei Raumtemperatur von der Höhe der Pulsspannung während der Abscheidung.

wurde angenommen, daß bei den vorherrschenden kleinen Stromdichten der Spannungsabfall über dem Siliziumsubstrat gegenüber dem Spannungsabfall an der Hartkohlenstoffschicht vernachlässigt werden kann. Diese Vereinfachung führt bei sehr kleiner Spannung an der Probe zu einem Fehler, der bei einer evtl. Auswertung im niedrigen Feldstärkenbereich in Betracht gezogen werden muß.

Deutlich ist der Zusammenhang zwischen der Höhe der Pulsspannung am Substratträger und der Stromdichte in Abhängigkeit von der Feldstärke zu erkennen. Mit absolut steigender Pulsspannung nimmt die Leitfähigkeit bzw. die Stromdichte bei gleicher Feldstärke zu. Gleichzeitig vergrößert sich der Variationsbereich der Stromdichte exponentiell innerhalb des dargestellten Feldstärkenbereichs. Für die Schicht, hergestellt bei einer negativen Pulsspannung von -150 V, variiert die Stromdichte lediglich innerhalb einer halben Dekade. Der überstrichene Bereich der Stromdichte wächst dann für die anderen Schichten, hergestellt bei negativen



Pulsspannungen von -400 V, -500 V und -600 V, von 2,5 über 4 Dekaden bis auf 5 Dekaden der Stromdichte an. Die starke exponentielle Abhängigkeit der Stromdichten für Schichten oberhalb einer absoluten Pulsspannung von 150 V deutet auf komplexe Leitungsmechanismen hin, die anhand der Darstellungsmethoden in Kapitel 4.2.1 im folgenden näher untersucht werden.

Die Schichten, die mit niedriger Pulsspannung abgeschieden wurden, besitzen eine sehr niedrige Leitfähigkeit und geringe Abhängigkeit von der angelegten Feldstärke. Wie bereits in den Untersuchungen zu den Wachstumsraten und den optischen Eigenschaften der Hartkohlenstoffschichten erläutert wurde, handelt es sich hier eher um polymerisierte Schichten, die den diamantartigen Schichten nur bedingt zugeordnet werden können. Die elektronischen Transportmechanismen werden sich daher erheblich von denen, die in einem adäquaten Pulsspannungsbereich hergestellt wurden, unterscheiden.

Für die Schichten, die eher den diamantartigen zugeordnet werden können, ist in

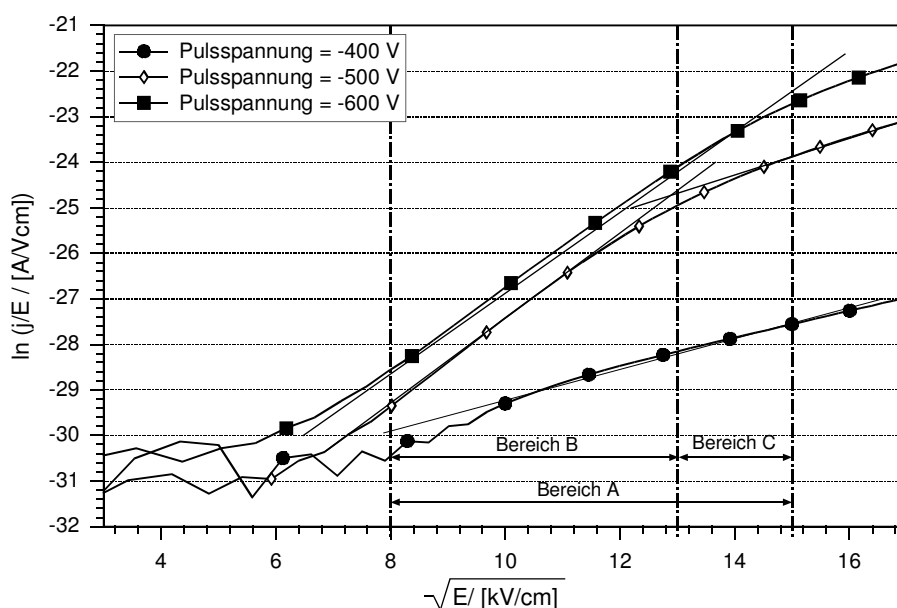


Bild 4.9: Poole-Frenkel Darstellung des Stromflusses durch diamantartige Schichten basierend auf Methangas als Prozeßgas bei unterschiedlichen Pulsspannungen. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur (25 °C).

Bild 4.9 der Verlauf der Stromdichte in einer Poole-Frenkel Darstellung, vgl. Gleichung 4.29, und in Bild 4.10 der Verlauf der Schottky-Richardson Auftragung, vgl. Gleichung 4.31, aufgezeichnet.

In beiden Auftragungen ist über weite Bereiche der elektrischen Feldstärke ein linearer Zusammenhang zwischen der Wurzel der Feldstärke und der Ordinate zu erkennen. Die Korrelationskoeffizienten der linear interpolierenden Geraden bei-

der Darstellungen sind in der als in Klammern stehende und kursiv gesetzte Wer-

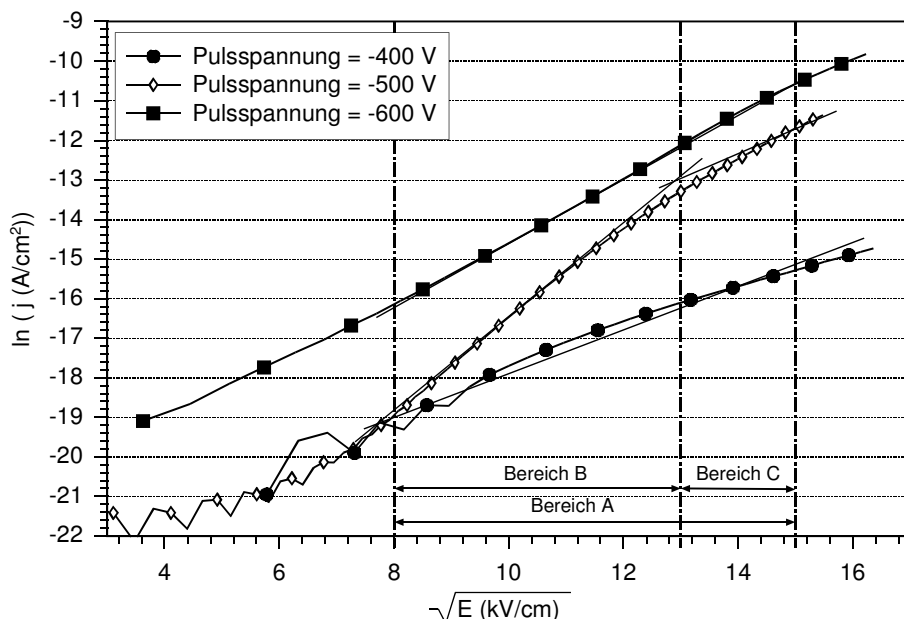


Bild 4.10: Schottky-Richardson Darstellung des Stromflusses durch diamantartige Schichten basierend auf Methangas als Prozeßgas bei unterschiedlichen Pulsspannung. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur (25 °C).

te aufgeführt. Sie unterscheiden sich untereinander nur unerheblich für die gemessenen Kurven. Damit kann allein basierend auf diesen Darstellungen nicht unterschieden werden, ob es sich um einen kontaktbegrenzenden oder volumenbegrenzten Mechanismus handelt. Weiterhin ist anhand der Kurven zu erkennen, daß über den Bereich der Feldstärke verschiedene Steigungen der linear interpolierenden Geraden anzusetzen sind. Dieser Effekt kann besonders bei solchen Schichten beobachtet werden, die bei höherer Pulsspannung abgeschieden wurden. In den Bildern 4.9 und 4.10 sind diese Bereiche durch die Bezeichnungen Bereich A, Bereich B und Bereich C unterschieden.

Für die jeweiligen, von der Feldstärke bestimmten linearen Bereiche, wurden unter Verwendung der Gleichungen 4.30 und 4.32 die Werte der relativen Dielektrizitätskonstanten berechnet. Diese Werte sind ebenfalls in der Tabelle 4.1 aufgeführt.

| Pulsspannung (V) | Bereich A                 |                              | Bereich B                 |                              | Bereich C                 |                              |
|------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|---------------------------|------------------------------|
|                  | $\epsilon_{\text{Poole}}$ | $\epsilon_{\text{Schottky}}$ | $\epsilon_{\text{Poole}}$ | $\epsilon_{\text{Schottky}}$ | $\epsilon_{\text{Poole}}$ | $\epsilon_{\text{Schottky}}$ |
| -400             | 6,9 (0.985)               | 0,8 (0.989)                  |                           |                              |                           |                              |
| -500             |                           |                              | 1,01 (0.999)              | 0,17 (0.998)                 | 2,22 (0.999)              | 0,37 (0.999)                 |
| -600             | 2,24 (0.999)              | 0,35 (0.999)                 |                           |                              |                           |                              |

Tabelle 4.1: Dielektrizitätskonstanten berechnet aus den Meßdaten der Bilder 4.9 und 4.10 in den eingezeichneten Feldstärkenbereichen A bis C. Die kursiv gesetzten und in Klammern stehenden Werte sind die Korrelationskoeffizienten der linearen Interpolation zur Berechnung des entsprechenden Wertes.

Die Werte der Tabelle 4.1 zeigen, daß die relativen Dielektrizitätskonstanten, berechnet auf der Basis des Schottky-Richardson Gesetzes, in allen unterschiedenen Feldstärkenbereichen kleiner als eins sind. Die relativen Dielektrizitätskonstanten für die Poole-Frenkel Beziehung dagegen haben realistische Werte im Bereich von  $\epsilon=1$  bis  $\epsilon=6.9$ . Die Tatsache, daß die hier ermittelten Werte für die Schottky-Richardson Beziehung kleiner als eins sind, kann jedoch nicht zum sofortigen Ausschluß des kontaktbegrenzenden Mechanismus führen. Die Abnahme der Kurvensteigung im Bereich C und oberhalb des Bereiches C der Darstellungen deuten auf sich ändernde Dominanzen in den Mechanismen hin. Da die Stromdichte ab dieser Feldstärke noch nicht so hoch ist, daß die Änderung der Steigung in Zusammenhang mit einem Spannungsabfall über Bahnwiderstände gebracht werden kann, müssen hier andere Einflüsse eine Rolle spielen. Dabei kann die Änderung der Kurvensteigung durch eine Mischform der Leitungsmechanismen als auch durch zusätzliche Barrieren, die von einer Übergangsschicht zwischen Silizium und der diamantartigen Schicht herrühren, bestimmt sein. Gerade bei Abscheidungen, die unter dem Einfluß hoher Spannungen stattfanden, konnte die Bildung einer zusätzlichen Grenzschicht anhand der Oberflächeneigenschaften zurückgeätzter Siliziumsubstrate beobachtet werden.

Die im Sauerstoffplasma von der diamantartigen Schicht befreiten und danach in verdünnter Flußsäure gereinigten Substrate, weisen eine für Silizium nicht zu erwartende hydrophile Oberfläche auf. Da diese Grenzschicht kurzfristig resistent gegenüber konzentrierter Kalilauge ist, kann man davon ausgehen, daß es sich um eine Mischform aus Siliziumkarbid und einer diamantartigen Schicht handeln muß. Aufgrund der sehr dünnen Übergangsschicht konnten keine weiteren Eigenschaften ermittelt werden. Das Vorhandensein einer solchen Grenzschicht kann

aber die unterschiedlichen Bereiche in den Strom-/Feldstärkenbeziehungen aufgrund mehrerer Barrieren erklären.

Zur weiteren Evaluierung der Leitungsmechanismen wurden die Strom-/Feldstärkenbeziehungen bei unterschiedlichen

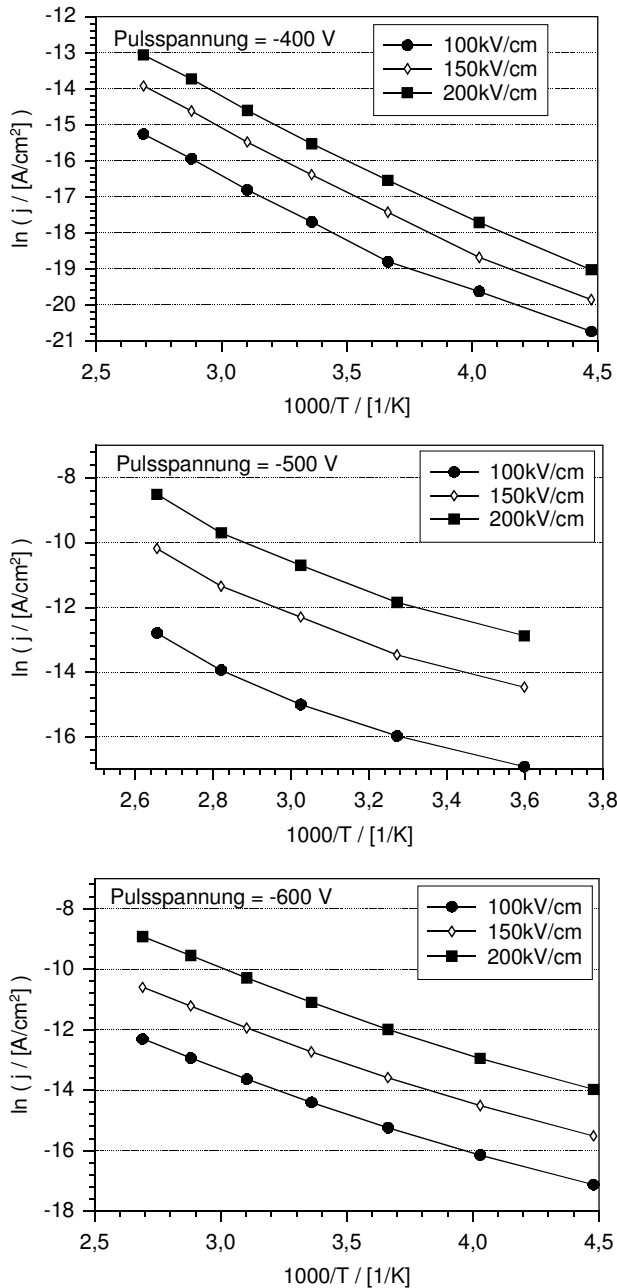


Bild 4.11: Arrhenius-Darstellung der Stromdichten für die Schichten, abgeschieden mit den Pulsspannungen -400 V, -500 V und -600 V gemessen bei den Feldstärken 100 kV/cm, 150 kV/cm und 200 kV/cm.

kenbeziehungen bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen. Aus der Änderung der Stromdichten über die Temperatur können die Aktivierungsenergien und die theoretischen Barrieren aufgrund der Effekte, die dem Poole-Frenkel-Mechanismus zugrunde gelegt sind und denen der Schottky-Richardson Beziehung bestimmt werden. Der Verlauf der Stromdichten in Abhängigkeit von der Temperatur ist bei verschiedenen Feldstärken und für unterschiedlich hergestellte Schichten in den Arrhenius Darstellungen in Bild 4.11 aufgezeichnet.

Über nahezu den gesamten Temperaturbereich ist ein exponentieller Zusammenhang zwischen der Stromdichte und dem Kehrwert der Temperatur gegeben. Damit können die Aktivierungsenergien und die Barrieren in Abhängigkeit vom Leitungsmechanismus mittels der Gleichungen 4.35, 4.36 und 4.37 bestimmt werden. Die Energiewerte sind in der Tabelle 4.2 für die einzelne Schichten aufgeführt.

Außerdem sind in der Tabelle die Korrelationskoeffizienten der linearen Interpolationen sowohl für die Geraden, die zur Bestimmung der Barrieren nach Poole-

Frenkel herangezogen wurden, als auch die, die zur Berechnung der Absenkungen nach Schottky-Richardson benutzt wurden, eingetragen. Sämtliche Interpolationen zeigen eine gute bis ausgezeichnete Korrelation zur Linearen (Werte > 0,9). D.h., daß die Temperaturabhängigkeit der Stromdichte als eine rein exponentielle Funktion betrachtet werden kann. Die Aktivierungsenergien sind relativ klein und liegen im Bereich von 0,2 bis 0,3 eV. Eine Reduktion der Aktivierungsenergie ist dabei bei Schichten zu beobachten, die bei höheren Pulsspannungen abgeschieden wurden und somit auch eine höhere Leitfähigkeit aufweisen.

| Feldstärke<br>(kV/cm) | Aktivierungsenergie<br>(eV) | Barrieren<br>(eV) |                   | Korrelationskoeffizienten der<br>interpolierende Geraden<br>versus 1000/T |                            |
|-----------------------|-----------------------------|-------------------|-------------------|---|----------------------------|
|                       |                             | $\Phi_B$ Poole    | $\Phi_B$ Schottky | von LN (j)  | von LN (j/T <sup>2</sup> ) |
| Pulsspannung = -400 V |                             |                   |                   |   |                            |
| 100                   | 0,27                        | 0,34              | 0,33              | 0,995   | 0,994                      |
| 150                   | 0,29                        | 0,38              | 0,38              | 0,998   | 0,998                      |
| 200                   | 0,29                        | 0,39              | 0,40              | 0,999   | 0,999                      |
| Pulsspannung = -500 V |                             |                   |                   |   |                            |
| 100                   | 0,25                        | 0,44              | 0,43              | 0,940   | 0,977                      |
| 150                   | 0,27                        | 0,50              | 0,50              | 0,945   | 0,979                      |
| 200                   | 0,28                        | 0,54              | 0,55              | 0,950   | 0,978                      |
| Pulsspannung = -600 V |                             |                   |                   |   |                            |
| 100                   | 0,23                        | 0,39              | 0,38              | 0,997   | 0,997                      |
| 150                   | 0,24                        | 0,43              | 0,42              | 0,997   | 0,997                      |
| 200                   | 0,25                        | 0,46              | 0,47              | 0,998   | 0,998                      |

Tabelle 4.2: Aktivierungsenergien und Barrierenhöhen nach Poole-Frenkel und Schottky-Richardson für Schichten, hergestellt bei verschiedenen Pulsspannungen.

Die Barrierenhöhen für den Poole-Frenkel und den Schottky-Richardson Mechanismus wurden unter Verwendung der jeweils ermittelten Dielektrizitätskonstanten berechnet. Damit ergeben sich erwartungsgemäß ähnliche Werte für beide Mechanismen. Anhand der Korrelationskoeffizient der interpolierenden Geraden kann auch in diesen Darstellungen nicht unterschieden werden, welcher der Mechanismen in den untersuchten Fällen dominiert. Daher kann durchaus vermutet werden, daß sowohl kontaktbegrenzende wie auch volumenbestimmte Mechanismen den Ladungstransport in diesen Schichten überlagernd bestimmen.

Grundlegend anders sind die Verhältnisse bei den Schichten, die mit geringer Pulsspannung abgeschieden wurden und damit mehr den polymerartigen Schichten zugeordnet werden können. Diese Schichten sind sehr hochohmig und zeigen, daß andere Mechanismen beim Ladungstransport durch die Schichten eine Rolle spielen müssen, als die bisher beobachteten.

Die Messungen an diesen Schichten erfolgten erst ab einer Temperatur von 25 °C, da der zu messende Strom bei niedrigeren Temperaturen so klein ist, daß er nicht mehr sinnvoll aufgelöst werden konnte. Eine Erweiterung des Meßbereichs durch die Abscheidung dünnerer Schichten zur Erhöhung des Stromflusses war aufgrund der sehr hohen Abscheideraten bei niedrigen Pulsspannung nicht reproduzierbar.

In Bild 4.12 ist die Poole-Frenkel Darstellung für eine Schicht, die bei einer Pulsspannung von -150 V abgeschieden wurde, für zwei unterschiedliche Temperatu-

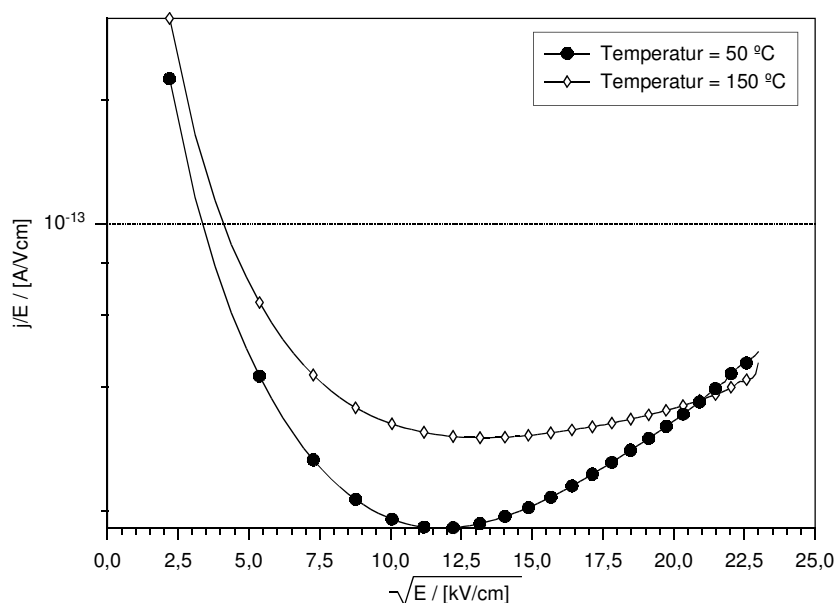


Bild 4.12: Poole-Frenkel Darstellung des Stromflusses durch eine diamantartige Schicht basierend auf Methangas als Prozeßgas und hergestellt bei einer Pulsspannung von -150V. Die dargestellten Messungen erfolgten bei den Temperaturen 50 °C und 150 °C.

ren aufgezeichnet. Aufgrund des nichtlinearen Zusammenhanges in dieser Darstellung kann der volumenbegrenzte Leitungsmechanismus ausgeschlossen werden.

Im Gegensatz zu den zuvor aufgezeigten Mischformen in den Leitungsmechanismen kann hier eine stärkere Abgrenzung zwischen Mechanismen beobachtet werden. Der Verlauf der Schottky-Richardson Darstellung zeigt für Feldstärken ab ca. 100 kV/cm einen linearen Zusammenhang in dieser Auftragung. Zur Verdeutli-

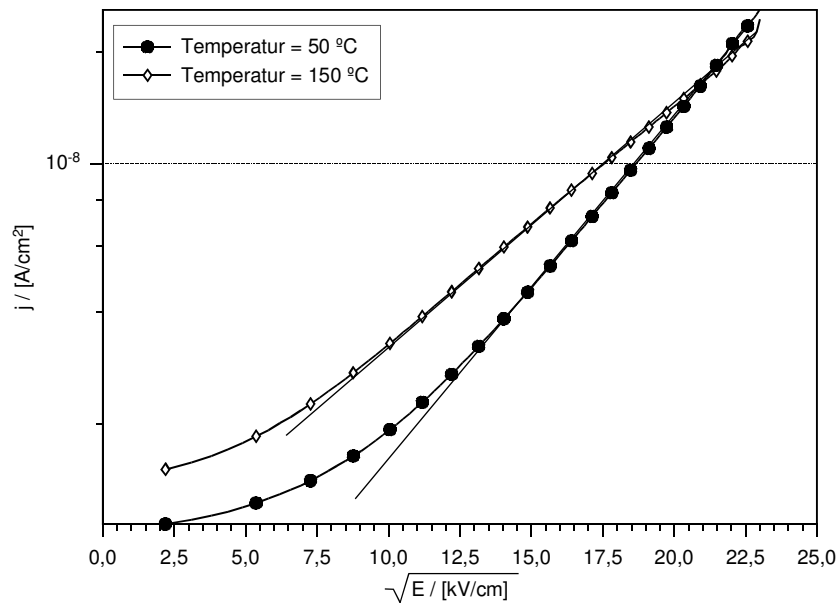


Bild 4.13: Schottky-Richardson Darstellung des Stromflusses durch eine diamantartige Schicht basierend auf Methangas als Prozeßgas und hergestellt bei einer Pulsspannung von -150V. Die dargestellten Messungen erfolgten bei den Temperaturen  $50\text{ °C}$  und  $150\text{ °C}$ .

Die Untersuchung des Zusammenhanges sind in Bild 4.13 in Analogie zu Bild 4.12 die gemessenen Ströme bei zwei verschiedenen Meßtemperaturen in der Schottky-Richardson Darstellung aufgezeichnet. Der Bereich der Ordinate, in dem hier der lineare Zusammenhang in der Schottky-Richardson Darstellung existiert, ist zwar sehr klein, aber der Unterschied zur Darstellung nach Poole-Frenkel ist eindeutig. Damit liegt die Vermutung nahe, daß der Kontakt zwischen Silizium und DLC bzw. zwischen dem metallischen Gate-Kontakt und der DLC Schicht den Mechanismus des Stromflusses bestimmen.

Betrachtet man zusätzlich die gemessenen Stromdichten in Abhängigkeit von der Proben temperatur, so relativieren sich diese naheliegenden Vermutungen. Nach Gleichung 4.34 ist in einer Auftragung nach Arrhenius über die Temperatur eine positive Aktivierungsenergie über den Temperaturbereich zu erwarten. Betrachtet man die gemessenen Werte, wie sie in dem Bild 4.14 in einer Arrhenius Darstellung für verschiedene Feldstärken abgebildet sind, so ist zu erkennen, daß sich die Steigung und damit das Vorzeichen der Aktivierungsenergie zu hohen Temperaturen hin umkehrt. Die anfänglich, bei niedrigen Temperaturen dominierenden kontaktbegrenzten Mechanismen, werden bei höheren Temperaturen überlagert durch die Abnahme der Ladungsträgerbeweglichkeit aufgrund von Gitterstreuung im Volumen.

Beim kontaktbegrenzten Leitungsmechanismus wird im Ansatz davon ausgegangen, daß alle Ladungsträger, die die Barriere überwinden, im Volumen zum gegenpoligen Kontakt ohne weitere Beeinflussung gelangen können. In diesem Fall wird aber der Stromfluß im Volumen beeinflusst. Der Strom ist dabei ebenfalls exponentiell von der Temperatur abhängig. Damit verhalten sich die polymer-, diamantartigen Schichten im Volumen wie ein Isolator bei Störstellenerschöpfung.

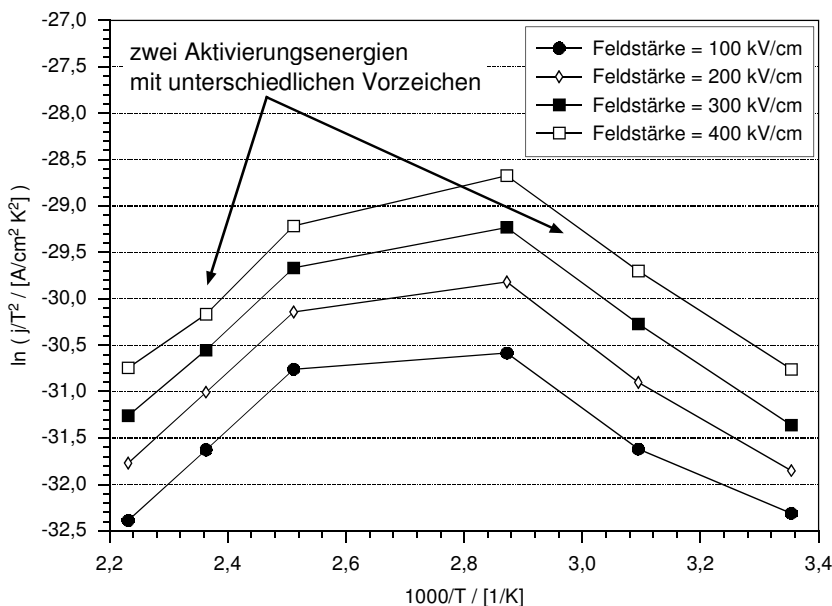


Bild 4.14: Arrhenius-Darstellung der Stromdichten für eine Schicht, die bei einer Pulsspannung von -150 V abgeschieden wurde. Dargestellt sind die Messungen bei den Feldstärken 100 kV/cm, 200 kV/cm, 300 kV/cm und 400 kV/cm.

Die Aktivierungsenergien und die Barrierenhöhe nach Schottky-Richardson für die beiden Temperaturbereiche sind in Tabelle 4.3 zusammengefaßt.

| Feldstärke<br>(kV/cm) | 25 - 75 °C |                   | 125 - 175 °C |
|-----------------------|------------|-------------------|--------------|
|                       | $E_a$      | $\Phi_B$ Schottky | $E_a$        |
| 100                   | 0,36       | 0,35              | -0,43        |
| 200                   | 0,42       | 0,42              | -0,42        |
| 300                   | 0,44       | 0,46              | -0,41        |
| 400                   | 0,42       | 0,46              | -0,40        |

Tabelle 4.3: Aktivierungsenergien und Barrierenhöhe der Schottky-Richardson Darstellung für die Temperaturbereiche 25 bis 75 °C und 125 bis 175 °C.

Die Dielektrizitätskonstante zur Ermittlung der Barrierenhöhe nach Gleichung 4.36 wurde aus dem Verlauf der Stromdichte in Bild 4.13 bei 50 °C Probertemperatur zu  $\epsilon_{\text{Schottky}} = 6.6$  bestimmt. Bei allen berücksichtigten Feldstärken unterscheiden



sich die Werte für die Aktivierungsenergie im unteren Temperaturbereich nur unwesentlich von der berechneten Barrierenhöhe. Der Schottky Effekt zur Barrierenabsenkung ist bei diesen Schichten demnach nur sehr schwach ausgeprägt. Im wesentlichen scheint es sich um das Verhalten eines Isolators zu handeln, bei dem die Störstellendichte exponentiell von der Temperatur abhängt. In dem Temperaturbereich, in dem die Gitterstreuung im wesentlichen die Temperaturabhängigkeit bestimmt, ist nur ein geringer Zusammenhang zwischen der Feldstärke und der Aktivierungsenergie zu erkennen.

Neben den sich deutlich anders gestaltenden Leitungsmechanismen bei polymerartigen Schichten und denen, die der diamantischen Struktur näher kommen, sind bei diesen Schichten zusätzlich Hystereseeffekte bei der Strommessung zu beobachten. Wird bei der Messung des Probenstromes die Stabilisierung des Meßstromes nicht abgewartet, sondern in konstanten Zeitintervallen die Probenspannung variiert und der Strom am Ende eines Intervalls bestimmt, so ist das Meßergebnis abhängig von der Richtung, in der die Spannung geändert wird oder von der vor der Messungen angelegten Spannung.

In Bild 4.15 ist der Verlauf des Absolutwertes der Stromdichte im logarithmischen Maßstab aufgezeichnet, der bei einer Spannungsänderung mit der Geschwindigkeit von 0.2 V/sec und mehreren Meßzyklen aufgenommen wurde.

Für jeden Meßzyklus erreichen die Meßwerte, innerhalb der Meßtoleranz, immer wieder den gleichen Wert. Das System ist also in einem quasi statischen Gleichgewicht. Aufgrund der unterschiedlichen Ströme bei der positiven gegenüber der negativen Spannungsänderung müssen in der Schicht eine große Anzahl von Ladungsträgern wandern und damit polarisierend wirken. Bei der verwendeten Meßgeschwindigkeit ist der Ladungsausgleich innerhalb der Schicht noch nicht abgeschlossen, so daß der Stromnulldurchgang nicht bei einer Spannung von null Volt liegt, sondern bei ca. -0,7 V, wenn die Spannung zuvor negativ war und bei ca. 1,6 V, wenn die Spannung zuvor positiv war. Ähnliche Speichereffekte bei tetrahedralen, amorphen Kohlenstoffschichten wurden auch von Gerstner und McKenzie<sup>44</sup> festgestellt und näher untersucht.

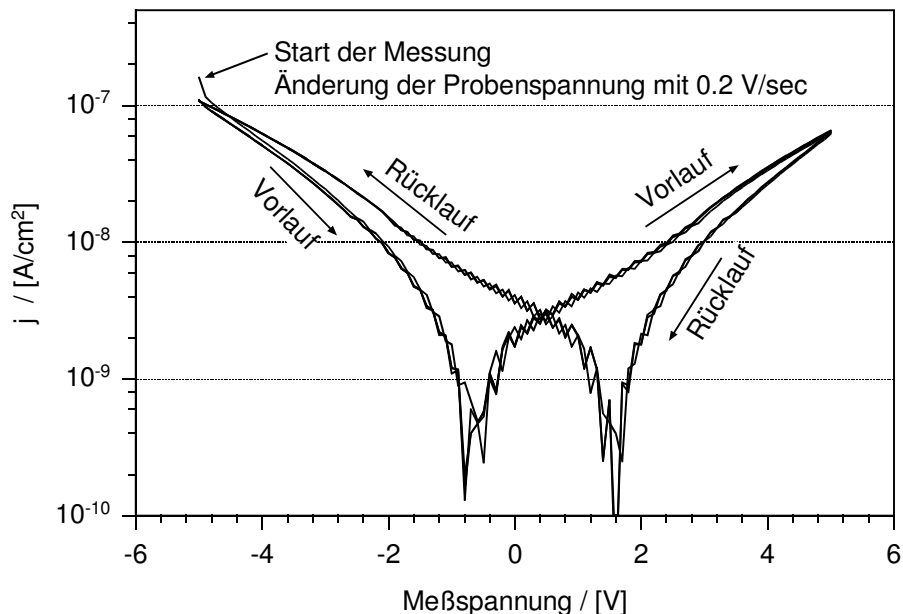


Bild 4.15: Hystereseeffekt bei zyklischen Vor- und Rücklauf der Probenspannung bei einer Schicht, die bei -150 V Pulsspannung abgeschieden wurde. Die Schrittweite der Spannungsänderung betrug 0.1 V in einem Zeitintervall von 0.5 sec.

Da bei diesen Schichten eine große Anzahl an Ladungen innerhalb der Schicht bewegt werden, würde bei der Verwendung dieser Schicht als ph-sensitives Material im Gatebereich eines ionensensitiven Feldeffekttransistors eine ph-Wert abhängige Veränderung des Oberflächenpotentials zum dynamischen Auf- bzw. Abbau einer Raumladung führen. Die dem Oberflächenpotential entgegenwirkende Raumladung müßte zu einem extrem starken dynamischen Verhalten des Sensorsignals führen.

#### 4.2.3 Leitungsmechanismen von Ethingas basierende dünne Hartkohlenstoffschichten

Analog zu den Untersuchungen der Strom-/Spannungscharakteristiken der Methangas basierenden Schichten wurden die Leitungsmechanismen der Schichten näher untersucht, die unter Verwendung von Ethingas hergestellt wurden. Aufgrund der höheren Leitfähigkeit dieser Schichten erfolgten die Strommessungen an einem Metall-DLC-Metall Schichtsystem, das auf Siliziumsubstraten abgeschieden wurde (siehe auch Bild 4.4). Damit können genügend Ladungsträger zur Verfügung gestellt werden, was bei einem direkten Silizium-DLC Übergang nicht gewährleistet werden kann.

Die starken Einflüsse der Pulsspannung am Substrathalter und der Anteil an Ethin im Ethin/Helium Prozeßgasgemisch auf die Wachstumsraten und die optischen

Schichteigenschaften sind anhand gemessener Stromdichten durch unterschied-

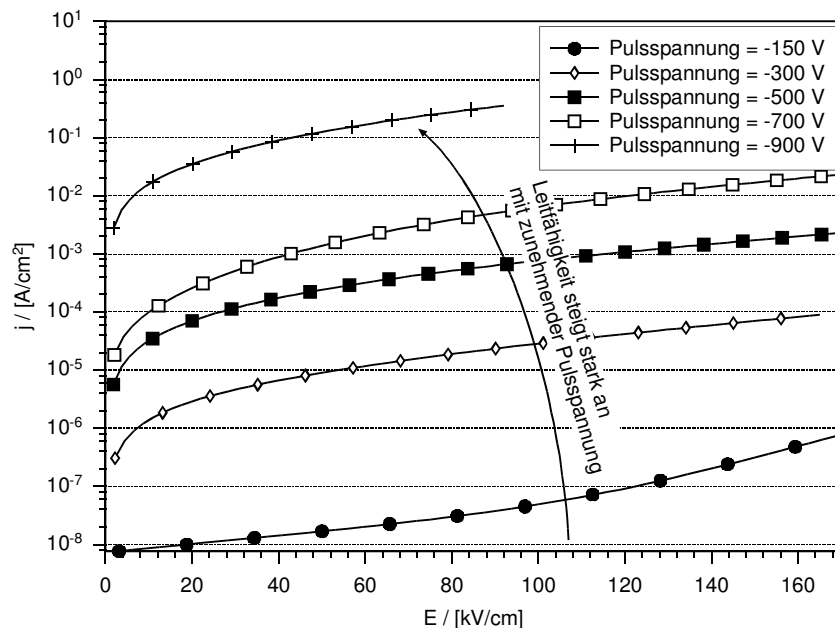


Bild 4.16: Abhängigkeit der Stromdichte von der Höhe der verwendeten Puls- spannung während der Abscheidung für Schichten, die mit einem hohen Anteil an Ethingas hergestellt wurden.

lich hergestellte Schichten zu erkennen. Bei den Schichten, die mit Methangas hergestellt wurden, konnten ebenfalls diese Abhängigkeiten beobachtet werden. Bei den Ethingas basierenden Schichten variiert die Leitfähigkeit über mehrere Dekaden in Abhängigkeit von der Höhe der Pulsspannung am Substrathalter. Zusätzlich lassen sich die elektronischen Eigenschaften der Schicht durch den Anteil an Ethin im Ethin/Helium Prozeßgasgemisch beeinflussen, was bei den mit Methan hergestellten Schichten nicht möglich war.

Für den Bereich der Pulsspannung von -150 V bis -900 V ist in Bild 4.16 die gemessene Stromdichte durch Schichten dargestellt, die bei einem hohen Ethingas Anteil hergestellt wurden. Gleichmaßen sind in Bild 4.17 die Ergebnisse der Strommessungen an Schichten dargestellt, die bei niedrigen Ethingasgehalt im Prozeßgasgemisch abgeschieden wurden. Außer bei der mit niedriger Pulsspannung abgeschiedener Schicht ist der Verlauf aller Meßkurven von ähnlicher Gestalt. D.h., unabhängig von den Herstellungsbedingungen, sind die elektronischen Leitungsmechanismen gleichartig.

Wie bereits im vorhergehenden Kapitel festgestellt wurde, ist der elektronische Transportmechanismus in Schichten, die mit geringer Pulsspannung abgeschieden wurden, vollständig anderer Natur. Die Mechanismen, die dem Schichtwachstum zugrunde liegen und zur Bildung von eher polymerartigen Gefügen bei

niedriger Spannung führen, sind demnach in diesen Fällen kaum abhängig von der verwendeten Gasart.

Mit absolut steigender Pulsspannung nimmt die Leitfähigkeit bei gleicher Feldstärke zu. Das gleiche Verhalten konnte bereits bei den Schichten, die auf der Basis

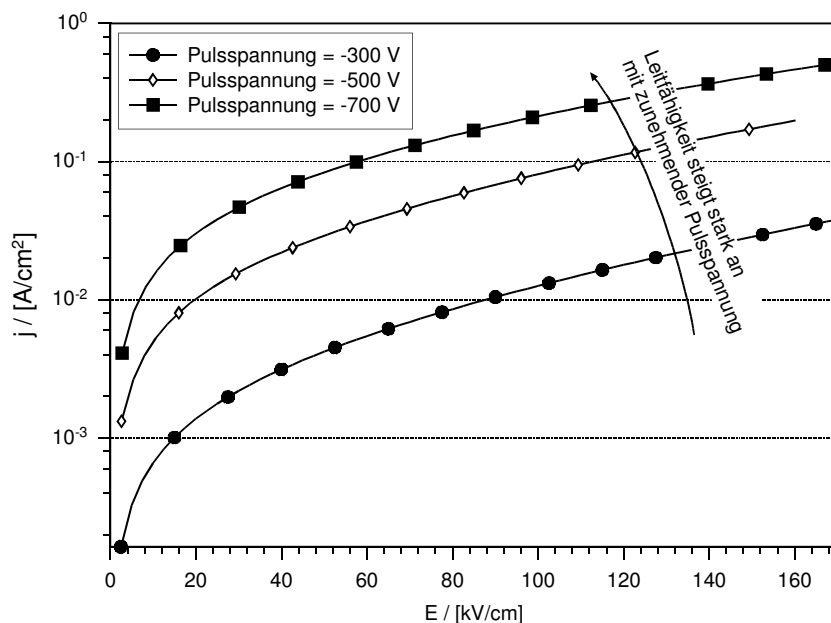


Bild 4.17: Abhängigkeit der Stromdichte von der Höhe der verwendeten Pulsspannung während der Abscheidung für Schichten, die mit einem niedrigen Anteil an Ethingas hergestellt wurden. Die dargestellten Meßwerte wurden bei Raumtemperatur (25 °C) ermittelt.

von Methan hergestellt wurden, beobachtet werden. Die Ethingas basierenden Schichten sind jedoch bedeutend leitfähiger, und der Strom variiert in einem geringeren Maße in Abhängigkeit von der Feldstärke, als dies bei den Methangas basierenden der Fall ist. Wird der Anteil an Ethin im Prozeßgasgemisch reduziert, so kann damit die Leitfähigkeit ebenfalls zu höheren Werten hin beeinflusst werden. Die Form des Kurvenverlaufs ändert sich nur unwesentlich, und eine exponentielle Abhängigkeit ist nur schwach ausgeprägt. Deutlich sind diese Verhältnisse anhand des Vergleichs der Bilder 4.16 und 4.17 zu erkennen. Aufgrund der geringen exponentiellen Abhängigkeit der Stromdichte von der Feldstärke können die Darstellungen nach Poole-Frenkel und Schottky-Richardson (Bild 4.18) nicht eindeutig sein.

Die in den Graphiken eingezeichneten Interpolationsgeraden (Bild 4.18 Schottky-Richardson Darstellung) deuten zwar teilweise auf lineare Bereiche hin, der Bereich von etwas über 1 Dekade ist für eine Exponentialfunktion zu gering, um dieser Funktion Dominanz zuzusprechen. Deutlicher wird der zugrunde liegende

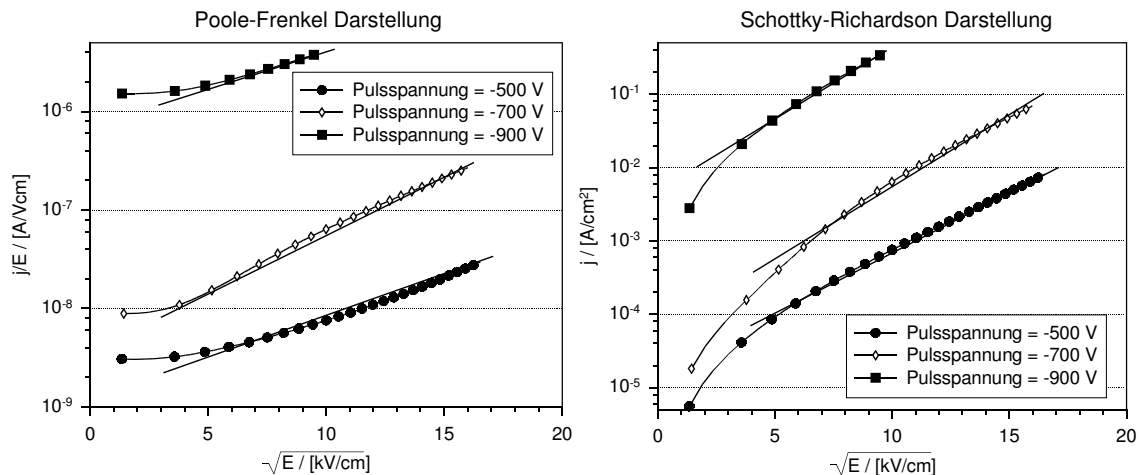


Bild 4.18: Poole-Frenkel und Schottky-Richardson Darstellung des Stromflusses durch diamantartige Schichten basierend auf Ethingas als Prozeßgas bei unterschiedlichen Pulsspannungen am Substrathalter. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur (25 °C).

Leitungsmechanismus in der Auftragung der Stromdichte über das Quadrat der elektrischen Feldstärke (Bild 4.20). Der quadratische Zusammenhang zwischen der Feldstärke und der Stromdichte zeigt, daß es sich um einen raumladungsbegrenzten Mechanismus handeln muß, der in Kapitel 4.1.2.3 bereits theoretisch behandelt wurde. Die Ladungsträger können sich demnach nahezu ungehindert im Isolator unter dem Einfluß des äußeren elektrischen Feldes bewegen. Die Dichte der Ladungsträger ist dabei so hoch, daß das innere elektrische Feld durch die Anwesenheit der Ladungen maßgeblich beeinflusst wird. Bildlich betrachtet kann auch von einer virtuellen Reduktion der Schichtdicke unter dem Einfluß der injizierten Ladungsträgern gesprochen werden. Mit zunehmender Pulsspannung am Substrathalter nimmt die Beweglichkeit der Ladungsträger zu, und die raumladungsbedingte Begrenzung der Stromdichte dominiert immer mehr.

Die Injektion von Ladungsträgern oder die Temperatur sind jedoch noch nicht so hoch, daß hier alle Trapstellen besetzt sind. Der noch wesentlich vorhandene exponentielle Zusammenhang zwischen der Stromdichte und der Temperatur zeigt, daß gemäß Gleichung 4.26 eine große Anzahl von unbesetzten Trapstellen existieren. Die Lage der Trapstellen und deren Füllungsgrad in Abhängigkeit von der Temperatur kann anhand der Arrhenius Darstellungen in Bild 4.19 ermittelt werden. In der Tabelle 4.4 sind für die temperaturabhängigen Messungen der Stromdichte die berechneten Werte der Aktivierungsenergien aufgeführt. Die Aktivierungsenergien bzw. die Lage der Trapstellen unterhalb des Leitungsbandes sind sehr gering und nehmen mit zunehmender Leitfähigkeit der Schichten ab.

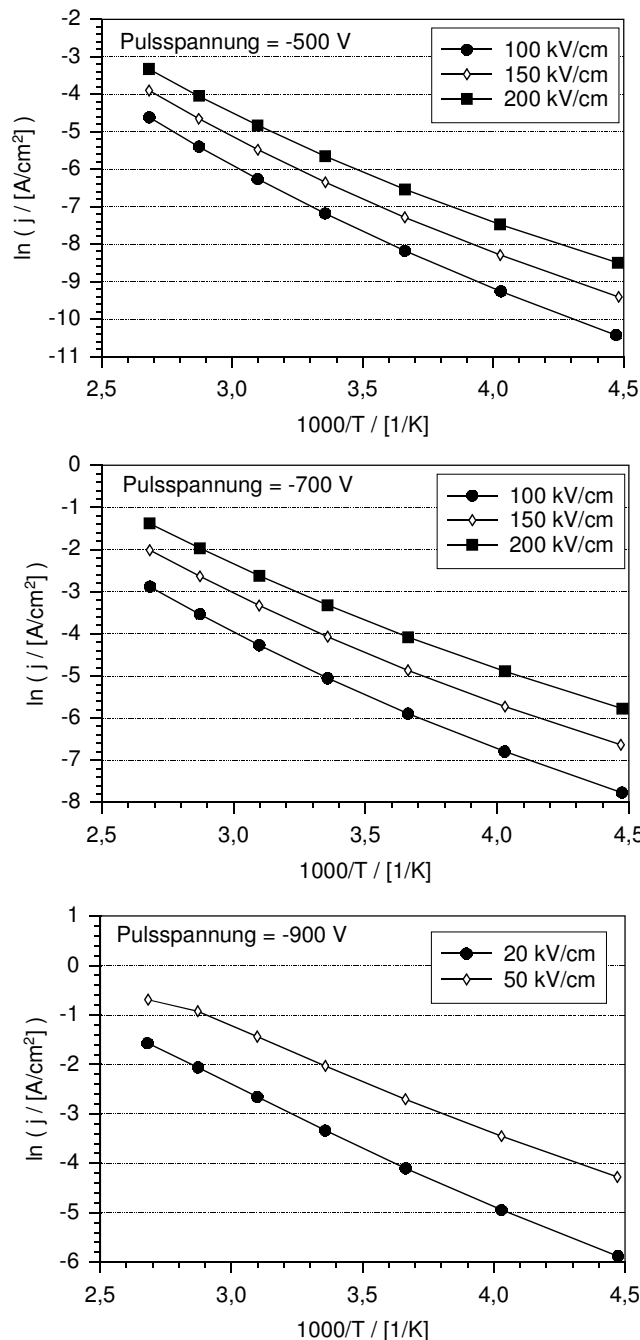


Bild 4.19: Arrhenius-Darstellung der Stromdichten für Schichten, die mit den Puls­spannungen von -500 V, -700 V und -900 V abgeschieden wurden.

Gleichermaßen ist eine Variation zu niedrigen Werten bei zunehmender Feldstärke gegeben. Daher müssen zum Teil noch kontaktbegrenzende Mechanismen nach Schottky-Richardson bzw. volumenbegrenzende Mechanismen nach Poole-Frenkel verantwortlich für die Strom-/Spannungscharakteristik dieser Proben sein.

Grundlegend anders sind die Verhältnisse bei den Schichten, die mit geringer Pulsspannung abgeschieden wurden und damit den polymerartigen Schichten zugeordnet werden können. Diese Schichten sind bedeutend hochohmiger als alle anderen mit Ethingas hergestellten. Der Stromfluß durch diese Schichten ist nicht raumladungs­begrenzt, sondern folgt eher dem kontaktbegrenzten Mechanismus nach Schottky-Richardson. Deutlich ist dieses an den beiden Graphiken in Bild 4.21 zu erkennen. In der Poole-Frenkel Auftragung ist kein linearer Zusammenhang zu erkennen. In der Auftragung nach Schottky-Richardson

kann eher von linearen Bereichen ausgegangen werden.

Angedeutet ist dies in der rechten Graphik durch die eingezeichneten, die Kurven in kleinen Bereichen interpolierenden Geraden. Betrachtet man zusätzlich die gemessenen Stromdichten in Abhängigkeit von der Proben­temperatur, so kann hier nicht eindeutig von einem kontaktbegrenzten Stromfluß nach Schottky-Richardson ausgegangen werden. Betrachtet man die gemessenen Werte, wie

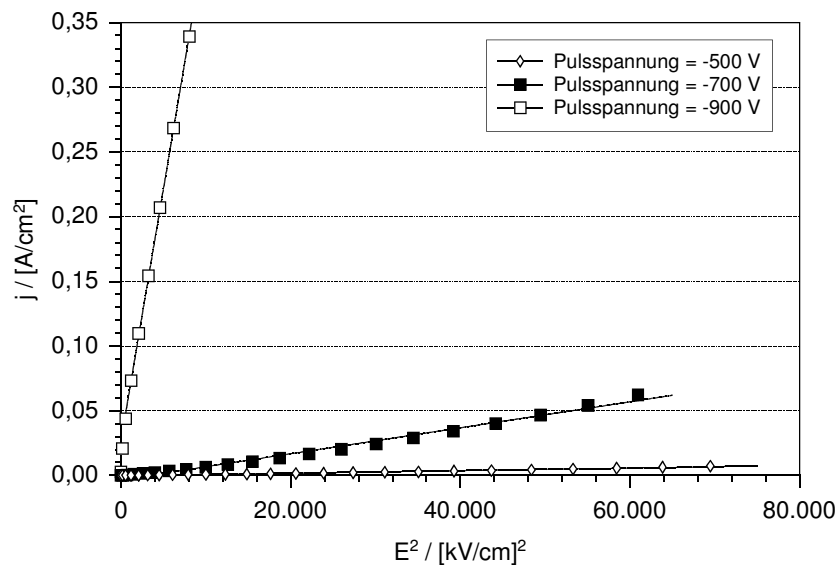


Bild 4.20: Auftragung der Stromdichte über das Quadrat der Feldstärke für Ethingas basierende Schichten, die bei unterschiedlichen Pulsspannungen am Substrathalter hergestellt wurden. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur (25 °C).

sie in dem Bild 4.22 in einer Arrhenius Darstellung für verschiedene Feldstärken abgebildet sind, so ist zu erkennen, daß die Kurvensteigung mit zunehmender Temperatur stark abnimmt und letztendlich das Vorzeichen wechselt.

| Feldstärke (kV/cm)    | Aktivierungsenergie (eV) |
|-----------------------|--------------------------|
| Pulsspannung = -500 V |                          |
| 100                   | 0,28                     |
| 150                   | 0,26                     |
| 200                   | 0,25                     |
| Pulsspannung = -700 V |                          |
| 100                   | 0,24                     |
| 150                   | 0,22                     |
| 200                   | 0,21                     |
| Pulsspannung = -900 V |                          |
| 20                    | 0,21                     |
| 50                    | 0,18                     |

Tabelle 4.4: Aktivierungsenergien für Schichten, die bei verschiedenen Pulsspannungen am Substrathalter hergestellt wurden.

Wie bei den Schichten, die unter Verwendung von Methan als Prozeßgas bei niedrigen Pulsspannungen abgeschieden wurden, werden die bei niedrigen Temperaturen vorherrschenden Leitungsmechanismen bei höheren Temperaturen überlagert durch die Abnahme der Ladungsträgerbeweglichkeit aufgrund von Gitterstreuungen im Volumen. Daher verhalten sich auch diese Schichten im Volu-

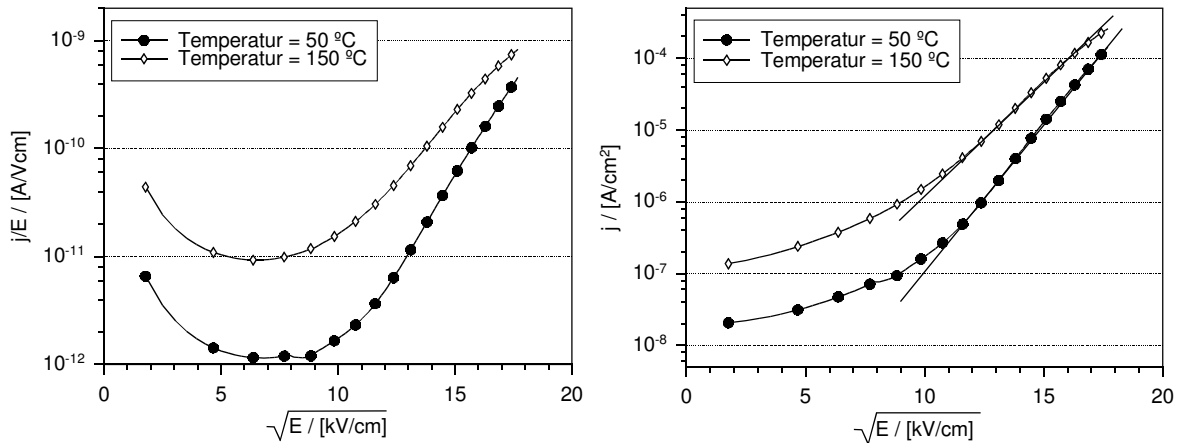


Bild 4.21: Poole-Frenkel Darstellung (linke Graphik) und Schottky-Richardson Darstellung (rechte Graphik) des Stromflusses durch eine diamantartige Schicht basierend auf Ethingas als Prozeßgas und hergestellt bei einer Pulsspannung von -150 V. Die dargestellten Messungen erfolgten bei den Temperaturen 50 °C und 150 °C

men wie ein Isolator bei Störstellenerschöpfung. Hystereseeffekte konnten bei diesen Schichten nicht beobachtet werden.

Da die Arrhenius Auftragungen nach Bild 4.22 keinen eindeutig zuzuordnenden linearen Bereich aufweisen, wurde in diesem Fall auf die Berechnung der Aktivie-

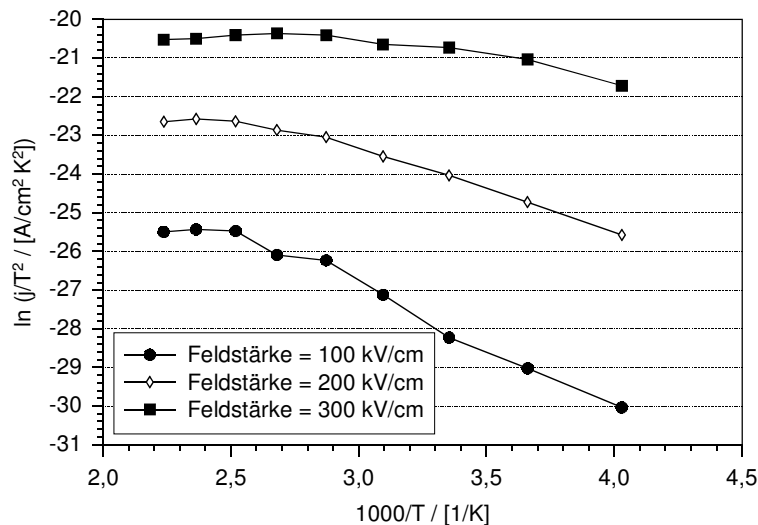


Bild 4.22: Arrhenius-Darstellung der Stromdichten für eine Schicht, die bei einer Pulsspannung von -150 V abgeschieden wurde. Dargestellt sind die Messungen bei den Feldstärken 100 kV/cm, 200 kV/cm und 300 kV/cm.

rungsenergien zum Vergleich mit denen im vorherigen Kapitel ermittelt verzichtet.

Im Vergleich zu den Schichten, die unter Verwendung von Methan als Prozeßgas und hohen Pulsspannungen hergestellt wurden, ist neben der erheblich höheren Leitfähigkeit ein einheitlicher Mechanismus, der dem Stromfluß zugrunde liegt, festzustellen. Vom Grundansatz dieser Arbeit, Schichten zum Einsatz im Gatebe-



reich ionensensitiver Feldeffektstrukturen herzustellen, würde sich zunächst der Einsatz dieser Materialien aufgrund der hohen Leitfähigkeit verbieten. Um letztendlich dennoch nutzbare Strukturen herstellen zu können, wurde aufgrund der vorherigen Untersuchungen ein dünnes Gateoxid unterhalb der diamantartigen Schicht als Strombarriere bei ionensensitiven Strukturen eingesetzt.

Für die, in den folgenden Kapiteln durchgeführten Untersuchungen zu den Kapazitäts-/Spannungsverläufen, wurde zur Vereinfachung des resultierenden Schichtsystems auf das Gateoxid verzichtet.

## 5 C/V-Charakteristik des Metall-DLC-Silizium Systems

In Ergänzung zu den elektronischen Leitfähigkeitsmechanismen diamantartiger Schichten wurden auch die sogenannten MOS-Eigenschaften untersucht, die das elektronische Verhalten von Feldeffektstrukturen beeinflussen und damit Auswirkung auf das statische- und dynamische Sensorsignal der mit DLC als sensitives Material beschichteten pH-Wert Sensoren haben. Zu den Einflußgrößen zählen unter anderem feste und bewegliche Ladungen innerhalb der Schicht, die Dielektrizitätskonstante in Abhängigkeit von der Signalfrequenz und die Flachbandspannung als Äquivalent der Einsatzspannung bei einem Feldeffekttransistor.

Betrachtet man das elektrische Verhalten einer MIS-Struktur, so gilt beispielhaft für p-leitendes Silizium: bei Anlegen einer negativen Spannung an der Gate-Elektrode werden im Halbleiter die energetischen Bänder nach oben gekrümmt, beim Anlegen einer positiven Spannung erfolgt die Aufbiegung entgegengesetzt. Eine schematische Darstellung der Energiebänder ist in Bild 5.1 aufgezeichnet. Der

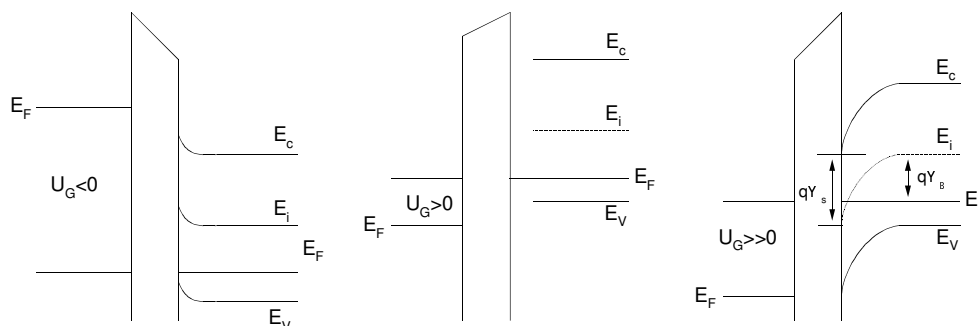


Bild 5.1: Energiebandschema einer idealen MIS-Diode für p-leitendes Silizium

Grad der Aufbiegung ist durch das Oberflächenpotential  $\Psi_s$  gegeben.  $\Psi_B$  stellt die Potentialdifferenz zwischen dem Fermi-niveau des dotierten Halbleiters  $E_F$  und dem des eigenleitenden (undotierten)  $E_i$  dar.

Man kann hierbei folgende Grenzfälle unterscheiden:

- $\Psi_s < 0$  Anreicherungsrandschicht von Löcher an der Oberfläche
- $\Psi_s = 0$  Flachbandzustand
- $\Psi_B > \Psi_s > 0$  Verarmung an Löcher
- $\Psi_s = \Psi_B$   $n_s = p_s = n_i$  eigenleitende Oberfläche
- $\Psi_s > \Psi_B$  Inversion (Anreicherung von Elektronen)

Der Verlauf der Kapazität in Abhängigkeit von der Probenvorspannung einer idealen p-Silizium MIS-Diode ist wie in Bild 5.2 veranschaulicht. Die Gesamtkapazität

setzt sich aus der Reihenschaltung von zwei Kapazitäten zusammen, nämlich der Kapazität des Isolators  $C_i$  und der differentiellen Sperrschichtkapazität  $C_d$ . Die Sperrschichtkapazität ändert sich mit der angelegten Spannung, während die Iso-

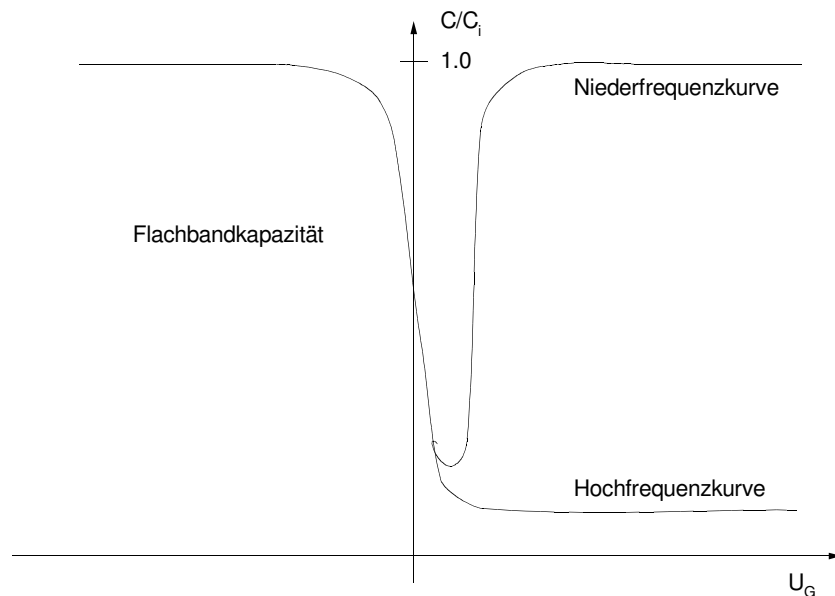


Bild 5.2: Kapazitätskurve einer realen MIS-Diode

latorskapazität konstant bleibt. Bei höherer negativer Spannung führt das zu einer Anreicherung der freien Löcher an der Si/Isolator-Grenzfläche. Die Energiebänder biegen nach oben und das Valenzband ist an der Si/Isolator-Phasengrenze näher am Fermi-niveau. Da die Ladungsträgerdichte von dem Energieunterschied ( $E_F - E_i$ ) exponentiell abhängt, führt diese Bandbiegung zu einer Akkumulation der Majorität-ladungsträger (hier Löcher) an der Halbleiteroberfläche. Man mißt näherungsweise die Isolator-kapazität ( $C_i$ ), denn durch die Bildung der Anreicherungsschicht von Löcher an der Halbleiteroberfläche ist die differentielle Sperrschichtkapazität des Halbleiters bedeutend größer als die in Reihe geschaltete Isolator-kapazität.

Wird nun die negative Spannung erniedrigt, so wird die Löcherkonzentration nach Durchlaufen des Flachbandfalls abgebaut, und es tritt eine Verarmung der Ladungsträger an der Halbleiteroberfläche ein. Es bleibt ein Zone mit unbeweglichen Ladungen, die aus ionisierten Akzeptoren besteht. Diese Raumladungszone verhält sich wie ein zusätzliches Dielektrikum in Reihe mit dem Isolator. Dadurch wird die Gesamtkapazität erniedrigt. Bei hinreichend hoher positiver Spannung biegen die Bänder noch weiter nach unten, so daß an der Si/Isolator-Phasengrenze das intrinsische Niveau  $E_i$  das Fermi-niveau  $E_F$  überquert. An der Halbleiteroberfläche ist die Anzahl der Minorität-ladungsträger (Elektronen) höher als die der Löcher. Es bildet sich die exponentiell wachsende Inversionsrandschicht aus,

die Kapazität steigt wieder auf ihren ursprünglichen Wert an. Dieses letzte Verhalten ist aber von der Kleinsignalmeßfrequenz abhängig. Zeitliche Veränderungen der Ladungsträgerdichte in der Inversionsrandschicht kann nur durch Generation bzw. Rekombination und Transport (Diffusion) von Trägern zwischen der Inversionsrandschicht und dem Halbleiterinneren erfolgen. Da dieser Prozeß aber nicht beliebig schnell ist, kann die Inversionsrandschicht bei höherer Meßfrequenz ihre Ladungsträgerdichte im Takte der Kleinsignalspannung nicht ändern und liefert damit keinen nennenswerten Beitrag zur Gesamtkapazität. Ferner dehnt sich die Verarmungszone nicht weiter aus, weil die Dichte der Minoritätsträger exponentiell mit dem Boltzmannfaktor<sup>xvii</sup> wächst, die Verarmungszone dagegen nur mit der Wurzel des Oberflächenpotentials.

Bei einer realen MIS-Struktur müssen zumindest folgende Punkte beachtet werden:

1. Durch Verunreinigungen oder Defekte im Isolator und durch Fehlstellen an der Si/Isolator Grenzfläche können Phasengrenzzustände und Ladungen im Isolator auftreten. Man unterscheidet zwischen:

a) Phasengrenzzustände

Sie sind als erlaubte umladbare Energieniveaus innerhalb des verbotenen Bandes an der Oberfläche definiert. Die Phasengrenzzustandsdichte  $D_{it}$  ist definiert als:

$$D_{it} = \frac{1}{q} \frac{dQ_{it}}{dE} \quad (5.1)$$

wobei  $Q_{it}$  Ladungen sind, die von den Phasengrenzzuständen herrühren. Da die Phasengrenzzustände nicht beliebig schnell umladbar sind, hängt ihr Beitrag zur Gesamtkapazität von der Meßfrequenz ab.

Des weiteren führen diese Ladungen zu einer Parallelverschiebung und Scherung der C(U)-Kurven längs der Spannungsachse.

b) feste Ladungen

Es können bewegliche und feste Ladungen (z.B. positive Alkaliionen wie  $Na^+$ ) im Isolator auftreten, die unter dem Einfluß des elektrischen Feldes im Gate-Isolator

---

xvii Ludwig Boltzmann war Professor der Physik an der Universität in Wien. Er bestätigte u.a. experimentell 1872 den Zusammenhang zwischen dem Brechungsindex und der Dielektrizitätskonstante. Er war einer der Begründer der kinetischen Gastheorie, die auf der Anwendung statistischer Gesetze auf molekularer Vorgänge basiert.

wandern können und ebenfalls die  $C(U)$ -Kurven längs der Spannungsachse verschieben.

- Besteht ein Unterschied in der Elektronenaustrittsarbeit des Metalls ( $q\phi_M$ ) und des Halbleiters ( $q\phi_s$ ), so hat dies ebenfalls eine Parallelverschiebung der  $C(U)$ -Kurven längs der Spannungsachse zur Folge.

Unter der Voraussetzung, daß die festen Ladungen nicht umladbar sind, ergibt sich für eine MIS-Struktur folgendes, einfaches Ersatzschaltbild:

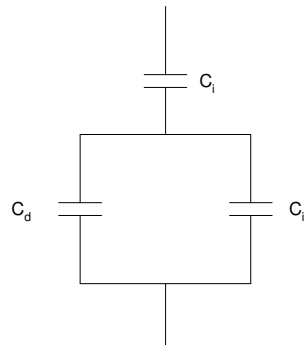


Bild 5.3: Kleinsignalersatzschaltbild für eine MIS-Diode

Darin ist  $C_i$  die Isolatorkapazität,  $C_d$  die differentielle Halbleiterkapazität und  $C_{it}$  stellt die Kapazität der Phasengrenzzustandsdichten dar.

Werden die realen Eigenschaften des Systems berücksichtigt, so kann das Ersatzschaltbild erweitert werden. Ein genaueres Ersatzschaltbild, auf dessen

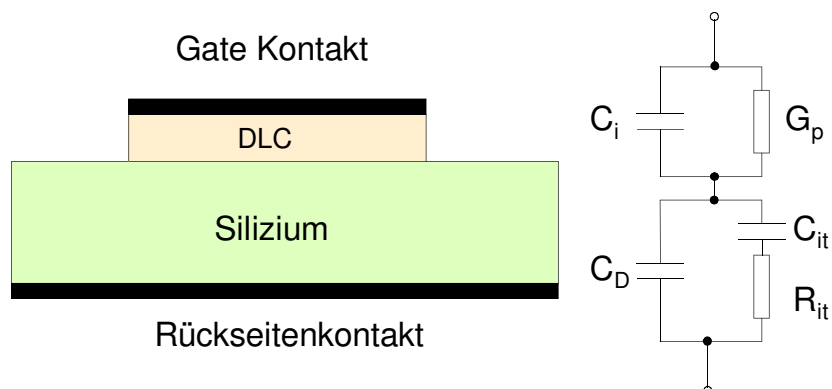


Bild 5.4: Schematischer Querschnitt durch eine MIS-Struktur und das Kleinsignalersatzschaltbild der Feldeffektstruktur.

Basis sich das elektrische Verhalten von MIS-Strukturen beschreiben läßt, ist in der Anordnung nach Bild 5.4 aufgezeichnet. Dabei ist  $C_i$  die Kapazität der diamantartigen Schicht und beschreibt in Verbindung mit  $G_p$  das dielektrische Verhalten der isolierenden Schicht. Der Siliziumhalbleiter wird beschrieben durch die potentialabhängige Raumladungskapazität  $C_d$  des Halbleiters und der frequenzab-

hängigen Phasengrenzzustandsdichten, dargestellt durch die Kombination aus einer Kapazität  $C_{it}$  und eines Widerstandes  $R_{it}$ .

## 5.1 Meßtechnik

Zur Untersuchung der Proben wurde die Kleinsignalkapazität in Abhängigkeit von der Probenvorspannung für die im Kapitel 4.2 vorgestellten MIS-Strukturen (Bild 4.4), bei der die diamantartige Schicht direkt auf dem Siliziumsubstrat abgeschieden wurde, aufgenommen. Die Kleinsignalkapazität des Systems wurde dabei mittels der CV-Meßbrücken HP 4284 oder HP 4248A der Firma Hewlett-Packard bestimmt. Die Kontaktierung erfolgte in Vierleitertechnik bis kurz vor den Anschlüssen der Meßeinrichtung, so daß möglichst geringe Phasen- und Amplitudenfehler das Meßergebnis beeinflussten. Sämtliche Messungen erfolgten in einem lichtdichten und gegen elektrische Einflüsse abgeschirmten Gehäuse. Der zu untersuchende Wafer wurde im Gehäuse auf einer vergoldeten Auflage durch Vakuumsaugung fixiert und rückseitig kontaktiert. Um Ladungsverschiebungen während der Messungen zu vermeiden, die nicht der Probe zugeordnet werden können, wurde der massive Auflagenteller immer auf Bezugspotential gehalten und die Spannung nur an der Meßspitze verändert.

Bei allen Kapazitätsmessungen wurde von einem Parallelersatzschaltbild, bestehend aus einer Kapazität und eines realen Leitwertes, ausgegangen. Da die untersuchten Schichten keine guten Isolatoren sind, ist die Annahme eines parallelen Leitwertes in der Meßanordnung sinnvoller als ein Serienwiderstand, der im Verhältnis zum Paralleleitwert sehr klein ausfällt. Die Meßanordnung kann unter diesen Voraussetzungen auf das parallele Ersatzschaltbild abgeglichen werden, um den Meßfehler gering zu halten.

Unter Verwendung des Ersatzschaltbildes nach Bild 5.3 und Messungen bei unterschiedlichen Frequenzen konnten die folgende Abhängigkeiten ermittelt werden:

- Die Isolatorkapazität  $C_i$  und bei Kenntnis der Schichtdicke, auch die Dielektrizitätskonstante des Isolators in Abhängigkeit von der Meßfrequenz.
- Die Größe der Flachbandspannungen.
- Das Vorhandensein beweglicher Ladungen im Schichtsystem.
- Frequenzabhängige, umladbare Zustände.

– Einflußgrößen auf die Ausdehnung der Raumladungszone.

## 5.2 Experimentelle Ergebnisse

Für die verwendeten Prozeßgase Methan und Ethin, die zur Herstellung der diamantartigen Schichten verwendet wurden, unterscheiden sich erwartungsgemäß die Ergebnisse der Kapazitätsmessungen erheblich voneinander. Aufgrund der sehr hohen Leitfähigkeit einiger Schichten, ist die Messung der Kapazitätsverläufe in manchen Fällen unmöglich. Besonders schwierig gestalten sich diesbezüglich die Messungen bei den auf Ethingas basierenden Schichten.

Für Methangas basierende Abscheidungen ist in Bild 5.5 der typische Verlauf der Kapazitäts-/Spannungsmessungen bei unterschiedlichen Pulsspannungen, die während der Abscheidung benutzt wurden, aufgezeichnet. Der Verlauf des Leitwertes dieser Proben ist in Bild 5.6 wiedergegeben.

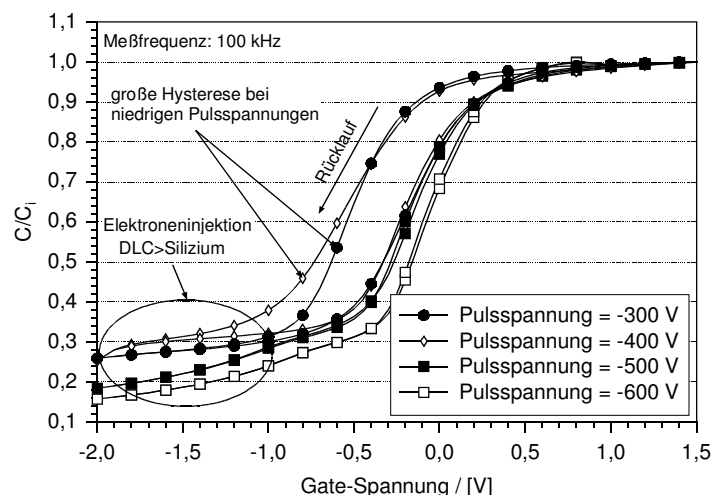


Bild 5.5: Auf die Isolatorkapazität normierter Kapazitäts-Spannungsverlauf für Methangas basierende diamantartige Schichten. Die Vorspannung an der Probe wurde in positiver und dann in negativer Richtung mit einer effektiven Geschwindigkeit von 250 mV/sec verändert. Vor dem Rücklauf wurde die Spannung für 5 sec an der Probe gehalten. Die Meßfrequenz betrug 100 kHz.

Die Messungen erfolgten bei einer Meßfrequenz von 100 kHz, und die Probenvorspannung wurde in Schritten von 50 mV mit einer Haltezeit von 0.2 sec verändert. Nach dem ersten Spannungsdurchlauf von -2 V nach 1.5 V wurde der letzte Spannungswert für 5 sec gehalten bevor die Messung in umgekehrter Richtung wiederholt wurde. Bei allen Proben ist ein ausgeprägter Kapazitätsverlauf über die Vorspannung zu erkennen, wie er einer typischen MIS-Struktur zugeordnet werden kann. Die Flachbandspannungen liegen in der Nähe von Null Volt. Daher kann

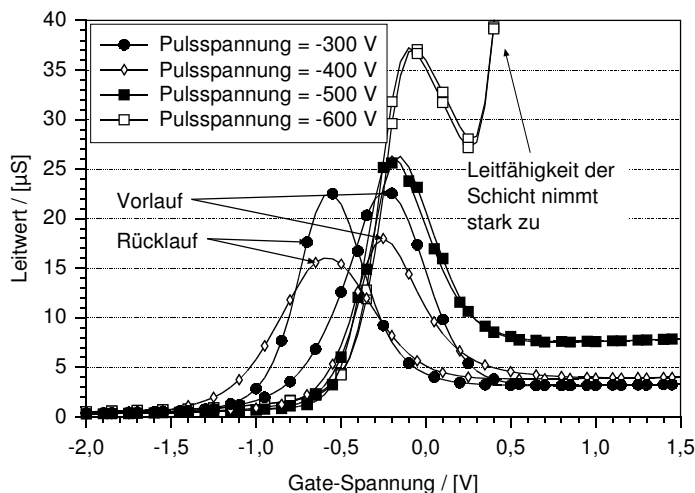


Bild 5.6: Kleinsignalleitwert der Impedanzmessung, deren Kapazitätsverlauf in Bild 5.2 dargestellt ist.

davon ausgegangen werden, daß in den Schichten nur sehr wenige feste Ladungen existieren. Die Abweichungen der Flachbandspannungen vom Nullpunkt werden im wesentlichen von der Austrittsarbeitdifferenz zwischen dem Metall und der diamantartigen Schicht sowie zwischen der diamantartigen Schicht und dem Silizium bestimmt. Im Bereich negativer Vorspannungen ist ein möglicher Einfluß der nichtidealen Isolatoren auf das MIS-System zu erkennen. Die Kapazität der Struktur konvergiert in diesem Bereich nicht gegen eine minimale Kapazität, die sich aus der Serienschaltung der sich potentialabhängig begrenzenden Raumladungskapazität und der Isolatorkapazität ergeben würde, sondern wird mit abnehmender Spannung immer kleiner. Dieses Verhalten kann durch die Injektion von Elektronen aus der diamantartigen Schicht in die Raumladungszone des Halbleiters verursacht sein. Durch die Injektion von Elektronen reduziert sich die Ladungsträgerdichte der Minoritätsladungsträger in der Inversionsrandschicht welches zur Ausweitung der Raumladungszone führt und folglich zur Abnahme der Halbleiterkapazität. Zusätzlich kann die Abnahme der Raumladungskapazität durch die mangelnde Generation von Minoritätsladungsträgern bei den herrschenden Dotierungs-, Temperatur- und Lichtverhältnissen verursacht sein.

Im Bereich hoher positiver Vorspannungen wird die Halbleiterkapazität aufgrund der Akkumulation von Ladungsträgern bedeutend größer als die Isolatorkapazität. In diesem Bereich wird das System von der Isolatorkapazität, dem Parallelleitwert, umladbaren Zuständen innerhalb der Schicht und den frequenzabhängigen Phasengrenzzustandsdichten bestimmt. Anhand der Auftragung des Leitwertes über die Probenvorspannung in Bild 5.6 ist der starke Einfluß von Phasengrenzzu-



standsdichten auf das System durch den ausgeprägten Leitwerts-Peak bei der Flachbandspannung des Systems zu erkennen. Verursacht wird der Anstieg des Leitwertes durch die Änderung des Wirkzustandes der Phasengrenzzustandsdichten vom Donator zum Akzeptor bzw. reziprok in Abhängigkeit von der Lage des Fermi-niveaus.

Da die Phasengrenzzustandsdichten mit zunehmender Meßfrequenz an Einfluß auf die Kapazität verlieren, können die Dielektrizitätskonstanten bei hohen Meßfrequenzen direkt aus der gemessenen Kapazität bestimmt werden. In der Tabelle 5.1 sind die Werte der relativen Dielektrizitätskonstanten für die auf Methangas basierenden Schichten bis zu einer Meßfrequenz von 1 MHz wiedergegeben.

| Pulsspannung<br>(V) | relative Dielektrizitätskonstante |       |        |         |       |
|---------------------|-----------------------------------|-------|--------|---------|-------|
|                     | 100 Hz                            | 1 kHz | 10 kHz | 100 kHz | 1 MHz |
| -300                | 3,4                               | 3,4   | 3,3    | 3,3     | 3,3   |
| -400                | 3,5                               | 3,3   | 3,2    | 3,2     | 3,1   |
| -500                | 6,4                               | 4,0   | 3,5    | 3,3     | 3,2   |
| -600                |                                   | 6,0   | 3,8    | 3,4     | 3,1   |

Tabelle 5.1: Dielektrizitätskonstanten Methangas basierender diamantartiger Schichten bei verschiedenen Meßfrequenzen.

Anhand der Werte ist zu erkennen, daß trotz erheblicher Unterschiede in der pulsspannungsabhängigen Leitfähigkeit der Schichten die Dielektrizitätskonstanten bei hohen Meßfrequenzen nur geringfügig variieren. Die Unterschiede der Schichten machen sich erst bei niedrigen Meßfrequenzen durch den scheinbaren Anstieg der relativen Dielektrizitätskonstante zu hohen Pulsspannungen hin bemerkbar.

Die berechneten Dielektrizitätskonstanten können bei niedrigen Meßfrequenzen nicht dem Dielektrikum als Materialeigenschaft zugeordnet werden, sondern müssen als solche das ganze System beschreibende Konstanten betrachtet werden. Die Gesamtkapazität des Systems wird gerade bei Schichten, die mit höherer Pulsspannung abgeschieden wurden, wesentlich durch umladbare Zustände bestimmt.

Für hochohmige Schichten, also solche, die bei niedriger Pulsspannung abgeschieden wurden, ist deutlich eine nicht zu vernachlässigende Hysterese zwischen dem Vor- und dem Rücklauf der Spannung an der Probe zu erkennen. Es ist zu vermuten, daß bei diesen Schichten aufgrund der herrschenden Feldstärke eine Ladungstrennung innerhalb der diamantartigen Struktur stattfindet. Wird ange-

nommen, daß bewegliche ionische Anteile im Gefüge nicht verantwortlich für die Hysterese sind, so wird die Ladungsverschiebung wahrscheinlich durch „trappen“ von Elektronen über Potentialsenken im Volumen verursacht. Die Annahme, daß Elektronenbewegungen über Trapstellen im Volumen ursächlich für die Hysterese der Kapazitätsverläufe sind, liegt aufgrund der Ergebnisse aus den Messungen der elektronischen Leitfähigkeitsmessungen nahe.

Auch bei Schichten mit höherer Leitfähigkeit kann eine geringfügige Hysterese zwischen dem Vor- und Rücklauf der Probenspannung beobachtet werden. Setzt man in diesen Fällen den gleichen Mechanismus an, so finden hier die Ausgleichsmechanismen aufgrund niedrigerer Barrieren schneller statt.

Gleichgeartete Phänomene konnten bei dielektrischen Schichten auf der Basis von Ethin als Prozeßgas nicht beobachtet werden. Die Bestimmung des Kapazitäts-/Spannungsverlaufes war aufgrund der hohen Leitfähigkeit dieser Schichten nur bei solchen möglich, die mit einem geringen Anteil an Ethin im Prozeßgasgemisch abgeschieden wurden.

Für zwei dieser Schichten, die bei einer Pulsspannung von -400 V und -500 V abgeschieden wurden, ist der normierte Kleinsignalkapazitätsverlauf in Abhängigkeit von der Probenvorspannung in Bild 5.7 aufgezeichnet. Die Meßfrequenz betrug 100 kHz und die Probenvorspannung wurde, wie auch bei den zuvor vorgestellten Messungen, in Schritten von 50 mV mit einer Haltezeit von 0.2 sec verändert.

Trotz der relativ hohen Leitfähigkeit dieser Schichten war es noch möglich, daß Kapazitäts-/Spannungsverläufe aufgenommen werden konnten, deren Verlauf zum größten Teil durch das Isolator-Halbleitersystem bestimmt wird. Die relative Variation der Kapazität ist größer als 90% des maximalen Wertes, und die Lage der Flachbandspannung ist in der Nähe von Null Volt. Im Bereich positiver Spannungen setzt schnell ein Abfall der Kapazität aufgrund des hohen Stromflusses durch die Schichten ein (Spannungsabfall über serielle Widerstände und innerhalb der Meßbrücke). Im Bereich negativer Vorspannungen ist eine stetige Reduktion der Kapazität zu beobachten. Die, diesem Verhalten zugrunde liegenden Mechanismen wurden bereits bei den Meßergebnissen von Methangas basierenden Schichten erläutert. Im Gegensatz zu den Methangas basierenden Schichten kann jedoch keine merkliche Hysterese zwischen dem Vor- und Rücklauf der Probenvorspannung festgestellt werden.

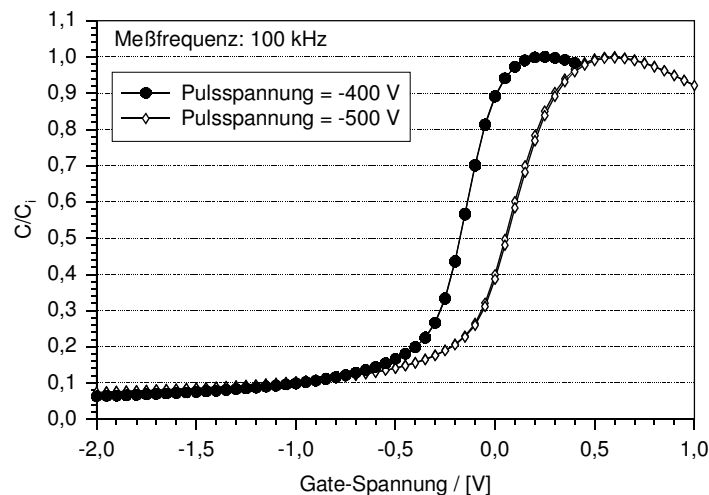


Bild 5.7: Auf die Isolatorkapazität normierter Kapazitäts-Spannungsverlauf für Ethin-gas basierende diamantartige Schichten mit geringen Ethinanteil im Prozeß-gasgemisch. Die Vorspannung an der Probe wurde in positiver und dann in negativer Richtung mit einer effektiven Geschwindigkeit von 250 mV/sec verändert. Vor dem Rücklauf wurde die Spannung für 5 sec an der Probe gehalten. Die Meßfrequenz betrug 100 kHz.

Die relativ schlecht leitenden Schichten mit geringen Ethingasanteil im Prozeßgasgemisch weisen, im Vergleich zu herkömmlichen dielektrischen Schichten, außergewöhnliche elektrisch resonante Verhaltensweisen auf. Im Bild 5.8 sind die normierten Kleinsignalkapazitätsverläufe über die Probenvorspannung für sehr niedrige Meßfrequenzen dargestellt. Ab einer Meßfrequenz kleiner als 500 Hz ist im Inversionsfall ein negativer Kapazitätsverlauf zu beobachten, und die Kapazität nähert sich bei starker Inversion einem Wert von Null an. Eine negative Kapazität (bzw. eine positive Induktivität) im Bereich schwacher Inversion kann nur durch dynamische Ladungsträgerdichtenänderungen resonant zu der anregenden Meßfrequenz erklärt werden. Die Verwendung derartiger Schichten in einem MIS-System als sensitives Material ist hinsichtlich der ungewöhnlichen elektronischen Eigenschaften eher zu vermeiden. Sinnvoller hingegen ist es, leitfähige Schichten in einer Schichtkombination aus einer hochohmigen und einer diamantartigen Schicht einzusetzen, um zum einen die Eigenschaften der Feldeffektstruktur zu wahren und zum anderen die pH sensitive Oberflächeneigenschaften diamantartiger Schichten nutzen zu können.

Setzt man voraus, daß die mit der hier vorgestellten Methode hergestellten diamantartigen Schichten grundsätzlich unter dem Einfluß elektrischer Felder erhebliche Ladungsverschiebungen innerhalb der Schichten aufweisen, so scheint die Verwendung niederohmiger Schichten besser für den Einsatz in einem MIS-

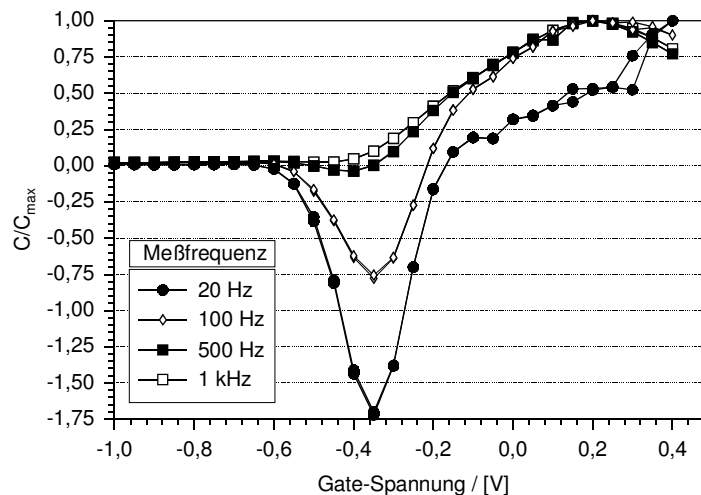


Bild 5.8: Negative Kapazität bei Schichten, die mit einem geringen Anteil an Ethin im Prozeßgasgemisch abgeschieden wurden. Bei niedrigen Meßfrequenzen verursachen Laufzeiten beweglicher Ladungsträger ein resonantes elektrisches Verhalten.

System hinsichtlich der Wiederholbarkeit des Spannungssignals zu sein. Bei dem Einsatz der niederohmigen Schichten ist es zwingend notwendig, den elektrischen Stromfluß an der Grenzfläche zwischen dem Halbleiter und der diamantartigen Schicht durch eine dünne Siliziumoxid Zwischenlage zu unterbinden. Der Einfluss der diamantartigen Schicht auf den Kapazitäts-/Spannungsverlauf bei Verwendung einer dünnen Siliziumdioxidschicht zwischen dem Halbleiter und der diamantartigen Schicht wurden Proben untersucht, die unter Verwendung der unterschiedlichen Prozeßgase hergestellt wurden. Die Ergebnisse der Kapazitätsmessungen für zwei beschichtete Proben ist in Bild 5.9 wiedergegeben. Dabei wurde eine Schicht bei hohem Ethingasanteil im Prozeßgasgemisch hergestellt und eine andere mit Methangas in dem für optimale Abscheidebedingungen ermittelten Gasflußbereich.

In der Grafik sind jeweils zwei Messungen des Vor- und Rücklaufes der Probenvorspannung aufgezeichnet. Bei der zweiten Messungen wurde zwischen den Meßzyklus eine Wartezeit von 60 sec eingefügt. Durch die Wartezeit mit anstehender Vorspannung sollte festgestellt werden, ob sich der Verlauf der Hysterese bei längerem Stress der Probe verändert. Ein Einfluß würde auf noch nicht abgeschlossene Ladungsausgleichsphänomene während der vorhergehenden Messung hindeuten.

Für die Schicht auf der Basis von Ethin zeigt sich in diesem Fall eine zwar nicht unerhebliche Hysterese im Kapazitätsverlauf, jedoch ist kaum ein Unterschied zwischen der Messung ohne Wartezeit und der mit Wartezeit zu erkennen.

Anders verhält sich diesbezüglich die diamantartige Schicht unter Verwendung von Methangas. Die Hysterese zwischen dem Vor- und dem Rücklauf der Probenvorspannung ist deutlich größer als bei den anderen Schichten und vergrößert sich sogar bei einer Wartezeit zwischen den Meßzyklen.

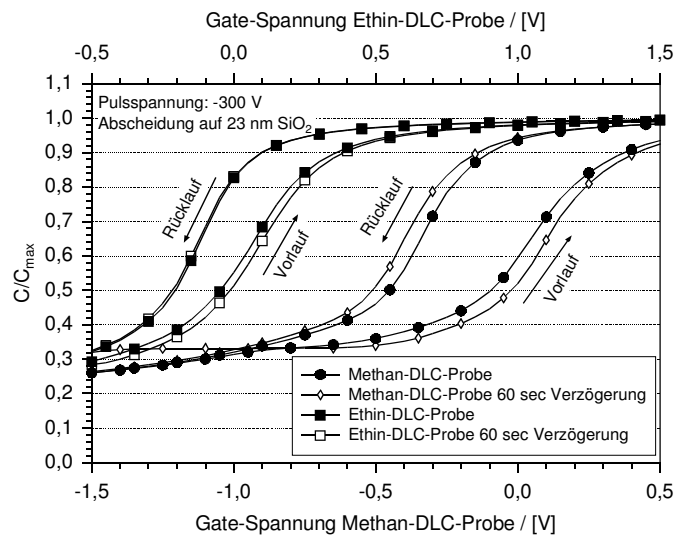


Bild 5.9: Vergleich der Ladungverschiebung innerhalb diamantartiger Schichten, die auf der Basis von Methan und Ethin auf einem 23 nm dicken Gateoxid abgeschieden wurden.

Der Ladungsausgleich erfolgt demnach erheblich langsamer in Methangas basierenden Schichten als in den niederohmigen, auf der Basis von Ethingas hergestellten.

Die Tendenz der bisherigen Ergebnisse zur Verwendung niederohmiger Schichten

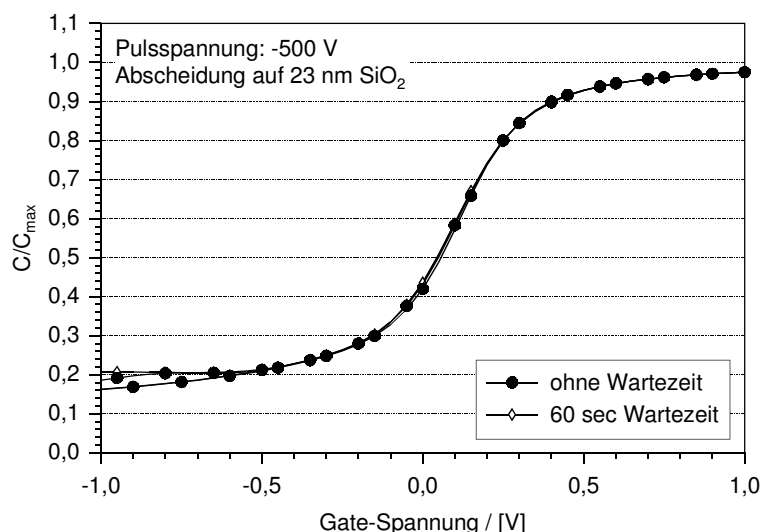


Bild 5.10: Hysterese bei einer Ethin basierenden Schicht, die auf einem 23 nm dicken Gateoxid bei hoher Pulsspannung abgeschieden wurde.

im MIS-Mehrschichtsystem wurde weiter verfolgt und sehr leitfähige Schichten auf 23 nm dicken Gateoxid hergestellt. Das Ergebnis der Kapazitätsmessung ist

im Bild 5.10 für eine Probe, die bei hoher Pulsspannung abgeschieden wurde, zusätzlich zu den bisherigen Messungen dargestellt. Die Messung weist keine Hysterese im Kapazitätsverlauf auf. Selbst bei einer Wartezeit von 60 sec zwischen den Meßzyklen ist kein Unterschied in den Kapazitätswerten zu erkennen. Um kurzfristige und langfristige dynamische Effekte bei dem Ansprechverhalten der herzustellenden pH-Sensoren, die allein elektrischer Natur sind, zu vermeiden, scheint es nach den bisherigen Erkenntnissen notwendig zu sein, ein Schichtsystem aus einem guten Dielektrikum und einer pH-Wert sensitiven Schicht mit hoher Leitfähigkeit herzustellen.

Damit ist die Basis durch die elektronischen Untersuchungen geschaffen, um chemische und elektronische Phänomene bei den Meßergebnissen mit den hergestellten pH-Sensoren evtl. unterscheiden zu können.

## 6 Elektrochemische Charakterisierung

Der zweite, wesentliche Aspekt der Untersuchungen in dieser Arbeit sind die Eigenschaften unterschiedlich hergestellter diamantartiger Schichten im System *Elektrolyt-sensitive Schicht-Feldeffektstruktur* hinsichtlich deren Verwendbarkeit als integrierte pH-Sensoren. Die Zielsetzungen der Untersuchungen sind dabei klar definiert:

Die bisherigen Schwachstellen, die den kommerziellen Einsatz der integrierten pH-Sensoren bis heute verhindert haben, sollen durch die Verwendung der diamantartigen Schichten ohne diese Defizite bereinigt werden. Im einzelnen gehören zu den Schwachstellen die ungenügende Langzeitstabilität des Sensorsignals, die ungenügende Wiederholbarkeit des Meßergebnisses, der nicht lineare Zusammenhang zwischen dem Sensorsignals und dem pH-Wert der Lösung im üblichen Meßbereich von 1 pH bis 12 pH und die schlechte Resistenz des Sensors in aggressiven und abrasiven Umgebungsverhältnissen.

Zumindest ist die letztere Anforderung für die untersuchten Schichten durch die ähnlichen Materialeigenschaften der diamantartigen Schichten mit denen reiner Diamanten erfüllt. Sie sind mechanisch sehr hart und chemisch auch in extrem aggressiven Lösungen beständig in ihrer Struktur. Schwierigkeiten ergeben sich lediglich durch die ungenügende Haftung auf heterogenem Untergrund und der schlechten Kantenbedeckung einiger der hergestellten Schichten. Durch eine weitere Entwicklung der Prozeßtechnologie können diese Probleme jedoch in Zukunft gelöst werden, sofern derartige Schichten oder Schichtsysteme sich als vorteilhafter erweisen sollten, als solche denen diese Nachteile nicht angehaftet sind. Am aufwendigsten, eine adäquate Lebensdauer des Sensors im normalen Gebrauch zu gewährleisten, sind jedoch Methoden zur Kapselung der Bereiche des Sensors zu entwickeln, die nicht mit der Flüssigkeit in Verbindung geraten dürfen. In dieser Arbeit wurde dieser Aspekt jedoch nicht verfolgt. Bei einer zukünftigen Kommerzialisierung der integrierten pH-Sensoren werden die Verkapselungstechnologien mit Sicherheit im Vordergrund der Entwicklungen stehen.

Augenmerk bei den nachfolgend vorgestellten Ergebnissen wurde daher substantiell auf die unterschiedlichen sensitiven Charakteristika im dynamischen Ansprechverhalten, der Wiederholbarkeit des Sensorsignals über einen längeren

Meßzeitraum und Schichten mit geringer pH-Sensitivität zum Einsatz in Differenzsensoren gelegt.

### 6.1 Das System Elektrolyt-Isolator-Halbleiter

Die Sensitivität für Ionenaktivitäten in wäßrigen Lösungen beruht auf dem Zusammenspiel des elektrochemischen Grenzflächenpotentials zwischen einem Isolator, dem Elektrolyten und dem vom eigentlichen Halbleiterbauelement bekannten Feldeffekt. So läßt sich die Beschreibung des Sensorsystems auf den aktiven Bereich eines ISFETs, nämlich der EIS-Struktur reduzieren. Eine schematische Darstellung dieser Struktur ist im Bild 6.2 aufgezeichnet.

Der Feldeffekt kann durch die bekannten physikalischen Zusammenhänge bei einer MIS-Diode (siehe Kapitel 5) beschrieben werden. Das elektrochemische Grenzflächenpotential wird durch die chemische Reaktion des Isolators mit den potentialbestimmenden Ionen ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) bestimmt. Damit kann das System in den physikalischen Bereich des Halbleiters und dem Bereich der elektrochemischer Grenzflächeneffekte unterteilt werden.

### 6.2 Übergang Isolator/Elektrolyt

Bei der EIS-Struktur ersetzt der Elektrolyt und die Referenzelektrode die metallische Elektrode der MIS-Diode. Am Übergang zwischen dem Festkörper und dem Elektrolyten kommt es zu Austauschreaktionen mit Ionen der Lösung. Diese Reaktionen bewirken eine Aufladung der Oberfläche in Abhängigkeit des Oberflächenmaterials, der Ionenart und -aktivität. Entsprechend der Ladungsdichte an der Oberfläche bildet sich eine Gegenladung nahe der Oberfläche im Elektrolyten, die so genannte 'elektrochemische Doppelschicht' aus. Der Potentialunterschied zwischen der Oberfläche und dem entfernten Bulk-Elektrolyten ist das nutzbare Sensorsignal, das sich durch eine Verschiebung der  $C(U)$ -Kurve längs der Spannungsachse bemerkbar macht.

Bei einigen Oxiden und Nitriden ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) zur Messung der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionenaktivität kann eine Doppelschicht auf der Basis des Site-Binding-Modells nach Yates et al.<sup>45</sup> angenommen werden. An der Oberfläche der pH-empfindlichen Oxide bilden sich OH-Gruppen aus, die mit den  $\text{H}^+$ -Ionen des Elektrolyten reagieren. So bildet sich ein Gleichgewichtszustand zwischen protonierten ( $\text{M-OH}_2^+$ ), deprotonierten ( $\text{M-O}^-$ ) und neutralen Gruppen ( $\text{M-OH}$ ) aus.



Es resultiert eine pH abhängige Oberflächenladung  $\sigma_0$  und ein Oberflächenpotential  $\Psi_0$ . In Bild 6.1 sind diese Zustände schematisch dargestellt.

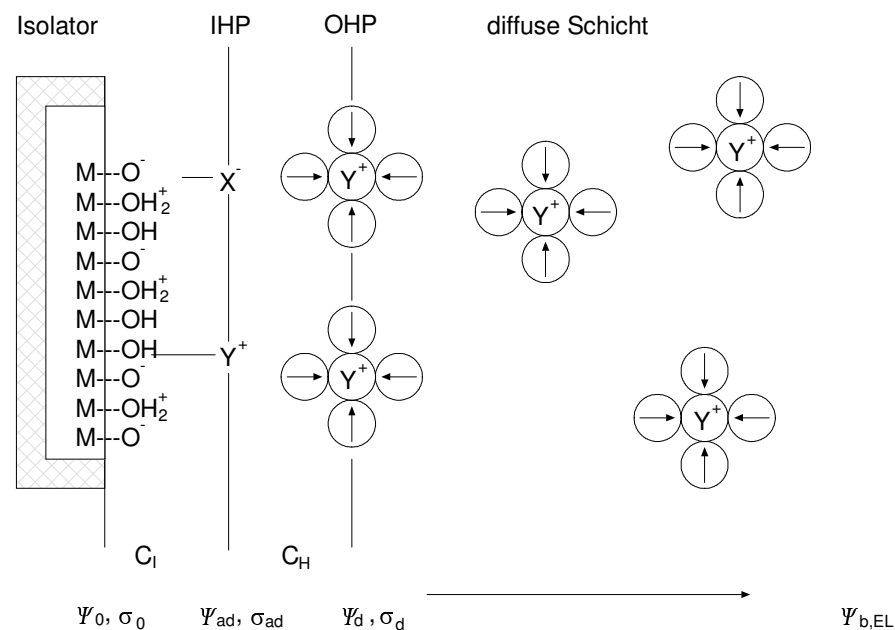


Bild 6.1: Modellvorstellung der elektrochemischen Doppelschicht im "Site-Binding-Modell"

Neben den potentialbestimmenden  $H^+$ -Ionen können auch Ionen des Hintergrundelektrolyten wie z.B.  $Cl^-$ ,  $Na^+$  an geladene Zustände absorbieren und mit diesen Dipole bilden. Diese Zustände reduzieren dann die potentialbildende Oberflächenladung. Der mittlere Abstand der Dipole von der Oberfläche wird durch die innere Helmholtzebene<sup>xviii</sup> (IHP=Inner Helmholtz Plane) mit der Ladung  $\sigma_{ad}$  und dem Potential  $\Psi_{ad}$  beschrieben.

Die Gegenladung im Elektrolyten besteht aus den Ionen  $X^-$  bzw.  $Y^+$ , die mit den Wasserdipolen Cluster bilden. Aufgrund der thermischen Bewegung bildet sich keine genau abgegrenzte Ebene aus, sondern eine diffuse Schicht. Bedingt durch den endlichen Ionenradius und der Größe der Solvathüllen können sich die Ionen nicht bis zur Oberfläche des Festkörpers ausdehnen, sondern nur bis zur »äußeren Helmholtzebene« (OHP=Outer Helmholtz Plane). Die beiden Ebenen IHP und OHP bilden zusammen die Helmholtzkapazität  $C_H$ .

<sup>xviii</sup>Hermann Helmholtz war Professor der Physik und Physiologie an den Universitäten von Berlin, Königsberg, Bonn und Heidelberg. Sein Arbeits- und Forschungsgebiet erstreckte sich von der Mathematik und Physik über die Physiologie und Medizin bis zur Psychologie, Musik und Philosophie. Helmholtz formulierte im Jahre 1847 das grundlegende Gesetz von der Erhaltung der Energie und gab die mathematische Begründung des 1. Hauptsatzes der Thermodynamik. Aufgrund seiner sehr weit gefächerten interdisziplinären Forschungs- und Interessensbereiche konnte er grundlegende Untersuchungen durchführen, die Basis unseres heutigen Strebens sind.

Obwohl das Site-Binding-Modell eine diskrete Beschreibung der Vorgänge darstellt, kann aufgrund der hohen Anzahl von Sites von einem quasikontinuierlichen elektrostatischen Verhalten ausgegangen werden.

Die Gleichgewichtsreaktionen für die Oberfläche nach dem Site-Binding-Modell, ohne Berücksichtigung einer Reduktion der Oberflächenzustände durch Ionen aus dem Hintergrundelektrolyten, lauten:



Hierin sind  $M-OH_2^+$ ,  $M-O^-$  und  $M-OH$  die unbedeckten Oberflächensites. Mit Einführung der thermodynamischen Gleichgewichtsreaktionen, der elektrochemischen Potentiale der aktiven Spezies und der Gleichgewichtskonstanten der jeweiligen Reaktion nach Gleichung 6.1 und Gleichung 6.2 können die Ladungsdichten und somit die Oberflächenpotentiale, basierend auf diesem Modell, bestimmt werden. Im idealen Fall reduziert sich der Zusammenhang zwischen der Oberflächenaktivität und der Bulk-Aktivität (pH-Wert des Hintergrundelektrolyten) auf die Gleichung nach Nernst<sup>xix</sup>:

$$a_{H_s} = a_B \exp \frac{-q \Psi_0}{kT} \quad (6.3)$$

bzw.

$$pH_s = pH_B + \frac{q \Psi_0}{2,3 kT} \quad (6.4)$$

Hierin ist  $a_{H_s}$  die Ionenaktivität an der Oberfläche,  $a_B$  die Aktivität im Hintergrundelektrolyten und  $\Psi_0$  das Potential des Hintergrundelektrolyten. Mit  $pH_s$  und  $pH_B$  wird der negative dekadische Logarithmus der Ionenaktivitäten beschrieben. Berechnet man die Änderung des Oberflächenpotentials in Abhängigkeit von der Änderung des pH-Wertes des Hintergrundelektrolyten, so erhält man im idealen Fall die theoretisch maximale Sensitivität von  $m_{\text{NERNST}} = (kT \ln 10)/q$  (= 59.1 mV/pH bei 298 K). Eine sehr detaillierte Darstellung der Oberflächenreaktionen mit einer

xix Prof. Dr. Nernst, deutscher Physiker, ist einer der Begründer der physikalischen Chemie. Seine bedeutendste Entdeckung ist das nach ihm benannte Nernstsche Theorem (3. Hauptsatz der Thermodynamik), das er auf die Berechnung chemischer Gleichgewichte anwendete. Er erhielt 1920 den Nobelpreis für Chemie.

Erweiterung des Modells wurde von W. Treichel<sup>3</sup> erarbeitet. Weiterführende Berechnungen können dieser Arbeit entnommen werden.

### 6.3 Meßtechnik

Zur Bestimmung der pH-sensitiven Eigenschaften unterschiedlich prozessierter diamantartiger Schichten wurden zwei verschiedene Feldeffektstrukturen und

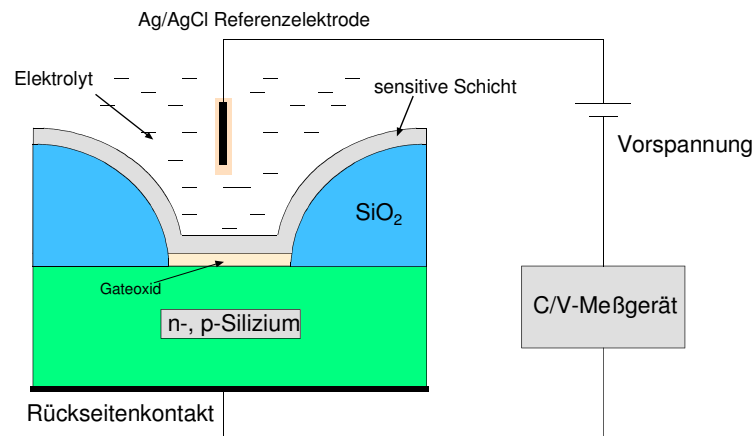


Bild 6.2: Schematische Querschnittsdarstellung einer EIS-Feldefektstruktur, die zur einfachen Bestimmung der pH-sensitiven Materialeigenschaften genutzt wurde.

hierfür speziell entwickelte Meßapparaturen benutzt. Für die einfache und schnelle Ermittlung der chemischen und elektronischen Charakteristika der Schichten wurden EIS-Strukturen verwendet. Dabei handelt es sich um vorprozessierte Siliziumsubstrate mit einem thermisch oxidierten Feldoxid einer Dicke von ca. 800 nm, in dem runde Löcher mit einem Durchmesser von  $\sqrt{2}$  mm geätzt wurden. Nach einer gründlichen chemischen Reinigung der Oberfläche wurde ein thermisches Gateoxid mit einer Dicke von ca. 20 nm hergestellt. Nach der Entfernung des Siliziumdioxides auf der Rückseite der Substrate konnte vollflächig ein Rückseitenkontakt durch im Sputterverfahren abgeschiedenes Aluminium hergestellt werden. Auf der Vorderseite der Substrate konnten dann die zu untersuchenden diamantartigen Schichten abgeschieden und die Wafer in Proben der Größe von 8 x 8 mm<sup>2</sup> vereinzelt werden. Ein schematischer Querschnitt dieser Struktur ist in Bild 6.2 skizziert.

Die Bestimmung der pH-Wert abhängigen Änderung des Oberflächenpotentials wurde durch die Verschiebung der Kleinsignalkapazitäts-/Spannungskurve längs der Spannungsachse durchgeführt. Das für diesen Zweck entworfene Mehrkanal Impedanzmeßgerät<sup>46</sup> (siehe auch Anhang Kapitel 9.4) besitzt unter vielen heraus-

ragenden Eigenschaften auch die Möglichkeit, eine gemessene Kapazität mittels der Variation der Probenvorspannung konstant zu halten. Typischer Weise wurde die Flachbandkapazität bei einem moderaten pH-Wert (in der Regel pH 5) als Regelsollwert ermittelt, um einen möglichst geringen Potentialunterschied innerhalb des Siliziums und der dielektrischen Schichten zu erwirken. In diesem sogenannten Konstant-Kapazitätsmodus ist die Änderung der Probenvorspannung in erster Näherung direkt proportional zur Potentialänderung an der Grenzfläche zwischen der pH-Wert sensitiven Schicht und dem Elektrolyten.

Alle Messungen an diesen Strukturen erfolgten in einem aus laugen- und säure

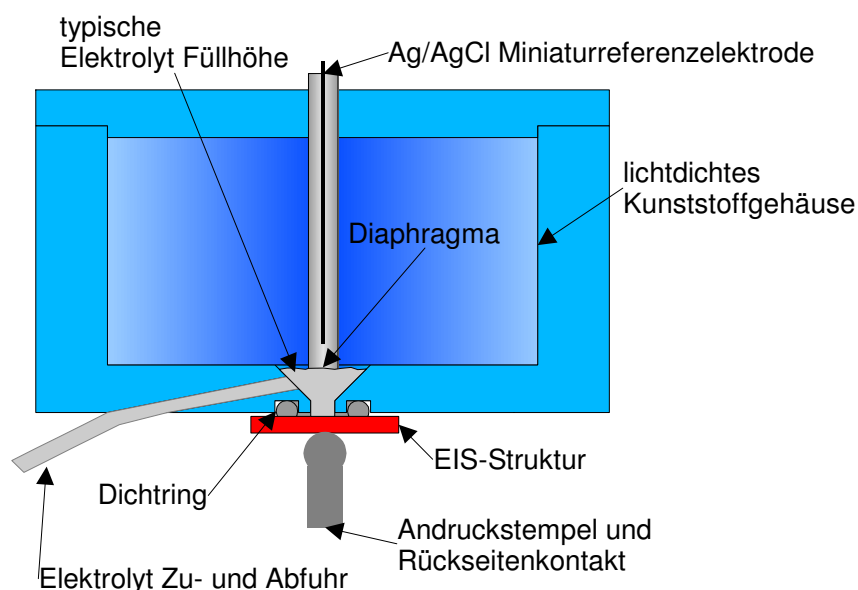


Bild 6.3: Schematischer Querschnitt durch die Meßzelle für die pH-Wert abhängigen Messungen bei EIS-Strukturen

beständigen Kunststoffgefäß mit automatischer Zu- und Abführung des Elektrolyten. Eine schematische Querschnittsdarstellung der Anordnung kann dem Bild 6.3 entnommen werden.

Die EIS-Struktur wurde während der Messung durch einen vergoldeten metallischen Stempel an die ca. 1,5 mm im Durchmesser große Öffnung an der Unterseite des Gefäßes gepreßt. Die Abdichtung zum Elektrolyten erfolgte durch einen O-Ring mit einem Durchmesser von 3 mm und einer Dicke von 1 mm. Die Kontaktierung des Elektrolyten wurde durch eine im Durchmesser nur 3 mm messende Silber-Silberchlorid Referenzelektrode in unmittelbarer Nähe zur Oberfläche der EIS-Struktur gewährleistet. Der Austausch der elektrolytischen Lösung konnte durch eine Bohrung nahe der sensitiven Schicht bewerkstelligt werden. Der Innendurchmesser des hier angeschlossenen Teflonschlauchs betrug 0,8 mm. Durch

eine speziell für diese Meßanordnung entwickelte Software wurden die Lösungen mittels peristaltischer<sup>xx</sup> Pumpen und gesteuerten Flüssigkeitsselektoren automatisch ausgetauscht und die elektrischen Meßwerte aufgenommen. Eine genauere Beschreibung der Meßanordnung kann dem Anhang im Kapitel 9.4 entnommen werden.

Als Elektrolyte kamen sowohl Pufferlösungen der Firma Merk zum Einsatz als auch selbst titrierte Ansätze auf der Basis von Natriumhydroxid und Salzsäure in einer 1 molaren Kaliumchlorid Lösung. Die pH-Werte der titrierten Lösungen wurden unter Verwendung eines Knick-pH-Meters mit konventioneller Glaselektrode eingestellt.

Unter Verwendung von EIS-Strukturen und der beschriebenen Meßanordnung konnten relativ schnell unterschiedliche Schichten und Schichtsysteme für eine Vorauswahl aufwendigerer Messungen untersucht werden. Bei der indirekten Messung der Potentialbildung an der sensitiven Schicht im Konstant-Kapazitäts-Modus führen systembedingt folgende Einflüsse zu Fehlern in den Meßergebnissen:

- Die Ausbildung von Luftblasen zwischen der Oberfläche und der Referenzelektrode während bzw. nach dem Elektrolytwechsel führen üblicherweise zum Stress der Probe aufgrund der in die Begrenzung gehende Vorspannung des Kapazitätsreglers. Dieser Spannungsstress kann zur Injektion von Ladungsträgern in das Gatedielektrikum führen, welches zu einer dynamischen und in manchen Fällen zu einer statischen Verschiebung der Kennlinie führen kann und somit zu einem Versatz der relativen Messung des pH-Wertes.
- Durch die elektrisch in Reihe mit der MIS-Kapazität liegende Referenzelektrode wird das bereits sehr komplexe Kapazitäts-Leitwertsystem noch um einen seriellen Widerstand erweitert. Da die zu regelnde Kapazität in einem Parallelersatzschaltbild ermittelt wird, wirken sich serielle Widerstände auf den Wert der gemessenen Kapazität aus. Damit ist das Meßergebnis abhängig von der ohmschen Konstanz der Referenzelektrode. Gravierend auf das Meßergebnis wirken sich unter der Berücksichtigung des seriellen Widerstandes die Unter-

---

xx Der Begriff *Peristaltik* kommt aus dem griechischen und bedeutet das wellenförmige Sichzusammenziehen von Wänden eines Hohlorgans, wodurch dessen Inhalt transportiert wird. Bei der peristaltischen Pumpe wird ein weicher Schlauch durch Rollen quer zum Schlauch wiederkehrend verengt. Dadurch entsteht eine Flüssigkeitstransport in Bewegungsrichtung der einengenden Rollen.

schiede in der Leitfähigkeit der verwendeten Elektrolyte und im gleichen Sinne der Abstand der Referenzelektrode zum Meßobjekt aus. Um den Einfluß der Leitfähigkeit des Elektrolyten so gering wie möglich zu halten, wurden die selbst hergestellten Meßlösungen mit Kaliumchlorid versetzt. Ohne den Einsatz des Salzes besitzen die Lösungen eine sehr unterschiedliche Leitfähigkeit, welche die Messung verfälscht. Auch die Pufferlösungen der Firma Merk weisen in ihrer elektrischen Leitfähigkeit so große Unterschiede auf, daß die Nutzung eigener Lösungen bevorzugt wurde. Nachteilig ist hierbei die zeitlich begrenzte pH-Wert Stabilität der ungepufferten Lösungen. Besonders die alkalischen Ansätze verändern den pH-Wert aufgrund des Eintrags von  $\text{CO}_2$  aus der umgebende Luft sehr schnell.

- Durch den O-Ring wird die Fläche der mit dem Elektrolyten in Verbindung stehenden Oberfläche des Sensors festgelegt. Zwar ist der Einfluß einer parasitären Kapazität neben der Kapazität des eigentlichen Meßfleckes durch die Verwendung eines Feldoxides reduziert worden, die flächenabhängige Änderung bei unterschiedlicher Benetzung des O-Ringes und der variierende Andruck des Sensors wirken sich dennoch im Bereich einiger Prozent auf das Meßergebnis aus.

Die statischen Meßergebnisse können aufgrund der aufgeführten Einflüsse auf die Meßwerte nur tendenziell als Anreiz für weiterführende Analysen betrachtet werden. Dynamische Effekte des Sensorsignals hingegen können weiter betrachtet und einer Ursache zugeordnet werden.

Alle weiteren Messungen zur Langzeitstabilität und pH-Wert Empfindlichkeit erfolgten unter Verwendung von ionensensitiven Feldeffekttransistoren. Bei diesen Transistoren wird das normalerweise leitfähige und direkt kontaktierte Gate durch die Kombination aus einem sensitiven Material, dem Elektrolyten und der Referenzelektrode ersetzt. Das sich pH-Wert abhängig ändernde Oberflächenpotential führt zur Verschiebung der Eingangskennlinie um den Betrag des Potentialunterschiedes zwischen der mit dem Elektrolyten im Kontakt stehenden Oberfläche und dem durch die Referenzelektrode festgelegten Potential des Bulk-Elektrolyten.

Mittels einer einfachen Regelschaltung, die den Source-Strom und gleichzeitig die Drain-Source-Spannung konstant hält, kann das Oberflächenpotential direkt an der Änderung des Sourcepotentials abgelesen werden. Der Transistor wirkt in die-

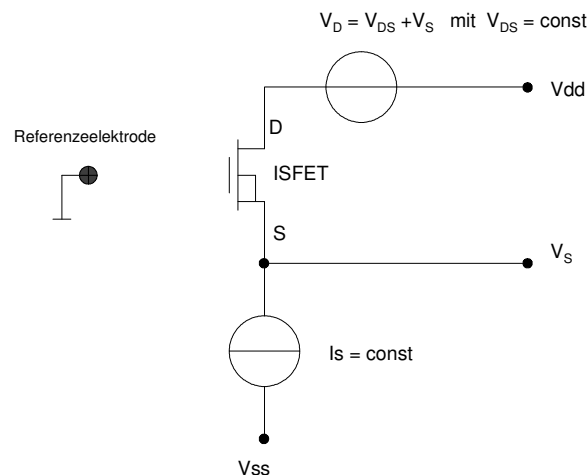


Bild 6.4: Schaltbild für den Betrieb eines ISFET im Constant-Charge-Mode

sem Fall als Impedanzwandler für das Meßsignal. Damit ist, im Vergleich mit der Meßmethode bei EIS-Strukturen, die Bestimmung der Potentialänderung aufgrund einer pH-Wert Änderung nahezu unabhängig von den elektrischen Eigenschaften des Elektrolyten geworden. Durch die im sogenannten Constant-Charge-Mode betriebenen Transistoren werden zusätzliche Ladungs- und Potentialänderungen innerhalb der aktiven Bereiche des Transistors durch Änderung des Betriebszustandes des Transistors vermieden. Ein möglicher Einfluß der Variation der Inversionsladungsträgerdichte auf Ladungsverschiebungen innerhalb der Gatestruktur und an der Grenzschicht zum Elektrolyten kann in dieser Betriebsart minimiert werden. Die Regelschaltung für diesen Betriebsfall ist im Schaltbild in Bild 6.4 verdeutlicht.

Eine schematische Darstellung der für die Messungen verwendeten Sensoren ist

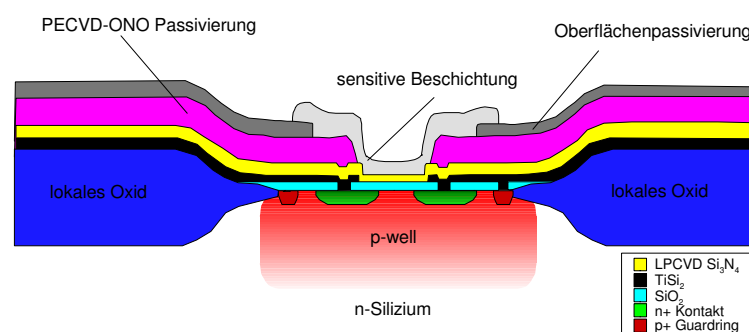


Bild 6.5: Schematische Querschnittsdarstellung eines ionensensitiven Feldefekttransistors der zur Bestimmung der pH-sensitiven Materialeigenschaften und der Langzeitmessungen genutzt wurde.

in Bild 6.5 skizziert.

Der Grundaufbau der Sensoren basiert auf einen n-Kanal Feldeffekttransistor in Wannentechnologie mit mäanderförmig gestalteten Gate-Bereich um das W/L Verhältnis zu vergrößern. Zum Schutz des aktiven Bereiches vor Einflüssen des Elektrolyten ist die Oberfläche mit einem Schichtsystem aus thermisch oxidierten Siliziumdioxid und einem LPCVD-Siliziumnitrid beschichtet. Die passiven Bereiche sind zusätzlich durch eine Schichtfolge aus PECVD-Siliziumdioxid und PECVD-Siliziumnitrid geschützt. Auf jedem Chip befinden sich vier dieser Transistoren, wobei jeweils zwei einen gemeinsamen Drainanschluß besitzen. Die elektrischen Anschlüsse sind stirnseitig herausgeführt, um eine einfache Kontaktierung und Verkapselung zu ermöglichen. Durch die Wannentechnologie können die Transistoren elektrisch unabhängig voneinander angesteuert werden, welches den Aufbau von Differenzschaltungen ermöglicht. Bei den auf diese Art gefertigten Transistoren besteht die Möglichkeit, ionensensitive Schichten entweder selektiv im Gatebereich oder ganzflächig auf der Oberfläche abzuscheiden. Jeder der Transistoren kann einzeln mit einem eigenen Material beschichtet werden.

Die Transistoren wurden im Rahmen des Forschungsvorhabens VIMAS<sup>47</sup> am Institut für Halbleitertechnologie und Werkstoffe der Elektrotechnik der Universität Hannover entwickelt. Eine Aufnahme der Transistoren in einem Lichtmikroskop ist in Bild 6.6 abgedruckt.

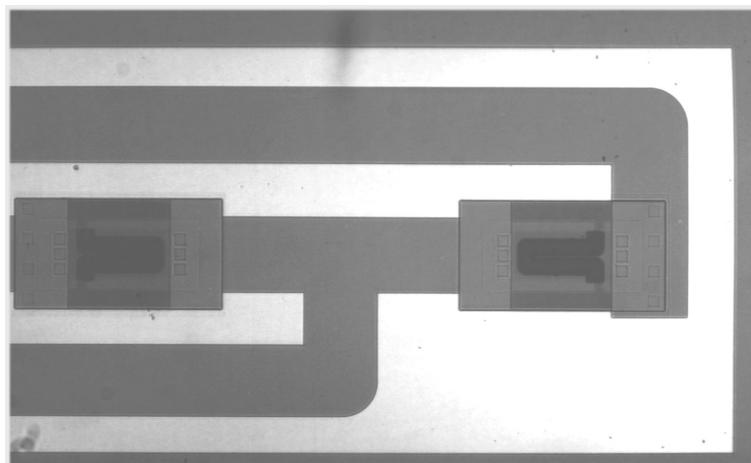


Bild 6.6: Lichtbildaufnahme eines ISFET Sensors mit zwei ionensensitiven Transistoren, aufgenommen durch ein Mikroskop.

Alle Messungen mit diesen Transistoren wurden mittels eines speziell hierfür entwickelten, rechnergestützten Meßsystems vorgenommen. Das entwickelte Meßgerät ist in der Lage 16 Transistoren im Constant-Charge-Mode zu betreiben und



die Meßwerte aufzunehmen. Zusätzlich wurde zur Thermostatisierung der verwendeten Meßzelle mittels eines Peltierelements<sup>xxi</sup> ein Temperaturregler integriert. Zur Steuerung von peristaltischen Pumpen und Flüssigkeitsselektoren wurde ein Interpreter entworfen, der es ermöglicht, einfache Programmabläufe zur Steuerung des Flüssigkeitsstroms zu entwerfen. Diese Programme dienten im wesentlichen zur Durchführung von Langzeitmessungen, die unabhängig von einem PC operieren konnten. Eine nähere Beschreibung des Meßsystems ist dem Anhang im Kapitel 9.6 zu entnehmen.

## 6.4 Experimentelle Ergebnisse

Unter der Verwendung von EIS-Strukturen und ionensensitiver Feldeffekttransistoren wurden Messungen unter dem Einfluß unterschiedlichster Elektrolyte durchgeführt. Neben der Bestimmung der Empfindlichkeit der Sensoren bei verschiedenen pH-Werten, wurde bei den Messungen die Langzeitstabilität und die Wiederholbarkeit des Meßergebnisses betrachtet. Durch die Bestimmung der Sensorspannung über einen längeren Zeitraum können Artefakte wie Empfindlichkeiten oberhalb der theoretisch möglichen Empfindlichkeit oder Hystereseeffekte bei zyklischer Variation der pH-Werte aufgrund sehr träger Reaktionen des Sensors einfacher erklärt werden. In den folgenden Kapiteln werden die Messungen näher betrachtet.

### 6.4.1 pH-Wert Sensitivität und Hystereseeffekte unterschiedlich beschichteter EIS-Strukturen

Mit verschiedenen beschichteten EIS-Strukturen wurden bevor ionensensitiver Feldeffekttransistoren verwendet wurden, erste pH-Wert abhängige Messungen durchgeführt. Es wurden sowohl Schichten auf der Basis von Methan als auch Schichten unter Verwendung von Ethin auf der Oberfläche der EIS-Strukturen abgeschieden. Beide Typen von diamantartigen Schichten weisen eine pH-Wert Empfindlichkeit unterhalb des Nernstschen Maximums von 59,2 mV/pH bei Raumtemperatur auf. Das Einschwingen des Sensorsignals nach Änderung des pH-Wertes wurde über lange Zeiträume beobachtet. Die positive oder negative Ten-

---

xxi Der Peltier-Effekt wurde nach dem französischen Physiker J.C.A. Peltier benannt. Es handelt sich um einen thermoelektrischen Effekt, der die Umkehrung des Seebeck-Effektes darstellt. Die hohen Peltier-Koeffizienten von bestimmten Halbleitern (z.B. Wismuttellurid) erlauben die technische Nutzung des Peltier-Effektes zur Kühlung oder Heizung von Körpern.

denz des Signals ist dabei Abhängig von dem momentanen pH-Wert und der Historie der Sensorspannungen bzw. pH-Werte der Lösungen.

Zum Vergleich der sensitiven Eigenschaften der verschiedenen Beschichtungen sind in den folgenden Bildern pH-Wert abhängige Messungen aufgezeichnet. Für die unterschiedlichen pH-Werte wurden Standard Pufferlösungen der Firma Merk verwendet. Um eine möglichst niedrige Leitfähigkeit aller Lösungen zu erreichen, wurden die Pufferlösungen noch zusätzlich mit 500 mMol Kaliumchlorid angereichert. Durch die Zugabe des Salzes wurde der pH-Wert der Lösung nicht verändert. Nach der Bestimmung der Flachbandkapazität anhand einer gemessenen Kapazitäts-Spannungs-Kurve bei einem moderaten pH-Wert (in der Regel pH 5), wurde die Kapazität der Probe mittels der Probenvorspannung konstant auf den ermittelten Wert der Flachbandkapazität geregelt.

Die Lösungen mit den unterschiedlichen pH-Werten wurden automatisch der Meßzelle über Pumpen und Flüssigkeitsselektoren zugeführt. Dabei wurde zum Wechsel einer Lösung zuerst die in der Meßzelle befindliche Lösung abgepumpt und dann das Volumen der Meßzellenküvette fünf mal mit deionisiertem Wasser befüllt und wieder entleert. Dadurch wird eine ausreichende Verdünnung der vorhergehende, der Küvette noch anhaftende Lösung erreicht. Nach dem Spülvorgang wurde die Meßzelle mit der nächsten Lösung befüllt. Da während der Befüllungs- und Entleerungsphase der Regelkreis zeitweise unterbrochen wurde, wurde die Vorspannung an der Probe bis zur eingestellten Begrenzung des Reglers von  $\pm 3$  V eingepreßt. Diese Spannungsspitzen sind in den Graphiken nicht dargestellt. Es ist jedoch darauf zu achten, daß die relativ hohen Spannungen das dynamische Verhalten beeinflussen können.

Im Bild 6.7 sind die Regelspannung zweier EIS-Strukturen dargestellt, die mit diamantartigen Schichten auf der Basis von Methan bei zwei unterschiedlichen Pulsspannungen beschichtet wurden. Die Probe, deren Messung in der linken Graphik aufgezeichnet ist, wurde bei einer niedrigen Spannung von -400 V beschichtet und die in der rechten Grafik bei einer hohen Spannung von -600 V.

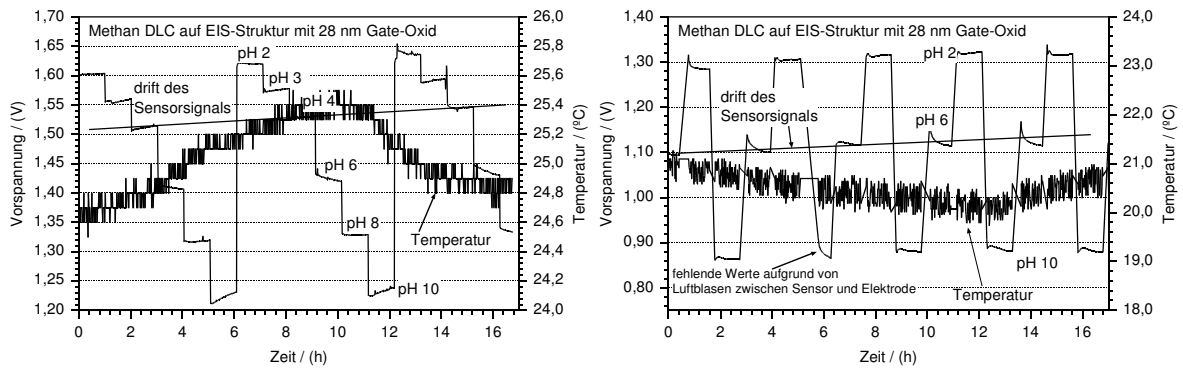


Bild 6.7: Langzeitmessung bei zyklisch wechselnden pH-Werten zweier EIS-Probe, die mit DLC unter Verwendung von Methangas bei einer Pulsspannung von -400 V (linke Grafik) und -600 V (rechte Grafik) beschichtet wurden.

Die Messungen erfolgten über eine Zeitdauer von mehr als 16 Stunden bei einem Wechsel der pH-Werte nach Ablauf jeweils einer Stunde. Für die erste Messung wurden sechs unterschiedliche pH-Werte verwendet, bei der zweiten Messung wurden lediglich drei pH-Werte benutzt, die die gleiche pH-Wert Spanne abdecken. In den Bildern 6.8 und 6.9 sind die Werte der Sensorvorspannungen jeweils 5 min vor einem Wechsel der Lösungen und die berechneten pH-Wertempfindlichkeiten zu Beginn, in der Mitte und am Ende eines jeweiligen pH-Wertes aufgezeichnet.

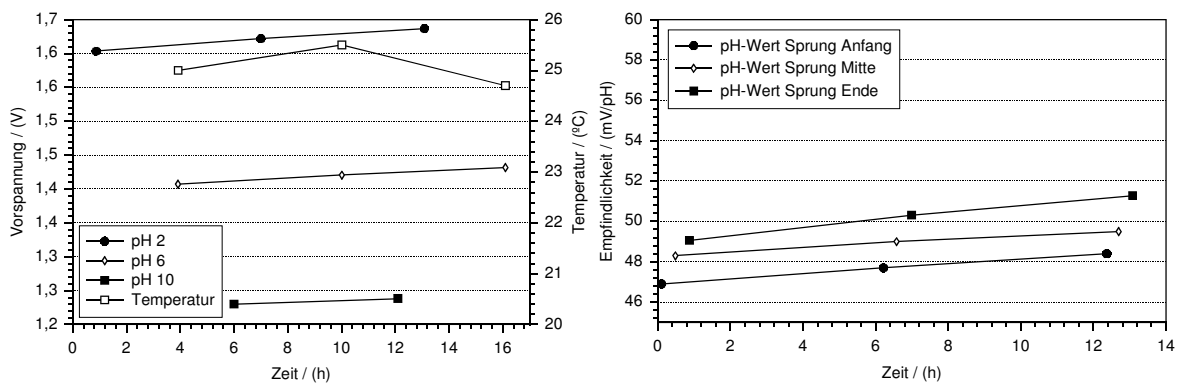


Bild 6.8: Extraktion der Sensorspannungen für den Sensor mit einer DLC Schicht, die mittels Methan bei einer Pulsspannung von -400 V abgeschieden wurde. Links ist die Sensorspannung am Ende der jeweiligen Beaufschlagung mit einem anderen pH-Wert dargestellt. Rechts ist die berechnete Empfindlichkeit zwischen dem pH-Wert 2 und dem pH-Wert 6 jeweils am Anfang, in der Mitte und am Ende eines pH-Wert Sprunges dargestellt.

Für den Sensor mit einer DLC-Schicht, die bei geringer Pulsspannung abgeschieden wurde, ist eine erhebliche Drift des Sensorsignals über die Zeit zu erkennen. Die Drift der Sensorspannung beträgt maximal 2,7 mV pro Stunde. Dies entspricht ca. 0,06 pH pro Stunde, berechnet aus der mittleren Empfindlichkeit des Sensors. Ein Einfluß der Temperatur des Elektrolyten in einer meßbaren Größenordnung

kann nicht ermittelt werden. Die vom Schichtsystem herrührende Drift der Sensorspannung überlagert den Temperatureffekt maßgeblich.

Anhand der berechneten Sensorempfindlichkeiten bei den drei Zeitpunkten, ist eine Abhängigkeit der Empfindlichkeit über die Zeit festzustellen. Das System Elektrolyt / Sensitive Schicht und Halbleiter besitzt ein sehr langsames Ausgleichsverhalten bei einem Wechsel des pH-Wertes und den damit verbundenem Potentialsprung an der Grenzfläche zum Elektrolyten. Die Richtung, in die die Sensorspannung driftet, ist abhängig vom vorhergehenden pH-Wert bzw. Potential an der Oberfläche der sensitiven Schicht zum Elektrolyten. Als Ursache für das langsame Einschwingverhalten kann eine Ladungsverschiebung innerhalb des Schichtsystems angenommen werden. Die Ausgleichvorgänge sind aufgrund der geringen Potentialänderungen nicht innerhalb einer Stunde mit gleichem pH-Wert abgeschlossen.

Berücksichtigt man die Langzeitdrift von 2,7 mV pro Stunde bei der Berechnung der pH-Wertempfindlichkeit zwischen pH 2 und dem zeitlich folgenden pH-Wert 6, so vergrößert sich die pH-Wertempfindlichkeit theoretisch auf 52,3 mV/pH gegenüber dem unkorrigierten Wert von 50,2 mV/pH im Mittel.

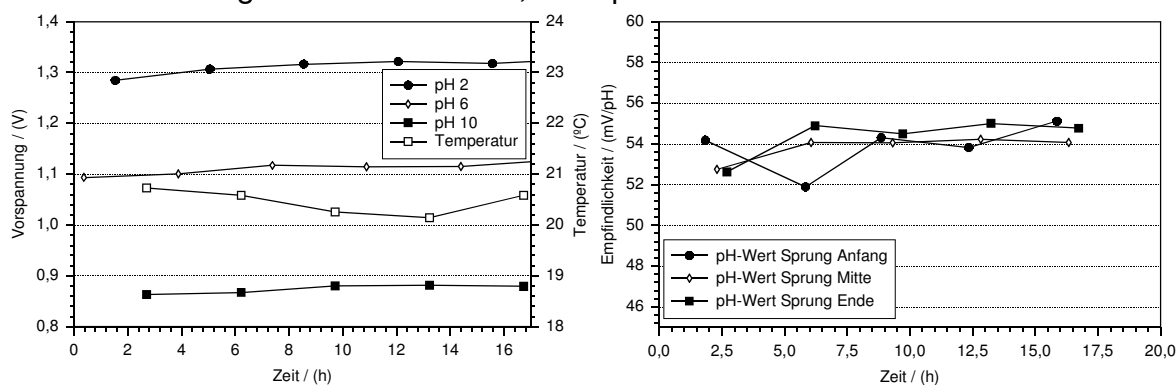


Bild 6.9: Extraktion der Sensorspannungen für den Sensor mit einer DLC Schicht die mittels Methan bei einer Pulsspannung von -600 V abgeschieden wurde. Links ist die Sensorspannung am Ende der jeweiligen Beaufschlagung mit einem anderen pH-Wert dargestellt. Rechts ist die berechnete Empfindlichkeit zwischen dem kleinsten und dem größten pH-Wert jeweils am Anfang, in der Mitte und am Ende eines pH-Wert Sprunges dargestellt.

Die Reaktion des Sensorsystems mit einer Methangas basierenden Schicht, die bei einer höheren Pulsspannung abgeschieden wurde, ist im dynamischen Verhalten vergleichbar mit der bei niedrigerer Pulsspannung. Auch hier sind Ausgleichsvorgänge zu beobachten, die über einen sehr langen Zeitraum andauern und ebenfalls auf Ladungsverschiebungen innerhalb des EIS-Systems hindeuten.

Besonders deutlich wird dies beim Übergang vom pH-Wert 2 auf den pH-Wert 10. Hier ist ein Einschwingvorgang mit Unter- und anschließenden Überschwüngen zu erkennen, der nicht auf chemische Ausgleichsvorgänge direkt zurückgeführt werden kann. Initiiert wird dieser Vorgang wahrscheinlich durch die Injektion von Ladungsträgern in das Schichtsystem und die damit verbundene, feldabhängige Ladungsträgerdrift. Die Änderung des Oberflächenpotentials und der durch den Regler eingprägten Spannungsstress während des Elektrolytwechsels sind als Ursache der Injektion zu betrachten.

Die Drift des Sensorsignals zwischen wiederholten, gleichen pH-Werten ist bei diesem Sensor etwas geringer und beträgt maximal 2,1 mV pro Stunde. Dieser Wert entspricht einer virtuellen Drift des pH-Wertes von ca. 0,04 pH pro Stunde. Damit unterscheiden sich diese beiden Schichten in ihrer Signalstabilität und Reaktionszeit nur geringfügig. Die pH-Wertempfindlichkeit, berechnet aus der Sensorspannung beim niedrigsten pH-Wert und der Sensorspannung beim höchsten pH-Wert, beträgt im Mittel über die Zeit der Beaufschlagung des jeweiligen pH-Wertes ca. 54 mV/pH. Der mit der Drift des Sensors korrigierte Wert ist unwesentlich höher unter Berücksichtigung der geringen Drift der Sensorspannung bei diesen pH-Werten.

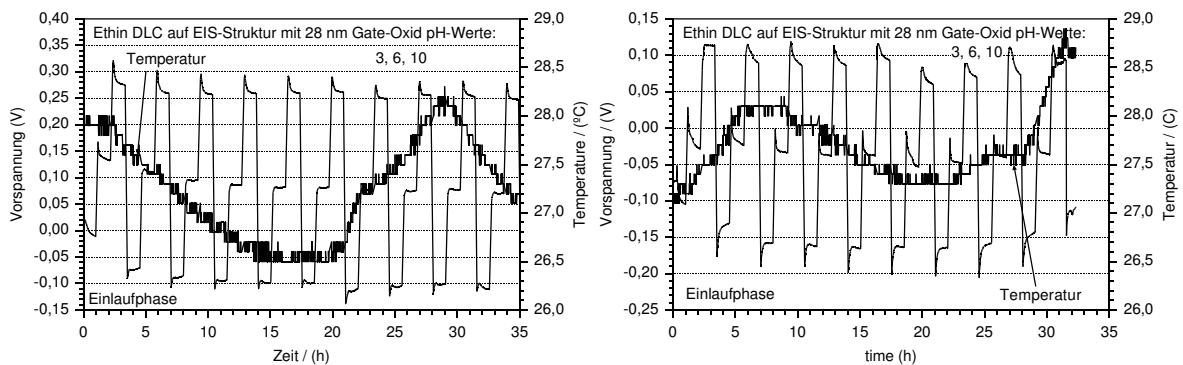


Bild 6.10: Langzeitmessung bei zyklisch wechselnden pH-Werten an einer EIS-Probe, die mit DLC unter Verwendung von Ethingas bei einer Pulsspannung von -300 V (linke Grafik) und -600 V (rechte Grafik) beschichtet wurde.

Für diamantartige Schichten, die unter Verwendung von Ethingas hergestellt wurden, sind keine grundsätzlich anderen Ergebnisse erzielt worden. In dem Bild 6.10 sind die Meßergebnisse für EIS-Strukturen, die mit Schichten auf der Basis von Ethingas bei niedriger und bei hoher Pulsspannung belegt wurden, wiedergegeben. Über einen Meßzeitraum von mehr als 30 Stunden wurden die pH-Werte zyklisch zwischen pH 3, pH 6 und pH 10 variiert. Nach einer Konditionierungsphase mit erheblicher Drift des Sensorsignals in den ersten Stunden der Messung,

verbessert sich die Wiederholbarkeit des Messergebnisses sehr schnell. Deutlich ist dieser Verlauf anhand der extrahierten Werte der einzelnen pH-Werte und der berechneten pH-Wertempfindlichkeiten, dargestellt in den Bildern 6.11 und 6.12, nachzuvollziehen. Betrachtet man die ersten fünf Stunden der Messung als Konditionierungsphase, so ist die Wiederholbarkeit des Meßsignals deutlich besser, als dies bei den EIS-Strukturen mit Schichten auf der Basis von Methan der Fall war. Die Drift des Sensorsignals der EIS-Struktur, die bei geringer Pulsspannung beschichtet wurde, liegt im Bereich von 0,4 mV bis 1,2 mV pro Stunde. Diejenigen, die bei hoher Spannung abgeschiedenen wurden weisen eine Drift von -0,6 mV bis +0,6 mV pro Stunde auf. Die Temperatur ändert sich in beiden Fällen im Mittel nur geringfügig zu positiven Werten.

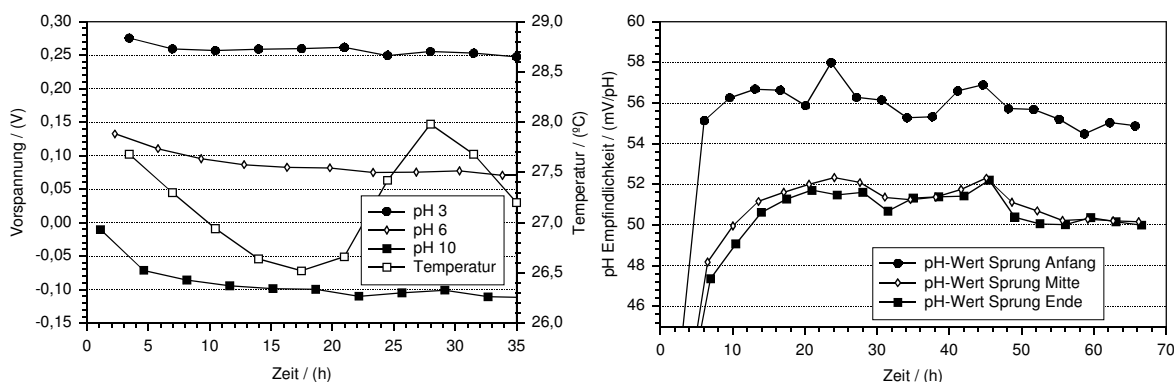


Bild 6.11: Extraktion der Sensorspannungen für den Sensor mit einer DLC Schicht, die mittels Ethin bei einer Pulsspannung von -300 V abgeschieden wurde. Links ist die Sensorspannung am Ende der jeweiligen Beaufschlagung mit einem anderen pH-Wert dargestellt. Rechts ist die berechnete Empfindlichkeit zwischen dem kleinsten und dem größten pH-Wert jeweils am Anfang, in der Mitte und am Ende eines pH-Wert Sprunges dargestellt.

Die Wiederholbarkeit des Sensorsignals erheblich besser, als dies bei den vorhergehenden Messungen mit Schichten auf der Basis von Methan der Fall war. Die Empfindlichkeit der Sensoren untereinander unterscheidet sich hier jedoch stärker als gegenüber den vorher vorgestellten.

Die bei niedriger Pulsspannung abgeschiedenen Schichten weisen eine Sensitivität auf, die am Anfang des Einschwingvorganges nahe dem Nernstschen Maximum liegen und sich dann im Verlauf einer halben Stunde auf eine Empfindlichkeit von ca. 51 mV/pH stabilisieren.

Der Sensor mit einer Schicht, die bei hoher Pulsspannung abgeschieden wurde, weist die gleiche Tendenz mit anfänglich hoher Empfindlichkeit und anschließend sinkender auf. Der Absolutwert der Empfindlichkeit ist jedoch sehr klein und liegt

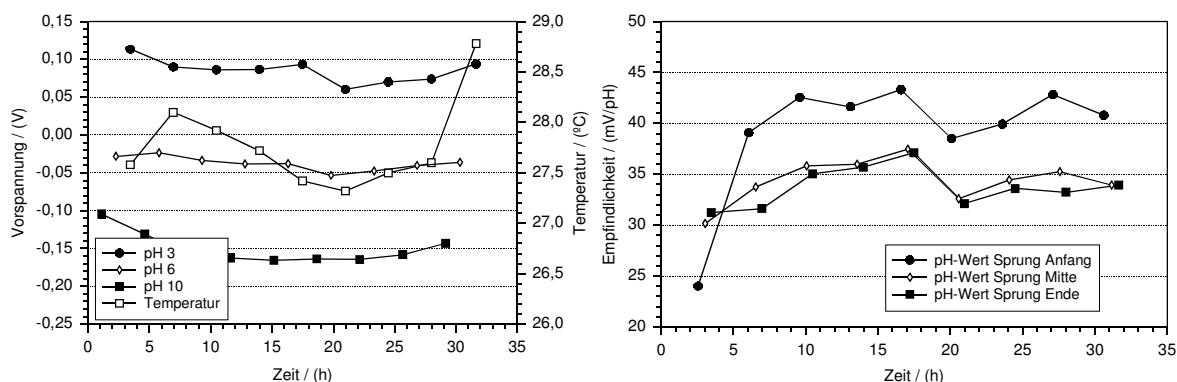


Bild 6.12: Extraktion der Sensorspannungen für den Sensor mit einer DLC Schicht, die mittels Ethin bei einer Pulsspannung von  $-600\text{ V}$  abgeschieden wurde. Links ist die Sensorspannung am Ende der jeweiligen Beaufschlagung mit einem anderen pH-Wert dargestellt. Rechts ist die berechnete Empfindlichkeit zwischen dem kleinsten und dem größten pH-Wert jeweils am Anfang, in der Mitte und am Ende eines pH-Wert Sprunges dargestellt.

im Bereich von  $34\text{ mV/pH}$ . Die Dynamik des Einschwingvorganges ist bei diesem Sensor am stärksten ausgeprägt.

Trotz der sehr langen Einschwingvorgänge der untersuchten EIS-Strukturen mit diamantartigen Filmen als sensitive Oberflächen, zeigt sich ein außerordentliches Potential gerade derer, die aufgrund des dynamischen Verhaltens der Sensorspannung bei einer Änderung des pH-Wertes negativ beurteilt werden müßten. Diese Sensoren, die auf der Basis von Ethingas hergestellt wurden, benötigen zwar eine längere Zeit, um ein nahezu stabiles Sensorsignal zu liefern, die Wiederholbarkeit ist aber sehr gut und kann möglicherweise weiter optimiert werden, wenn das System einem geringeren elektrischen Stress ausgesetzt wird.

Die niedrige pH-Wertempfindlichkeit der Sensoren eröffnet die Möglichkeit zur Herstellung von Differenz-pH-Wert Sensor unter Verwendung zwei in der Sensitivität unterschiedlicher diamantartiger Schichten oder eine heterogene Kombination aus hoch sensitiven Tantalpentoxid-Schichten und der niedrig sensitiven diamantartigen Schicht. Nachteilig auf die Verwendbarkeit dieser Sensoren wird sich die langsame Reaktion auf eine Änderung des pH-Wertes auswirken.

#### 6.4.2 pH-Wert Sensitivität und Hystereseeffekte unterschiedlich beschichteter ISFET's

Um die zuvor erwähnten Nachteile der EIS-Strukturen, wie Abhängigkeit vom Leitwert des Elektrolyten und Komplexität des elektrischen Gesamtsystems zu umgehen, wurden Ionen sensitive Feldeffekttransistoren mit diamantartigen Schichten beschichtet und die Reaktion im Elektrolyten untersucht. Die Beschichtung erfolg-

te in diesen Fall nicht auf Waferenebene, sondern selektiv auf bereits vollständig prozessierten und vereinzelt Transistoren. Mit dieser Methode konnten eine Vielzahl unterschiedlicher Schichten hergestellt werden, ohne jeweils eine sehr große Anzahl von Transistoren zu produzieren.

Die vereinzelt Chips mit jeweils vier Transistoren und einigen Teststrukturen blieben bis zu ihrer weiteren Verwendung an der Oberfläche durch Photolack geschützt, der vor dem Sägen des Wafers aufgetragen und ausgehärtet wurde. Kurz vor der Beschichtung mit der diamantartigen Schicht wurde der Photolack in Aceton entfernt und die Oberfläche mit Isopropanol und deionisiertem Wasser gereinigt. Der Bereich der stirnseitigen Anschlußpads wurde zum Schutz vor einer Beschichtung abgedeckt. Auf den so vorbehandelt Transistoren konnten die diamantartigen Schichten in der Mikrowellenanlage abgeschieden werden. Direkt vor der Beschichtung wurde die Oberfläche in-situ mittels eines Sauerstoffplasmas von eventuell noch auf der Oberfläche befindlichen organischen Rückständen des Photolacks gereinigt.

Hauptsächlich wurden Transistoren mit diamantartigen Schichten auf der Basis von Ethingas hergestellt und untersucht. Die Haftfähigkeit der Methangas basierenden Schichten auf der Siliziumnitrid Oberfläche und die Kantenbedeckung, bei Verwendung höherer Pulsspannungen während der Abscheidung, war ungenügend. Somit konnte der Typ diamantartiger Schichten, bei denen Methangas als Prozeßgas genutzt wurde, nur für sehr niedrige Pulsspannungen untersucht werden.

Die Messungen in Abhängigkeit unterschiedlicher Elektrolyte erfolgte, ähnlich wie bei den EIS-Strukturen, in einem sehr kleinen Gefäß, bei dem der Sensor an der Unterseite angedrückt und über einen O-Ring gedichtet wird. Die Temperatur des Elektrolyten wurde erfaßt und konnte auch durch Thermostatisierung des gesamten Gefäß konstant geregelt werden. Die elektrische Kontaktierung wurde durch Kontaktnadeln, die im Gefäß integriert wurden, realisiert. Somit bestand die Möglichkeit, sehr einfach und schnell die Transistoren auszutauschen, ohne eine aufwendige Verkapselungsmethode anwenden zu müssen.

Als Referenzelektrode diente, wie auch bei den Messungen mit EIS-Strukturen, eine miniaturisierte Silber-/Silberchlorid Elektrode. Damit konnte das notwendige Volumen der Elektrolytlösung sehr klein gehalten werden. Es betrug für eine Fül-



lung nur etwa 0,5 ml. Der Elektrolytwechsel erfolgte in der gleichen Weise, wie es bereits für die Messungen mit EIS-Strukturen beschrieben wurde.

Im Bild 6.13 ist der Ausschnitt aus einer Messung mit einem Transistor dargestellt, der mit einer diamantartigen Schicht auf der Basis von Methangas beschichtet wurde. Der pH-Wert wurde zyklisch zwischen pH 1,5 und pH 10,1 über mehrere Stunden variiert. Die Temperatur der Meßzelle wurde konstant auf 25 °C geregelt.

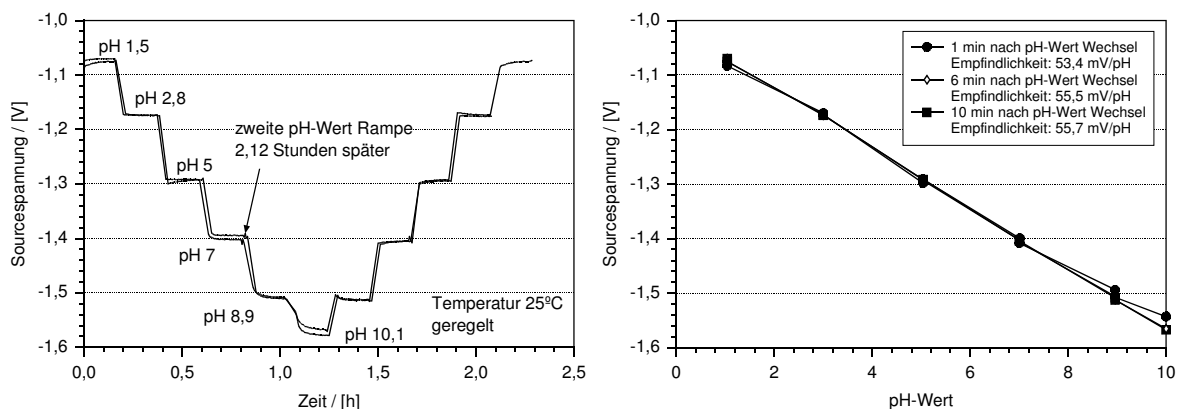


Bild 6.13: Dargestellt ist links die Sensorspannung eines ISFET, der mit Methangas basierendem DLC bei einer Pulsspannung von -150 V beschichtet wurde. Der pH-Wert wurde zyklisch variiert. Im Bild sind zwei, zeitlich zueinander versetzte, aufeinander folgende Zyklen aufgetragen. In der rechten Grafik ist die Empfindlichkeit des Sensor über den pH-Wertbereich zu Beginn in der Mitte und am Ende eines jeweiligen pH-Wert Sprunges aufgezeichnet.

Zur Verdeutlichung der Wiederholbarkeit der Sensorspannung wurden zwei aufeinanderfolgende Zyklen durch den zeitlichen Versatz der zweiten pH-Wertrampe um ca. 2 Stunden in der gleichen Grafik übereinander dargestellt. In der rechten Grafik ist die Empfindlichkeit des Sensors jeweils zu Beginn, in der Mitte und am Ende einer pH-Wertänderung aufgezeichnet.

Gegenüber den Messungen mit EIS-Strukturen ist eine deutliche Verbesserung bei der Stabilität und Wiederholbarkeit des Sensorsignals zu erkennen. Lediglich bei hohen pH-Werten ist ein Unterschied der Reaktion auf den pH-Wert bei der zweiten pH-Wertrampe im Vergleich zur ersten vorhanden. Auch das Einschwingverhalten der Sensorspannung nach einem pH-Wert Wechsel geht schneller von statten. In der rechten Grafik des Bildes 6.13 ist dies daran zu erkennen, daß die Sensitivität des Sensors sich bereits nach 10 min auf einen hohen Wert von ca. 56 mV/pH stabilisiert und die Linearitätsabweichung bei niedrigen und hohen pH-Werten über die Meßzeit geringer wird. Die Kurvenform des Einschwingvorganges ist bei beiden Zyklen gleich und kann somit auf reproduzierbare Potentialänderungen im System zurückgeführt werden.

Die besseren Ergebnisse, im Vergleich zu den Messungen mit EIS-Strukturen, sind zum einen auf den prinzipiell besser geeigneten Feldeffekttransistor als Sensor zurückzuführen und zum anderen kann die für diese Abscheidung verwendete geringe Pulsspannung, die zu anderen elektronischen Schichteigenschaften führen, sich auf das Ergebnis auswirken.

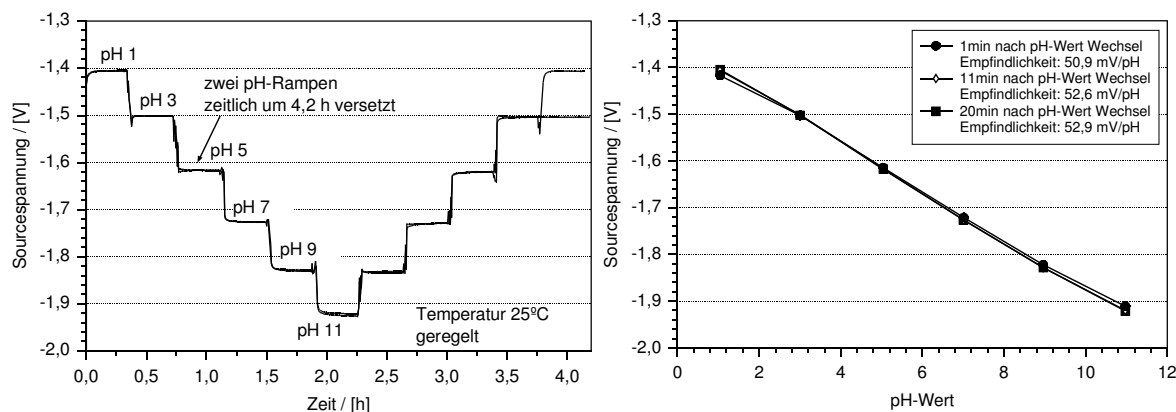


Bild 6.14: Dargestellt ist links die Sensorspannung eines ISFET, der mit Ethingas basierendem DLC bei einer Pulsspannung von -150 V beschichtet wurde. Der pH-Wert wurde zyklisch variiert. Im Bild sind zwei, zeitlich zueinander versetzte aufeinander folgende Zyklen aufgetragen. In der rechten Grafik ist die Empfindlichkeiten des Sensor über den pH-Wertbereich zu Beginn in der Mitte und am Ende eines jeweiligen pH-Wert Sprunges aufgezeichnet.

Bei den Schichten, die unter Verwendung von Ethingas hergestellt wurden, ist der Einfluß der Pulsspannung, die während der Abscheidung anlag, am deutlichsten zu erkennen. Die mit einer niedrigen Pulsspannung hergestellten Schichten zeigen die geringste Drift des Sensorsignals über einen längeren Zeitraum bei gleichzeitig geringerem Über- bzw. Unterschwingen während eines pH-Wert Wechsels. In den Bildern 6.14 und 6.15 ist das Verhalten zweier Sensoren wiedergegeben, wobei der eine bei einer kleinen Pulsspannung und der andere bei einer hohen Pulsspannung beschichtet wurde. In dem Bild 6.14 ist nahezu kein Unterschied zwischen den beiden zeitlich versetzten pH-Wert Rampen festzustellen. Die letztendliche Empfindlichkeit stellt sich auch in diesem Fall erst nach einer längeren Verweildauer im Elektrolyten ein und beträgt ca. 53 mV/pH nach einer Zeit von 20 Minuten.

Der Sensor, dessen diamantartige Schicht bei hoher Pulsspannung hergestellt wurde, reagiert auf einen pH-Wert Wechsel mit einer sehr großen Drift während der Verweildauer des jeweiligen Elektrolyten. Die Kurvenform und der erreichte Endwert sind auch bei der später aufgezeichneten pH-Wert Rampe gleich zu der vorhergehenden. Daher wird auch bei diesem Sensor nach längerer Zeit ein

reproduzierbarer Wert erreicht. Die Linearität des Sensorsignals in Abhängigkeit von dem pH-Wert ist jedoch schlechter, als dies bei dem vorhergehenden der Fall war, und die Sensitivität beträgt nur etwa 50 mV/pH.

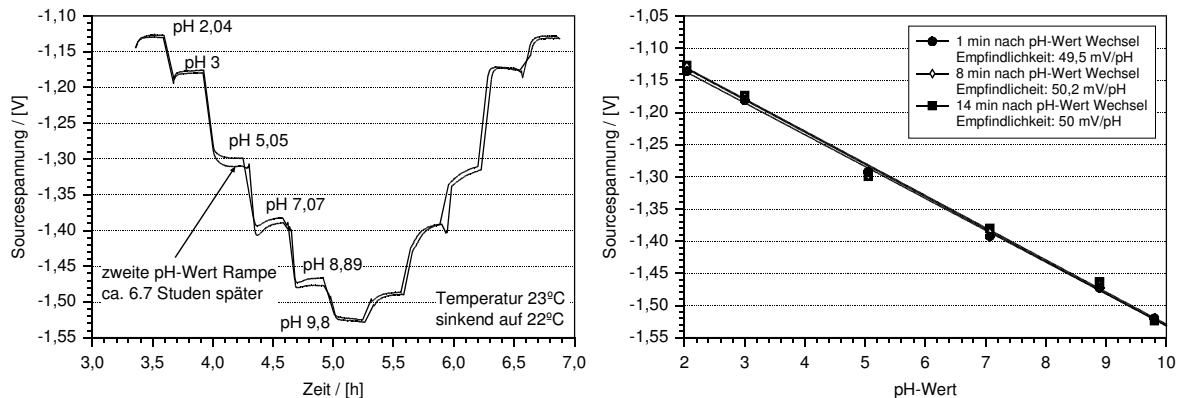


Bild 6.15: Dargestellt ist links die Sensorspannung eines ISFET, der mit Ethingas basierendem DLC bei einer Pulsspannung von -500 V beschichtet wurde. Der pH-Wert wurde zyklisch mit einer Verweildauer von 15 min variiert. Im Bild sind zwei, zeitlich zueinander versetzt aufeinander folgende Zyklen aufgetragen. In der rechten Grafik ist die Extraktion der Empfindlichkeiten des Sensor aus zu Beginn in der Mitte und am Ende eines jeweiligen pH-Wert Sprunges aufgezeichnet.

Anhand der vorgestellten Messungen kann von einer guten bis ausgezeichneten Eignung der hergestellten diamantartigen Filme als pH-Wert sensitive Schichten für Feldeffektstrukturen ausgegangen werden. Nachteilig zeigt sich nur die lange Reaktionszeit des Systems bei einer sprunghaften Änderung des pH-Wertes.

Die besten Ergebnisse wurden mit Schichten auf der Basis von Ethingas, die bei niedriger Pulsspannung hergestellt wurden, erzielt. Diese Schichten haben gleichzeitig eine gute Kantenbedeckung, so daß der Chip und die darauf befindlichen Strukturen vor dem Einfluß des Elektrolyten geschützt werden. Da jedoch davon ausgegangen werden kann, daß es sich nicht mehr vornehmlich um die diamantische Struktur, sondern mehr um polymerisierte Schichten handelt, wird ein Teil der chemischen Resistenz und Härte verloren gehen. Inwieweit dies Berücksichtigung finden muß, wird vom Einsatzgebiet des Sensors abhängig sein.

### 6.4.3 Erzielte Langzeitstabilität des Sensorsignals von ISFET's

Aufgrund der guten Meßergebnisse mit Sensoren, die mit einer auf Ethingas basierende Schicht bei niedriger Pulsspannung beschichtet wurden, wurden Sensoren mit Schichten, die bei einer noch niedrigeren Pulsspannung von nur -100 V abgeschieden wurden, hergestellt. Mit diesen Sensoren wurden Langzeitmessungen über mehrere Tage mit wechselnden pH-Werten durchgeführt. Als Lösungen

wurden Standard Pufferlösungen der Firma Merk verwendet, die bis zum Ende der Messung nicht ausgetauscht wurden. Aufgrund des geringen Elektrolytverbrauchs des Meßaufbaus konnten auf diese Weise Messungen über einen Zeitraum von mehr als fünf Tagen durchgeführt werden. Die Meßzelle wurde durch Formteile aus Styropor thermisch zur Umgebung gut isoliert und mit einem Peltierelement auf 25 °C eingeregelt.

Ein Ausschnitt aus dieser Messung ist in Bild 6.16 zu sehen. Die Lösungen wurden jeweils für eine halbe Stunde in der Meßzelle gehalten, bis sie durch den

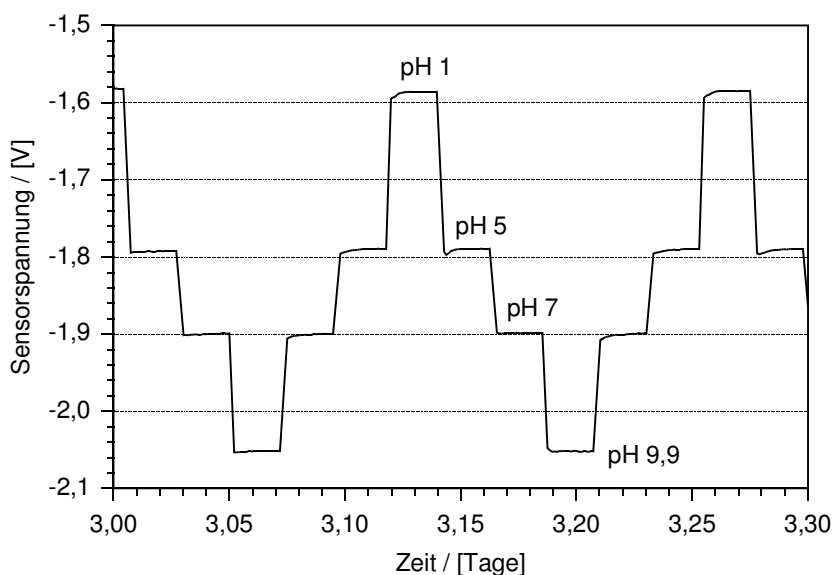


Bild 6.16: Ausschnitt aus einer Langzeitmessung mit einem Sensor, der mittels Ethingas bei einer Pulsspannung von -100 V beschichtet wurde.

nächsten pH-Wert ersetzt wurden. Wie zu erkennen ist, ist die Reaktion des Sensors auf einen neuen pH-Wert der Lösung schnell, und das Signal bleibt dann über die Zeit des befüllten Elektrolyten stabil.

Für die Bestimmung der Wiederholbarkeit der Spannung am Sensor wurden die Spannungen jeweils 5 min vor dem Wechsel zum nächsten Elektrolyten aufgezeichnet. Die den pH-Werten zugeordneten Meßwerte sind über die gesamte Meßdauer von mehr als 5,8 Tagen in Bild 6.17 wiedergegeben. Die Empfindlichkeit beträgt etwa 52 mV/pH und ist damit deutlich geringer als die maximale mögliche nach Nernst.

Die Abweichung der Sensorspannung über den Meßzeitraum wurde durch eine lineare Interpolation der Meßwerte für die verwendeten pH-Werte berechnet. Die auf diese Weise berechnete mittlere Drift des Sensors ist in der Grafik eingetragen. Die Werte von -0,27  $\mu\text{V/h}$  bis -23,5  $\mu\text{V/h}$  sind in ihrer Größenordnung unter-

halb der Auflösung des Meßgerätes und können daher nur über einen langen Zeitraum verifiziert werden. In diesem Fall muß davon ausgegangen werden, daß das Sensorsignal sich im Mittel noch nicht soweit geändert hat, daß eine Bestimmung der Drift über den Meßzeitraum zuverlässig erfolgen könnte.

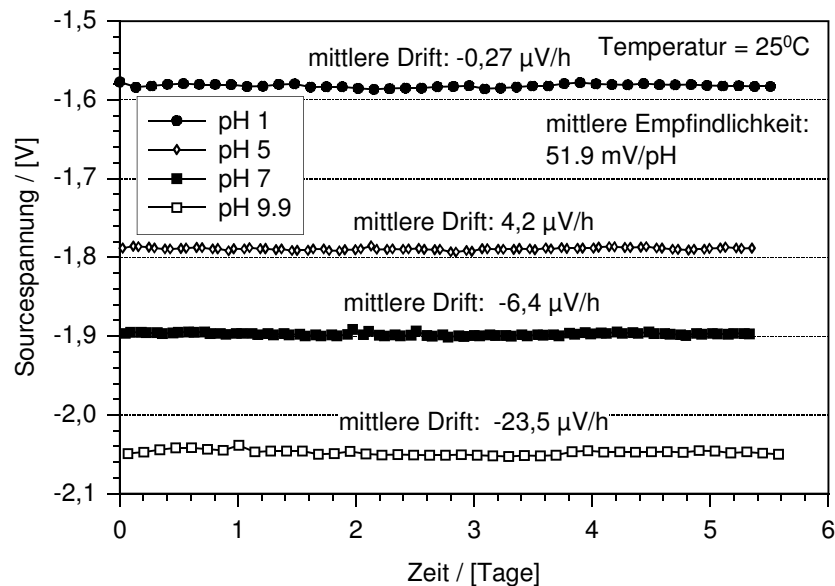


Bild 6.17: Sourcespannung bei den pH-Werten 1, 5, 7 und 9,9 über eine Zeit von mehr als 5,8 Tagen aufgezeichnet.

Die Messung der tatsächlichen Drift des Sensors müßte bei diesen kleinen Driftwerten über einen sehr langen Zeitraum mit kalibrierten Meßlösungen erfolgen. Solche Messungen konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

#### 6.4.4 Einschwingverhalten ohne pH-Wert Variation

Um das typische Einschwingverhalten der untersuchten Sensoren von chemischen Effekten an der Oberfläche der sensitiven Schicht abkoppeln zu können, wurde ein ISFET bei konstantem pH-Wert 7 mit unterschiedlichen Sourceströmen betrieben. Der ISFET war mit einer diamantartigen Schicht beschichtet, die unter Verwendung von Methangas bei einer Pulsspannung von -200 V hergestellt wurde. Durch die Änderung des Sourcestromes wird bei konstanter Drain-Source-Spannung eine Verschiebung der Sourcespannung erzwungen. Damit ändern sich die Potentialverhältnisse zwischen dem Gate des Transistors und dem Inversionskanal. Da die Regelschaltungen für den Sourcestrom und die Drain-Source-Spannung Einschwingzeiten von wenigen Millisekunden aufweisen, sollte sich die Sourcespannung innerhalb der Zeitkonstante der Regler stabilisieren können.

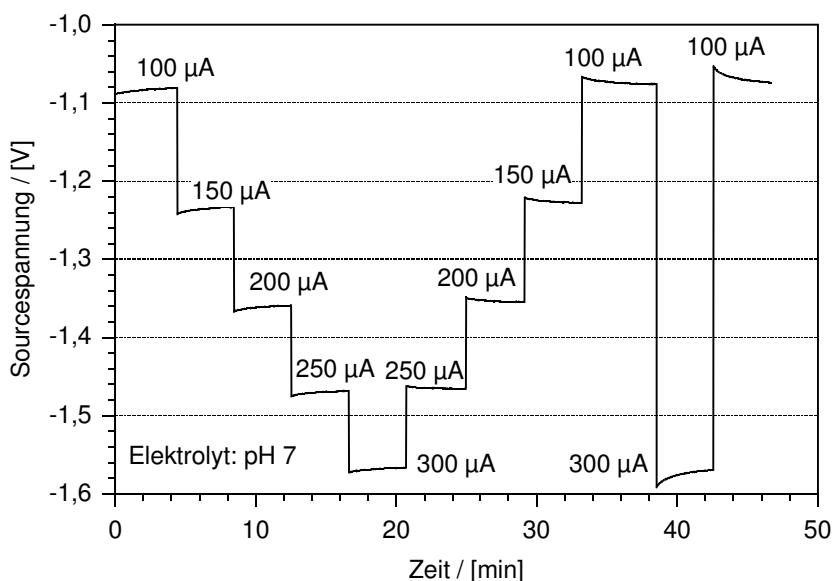


Bild 6.18: Reaktion der Sourcespannung bei Änderung des Sourcestromes. Die Messung erfolgte an einem ISFET mit einer diamantartigen Schicht auf der Basis von Methangas. Der pH-Wert des Elektrolyten war pH 7.

In Bild 6.18 ist die Sourcespannung des ISFET bei Sourceströmen zwischen  $100 \mu\text{A}$  und  $300 \mu\text{A}$  bei einer Drain-Sourcespannung von  $3 \text{ V}$  über die Zeit dargestellt.

In Abhängigkeit von der Richtung, in der der Sourcestrom variiert wird, ist ein Über- bzw. Unterschwingen der Sourcespannung, vergleichbar zu den Messungen bei verschiedenen pH-Werten, zu erkennen. Besonders deutlich ist dieser Effekt am Ende der Messung bei einem Sprung des Sourcestromes von  $100 \mu\text{A}$  nach  $300 \mu\text{A}$  ausgeprägt. Setzt man einen exponentiellen Verlauf der Ausgleichskurve an, so beträgt die interpolierte Zeitkonstante ungefähr  $2 \text{ min}$ . Diese Einschwingzeit ist erheblich höher als rein elektrisch zu erwarten wäre.

Die Annahme, daß Ausgleichsvorgänge innerhalb des Schichtsystems für das langsame Einschwingen der Sensoren verantwortlich sind, wird anhand dieser Messung bestätigt.

#### 6.4.5 Differenzsensor

Zur Demonstration der Möglichkeit zwei unterschiedlich beschichtete ISFETs auf dem gleichen Chip zu betreiben, wurde ein Chip, der bereits mit Tantalpentoxid in der gleichen Prozeßanlage beschichtet wurde, zusätzlich noch selektiv auf zwei Transistoren mit einem diamantartigen Film auf der Basis von Ethingas bei einer Pulsspannung von  $-500 \text{ V}$  belegt. Das so entstandene, komplizierte Schichtsy-

stem und die damit gemessenen Werte sind nicht repräsentativ für realisierbare Differenzsensor anzusehen. Bei der Herstellung eines realen Differenzsensors würde auch die Schicht aus Tantalpentoxid nur die Hälfte der Transistoren bedecken. Die notwendigen Maskenschritte und die Entwicklung eines geeigneten Trockenätzprozesses zur Strukturierung des Tantalpentoxides konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden.

Für die als Differenzsensor ausgelegten ISFETs wurden die pH-Empfindlichkeiten durch zyklische Variation der pH-Werte über einen Zeitraum von 10 Stunden

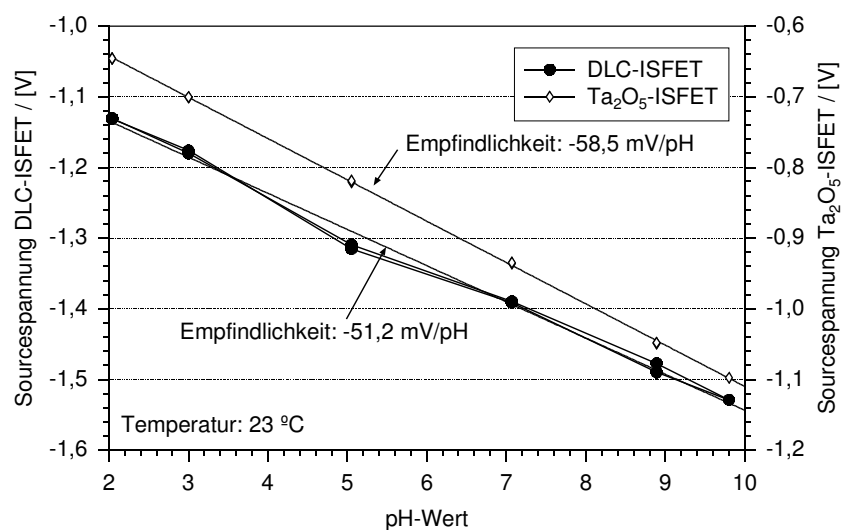


Bild 6.19: Empfindlichkeiten eines Sensorchip mit Tantalpentoxid und DLC als sensitive Schichten. Dargestellt sind die gemessenen Werte aus einer Langzeitmessung über 10 Stunden mit zyklisch variierenden pH-Werten.

bestimmt. Der pH-Wert wurde alle 15 min geändert und die Meßwerte wurden jeweils nach Ablauf von 10 min aufgezeichnet. In Bild 6.19 sind die simultan gemessenen Sensorspannungen beider ISFETs in Abhängigkeit von dem pH-Wert aufgezeichnet. Die Empfindlichkeit des ISFET mit Tantalpentoxid ist mit -58,5 mV/pH sehr hoch. Gleichzeitig ist die Linearität und Wiederholbarkeit des Sensorsignals innerhalb eines pH-Wert Zyklus ebenfalls sehr gut.

Der ISFET mit DLC als sensitive Schicht weist eine geringere mittlere Empfindlichkeit von -51,2 mV/pH auf. Damit ist die Differenz der Empfindlichkeit des Sensors von 7,3 mV/pH ausreichend groß, um ein technisch realisierbares Sensorsystem zu ermöglichen.

Aufgrund der kurzen Meßzeit ist bei diesem Transistor ein erheblicher Unterschied zwischen dem Vor- und Rücklauf der pH-Wert Rampe zu erkennen. Wie bereits aus den vorhergehenden Messungen bekannt ist, stabilisiert sich die Sensorspan-

nung für diese diamantartigen Schichten erst nach einer deutlich längeren Verweildauer im gleichen Elektrolyten.

Für Anwendungsgebiete, in denen sich die Meßgröße nur geringfügig und über einen längeren Zeitraum verändert, ist der Einsatz dieser Differenzsensoren denkbar.



## 7 Zusammenfassung

In einer im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Prozessanlage wurden im Niederdruckverfahren unter Verwendung eines Mikrowellen angeregten ECR Plasmas der Ausgangskomponenten Methan oder Ethin diamantartige Schichten auf der Oberfläche von Siliziumhalbleitermaterialien abgeschieden. Untersucht wurden die mechanischen, optischen, elektrischen und elektrochemischen Eigenschaften dieser Schichten in Hinblick auf die Realisierung von pH-Wert Sensoren auf der Basis von Feldeffektstrukturen, die als Massenprodukt mit Produktionstechnologien der mikroelektronischen Industrie hergestellt werden können. Anreiz für die intensive Untersuchung derartiger Schichten waren die bereits guten sensorischen Ergebnisse, die in vorhergehenden Arbeiten mittels diamantartiger Schichten, hergestellt in einem Parallelplattenreaktor, erzielt werden konnten. In der vorgestellten ECR Anlage konnten diamantartige Schichten in einem bedeutend weiteren Feld der Schichtzusammensetzungen kontrolliert abgeschieden werden, als dies in den vorhergehenden Arbeiten durchgeführt wurde. Damit konnte das elektronische und elektrochemische Verhalten eingehender untersucht werden und Erscheinungen, wie extrem starkes dynamisches Ansprechverhalten von pH-Sensoren und über lange Zeiträume auftretende Drifterscheinungen, auf die unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften der Schichtsysteme zurückgeführt werden.

Die hergestellten Schichten unterscheiden sich in ihrer Struktur deutlich voneinander, wenn Methangas oder Ethingas zur Abscheidung verwendet wird. Diejenigen, die mit Methangas hergestellt wurden, besitzen durchweg eine erheblich niedrigere elektrische Leitfähigkeit als solche, deren Herstellung unter Verwendung von Ethingas erfolgte. Es konnte gezeigt werden, daß dieses Verhalten im Zusammenhang mit der Komposition der Gase im Plasma stehen muß. In einem Plasma aus Ethingas werden eine Vielzahl von Kohlenstoffverbindungen erzeugt, die simultan zu der Generierung der diamantartigen Struktur führen als auch auf der Oberfläche kondensieren und in das Gefüge eingebaut werden. Diese über das Volumen in Clustern lokalisierten Anordnungen führen zu dem differenten elektronischen Verhalten im Vergleich zu den Schichten, die unter Einsatz von Methan als Prozessgas hergestellt wurden. Das dynamische elektronische Verhalten der Schichten konnte ebenfalls an den Reaktionen der hergestellten Feldeffekt-

strukturen im Elektrolyten beobachtet werden. Das dynamische Verhalten der Sensoren bei unterschiedlichen pH-Werten wurde auf die an diesen Schichtsystemen aufgezeigten Ladungsverschiebungen unter dem Einfluß elektrischer Felder zurückgeführt.

Die Abhängigkeit der Leitfähigkeitsphänomene von der Prozeßtechnologie konnten dargestellt werden und führte letztendlich zur Herstellung von Sensoren mit außergewöhnlichen Eigenschaften bezüglich ihrer Langzeitstabilität im Elektrolyten. Gerade solche Schichten, die extreme dynamische Reaktionen auf Änderung der Potentialverhältnisse aufweisen, zeigten sich als besonders gut geeignet zum Einsatz als pH-Wert sensitive Schichten auf Feldeffektstrukturen. Die Sensitivität dieser Schichten ist unterhalb des Nernst'scher Maximums, und die Wiederholbarkeit des Sensorsignals ist besser als jemals für derartige Strukturen berichtet wurde. Einzig nachteilig ist die langsame Reaktion des Sensors auf eine Veränderung des pH-Wertes. Die lang andauernden Einschwingvorgänge führen zu einer Einschränkung in dem Einsatzgebieten derartiger Sensoren. Da jedoch die überwiegende verfahrenstechnisch relevante Verwendung von pH-Sensoren in der Überwachung und Regelung von Prozessen mit konstanten pH-Werten zu sehen ist, ist dieser Nachteil im Vergleich zu den aufgezeigten Vorteilen der Schichten als gering zu bewerten.

Auf der Basis eines Sensors mit geringer pH-Wert Empfindlichkeit und eines Sensors mit hoher Empfindlichkeit wurde exemplarisch die Möglichkeit zur Realisierung von Differenzsensoren demonstriert. Bei diesen kombinierten Sensoren könnte auf die aufwendige Referenzelektrode verzichtet werden. Eine auf dem Halbleiterchip integrierte Pseudo-Referenzelektrode aus einem Edelmetall würde den elektrischen Kontakt zum Elektrolyten herstellen. Änderungen des Übergangspotentials der Elektrode zum Elektrolyten aufgrund von Temperaturschwankungen oder chemischen Oberflächenreaktionen wirken sich auf beide Transistoren gleichermaßen aus und heben sich daher bei der Differenzbildung auf.

Sollten die kostengünstig, in einer Massenproduktion herstellbaren pH-Wert Sensoren zukünftig zum Einsatz kommen, so werden Sensoren mit Beschichtungen aus diamantartigen Materialien eine bedeutende Rolle zukommen.

## 8 Summary

Part of this work was the development of a system for the deposition of diamond-like films. The source gases were ethine and methane. At low pressures and using a microwave plasma the diamond-like films were deposited onto silicon semiconductor materials. The mechanical, optical, electrical and electro-chemical characteristics of these layers were examined in view to the implementation of pH-sensors on the base of field effect structures, which can be manufactured as mass products with manufacturing technologies of the microelectronic industry. Incentive for the intensive investigation of such layers were the already good sensory results, which could be obtained in preceding works by means of diamond-like layers, manufactured in a parallel plate reactor. In the presented ECR system diamond-like layers in a importantly broader field of the layer compositions could be controlled deposited, than this was done in the preceding works. Thus the electronic and electro-chemical behaviour could be examined more in detail and appearances, like extremely dynamic responding of pH-sensors and over long-term periods occurring drifts, could be attributed to different electronic characteristics of the layers.

The deposited layers differ in their structure clearly from each other, if methane gas or ethine gas is used for the deposition. Those layers, which were made with methane gas, possess throughout a substantially lower electrical conductivity than such, whose deposition took place using ethine gas. It could be shown that this behaviour must be in a strong conjunction with the composition of the gases in the plasma. In a plasma from ethine gas a multiplicity of carbon compounds are produced, which lead simultaneously to the generation of the diamond-like structure and to the condensation of components at the surface which will be integrated in the structure. These over the volume in cluster localised structures lead to the different electronic behaviour compared to the layers, which were manufactured using methane as process gas. The dynamic electronic behaviour of the layers could be likewise observed by the reactions of the produced field effect structures in electrolytes. The dynamic behaviour of the sensors at different pH values were related to the observed dynamic movement of charges under the influence of an electrical field.

The dependency of the conductivity phenomena on the process technology could be shown and led finally to the production of sensors with unusual characteristics concerning their long-term stability in electrolytes. Even such layers, which indicated extreme dynamic reactions to changes of the potential conditions, pointed themselves as particularly well suitably layers for the application as pH sensitive layers on field effect structures. The sensitivity of these layers are below the Nernst' maximum, and the repeatability of the sensor signal is better than ever for such structures was reported. The slow reaction of the sensor to changes of the pH value is the only unfavourably. The long persisting transient oscillation lead to a restriction in the fields of application of such sensors. However the predominant relevant use of pH sensors is to be seen in the monitoring and regulation of processes with constant pH values, this disadvantage is compared with the shown advantages of the layers insignificant.

On the base of a sensor with small pH sensitivity and a sensor with high sensitivity exemplary the possibility for the implementation of difference sensors was demonstrated. By use of these combined sensors the measuring system could be established without the complex reference electrode. One on the semiconductor chip integrated pseudo reference electrode made from precious metal would act as the electrical contact to the electrolytes. A change in the potential between the electrode and the electrolyte due to variations in temperature or chemical surface reactions affect both transistors equally and compensates themselves by the difference of the potentials.

If those economically, in a mass production producible pH sensors, will be used in the future, then sensors with coatings from diamond-like materials will come to an important role.

## 9 Anhang

### 9.1 Aufbau der ECR-Prozeßanlage

Die verkürzte Funktionsdarstellung der entwickelten Prozeßanlage in Kapitel 3.1 soll hier zum besseren Verständnis der Funktionsweisen um einige Details erweitert werden. Zur Verdeutlichung der wesentlichen Komponenten der Anlage ist in Bild 9.1 eine kommentierte, schematische Darstellung des Reaktors mit der Mikrowelleneinkopplung aufgezeichnet.

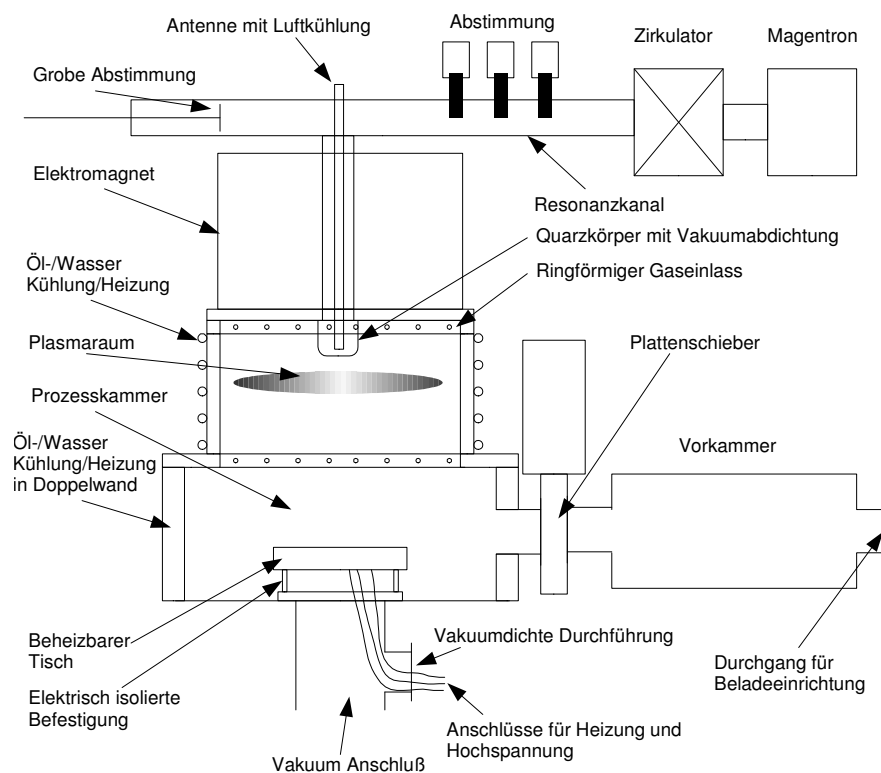


Bild 9.1: Schematische Darstellung der ECR-Prozeßanlage

Die Mikrowelle wird mittels eines Magnetrons erzeugt. Die Leistung des Mikrowellengenerators kann kontinuierlich bis zu einer maximalen Vorwärtsleistung von 800 W eingestellt werden. Außerdem besteht die Möglichkeit, die Leistung in kurzen Zeitabschnitten an- und auszuschalten. Der Pulsbetrieb kann in Ein- und Ausschaltzeiten im Bereich von 1 bis 100  $\mu\text{sec}$  variiert werden (siehe auch Tabelle 3.1).

Über einen Zirkulator wird der reflektierte Anteil der eingespeisten Mikrowellenleistung vor dem Magnetron abgeleitet und die Energie in einem wassergekühlten

Metallblock umgesetzt. Die Leistung der reflektierten Welle wird hier gemessen und dient als Kriterium für die Abstimmung des Resonanzraumes.

Über eine Antenne, die orthogonal zum Hohlleiter angebracht ist, wird die Mikrowelle in den Prozeßraum eingekoppelt. Durch die als vergoldetes Rohr ausgeführte Antenne wird Luft geleitet. Die Luft kühlt sowohl die Antenne als auch die Quarzglocke, in der die Antenne endet und dort die Energie in den Plasmaraum einspeist.

Die Abstimmung der Wellenleitung erfolgt zum einen über einen Schieber, mit dem die Länge des Hohlleiters verändert werden kann, und zum anderen über drei Stäbe, die in den Hohlleiter, vor der Leistungsauskopplung durch die Antenne, eingeführt werden können. Die grobe Abstimmung des Systems erfolgt über den Schieber. Die Feinabstimmung und Anpassung an unterschiedliche Prozeßbedingungen muß mit den kleinen Stäben durchgeführt werden. Da die Steller für die Abstimmung oberhalb der gesamten Prozeßanlage angeordnet sind, wurde eine Stellung der Stabpositionen über Motoren realisiert. Die Fernsteuerung ermöglicht eine sehr einfache Abstimmung des Systems. Die momentane Position der Stäbe wird über Balkenanzeigen visualisiert. Außerdem wurde die Möglichkeit einer späteren Nachrüstung durch eine automatische Abstimmung vorgesehen.

Der Plasma- sowie der Reaktorraum können über einen geschlossenen Ölkreislauf gekühlt oder beheizt werden. Dadurch werden stetig konstante thermische Bedingungen aufrecht erhalten.

Im Reaktorraum wird über eine automatische Beladevorrichtung der zu beschichtende Wafer mittels eines Quarzträgers auf einem Edeltahlstisch abgelegt. Der Edeltahlstisch kann über ein eingebettetes Mantelheizelement beheizt werden und die Temperatur wird über ein Mantelthermoelement, das elektrisch gegenüber dem Edeltahlstisch isoliert ist, gemessen. Außerdem ist der Tisch elektrisch vom Reaktor getrennt, so daß das elektrische Potential am Edeltahlstisch extern verändert werden kann. Die Anschlüsse für die Heizung, der Temperaturmessung und der elektrische Kontaktierung des Tisches sind über eine Vakuumdurchführung außerhalb des Reaktorraums zugänglich.

Die Prozeßgase werden über zwei Ringverteiler dem Prozeßraum und dem Plasmaraum zugeführt. Im Bereich der Mikrowelleneinkopplung werden inerte Gase eingespeist, und kurz oberhalb des Substratträgers werden die reaktiven Prozeßgase beigemischt. Die Absaugung der Gase erfolgt unterhalb des Substratträgers.

Durch die räumliche Trennung der Gaseinspeisung wird ein Konzentrationsgefälle reaktiver Gase in Richtung der Mikrowelleneinkopplung erreicht. Durch die geringere Konzentration reaktiver Gase im Bereich der Mikrowelleneinkopplung wird eine Beschichtung der Quarzdurchführung mit elektrisch leitfähigen Kohlenstoffverbindungen verringert. Die eingestellten elektrischen Verhältnisse können durch die Entkopplung der Prozeßgase über einen längeren Zeitraum konstant gehalten werden, als dies bei einer gemeinsamen Einspeisung der Fall wäre.

In Bild 9.2 ist ein Foto des Teils der Prozeßanlage, das für die Herstellung der diamantartigen Schichten und der aus Tantalpentoxid bestehenden Schichten entworfen wurde, abgebildet.



Bild 9.2: Foto der Prozeßanlage für die Abscheidung von diamantartigen Schichten und Tantalpentoxid aus einem metallorganischen Precursor.

### 9.1.1 Realisierung des Hochspannungspulsgenerators

Als wesentlicher Bestandteil der Prozeßanlage kann der Entwurf einer Hochspannungspulssteuerung betrachtet werden. Mit dieser Steuerung kann der Substrathalter mit einer schnell gepulsten Spannung einer Amplitude von bis zu 1000 V beaufschlagt werden. Die Frequenz kann bis zu einem maximalen Wert von 300 kHz variiert werden. Das Tastverhältnis kann zwischen 10% und 90% eingestellt werden. Um einen Gleichspannungskurzschluß über den Substrathalter zu unterbinden, wurde die Einkopplung der gepulsten Hochspannung über Kondensatoren realisiert.

Um möglichst schnelle Anstiegsgeschwindigkeiten bei den hohen Spannungen zu erreichen, wurden IGBT's als Halbleiterleistungselemente verwendet. Mit diesen Transistoren konnten Anstiegs- und Abfallzeiten der Pulsspannung von wenigen nsec bis auf 1000 V erreicht werden. Ein Funktionsschaltbild der Steuerung ist in Bild 9.3 dargestellt.

Da IGBT's nur als NPN-Transistoren verfügbar sind, mußte die Ansteuerung der als Halbbrücke geschalteten Transistoren aufwendig gestaltet werden. Bei einer Halbbrücke mit gleichen Elementen muß sich das Gleichpotential der Versorgungsspannung des oberen Zweigs mit der Ausgangsspannung ändern. Bei hohen und schnell veränderlichen Ausgangsspannungen ist die Versorgungsspannung mit konventionellen Spannungsquellen nicht realisierbar. Die Spannungsquelle muß sowohl hochspannungsfest sein als auch eine geringe kapazitive und induktive Kopplung zur Umgebung aufweisen. Damit wird eine hohe Anstiegsgeschwindigkeit der Ausgangsspannung erreicht.

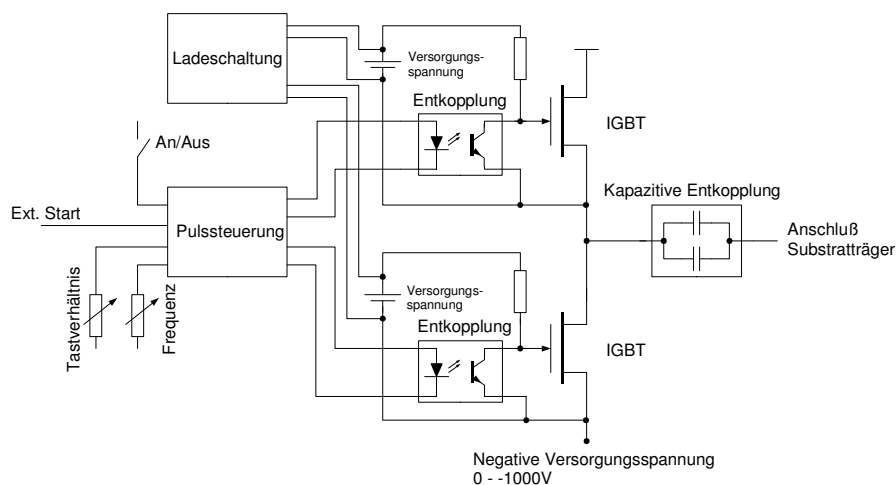


Bild 9.3: Funktionsschaltbild der Hochspannungspulssteuerung

Die Versorgungsspannung der Ausgangsstufe wurde unter Berücksichtigung dieser Randbedingungen mit Akkumulatoren realisiert. Damit kann eine bestmögliche Entkopplung der Hochspannungsseite zu anderen Komponenten der Schaltung gewährleistet werden. Einziger Nachteil dieser Lösung ist, daß eine Ladeschaltung entworfen werden mußte, die die Akkumulatoren zwischen einzelnen Prozessen auflädt und bei vollständig geladenen eine Erhaltungsladung ausführt.



Auf eine Realisierung der Versorgungsspannung mittels Sperrwandler unter Verwendung von kleinen Transformatoren auf der Basis von Schalenferriten wurde aufgrund des hohen Entwicklungszeitaufwandes verzichtet.

## **9.2 Meßanordnungen für Strommessungen durch dünne Schichten**

Die Messung von Strömen durch dünne Schichten erfolgte unter Verwendung der Präzisionsmeßgeräte der Firma Keithley (Kth 236) oder der Firma Hewlett-Packard (HP4140). Das zu messende Objekt wurde dabei auf einem vergoldeten Meßchuck in einem Kryostaten platziert. Die Temperatur des Chucks konnte im Bereich von ca.  $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis hin zu  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  im Vakuum oder unter Stickstoffatmosphäre variiert werden. Zur Regelung der Temperatur wurde ein Echtzeitrechner mit Betriebssystem RTOS eingesetzt. Der Rechner konnte mit speziell entwickelten Hardwarekomponenten eine im Meßchuck integrierte Mantelheizung und ein Ventil für große Gasdurchsätze steuern. Die tiefen Temperaturen wurden durch die Durchflußsteuerung von kaltem gasförmigen oder flüssigen Stickstoff durch den Meßchuck erreicht.

Zur Verringerung von Fehlern bei der Temperaturmessung, wurde der Kryostat zunächst evakuiert und dann für einen guten Wärmeübergang zwischen dem Wafer und dem Chuck mit Stickstoff bis zu einem Druck von ca. 100 Torr befüllt. Da die Temperatur des Chucks nicht genau mit der Temperatur des Wafer übereinstimmen kann, wurde zusätzlich ein kleines Waferbruchstück mit aufgelöteten Thermoelement in Reihe mit einem Thermoelement am Chuck eingesetzt. Die mit den beiden Thermoelementen ermittelte Temperaturdifferenz wurde zur Korrektur der tatsächlichen Wafertemperatur verwendet.

Eine schematische Darstellung des Meßanordnung ist in Bild 9.4 aufgezeichnet.

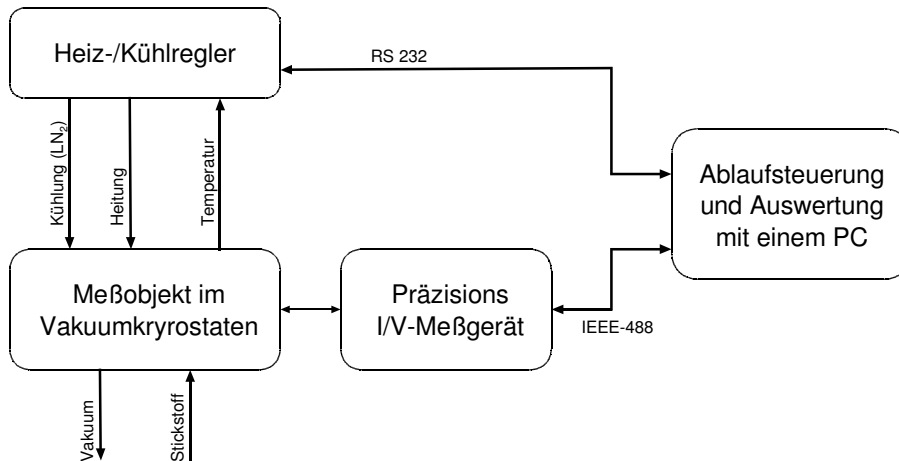


Bild 9.4: Schematischer Meßaufbau für Strom-/Spannungsmessungen in Abhängigkeit von der Probestemperatur

Die Steuerung des Temperaturreglers und des verwendeten Meßgerätes erfolgte mittels einer unter der objektorientierten Sprache TestPoint entwickelten Software. Der Temperaturregler wird über eine serielle RS232 Schnittstelle und die Meßgeräte über eine parallele IEEE488 Schnittstelle angesteuert. Sämtliche Funktionen der Geräte können über die Software eingestellt werden und automatische Meßabläufe gestartet werden.

In der Graphik von Bild 9.5 ist der Hauptbildschirm für die Meßdatenaufzeichnung wiedergegeben. Neben der Einstellung der grundlegenden Meßfunktionen, wie

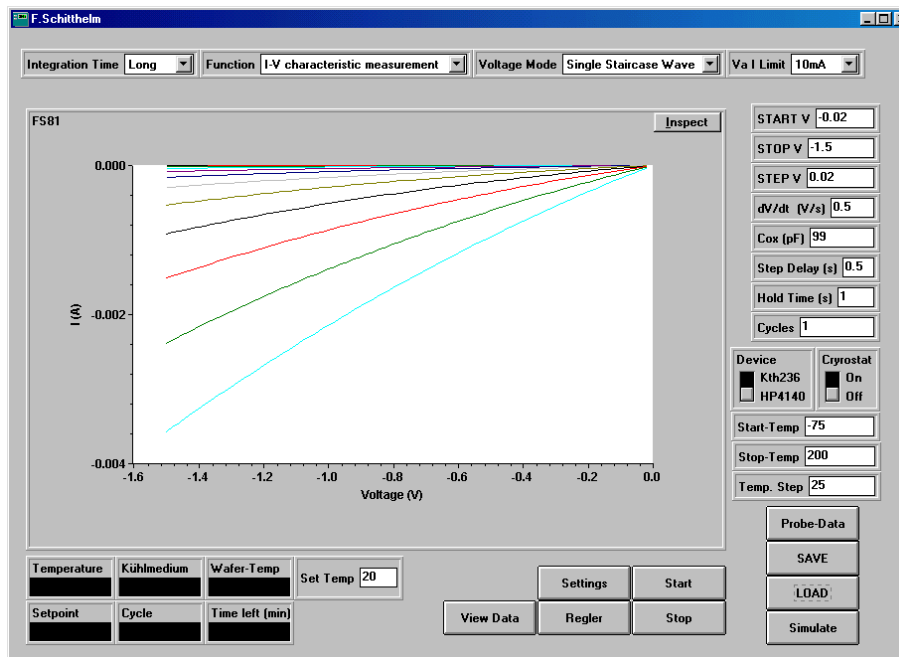


Bild 9.5: Aufnahme der Stromkurven bei unterschiedlichen Temperaturen.

Anfangs- und Endspannung, Anfangs- und Endtemperatur, können detaillierte

Vorgaben der Gerätefunktionen erfolgen. Nach Eingabe aller notwendigen Parameter kann die Aufzeichnung der Meßdaten automatisch erfolgen. Dabei werden die Probenströme erst dann in Abhängigkeit von der Probenvorspannung gemessen, wenn die Temperatur des Kryostaten sich innerhalb eines halben Grades stabilisiert hat.

Der momentane Status der Messung inklusive der aktuellen Temperaturen wird stetig angezeigt. Die Meßdaten werden für die weitere Verarbeitung in einer ASCII-Datei gespeichert.

Zur direkten Auswertung der Meßdaten mit der gleichen Software wurde der rein meßtechnische Teil um eine Software zur Anpassung der Parameter der elektronischen Leitungsmechanismen erweitert. Dabei wurde ein Fit-Algorithmus entworfen, mit dem unabhängig von der zugrundeliegenden Theorie ein Parameterraum so angepaßt werden konnte, daß die Summe der quadratischen Fehler zwischen den Meßkurven und der berechneten Kurve minimiert wird. Bild 9.6 zeigt den Hauptbildschirm des Fitprogramms. Die unterschiedlichen Theorien zu den Leitfähigkeitsmechanismen können ausgewählt und untereinander auch kombiniert werden. Um die Parameter grob einstellen zu können, besteht die Möglichkeit, jeden Wert direkt einzugeben oder über einen Schieberegler nahezu kontinuierlich zu verändern. Die Meßwerte und die berechneten Kurven werden in einer Graphik stetig dargestellt. Nach einer groben Anpassung der Startwerte für die Simulation können einzelne Werte oder Gruppen von Parametern durch das Fit-Programm sukzessive angepaßt werden.

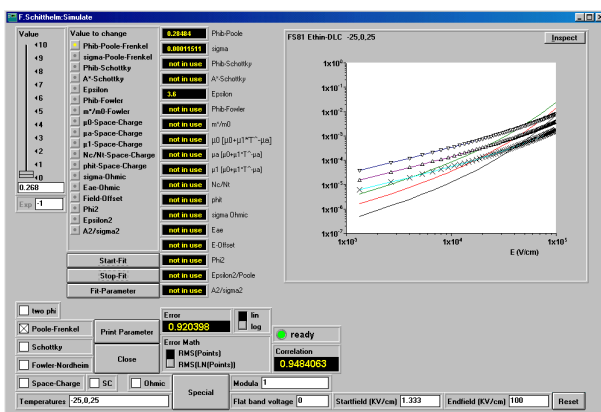


Bild 9.6: Hauptbildschirm zur sukzessiven Anpassung der Kurvenparameter

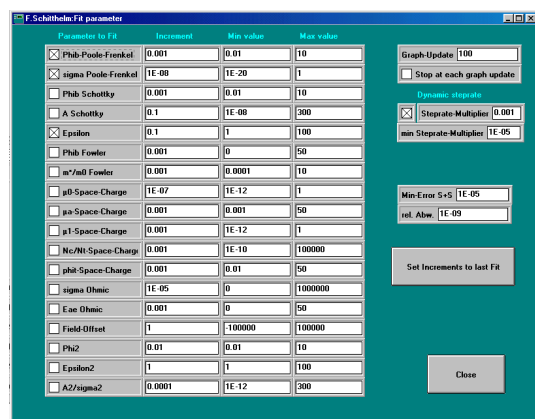


Bild 9.7: Parameterauswahl für den automatischen Fit

Die Angabe der zu verwendenden Parameter erfolgt über eine separate Maske. Eine Abbildung der Maske ist in Bild 9.7 wiedergegeben. Neben der Parameterauswahl müssen hier auch die Startwerte, die Grenzwerte und die initiale

Schrittweise der einzelnen Parameter angegeben werden. Während der automatischen Parameteranpassung werden die Werte nur innerhalb der gegebenen Grenzen variiert. Die Schrittweite, in der die Werte sich ändern können, wird zyklisch den sich ändernden Größenordnungen angepaßt. Nachdem eine untere Grenze der relativen Abweichung der Fehlerquadrate erreicht wurde, bricht der Algorithmus weitere Berechnungen ab. Um bei exponentiellen Funktionen die Abweichung von Datenpunkten zu höheren Werten der Abszisse beim Abbruchkriterium nicht überzubewerten, besteht die Möglichkeit, die Datenpunkte über die Logarithmusfunktion zu linearisieren.

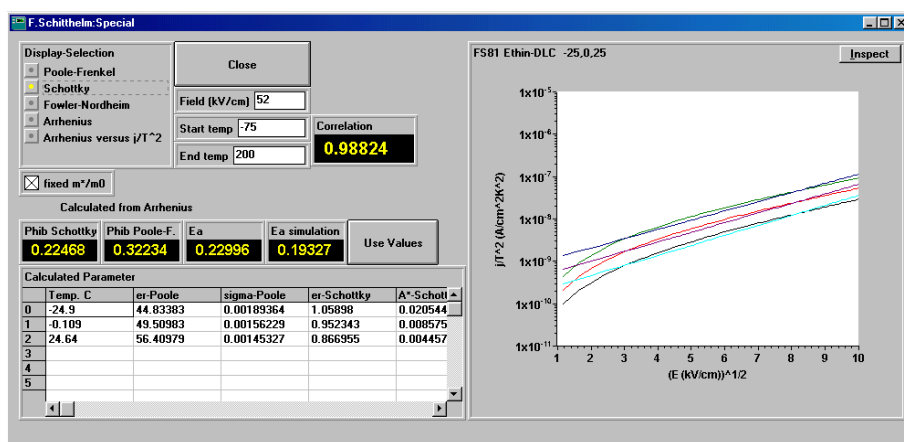


Bild 9.8: Direkte Bestimmung theoretischer Parameter aus dem Verlauf der Meßkurven

Eine direkte Berechnung von Parametern bestimmter Leitungsmechanismen über die Umformung und Linearisierung der Bestimmungsgleichungen konnte ebenfalls durchgeführt werden. Die Berechnung und Darstellung erfolgen in einem separaten Window (Bild 9.8). Die auf diese Weise ermittelten Werte können als Startwerte der Fit-Routine zur Verfügung gestellt werden.

Mit Hilfe des Meßprogramms und der Meßdatenauswertung wurden die im Hauptteil vorgestellten Ergebnisse ermittelt.

### 9.3 Meßanordnung für die Bestimmung der Kapazitäts-/Spannungskurven

Die Messung der Kapazitäts-/Spannungsverläufe an MIS-Strukturen erfolgte in einem lichtdicht verschlossenen Metallgehäuse. Die Wafer mit den MIS-Strukturen werden durch eine Vakuumsaugung auf einen vergoldeten flächigen Träger fixiert.

Der Träger dient gleichzeitig als elektrische Kontaktierung der Unterseite der MIS-Strukturen. Die zu messende Struktur wird an der Oberseite (am Gate) durch eine

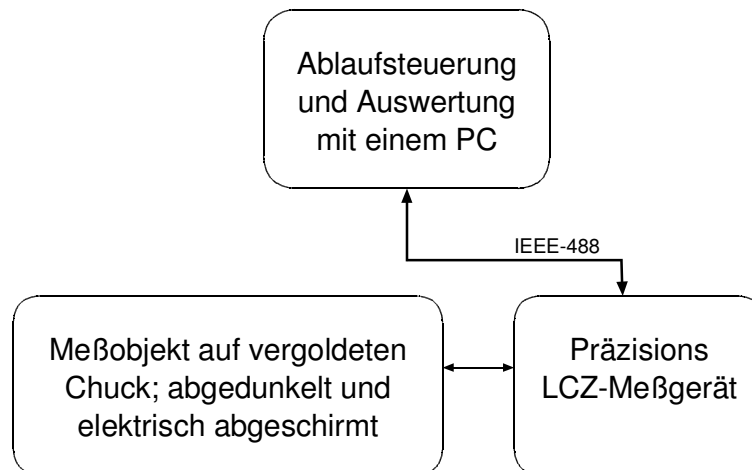


Bild 9.9: Schematischer Meßaufbau für Kapazitäts-/Spannungsmessung.

Nadel kontaktiert. Die Anschlüsse der Meßleitungen werden über Koaxialverbinder durch das Gehäuse nach außen herausgeführt. Von dort aus erfolgt der Anschluß der Meßbrücke in Vierleitertechnik.

In Bild 9.9 ist der Meßaufbau schematisch verdeutlicht. Für die Bestimmung der Probenkapazität wurde das Präzisionsmeßgerät HP 4248 A der Firma Hewlett Packed verwendet. Die Steuerung des Meßablaufes und die Aufnahme der Meßdaten erfolgt mittels eines unter TestPoint erstellten Programms. Die Ansicht des Hauptbildschirmes ist in Bild 9.10 wiedergegeben.

Das gleiche Programm wird auch für Messungen im Elektrolyten verwendet und

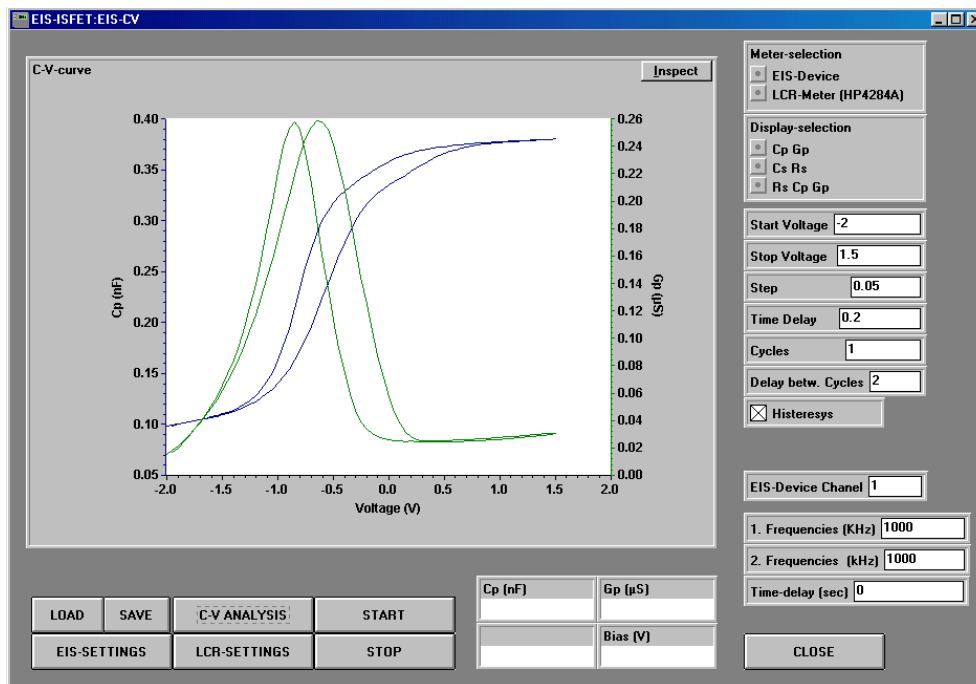


Bild 9.10: Messung der Kapazitäts-/Spannungskurven

besitzt daher noch zusätzliche Funktionen, die bei den üblichen Messungen nicht benötigt werden. Diese Funktionen werden später noch genauer erläutert.

Für die hier durchgeführte Messung werden die Möglichkeiten zur Einstellung der Gerätegrundfunktionen, der Darstellung als Parallel- oder Serienerersatzschaltbild, der Frequenz, des zeitlichen Ablaufs der Einzelmessungen und die Angaben über den Verlauf der Probenvorspannung verwendet.

Vor jeder Messung wurden die Meßleitung des LCR-Meter durch einen offenen und einen kurzgeschlossen Meßkreis bis zum Substrathalter abgeglichen.

Während der Messung werden stetig die neuen Meßwerte graphisch und als Zahlenwerte dargestellt. Die gesamten Einstellungen, die Meßwerte sowie Kommentare konnten in einem allgemein lesbaren ASCII File abgespeichert werden.

## 9.4 Meßanordnung für EIS-Strukturen

Für die Bestimmung der Probenkapazität und die Regelung von EIS-Strukturen im Constant-Charge-Modus im Elektrolyten wurden zwei spezielle Meßanordnungen verwendet. Zum einen konnte ein Mehrkanalimpedanzmeßgerät, das im Rahmen meiner Diplomarbeit<sup>46</sup> entwickelt wurde, verwendet werden und zum anderen wurde eine Meßbrücke von Hewlett-Packard mit einem zusätzlich entwickelten Software basierenden Regler eingesetzt.

Das Funktionsprinzip des mehrkanaligen Impedanzmeßgerätes ist in Bild 9.11

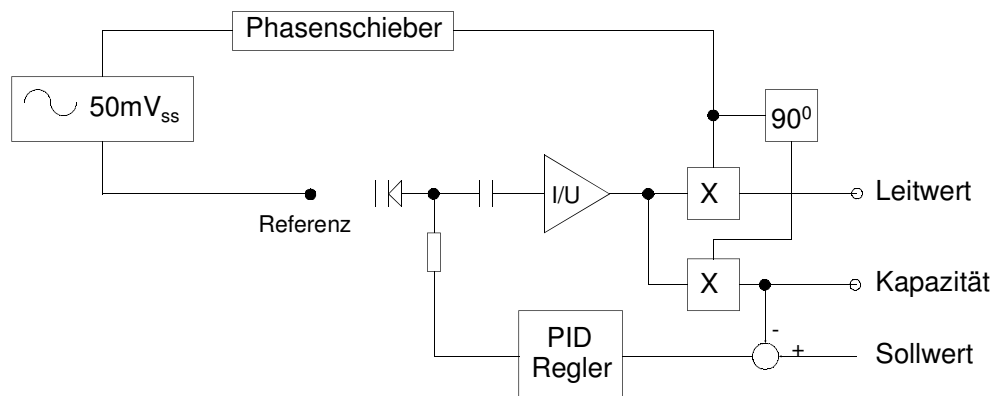


Bild 9.11: Prinzipschaltbild für die Bestimmung der Kleinsignalkapazität und des Kleinsignalleitwertes einer Probe.

durch eine schematische Darstellung verdeutlicht. Das Meßprinzip basiert auf der Multiplikation des analogen Probenwechselstromes mit einer Wechselspannung, die in der Phase zur einprägenden Quelle verschoben ist. Das Ausgangssignal nach der Multiplikation wird durch einen Tiefpaßfilter mit einer Grenzfrequenz, die bedeutend kleiner als die Meßfrequenz ist, geglättet. Im idealen Falle steht bei einem Phasenversatz von  $0^\circ$  eine Spannung proportional zum Leitwert der Probe und bei einem Phasenversatz von  $90^\circ$  eine Spannung proportional zur Kapazität der Probe zur Verfügung. In der Realität ergeben sich neben der zu messenden Phasenverschiebung der Probe weitere, frequenzabhängige Phasenverschiebungen durch den Meßaufbau, die Meßleitungen und natürlich auch durch die Meßverstärker.

Diese Phasenverschiebungen können durch einen digital programmierbaren Phasenschieber kompensiert werden. Mit einem angeschlossenen Referenzkondensator mit verschwindend kleinen Parallelleitwerten kann ein einfacher Abgleich des Meßgerätes erfolgen.

Für die Bestimmung der Kapazitäts-/Spannungsverläufe kann die Probe mit einer Gleichspannung beaufschlagt werden. Die Regelung der Kapazität erfolgt über die Variation der Probenvorspannung, wobei ein analoger PID-Regler die eingestellte Vorspannung mit einer zusätzlichen Regelspannung überlagert.

Das Meßgerät ist zur gleichzeitigen Messung von bis zu vier Proben im gleichen Elektrolyten ausgelegt. Um den gleichzeitigen Betrieb der Proben zu ermöglichen, verwenden alle EIS-Strukturen eine gemeinsame Referenzelektrode in der nieder-

ohmig die Kleinsignalmeßspannung eingepreßt wird. Die Probenvorspannung wird jeder Probe individuell von der Rückseite zugeführt.

Das Meßgerät wurde ursprünglich ohne einen integrierten Rechner zur Steuerung der Meßfunktionen aufgebaut. Eine externe digitale und analoge Steuerung aller Komponenten wurde jedoch bereits bei der Entwicklung des Meßgerätes vorgesehen. Das Meßgerät wurde daher um einen ins Gerät integrierten Prozeßrechner erweitert. Über diesen Rechner wurde sowohl die Kommunikation über eine Serielle (RS232) oder Parallele (IEEE488) Schnittstelle zu einem übergeordneten Meßdatenerfassungssystem als auch die Möglichkeit zur Kalibration der Meßkanäle mit automatischem Meßdatenabgleich integriert.



Bild 9.12: Meßgerät für den Betrieb von EIS-Strukturen im Elektrolyten

Im Bild 9.12 ist ein Foto des verwendeten Meßgerätes abgebildet.

## 9.5 Meßanordnung für ionensensitive Feldeffekttransistoren

Für die Bestimmung der sensitiven Eigenschaften von ionensensitiven Feldeffekttransistoren wurde ein spezielles Meßgerät (Bild 9.13) entwickelt, das in der Lage ist, bis zu 16 Transistoren unabhängig voneinander zu betreiben und die Meßdaten aufzuzeichnen.



Bild 9.13: Meßgerät für ionensensitive Feldeffekttransistoren

Die Transistoren werden im 'Constant-Charge-Mode' betrieben. Das heißt, die Drain-Sourcespannung und gleichzeitig der Source-Strom werden über Regelkreise konstant gehalten. Damit wirkt sich eine Änderung des Oberflächenpotentials am Gate direkt auf die Sourcespannung des Transistors aus.



Die Vorgaben für die Drain-Source-Spannung können individuell für jeden Transistor im Bereich von 0 bis 10 V erfolgen. Der Source-Strom kann jeweils im Bereich von 0 bis 1 mA eingestellt werden. Die Source-Spannung wird über einen 16-Bit A/D-Wandler mit vorgeschalteten Verstärkerstufen gemessen. Die kleinste Auflösung beträgt bei diesem Wandler  $76,3\mu\text{V}$ .

Bezüglich einer gemeinsamen Referenzelektrode sind die Transistoren in Gruppen zu je vier Stück mit gleicher Referenz aufgeteilt. Der Strom durch die Referenz wird überwacht und führt beim Überschreiten eines maximalen Wertes von  $1\mu\text{A}$  zum Abschalten der Spannungsversorgung für die betreffende Transistorgruppe. Damit werden die auf dem Halbleiterchip befindlichen Transistoren vor elektrolytischer Zerstörung bei Oberflächendefekten geschützt. Gleichzeitig wird vermieden, durch den Leckstrom fehlerbehaftete Meßwerte aufzunehmen.

Die Steuerung der Gerätefunktionen erfolgt über einen Prozeßrechner mit Echtzeitbetriebssystem RTOS. Sämtliche Funktionen können sowohl über eine Tastatur mit Anzeige über ein graphisches LCD-Display eingegeben werden, oder über Befehlssequenz mittels einer Seriellen (RS232) bzw. Parallelen (IEEE488) Schnittstelle. Neben den Meßfunktionen für die ISFET' wurden zusätzlich folgende Funktionen in der Software integriert:

- Ein automatisches Kalibrationsverfahren der analogen Kanäle über ein angeschlossenes Präzisionsvoltmeter der Firma Keithly (Kth2000). Die Korrektur der Meßdaten erfolgt über gefittete Polynome 5. Ordnung.
- Darstellung der Meßwerte in Tabellenform oder auf einem graphischen Display. Dabei können bis zu vier Graphen gleichzeitig über einen festen Zeitraum mit zeitlich nachgeführten Fenster oder in einem automatisch nachskalierenden Fenster dargestellt werden.
- Langzeit Datenaufzeichnung von bis zu vier Kanälen zeit- oder eventgesteuert.
- Darstellung aufgezeichneter Daten auf dem graphischen Display.
- Erstellung von Programmen zur Steuerung von Flüssigkeitsselektoren und peristaltischen Pumpen. Ein Interpreter kann die Programme parallel zu den sonstigen Gerätefunktionen ausführen. Die Steuerung der externen Geräte erfolgt über eine serielle Schnittstelle und über digitale Kanäle.
- Messung der Proben temperatur über ein PT100 Widerstand. Die Temperatur der Probe kann über einen integrierten Softwareregler und angeschlossenen

Peltierelement konstant eingeregelt werden. Dabei wurde eine nichtlineare Funktion integriert, die anhand der Temperaturdifferenz des Peltierelements zwischen Vorder- und Rückseite die Leistung des Elements bestimmt und im Regelkreis entsprechend korrigierend eingreift.

- Kommunikation mit übergeordneten Meßsystemen wahlweise über eine serielle oder eine parallele Schnittstelle.

## 9.6 Meßanordnung für Messungen im Elektrolyten

Die Messungen im Elektrolyten erfolgte sowohl statisch unter Verwendung von Elektrolyten, die von Hand dem Meßobjekt zugeführt wurden, als auch automatisch mit einer über Pumpen und Ventilen rechnergesteuerten Dosierung vorgeählter Flüssigkeiten. Mit der Meßanordnung konnten pH-Wert abhängige Messungen schnell und einfach bei EIS-Strukturen und ISFET' durchgeführt werden. Für Langzeitmessungen konnte die Steuerung und Meßdatenaufnahme der Sensorsignale von ISFETs vollständig dem für diese Zwecke entwickelten Mehrkanalmeßgerät übertragen werden.

Zur Aufnahme und Auswertung von Meßdaten wurde ein Programm unter der objektorientierten Programmiersprache TestPoint entworfen. Der Hauptauswahlbereich des Programms ist im Bild 9.14 dargestellt.

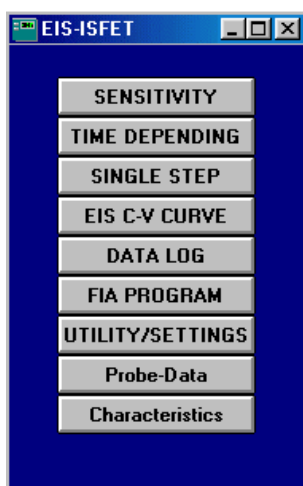


Bild 9.14: Hauptauswahlmenü für Messungen im Elektrolyten

Von diesem Fenster aus können sämtliche Meßfunktionen angewählt werden. Die Funktionen umfassen solche zur Bestimmung der pH-Wert Sensitivität, zeitabhängige Langzeitmessungen, Einzelschrittmessungen, Aufnahme der Kapazitäts- /Spannungswerte, Bearbeitung externer Langzeitmessungen, Bestimmung der Transistorkennlinien, Bearbeitung von Programmabläufen zur Steuerung der Pumpen und Flüssigkeitsselektoren und solche zur Konfiguration und Test der angeschlossenen Komponenten.

Abgesehen von objektspezifischen Programmen wurden alle Funktionen für beide Sensortypen (EIS und ISFETs) ausgelegt.

Im Detail sind die Meßobjekte in den folgenden Grafiken abgebildet.

Bei der zeitabhängigen Aufzeichnung der Meßwerte (Bild 9.15) können neben der Auswahl der Strukturen und Festlegung von individuellen Gerätefunktionen alle verfügbaren Meßkanäle der Meßgeräte angewählt, der zeitliche Meßablauf festgelegt, ein vorprogrammierter Meßablauf parallel zur Meßdatenaufzeichnung gestartet werden oder eine automatische Titration<sup>xxii</sup> des pH-Wertes über ein angeschlossenes pH-Meters mit vorgegebenen pH-Werten erfolgen.

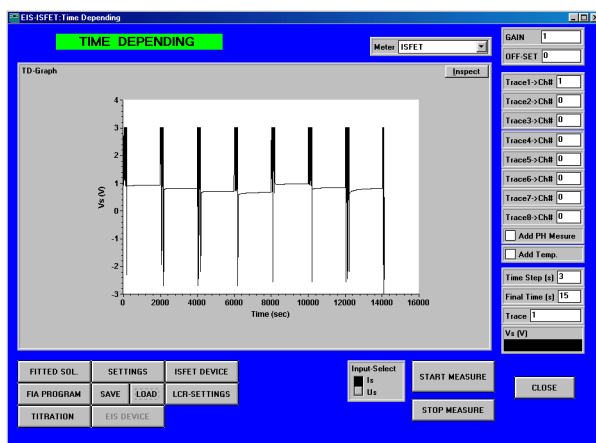


Bild 9.15: Zeitabhängige Messungen

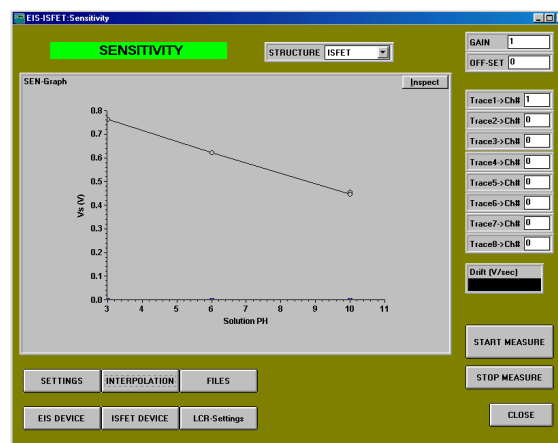


Bild 9.16: pH-Wert abhängige Messungen

Mit der Aufzeichnung der Sensorsignale über längere Zeiträume konnten die dynamischen Reaktionen des Sensorsystems ermittelt werden.

Zur Bestimmung des Sensorsignals in Abhängigkeit unterschiedlicher Elektrolyten können die Sensorspannungen mit einem Programm ermittelt werden, das entweder den pH-Wert über Selektoren mit angeschlossenen Pufferlösungen unterschiedlicher pH-Werte der Probe zuführt oder einen Regelalgorithmus startet, der unter Verwendung einer Natriumhydroxidlösung und einer Salzsäurelösung den pH-Wert auf einen vorgegebenen Wert mittels einer Pumpe und eines konventionellen pH-Meters mit Glaselektrode einstellt. Das Sensorsignal wird nach einem Wechsel oder einer Neueinstellung des pH-Wertes erst aufgenommen, wenn die Änderung des Sensorsignals unterhalb einer vorgegebenen Signaldrift liegt. Anhand der Meßwerte konnten die pH-Wert Empfindlichkeiten und eventuelle Hystereseeffekte bei zyklischer Variation der pH-Werte ermittelt werden.

<sup>xxii</sup> Bei der Titration (auch Maßanalyse) wird durch Einleitung einer Reagenzlösung mit bekanntem Gehalt in eine zu ändernde oder in ihrer Eigenschaft zu bestimmende Flüssigkeit durch Neutralisation, Reduktion, Oxidation, Komplexbildung, Fällung oder anderen Reaktionen bis zu einem meßtechnisch bestimmten Punkt oder einer Umschlagreaktion modifiziert.

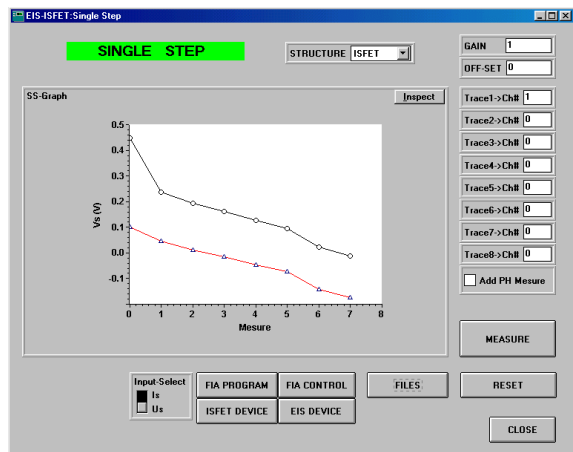


Bild 9.17: Einzelschritt Messungen

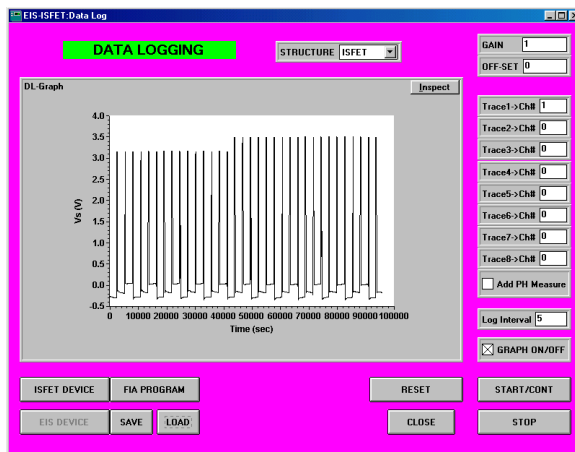


Bild 9.18: Langzeitmessungen

Für individuelle Messungen konnten die Meßwerte mit der Hilfe eines Programmteiles aufgezeichnet werden, bei dem immer dann die Werte einzelner oder mehrerer Sensor gespeichert werden, wenn dies über die Anwahl eines Buttons auf der Oberfläche gewünscht wird (Bild 9.17). Auch hier besteht die Möglichkeit, eine vorprogrammierte Ablaufsteuerung oder eine Titration des pH-Wertes zu starten. Langzeitmessungen, die direkt von dem verwendeten Meßgerät aufgezeichnet wurden, können über ein separates Programmmodul (Bild 9.18) eingelesen und weiterverarbeitet werden.

Für die Programmierung von Meßabläufen wurde ein einfacher Interpreter entwick-

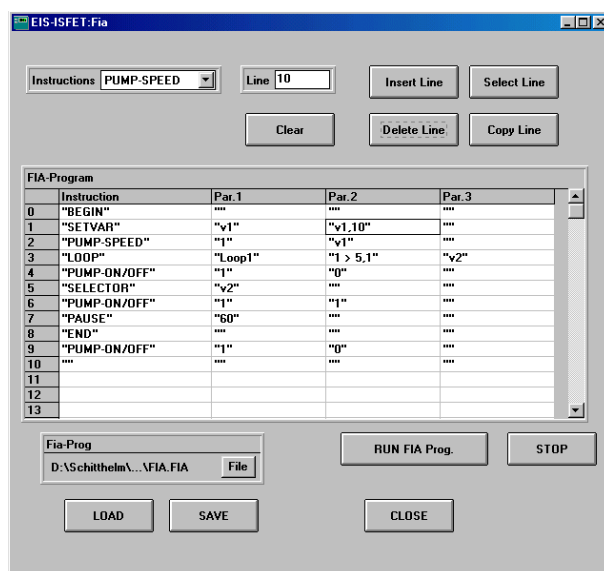


Bild 9.19: Erstellung von Ablaufprogrammen für die Injektion unterschiedlicher Elektrolyte.

kelt. Über spezielle Befehle konnten die Pumpe und die Flüssigkeitsselektoren angesprochen werden. Damit besteht die Möglichkeit, nahezu beliebige Sequenzen von Elektrolyten und Zeitabläufen vorzugeben.

Die Eingabemaske für den Interpreter ist im Bild 9.19 abgebildet. Ein ähnlicher Interpreter wurde ebenfalls im Meßgerät für die ISFET' integriert. Damit besteht die Möglichkeiten, lang andauernde Messungen unabhängig vom übergeordneten Meßdatenerfassungssystem aufzuzeichnen.



Bild 9.20: Meßplatz zur Messung der Sensorsignale von ionensensitiven Strukturen.

Ein Foto des Meßplatzes ist in Bild 9.20 abgebildet. Im rechten Bereich sind die Meßgeräte einschließlich eines handelsüblichen Rechners in einem verfahrbaren Rahmen untergebracht. Die zu untersuchenden Strukturen wurden in der Meßküvette an einem Chemiarbeitsplatz plaziert. Unterhalb des Arbeitsplatzes sind die Flüssigkeitsselektoren und eine peristaltische Pumpe mit Vorratsbehältern der unterschiedlichen Elektrolyte zu sehen. Im Arbeitsbereich gab es zusätzlich Flüssigkeitsselektoren, eine weitere Pumpe und ein kommerzielles pH-Meter der Firma Knick.

## 9.7 Meßanordnung für die Bestimmung von Ladungsträgerbeweglichkeiten

Die qualitative Bestimmung von Ladungsträgerbeweglichkeiten in monokristallinen Halbleitermaterialien erfolgte durch die Modulation der Minoritätsladungsträgerdichten im Kristall mittels des Lichts einer leistungsmodulierten Leuchtdiode. Die Änderung der Ladungsträgerdichte wurde indirekt durch das sich ändernde Reflexionsverhalten des halbleitenden Materials für eine einstrahlende Mikrowelle

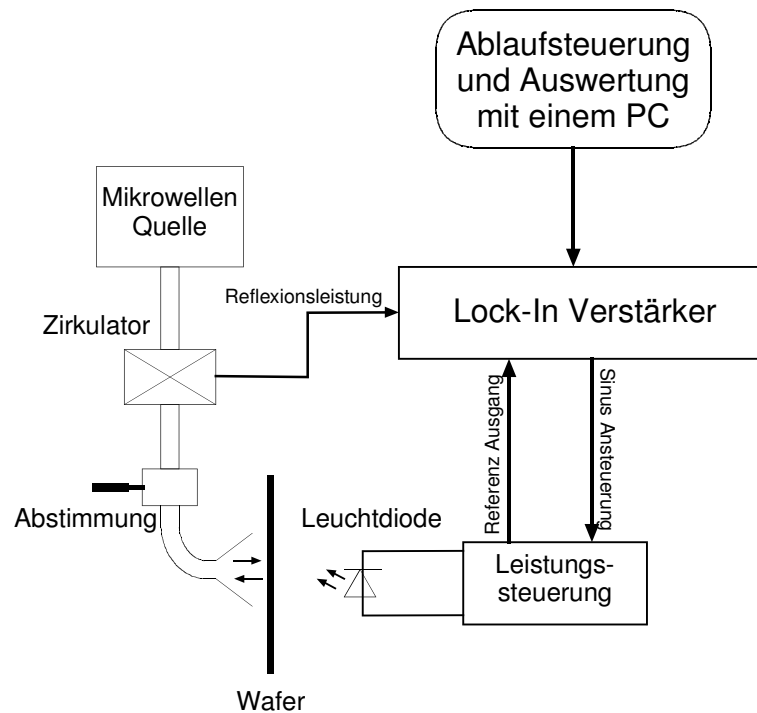


Bild 9.21: Schematischer Aufbau der Messung von Ladungsträgerlebensdauern.

bestimmt. In dem Bild 9.21 ist eine schematische Darstellung der Meßanordnung wiedergegeben. Die Mikrowellenleistung wird von der Vorderseite des zu untersuchenden Wafers eingestrahlt und die optische Anregung der Ladungsträgerdichten erfolgte von der Rückseite. Die Lichtleistung der Leuchtdiode wurde sinusförmig moduliert. Mittels eines Lock-In Verstärkers wurde dann die frequenzabhängige Modulation der Ladungsträgerdichte über die Leistung der rückgekoppelten Mikrowelle gemessen. Da sowohl die Anregung der Ladungsträger über das eingestrahlte Licht an der Oberfläche und im Volumen nicht eindeutig quantitativ bestimmt ist als auch die Reflexion der Mikrowelle im Volumen des Halbleiters nicht einfach bestimmt werden kann, kann diese Messung ohne umfangreiche analytische Verfahren keine quantitative Aussage über die Ladungsträgerbeweglichkeiten erbringen. Das Verfahren wurde auch nur zur qualitativen Bestimmung der Änderung der Ladungsträgerbeweglichkeiten nach einer thermischen Behandlung der beschichteten Halbleiter benutzt.

Die Steuerung und Auswertung der Messung erfolgte über eine Software, die mit der objektorientierten Sprache TestPoint erstellt wurde. Die Darstellung einer Messung im Bodediagramm ist in Bild 9.22 wiedergegeben.

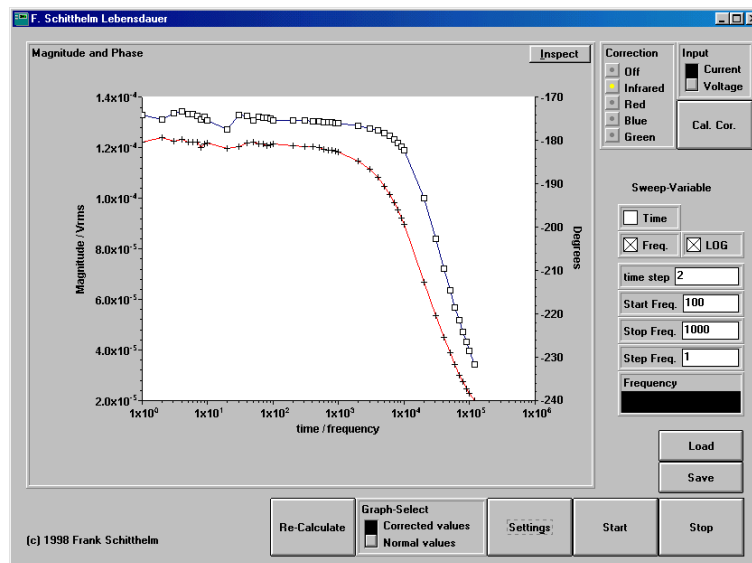


Bild 9.22: Aufnahme des Amplituden- und Phasenganges der reflektierten Mikrowellenleistung in Abhängigkeit der anregenden Lichtquelle.

Mit der Software konnten alle gerätespezifischen Funktionen eingestellt werden. Außerdem bestand die Möglichkeit, den Frequenz- und Amplitudengang der Meß-

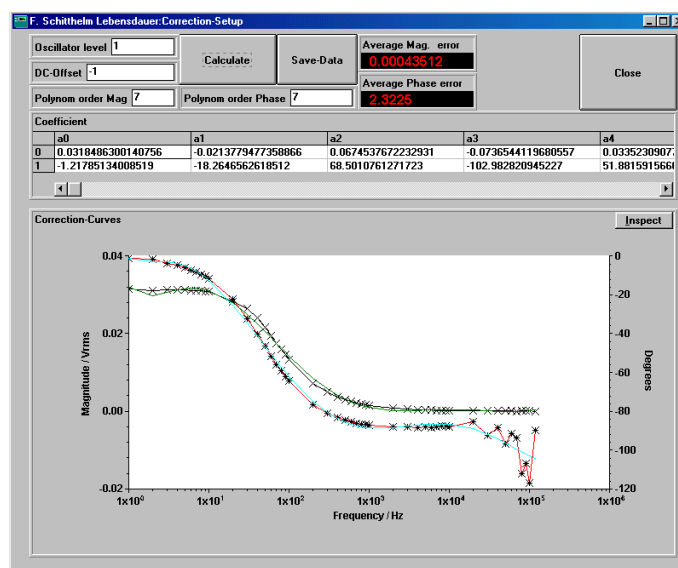


Bild 9.23: Korrektur des Phasen- und Amplitudenganges

anordnung zu kompensieren. In Bild 9.23 ist der Programmteil zur Aufnahme und Berechnung der Kompensationskoeffizienten dargestellt.

Da der Meßverstärker des Lock-In Verstärkers gerade im niederfrequenten Bereich einen starken Einfluß auf den Amplituden- und Phasenverlauf der Messung hatte, wurde diese Kalibrationsmöglichkeit eingeführt.

## Stichwortverzeichnis

|  |   |
|--|---|
| <b>A</b>   | Flachbandkapazität.....102, 108             |
| Absorptionskoeffizient.....31                                  | Flachbandspannung.....46, 89                |
| Absorptionskonstante.....36, 38                                | Fowler-Nordheim.....51                      |
| Aktivierungsenergie.....8, 10, 44, 57, 65, 70f., 73ff., 79, 81 | Frenklach.....7                             |
| Aromate.....26, 61   | <b>G</b>                                    |
| Arrhenius.....64f., 70, 73, 79, 82                             | Gitterstreuungen.....73, 81                 |
| Ausheilprozeß.....45   | Gitterstruktur.....43                       |
| Austrittsarbeit.....49   | Glaselektrode.....103                       |
| Austrittsarbeitsdifferenz.....90                               | Gleichgewichtsreaktion.....100              |
| <b>B</b>   | Gleichgewichtszustand.....98                |
| Bahnwiderstände.....69   | Glühkathode.....25                          |
| Barriere.....64f.  | Graphit.....5                               |
| Barrierenabsenkung.....53f.                                    | Graphitgitter.....5                         |
| Barrierenhöhe.....51f., 55, 71, 74f.                           | Grenzfläche.....43, 48                      |
| Beweglichkeit.....58   | Grenzflächenpotential.....98                |
| Bildkraft.....49   | Grenzflächenzustände.....48                 |
| Brechungsindex. .31ff., 35ff., 40, 44f., 60                    | <b>H</b>                                    |
| <b>C</b>   | Heißdraht-Dissoziation.....11               |
| Constant-Charge-Mode.....105f.                                 | Helmholtzebenexviii.....99                  |
| <b>D</b>   | Helmholtzkapazität.....99                   |
| Diamantsynthese.....4, 9, 11f., 16                             | HFCVD-Technik.....12                        |
| Dielektrizitätskonstante.....III, 54f., 63ff., 68f., 71, 74    | Hochspannung.....16, 19, 129f.              |
| Differenzsensor.....121  | Hopping.....52, 56                          |
| Diffusionskoeffizient.....56                                   | Hot Filament.....11                         |
| Doppelschicht.....99   | Hydrocarbonschichten.....6                  |
| Dunkelfeld.....14  | Hystereseeffekte.....75                     |
| <b>E</b>   | <b>I</b>                                    |
| Eingangskennlinie.....104                                      | IEEE488.....132, 138f.                      |
| Einschwingverhalten.....119                                    | IGBT.....130                                |
| EIS-Struktur.....42f., 101                                     | Impedanzmeßgerät.....101                    |
| elektrochemische Doppelschicht.....98                          | Inversionsrandschicht.....85, 90            |
| Elektronenaustrittsarbeit.....87                               | Ionenaktivität.....98, 100                  |
| Elektronenmasse.....51   | Ionenstrahltechnik.....11                   |
| Energiebänder.....52   | Ionenstrahlfrequenz.....17                  |
| Energiebandverlauf.....49                                      | ISFET.....1                                 |
| <b>F</b>   | Isolator.....48ff., 55ff., 62, 74f., 79, 82 |
| Feldeffekttransistor.....1f., 76, 106                          | isotherme Plasmen.....12                    |
| Fermi-Dirac Statistikxii.....55                                | <b>K</b>                                    |
| Ferminiveau.....84   | Kaltwandreaktor.....16                      |
|  | Kantenbedeckung.....97                      |
|  | Kapazitätsregeler.....103                   |
|  | Kleinsignalkapazität.....88                 |
|  | Kohlenstoffbindung.....7, 11, 38            |



|                                   |                             |                                       |                 |
|-----------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|-----------------|
| Kohlenstoffformen.....            | 6                           | Plasmafrequenz.....                   | III, 14         |
| Kohlenwasserstoffe.....           | 45                          | Plasmainpedanz.....                   | 18              |
| Konstant-Kapazitätsmodus.....     | 102                         | plasmaunterstütztes CVD-Verfahren.... | 4               |
| Korrelationskoeffizient.....      | 67, 69ff.                   | Poisson Gleichung.....                | 57              |
| Kryostat.....                     | 131, 133                    | Polymerisation.....                   | 27              |
| Kurzzeittemperung.....            | 43                          | Poole-Frenkel.....                    | 53, 63          |
| <b>L</b>                          |                             | Poole-Frenkel Effekt.....             | 52              |
| Ladungsträgerbeweglichkeit.....   | III, 73                     | Potentialabsenkung.....               | 50              |
| Ladungsträgerbeweglichkeiten..... | 143                         | Potentialbarriere.....                | 49              |
| Ladungsträgerdichte.....          | 55                          | Pufferlösung.....                     | 103f., 108      |
| Ladungsträgerlebensdauer.....     | 45ff.                       | <b>Q</b>                              |                 |
| Ladungsträgertransport.....       | 48                          | Quantenmechanik.....                  | 51              |
| Ladungsverschiebung.....          | 92                          | <b>R</b>                              |                 |
| Langzeitstabilität.....           | 117                         | Raumladung.....                       | 53, 57, 76      |
| Lebensdauerermessung.....         | 45, 47                      | Raumladungskapazität.....             | 87              |
| Leitfähigkeit.....                | 4ff., 36, 52, 55, 60ff., 66 | Raumladungszone.....                  | 53, 57, 85, 90  |
| Leitfähigkeitskonstante.....      | 65                          | Referenzelektrode.....                | 3, 98, 102, 104 |
| Leitungsband.....                 | 52                          | Richardson Konstante.....             | III, 50, 65     |
| Leitungsmechanismus.....          | 63                          | Richardson-Gesetz.....                | 50              |
| <b>M</b>                          |                             | RS232.....                            | 132, 138f.      |
| Massenspektrometer.....           | 25, 28                      | RTP.....                              | 44, 60          |
| Mehrkanalimpedanzmeßgerät.....    | 136                         | <b>S</b>                              |                 |
| Mesa-Struktur.....                | 59                          | Schottky Emission.....                | 49, 54          |
| Meßzellenküvette.....             | 108                         | Schottky Theorie.....                 | 50              |
| Mikrowellenplasma.....            | 14, 32f.                    | Schottky-Richardson Mechanismus....   | 64              |
| Mikrowellenquelle.....            | 21, 40, 46                  | Schottky-Richardson-Gesetz.....       | 50              |
| MIM-Struktur.....                 | 49, 59                      | Schrödinger Gleichung.....            | 51              |
| MIS-Struktur.....                 | 45ff., 59                   | Siliziumkarbid.....                   | 69              |
| <b>N</b>                          |                             | Siliziumnitrid.....                   | 43, 63, 106     |
| Nernst.....                       | 100, 107                    | Siliziumoxid.....                     | 51              |
| Nernstix.....                     | 100                         | Site-Binding-Modell.....              | 98, 100         |
| Niederdrucksynthese.....          | 11                          | Solvathülle.....                      | 99              |
| Niederdruckverfahren.....         | 9f., 41                     | Speichereffekt.....                   | 75              |
| <b>O</b>                          |                             | spektroskopisches Ellipsometer.....   | 32              |
| Oberflächenpotential.....         | 99                          | Sperrschichtkapazität.....            | 85              |
| Oberflächensite.....              | 100                         | Spiegelladung.....                    | 50              |
| <b>P</b>                          |                             | Sprungfrequenz.....                   | 56              |
| Parallelersatzschaltbild,.....    | 88                          | Sputtern.....                         | 59              |
| pH-Empfindlichkeit.....           | 2                           | Störstellen.....                      | 48              |
| pH-Sensitivität.....              | 1                           | Störstellenerschöpfung.....           | 74, 82          |
| pH-Sensor.....                    | 16                          | Strahlenschäden.....                  | 43, 45, 60      |
| Phasengrenzzustände.....          | 86                          | <b>T</b>                              |                 |
| Phasengrenzzustandsdichte.....    | 86, 90                      | Tantalpentoxid.....                   | 2, 16, 18, 63   |
| Phasengrenzzustandsdichten.....   | 88                          | Temperatur-Gasspektrum.....           | 43              |
|                                   |                             | Temperaturabhängigkeit.....           | 57ff., 71       |

|                              |                    |                            |            |
|------------------------------|--------------------|----------------------------|------------|
| Temperaturkoeffizienten..... | 58                 | <b>U</b>                   |            |
| Temperung.....               | 45                 |                            |            |
| TestPoint.....               | 132, 135, 140, 144 | Umwandlungstemperatur..... | 45         |
| thermionischer Effekt.....   | 55                 | <b>V</b>                   |            |
| thermische Desorption.....   | 44                 | Vernetzungsgrad.....       | 6          |
| thermische Emission.....     | 49                 | Vierleitertechnik.....     | 88         |
| thermische Plasmen.....      | 15                 | <b>W</b>                   |            |
| thermische Stabilität.....   | 45                 | Wachstumsprozeß.....       | 7          |
| Titration.....               | 141f.              | <b>Z</b>                   |            |
| Transportgleichung.....      | 55                 | Zustandsdiagramm.....      | 9          |
| Transportmechanismen.....    | 48                 | Zyklotronfrequenz.....     | III, 14    |
| Transportmechanismus.....    | 48                 | Zyklotronresonanz.....     | 14, 22, 24 |
| Trapstelle.....              | 52, 58, 79         |                            |            |
| Tunnelstrom.....             | 51                 |                            |            |

- 1 N. J. Ianno, S. Heckens, J. S. Hale: „Chemical and thermal resistance of diamond-like carbon thin films“, Appl. Phys. Commun. 12 (1) (1993) 105-119
- 2 W. Treichel, H. Voigt, F. Schitthelm, D. Meissner: „pH-Sensitivity of Diamond-like Carbon Layers“, 5<sup>th</sup> International Meeting on Chemical Sensors, Rome 1994
- 3 W. Treichel: „Modellierung und Elektrochemische Charakterisierung integrierter Ionensensitiver Feldeffektsensoren“, Dissertation, Universität Hannover, VDI Düsseldorf, Reihe 17, Nr. 120, 1994
- 4 H. Voigt: „Diamantartiger Hartkohlenstoff als neue Beschichtung für ionensensitive Feldeffekttransistoren“, Dissertation, Universität Hannover, Shaker Verlag, Aachen, ISBN 3-8265-3389-5, 1997
- 5 D. P. Dowling, M. J. Ahern, T. C. Kelly: „Characterization study of diamond and diamond-like carbon“, Surf. Coat. Technol. 53 (1992) 177-183
- 6 S. Jamasb, S. Collins, R. L. Smith: „A physical model for drift in pH ISFETs“, Sensors and Actuators B , 49, 146-155, Elsevier Science, 1998
- 7 P. Woias, L. Meixner, P. Fröstl: „Slow pH response effects of silicon nitride ISFET sensors“, Sensors and Actuators B, 48, 501-504, Elsevier Science, 1998
- 8 L. Bousse, S. Mostarshed: „Comparison of hysteresis of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pH-sensing insulators“, Sensors and Actuators B, 17, 157-164, Elsevier Science, 1994
- 9 J. E. Field: „Natural Diamond: The Standard“, Diamond and Diamond-Like Films and Coatings, Plenum Press, New York, pp.19, 1991
- 10 D. R. Gilbert, R. Singh: „Dynamic growth effects during low-pressure deposition of diamond films“, Applied Physics Letters, 70(15), 1974-1976, 1997
- 11 Han-Chang Shih, Chia-Pin Sung, Yung-Sen Tang: „Formation and characterization of diamond crystals synthesized by microwave plasma CVD system“, Journal of the Chinese Institute of Engineers, Vol. 13, No. 6, pp. 697-702, 1990
- 12 J.C. Angus, F.A. Buck, M. Sunkara, T.F. Groth, C.C. Hayman, R. Gat: „Diamond growth at low pressures“, MRS Bulletin, pp. 38-47, October 1989
- 13 T. R. Anthony: „Methods of Diamond making“, Diamond and Diamond-Like Films and Coatings“, Plenum Press, New York, 555-577, 1991
- 14 S. Aisenberg, R. Chabot: „Ion-Beam Deposition of Thin Films of Diamondlike Carbon“, Journal of Applied Physics, Volume 42, No. 7, 2953-2958, 1971

- 15 J. Robertson: „Properties of diamond-like carbon“, Surface and Coatings Technology, 50, 185-203, 1992
- 16 J. Robertson: „Structure and electronic properties of Diamond-like Carbon“, Diamond and Diamond-Like Films and Coatings“, Plenum Press, New York, 331-356, 1991
- 17 M. Frenklach, K. E. Spear: „Growth mechanism of vapor-deposited diamond“, Journal of Materials Research, Vol.3, No.1, pp.133, 1988
- 18 A. Grill, B.S. Meyerson, V.V. Patel: „Diamondlike carbon films by rf plasma assisted chemical vapor deposition from acetylene“, IBM J. Res. Develop., Vol. 34, No. 6, 1990
- 19 J. C. Angus, Y. Wang: „Diamond-like hydrocarbon and carbon films“, Diamond and Diamond-Like Films and Coatings“, Plenum Press, New York, 173-192, 1991
- 20 M. Frenklach: „Theory and models for nucleation and growth of Diamond films“, Diamond and Diamond-Like Films and Coatings“, Plenum Press, New York, 499-523, 1991
- 21 Percy Williams Bridgman, „Nobel Price in Physics 1946: for the invention of an apparatus to produce extremely high pressures, and for the discoveries he made therewith in the field of high pressure physics.“, Presentation Speech by Professor A. E. Lindh, member of the Nobel Committee for Physics, The Nobel Foundation, 1946
- 22 S. Aisenberg, R. Chabot: „Ion-Beam Deposition of Thin Films of Diamondlike Carbon“, Journal of applied physics, Volume 42, Number 7, 2953-2958, June 1971
- 23 J.B. Jui, R.C. Fang: „The influence of bias on gaseous composition and diamond growth in a hot-filament chemical vapour deposition process“, J. Phys. D: Appl. Phys. 29, 2759-2762, 1996
- 24 I. J. Ford: „Boundaries of the diamond domain in the C-H-O diagram of carbon film deposition“, J. Phys. D: Appl. Phys. 29, 2229-2234, 1996
- 25 Ming-Rong Shen, Hao Wang, Zhao-Yuan, Chao-Ye, Zhao-Xing Ren: „Modelling the substrate-temperature-dependence of diamond film growth“, J. Phys.: Condens. Matter 8, 8953-8958, 1996
- 26 G. Bruno, P. Capezzuto, A. Madan: „Plasma deposition of amorphous silicon-based materials“, Academic Press, 1995, ISBN 0-12-137940-X
- 27 C. Kittel: „Einführung in die Festkörperphysik“, 292-293, R. Oldenbourg Verlag München, Wien 1968

- 28 I. Wolff: „Grundlagen und Anwendungen der Maxwellschen Theorie II“, B.I.-Hochschultaschenbücher, Band 731, Mannheim 1970, ISBN 3-411-00731-1
- 29 M. Frenklach, K.E. Spear: „Growth mechanism of vapor-deposited diamond“, Journal Material Res. 3 (1), 133-140, Material Research Society, 1988
- 30 A. Grill: „Plasma-deposited carbon and related materials“, IBM Journal Res. Develop., Vol. 43 No. 1,2, January/March 1999
- 31 O. Stenzel, R. Petrich, M. Vogel: „The optical constants of the so-called “diamand-like“ carbon layers and their description in terms of semiempirical dispersion models“, Optical Materials 2, 125-142, Elsevier Science, 1993
- 32 E. Dunlop, J. Haupt, K. Schmidt, W. Gissler: „Hardness and Young' s modulus of diamond-like carbon films prepared by ion beam methods“, Diamond and Related Materials 1, 644-649, Elsevier Science, 1992
- 33 J. Ristein, J. Schäfer, L. Ley: „Effective correlation energies for defects in a-C:H from a comparison of photoelectron yield and electron spin resonance experiments“, Diamand and Related Materials 4, 508-516, Elsevier Science, 1995
- 34 J. E. Field: „Natural Diamonds: The Standard“, Diamond and Diamond-Like Films and Coatings“, Plenum Press, New York, 17-35, 1991
- 35 S.M. Sze: „Semiconductor devices: Physics and Technology“,
- 36 Z. L. Akkerman, H. Efstathiadis, F.W. Smith: „Thermal stability of diamondlike carbon films“, J. Appl. Phys. 80, 3068-3075, American Institute of Physics, 1996
- 37 Manju Malhotra, Satyendra Kumar: „Thermal gas effusion from diamond-like carbon films“, Diamond and Related Materials 6, 1830-1835, Elsevier Science, 1997
- 38 Charles Kittel, „Einführung in die Festkörperphysik“
- 39 G. Barbottin, A. Vapaille, „Instabilities in Silicon devices“, Volumen 1, ISBN 0444879447
- 40 G. Barbottin, A. Vapaille, „Instabilities in Silicon devices“, Volumen 2, ISBN 0444700161
- 41 S.M. Sze: „Physics of Semiconductor Devices“, 2<sup>nd</sup> Edition, John Wiley & Sons Inc., New York, ISBN 0-471-09837-X, 1981
- 42 G. Barbottin, A. Vapaille: „Instabilities in silicon devices, Silicon Passivation and Related Instabilities“, Volume 1, Elsevier science publishers B.V., Netherland, ISBN 0-444-87944-7, 1986

- 43 W.v. Münch: „Werkstoffe der Elektrotechnik“, Teubner Studienskripten, 4. überarbeitete Auflage, Stuttgart, ISBN 3-519-30011-7, 1982
- 44 E.G. Gerstner, D.R. McKenzie: „Fabrication and characterization of novel electronic devices using tetrahedral amorphous carbon“, Diamond and Related Materials 7, 1172-1177, Elsevier Science, 1998
- 45 D.E. Yates, S. Levine, T.W. Healy: „Site-binding model of the Electrical Double Layer of the Oxide/Water interface“, Journal of Chem. Soc. Faraday Trans. 70, 1807, 1974
- 46 F. Schitthelm: „Entwicklung eines Mehrkanal Impedanzmeßgerätes“, Diplomarbeit 1987, Universität Hannover
- 47 VIMAS: „Vorprojekt integrierte mikroanalyse Systeme“, BMBF Forschungsprojekt

## **Wissenschaftlicher Werdegang**

### **Studium**

---

Oktober 1984 - Dezember 1991 Studium der Elektrotechnik an der Universität Hannover, Diplom am 10.12.1991, Verleihung des Studienpreises des VDE am 11.02.1992

### **Beruflich-/Wissenschaftlicher Werdegang**

---

01.03.1987 - 31.08.1987 Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Quantenoptik, Universität Hannover

01.10.1989 - 31.12.1991 Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Halbleitertechnologie und Werkstoffe der Elektrotechnik, Universität Hannover

15.01.1992 - 31.12.1992 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Halbleitertechnologie und Werkstoffe der Elektrotechnik, Universität Hannover

01.01.1993 - 31.12.1998 Akademischer Rat auf Zeit am Institut für Halbleitertechnologie und Werkstoffe der Elektrotechnik, Universität Hannover

01.01.1999 - 31.04.1999 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Halbleitertechnologie und Werkstoffe der Elektrotechnik, Universität Hannover

seit 01.05.1999 Mitarbeiter bei der Firma Centrotherm in Blaubeuren Deutschland. Unter anderem wissenschaftliche Betreuung von nationalen und internationalen Forschungsprojekten im Bereich der Photovoltaik.