

# Piezoresistive nano-Cermet-Funktionsschichten für Hochtemperaturanwendungen

Steffen Uhlig, Hanna Schmid-Engel und Günter Schultes  
 guenter.schultes@htw-saarland.de  
 ZeMA gGmbH, Zentrum für Mechatronik und Automatisierungstechnik  
 66121 Saarbrücken, Deutschland

## Kurzfassung

Dünnschichten der Materialklasse nano-Cermets, bestehend aus  $\text{SiO}_2$  und Pt wurden auf ihre piezoresistiven Eigenschaften hin untersucht. Testwiderstände, hergestellt in Co-Sputter Prozessen bei Substrattemperaturen von  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , zeigen unter einer gleichförmiger Dehnung von  $\varepsilon = 0,2\text{ }‰$  eine Dehnungsempfindlichkeit (k-Faktor) von  $k = 18$ . Diese Dehnungsempfindlichkeit bleibt bei Messungen an Luft mindestens bis  $250\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten. Temperungen bis  $600\text{ }^\circ\text{C}$  unter Vakuum führen zu keiner Veränderung des k-Faktors. Die vermessenen Proben zeigen einen  $R_{\text{sq}} = 1\text{ M}\Omega/\text{sq}$  und einen Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes zwischen  $-2000$  und  $-600\text{ ppm/K}$ . In Strukturuntersuchungen kann eine kristalline Pt-Phase durch Röntgendiffraktometrie (XRD) nachgewiesen werden. Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen belegen die nano-Cermet Struktur mit kristallinen Pt-Clustern eingebettet in eine röntgenamorphe  $\text{SiO}_2$  Matrix.

**Key words:** Sensorschichten, Cermet, Hochtemperatur, Dehnungsempfindlichkeit, Druckmessung

## Einleitung

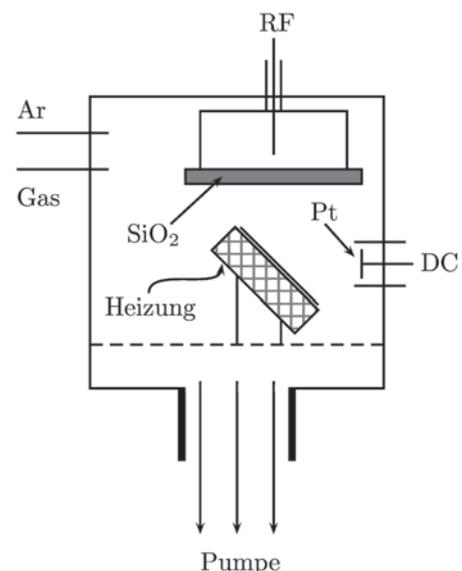
Für vielfältige Anwendungen besteht der Bedarf, Drücke und Kräfte bei Temperaturen deutlich oberhalb von  $200\text{ }^\circ\text{C}$  zu messen. In Sensoren werden für entsprechende Messungen kapazitive oder piezoresistive Effekte ausgenutzt. Nachteile der kommerziell eingesetzten piezoresistiven Materialien sind eine teilweise geringe Dehnungsempfindlichkeit (k-Faktor), die Temperaturinstabilität des Messsignals und die thermodynamisch-chemische Beständigkeit der Materialien.

Wrbaneck et al [1] haben in einer Übersichtsarbeit hochtemperaturtaugliche piezoresistive Materialien zusammengefasst. Unter den Beispielen befinden sich Materialsysteme wie AlN ( $k \sim 15$ ), ITO ( $k \sim -11$ ) und Al:ITO ( $k \sim 8$ ) [1]. Des Weiteren sind in der Literatur Materialien wie TaN ( $k \sim 4$ ) [2] und ITO-Pt ( $k \sim -26$ ) [3] bekannt, welche bei Temperaturen oberhalb von  $900\text{ }^\circ\text{C}$  erhöhte Dehnungsempfindlichkeiten zeigen. An hochtemperaturtauglichen Cermet-Systemen, bestehend aus einer  $\text{SiO}_2$  Matrix mit eingelagerten Metallclustern, wurden Dehnungsempfindlichkeiten an Cr- $\text{SiO}_2$  Systemen von  $k \sim 9$  [4] und an NiCr/Au- $\text{SiO}_2$  Systemen von  $k \sim 10$  [5] ermittelt.

In der hier präsentierten Studie wird das nano-Cermet System Pt- $\text{SiO}_2$ , hergestellt durch ein Co-Sputter Verfahren, in Hinblick auf piezoresistive Eigenschaften und Hochtemperaturstabilität untersucht.

## Experimente

Dünnschichten aus Pt- $\text{SiO}_2$  wurden in einer Sputteranlage mit rechtwinkliger Targetanordnung (siehe Abb. 1) auf Si/ $\text{SiO}_2$ -Substraten ( $12\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ , Si-Wafer mit  $300\text{ nm}$  thermischen Oxid) abgeschieden. Die Erzeugung der Widerstandsstrukturen erfolgte durch Schattenmasken (siehe Abb. 2).



**Abb. 1** Prinzipskizze der Beschichtungsanlage für den nano-Cermet Prozess.

Weitere Parameter des Sputterprozesses sind in Tab. 1 zusammengefasst. Anschließend wurden die Proben mit einer Kontaktschicht (Abb. 2, Schattenmaskentechnik) aus CrNi versehen (40 nm). Die Vermessung der Dehnungsempfindlichkeit der nano-Cermet Widerstände erfolgte in einer eigens entwickelten Messvorrichtung mittels Vier-Leiter-Messtechnik (s. Abb. 2). Bei dieser wird die Probe durch Biegen auf einen Radius einer gleichförmigen Dehnung ausgesetzt (s. Abb. 3). Die Dehnungsempfindlichkeit (k-Faktor) errechnet sich aus den Widerständen der gedehnten und ungedehnten Probe ( $R$ ), sowie dem Biegeradius ( $r = 842$  mm) und der Substratdicke ( $d = 0,380$  mm) nach:

$$k = \frac{R_{\text{belastet}} - R_{\text{unbelastet}}}{R_{\text{unbelastet}}} \times \frac{2r}{d} \quad (1)$$

Da sich die Messanordnung in einer Temperatorkammer befindet, sind Messungen bis 250 °C möglich. Der Temperaturkoeffizient des Widerstandes ( $TKR$  in ppm/K) lässt sich nach

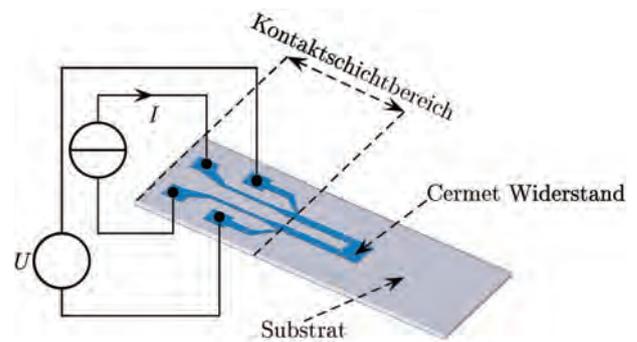
$$TKR = \frac{R_T - R_{30^\circ C}}{T - 30^\circ C} \times 10^6 \quad (2)$$

berechnen, wobei die Widerstände der ungedehnten Probe bei 30 °C beziehungsweise der entsprechenden Messtemperatur  $T$  verwandt werden.

**Tabelle 1** Parameter des Sputterprozesses

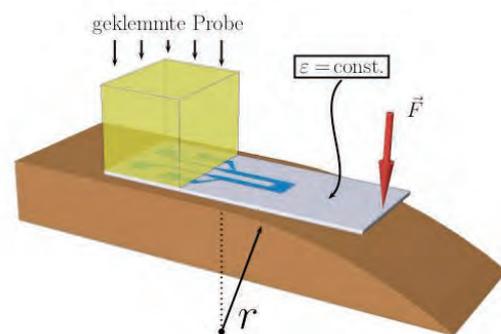
Restgasdruck	< 2e-6 mbar
Prozessdruck	5e-3 mbar
Gasfluss	20 sccm Ar
Substrattemperatur	400 °C
Leistung SiO <sub>2</sub> -Target	300 W RF
Leistung Pt-Target	60 W DC
Sputterzeit	15 min

Ausgewählte Proben wurden verschiedenen Temperatureschritten unterzogen und bei bis zu 300 °C an Luft (Umluft-Laborofen) bzw. bis zu 600 °C in Vakuum (Rohröfen) ausgeheizt um die Schichtstabilität und die Stabilität der Dehnungsempfindlichkeit zu untersuchen.



**Abb. 2** Layout einer Probe zur Vermessung der Dehnungsempfindlichkeit inklusive der Kontaktierung.

Materialanalytisch wurden die Dünnschichten mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie (XRD), der Rasterelektronenmikroskopie (REM mit EDX) und der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht. Für die XRD-Untersuchungen wurde eine nano-Cermet Schicht auf ein röntgenamorphes Saphirsubstrat abgeschieden und im  $\Theta/2\Theta$  Modus vermessen (mit  $\text{Cu}_{K,\alpha}$  Strahlung). An den Rohdaten wurden zunächst ein Untergrundabzug und ein Abzug des  $\text{Cu}_{K,\alpha 2}$  Anteils durchgeführt, bevor weitere Auswertungen vorgenommen wurden. Mit Hilfe von EDX-Analysen wurde die Schichtzusammensetzung an ausgewählten k-Faktor-Proben durchgeführt (JEOL REM, 6 keV). Hierbei kamen Referenzproben auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substraten zum Einsatz. Dies war notwendig, um mit Sicherheit bestimmen zu können, dass das EDX-Signal aus der Dünnschicht und nicht aus dem Substrat stammt. Auf diese Weise lies sich eine Verfälschung der EDX-Analyse vermeiden. TEM-Untersuchungen wurden am Leibnitz Institut für Neue Materialien in Saarbrücken durchgeführt. Hierfür wurden auf  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Trägern nano-Cermet Schichten einer Dicke von 50 nm abgeschieden.

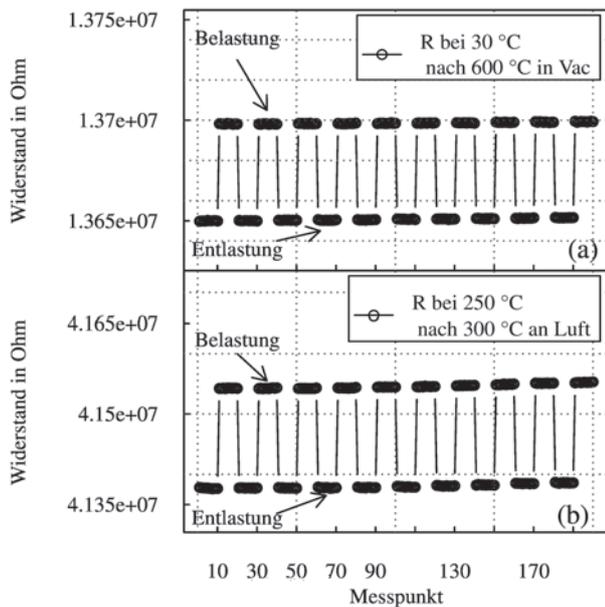


**Abb. 3** Anordnung zur Vermessung der Dehnungsempfindlichkeit.

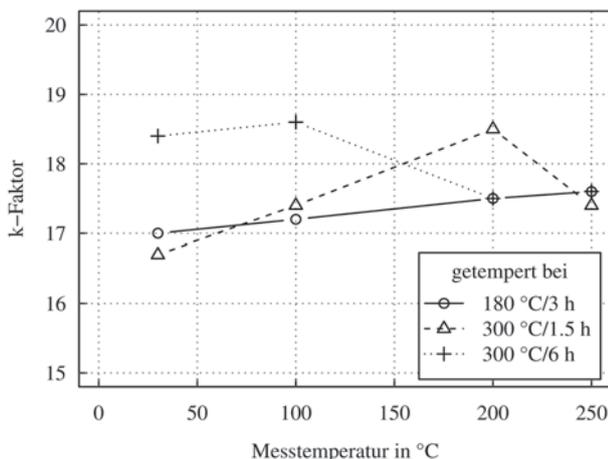
## Ergebnisse

Die Flächenwiderstände der Proben wurden zu 1 M $\Omega$ /sq bis 10 M $\Omega$ /sq bei Schichtdicken um 350 nm bestimmt (Profilometer-Messung). Abb. 4 zeigt die Widerstandsentwicklung zweier Proben im Wechsel zwischen Belastung (0,2 % Dehnung) und Entlastung. Ein deutlicher Hub des Widerstandes unter Belastung und sehr stabile Widerstandswerte in den Messzyklen sind zu beobachten.

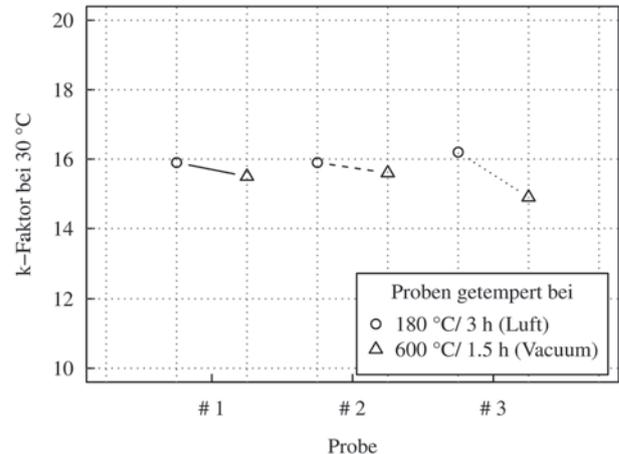
In Abb. 5 sind ausgewählte k-Faktor Messungen einer Probe nach einer Reihe von Temperprofilen dargestellt.



**Abb. 4** Widerstandsänderung von Proben unter Belastung und Entlastung. Dargestellt sind Messungen an Proben bei 30 °C nach einer Temperung bei 600 °C in Vakuum (a) und bei 250 °C nach einer Temperung bei 300 °C an Luft (b).



**Abb. 5** k-Faktor Messungen an einer Probe nach verschiedenen Temperprofilen



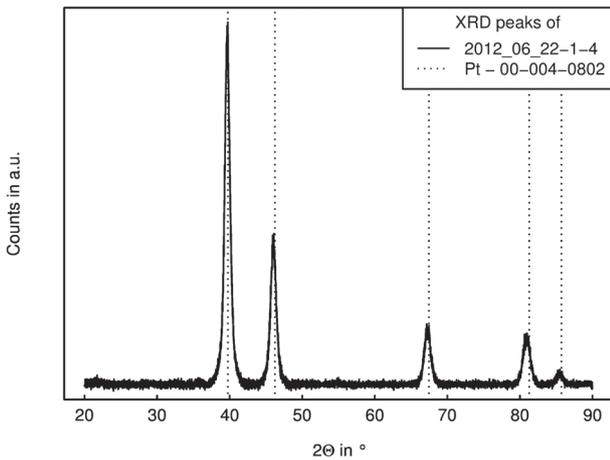
**Abb. 6** k-Faktoren an verschiedenen Proben nach Temperungen bis zu 600 °C.

Die Messungen wurden jeweils bis 250 °C durchgeführt und k-Faktoren zwischen  $k = 17$  und  $k = 19$  erzielt. Eine merkliche Degradation der Empfindlichkeit in Abhängigkeit der Temperatur konnte nicht festgestellt werden.

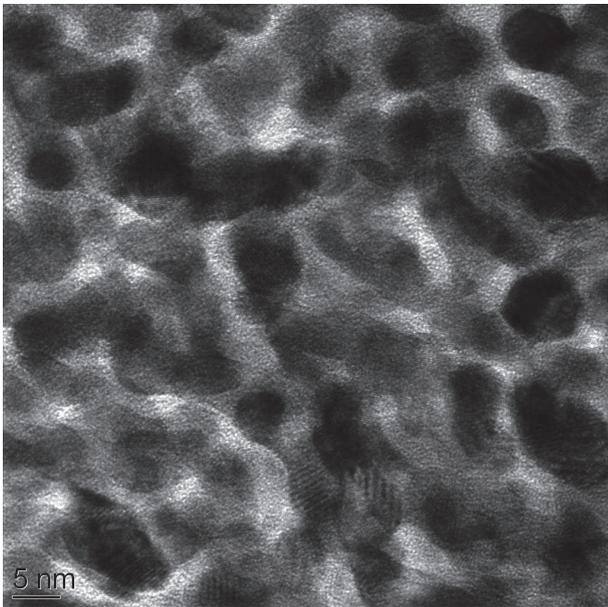
In Abb. 6 sind ausgewählte k-Faktor Messungen an Proben, getempert bei 600 °C in Vakuum, dargestellt. Es sind keine signifikanten Veränderungen der Dehnungsempfindlichkeiten ( $k \sim 16$ ) nach den Temperaturbehandlungen festzustellen.

Bei allen Experimenten zur Dehnungsempfindlichkeit wurde der *TKR* bestimmt, es wurden Werte zwischen -2000 ppm/K und -600 ppm/K ermittelt.

In den Strukturuntersuchungen der Dünnschichten konnte mit Hilfe des XRD eine kristalline Pt-Phase, jedoch keine SiO<sub>2</sub>-Phase nachgewiesen werden (s. Abb. 7). Untersuchungen am TEM bestätigten diese Ergebnisse. Hier konnten kristalline Pt-Cluster, die in eine amorphe SiO<sub>2</sub> Matrix eingebettet sind, nachgewiesen werden (s. Abb. 8).



**Abb. 7** Diffraktogramm einer Pt-SiO<sub>2</sub> nano-Cermet Dünnschicht auf einem Saphirsubstrat. Deutlich sind Pt-Peaks, jedoch keine SiO<sub>2</sub>-Peaks erkennbar.



**Abb. 8** TEM-Aufnahme an einer nano-Cermet Dünnschicht (50 nm). Die dunklen Bereiche entsprechen den Pt-Clustern, die in eine SiO<sub>2</sub>-Matrix (helle Bereiche) eingebettet sind.

Die Pt-Cluster haben einen Durchmesser von 5 nm bis 10 nm. Die Schichtzusammensetzung (Verhältnis von SiO<sub>2</sub> zu Pt) wurde durch Variation der Leistungen an den Targets eingestellt. Der Gehalt an Pt in geeignet erscheinenden Sensorschichten wurde in REM-EDX Messungen zu ca. 40 at% ermittelt.

## Diskussion

An den hier untersuchten nano-Cermet Systemen aus Pt-SiO<sub>2</sub> wurden Dehnungsempfindlichkeiten

bis  $k = 18$  gemessen. Verglichen mit Arbeiten an ähnlichen Cermet Systemen wurde somit eine Steigerung um den Faktor 2 erreicht [4,5]. Des Weiteren sind die ermittelten Dehnungsempfindlichkeiten mit den Kennwerten von ITO-Pt System ( $k \sim -26$ , s. [3]) und AlN ( $k \sim 15$ , s. [1]) vergleichbar.

In ersten Temperaturbelastungstests konnte gezeigt werden, dass die gemessenen  $k$ -Faktoren mindestens bis 250 °C stabil sind. Zusätzlich konnte keine signifikante Degeneration der Dehnungsempfindlichkeit nach erfolgten Temperungen bis 300 °C an Luft beziehungsweise 600 °C in Vakuum festgestellt werden. Tests bei höheren Temperaturen stehen noch aus. Da sowohl Pt als auch SiO<sub>2</sub> hochtemperaturstabil und chemisch weitgehend inert sind, haben Sensorschichten aus Pt-SiO<sub>2</sub> ein hohes Potential für den Einsatz in hochtemperaturtauglichen Kraft- und Drucksensoren.

Als nachteilig für die Anwendungen in Sensoren könnte sich der hohe Flächenwiderstände der hier vorgestellten Dünnschichten erweisen. Die ermittelten Werten von 1 MΩ/sq bis 10 MΩ/sq sind um drei bis vier Zehnerpotenzen höher als die an anderen Cermet Sensorschichten gemessenen [4,5]. Diese großen Unterschiede im Flächenwiderstand können auf die jeweiligen Schichtzusammensetzungen zurückgeführt werden. Die Cermet Systeme aus [4,5] weisen Metallgehalte > 60 at% und einen Sauerstoffüberschuss O/Si > 3 auf. An den von uns vorgestellten Dünnschichten ermittelte sich das O/Si-Verhältnis zu ungefähr 2 (gemäß der Stöchiometrie von SiO<sub>2</sub>) und der Pt-Gehalt auf 40 at%. Es wird somit die Möglichkeit in Betracht gezogen, das nano-Cermet System Pt-SiO<sub>2</sub> weiter zu optimieren um den Flächenwiderstand zu verringern bei gleichzeitiger Beibehaltung oder weiterer Steigerung der Dehnungsempfindlichkeit. Auch eine anderes Layout des Widerstandes in Form einer Interdigitalstruktur würde den Widerstand um Größenordnungen reduzieren.

## Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Dehnungsempfindlichkeit des Pt-SiO<sub>2</sub> nano-Cermet Systems untersucht. Es konnten  $k$ -Faktoren bis  $k = 18$  gemessen werden, welche bei Messungen bis mindestens 250 °C stabil bleiben. Zusätzliche Temperungen bei bis zu 600 °C in Vakuum zeigten keinen signifikanten Einfluss auf den  $k$ -Faktor.

Die Materialklasse der hier vorgestellten nano-Cermets ist durch die Stabilität der benutzten Materialien für Hochtemperaturanwendungen geeignet und hat somit Potential für den Einsatz in hochtemperaturtauglichen Kraft- und Drucksensoren.

## Danksagung

Die Autoren danken herzlich Herrn Dr. Ulf Werner vom Institut für Neue Materialien in Saarbrücken für die Transmissionselektronenmikroskopische Analyse der Schichten.

## Literatur

- [1] J. D. Wrbaneck, G. C. Fralick, J. M. Gonzalez, K. L. Laster; *Thin Film Ceramic Strain Sensor Development for High Temperature Environments*. NASA/TM— $\xi$  008-215256, 2008;
- [2] G.-S. Chung; *Characteristics of tantalum nitride thin film strain gauges for harsh environments*; Sensors and Actuators A: Physical; vol. 135; pp. 355-359, 2007;
- [3] O.J. Gregory, X. Chen; US Patent 8,191,426; 2012;
- [4] A. G. Taylor, R. E. Thurstans, D. P. Oxley; *The effect of composition and sheet resistance on the strain sensitivity of Cr-SiO cermet films*; Journal of Physics E: Scientific Instruments, vol. 17; pp. 755-759, 1984;
- [5] A. Banovec, K. Požun, B. Praček; *Piezoresistive properties of rf sputtered NiCr/Au-SiO<sub>2</sub> cermet thin films*; Vacuum; vol. 43; pp. 511 – 513, 1992.