

**An Integrated Approach Towards *in-situ*
Diagnostics of On-Surface and Gas Phase
Reactions: Direct On-Chip Fabrication of
Gas Sensing Materials via Chemical Vapor
Deposition**

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Thomas Fischer

aus Bayreuth

– 2015 –

Kurzzusammenfassung

Die großtechnische Anwendung funktionaler Metalloxide im allgemeinen, sowie deren Nanostrukturen im Speziellen, hängt von der Verfügbarkeit reproduzierbarer Herstellungsverfahren ab, welche es erlauben die Eigenschaften des Endproduktes gezielt auf die jeweilige Anwendung abzustimmen. Eine Methode der Materialsynthese ist die chemische Gasphasenabscheidung (CVD, engl. chemical vapor deposition), ein Vakuumprozess zur Beschichtung von Bauteilen, in welchem metallorganische Precursoren bei hohen Temperaturen zersetzt werden. Durch die Wahl geeigneter Vorstufen ist es hierbei möglich ohne externe Reaktanden (u. a. Reaktivgase wie z. B. O_2 , H_2) in einem geschlossenen Prozess Metalloxide in hoher Phasenreinheit und Kristallinität herzustellen. Diese Metalloxide und deren Nanostrukturen, wie z. B. Nanodrähte finden unter anderem Anwendung in chemoresistiven Gassensoren, welche besondere Anforderungen an das Sensormaterial stellen, um eine hohe Sensitivität, Selektivität und Stabilität des Sensorsignals zu erreichen. Darüber hinaus müssen die elektrischen Eigenschaften des Sensormaterials speziell auf die jeweilige Sensoranwendung abgestimmt sein.

Die große Schwierigkeit bisheriger CVD Prozesse für (mikro-)elektronische Anwendungen lag daran, dass weder direkte Kontrolle der Materialparameter während des Syntheseprozesses, sowie keine direkte Integration des aktiven Materials auf mikroelektronische Plattformen möglich war. In der vorliegenden Arbeit wurde ein neuartiges CVD Reaktorkonzept entwickelt, welches es erlaubt eine direkt Beschichtung von multifunktionalen Sensorsubstraten, d. h. Substrate mit integrierten Heizern, Temperatursensoren und Ausleseelektroden für das Sensormaterial vorzunehmen und gleichzeitig während des Beschichtungsprozesses die elektrischen Eigenschaften der entstehenden Beschichtung (bzw. Nanostrukturen) zu vermessen. Dies erlaubt es erstmalig die Synthese von Sensormaterialien nicht allein auf externe Parameter, wie z.B. Temperatur, Druck und Zeit zu reduzieren, sondern den Beschichtungsprozess anhand der Materialeigenschaften der entstehenden Materialien (z. B. elektrischer Widerstand) zu steuern. Darüber hinaus ermöglicht dieses modulare Reaktorkonzept die Integration von erweiterter Gasphasenanalytik, wie z. B. Massenspektrometrie, welches die Charakterisierungsmöglichkeiten um eine *in-situ* Diagnostik der vorhandenen Gasphasenspezies und Fragmentierungsprodukte erweitert und somit es erlaubt den kompletten CVD Prozess detailliert abzubilden. Neben der Konzeption und Konstruktion der Beschichtungsanlage wurde eine integrierte Softwaresteuerung entwickelt, welche es erlaubt alle Daten der einzelnen Module aufzuze-

ichnen und diese mit den Messwerten eines kommerziellen Massenspektrometersystems zu korrelieren.

Die Möglichkeiten des *micro-CVD* Konzeptes werden anhand der molekularen Vorstufen $\text{Sn}(\text{OBU}^t)_4$, $[\text{Sn}(\text{OBU}^t)_2]_2$, $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ und $[\text{Nb}(\text{OPr}^i)_5]_2$ illustriert, welche wichtige Precursoren für funktionale Materialien (SnO_2 , TiO_2 und Nb_2O_5), insbesondere auch für chemoresistive Gassensoren darstellen. Des weiteren wurde die Kompatibilität diverser Sensorsubstrate mit verschiedenen Elektrodenkonfigurationen demonstriert.

Darüber hinaus wird neben den chemoresistiven Gassensoren ein erweitertes Gassensorkonzept, die sogenannte Oberflächenionisation, vorgestellt und Sensoren mit einer kombinierten Resistiv- und Ionisations-Auswerteelektronik kombiniert. Somit ist es erstmals möglich mit Hilfe von Metalloxiden ohne eine Querempfindlichkeit zu Luftfeuchtigkeit Amine in hoher Selektivität zu detektieren. Dieses Sensorkonzept wurde darüber hinaus von auf Metalloxid-Nanodrähte transferiert, welche es ermöglichen, bei niedrigen Temperaturen und Stromaufnahmen eine ebenso hohe Sensitivität wie bei makroskopischen Sensoraufbauten zu erhalten. Dies öffnet den Weg hin zu neuen Sensormodulen, um dezentral giftige und/oder explosive Stoffe in geringen Konzentrationen wahrzunehmen und konnte anhand der Detektion von Ephedrin sowie dessen Hydrochlorid als Beispielsubstanz für Drogen demonstriert werden.

Abstract

The commercial application of functional metal oxides in general, and specifically nanostructures thereof, depend on the availability of reproducible synthesis protocols, to tune the final properties of the resulting material. One method for material synthesis is the chemical vapor deposition (CVD), a general vacuum technique for surface coatings, where metal organic precursors are decomposed at high temperatures, for example. The correct choice of suitable precursor molecules therefore allows to produce metal oxide materials in a closed process, without the need of external reactants (e.g. O_2 , H_2), in high purity and crystallinity, which is necessary for example for chemoresistive gas sensors to achieve a high selectivity, sensitivity and stability of the final device. In addition the materials' electrical conductivity also has to match the specific needs of the sensing application.

A major concern of current CVD techniques for (micro-)electronic applications is the missing capability to control the materials properties during the synthesis process and to integrate the active material directly on microelectronic platforms during growth. Therefore all metal oxide materials are integrated in a post-synthesis manner. In the current work a novel CVD reactor concept was developed, which allows the deposition of metal oxides directly on multifunctional substrates (substrates with integrated heaters, temperature sensors and readout electrodes). This on-chip synthesis approach further enables to follow the evolution of electrical properties (e.g. electrical conductivity) of the growing film of nanostructure and links the deposition to internal materials properties instead of external parameters like pressure, temperature and deposition time. In addition additional gas phase analytics (e.g. mass spectrometry) can be integrated in this modular reactor design to extend the capabilities even further and yield a complete overview of the complete CVD process from the gas phase, as well as the solid phase point of view. In order to control and monitor all different reactor modules a dedicated control and measurement software suite has been developed to link all data with the commercial mass spectrometry system.

The possibilities of the *micro-CVD* concept are demonstrated using molecular precursors $Sn(OBu^t)_4$, $[Sn(OBu^t)_2]_2$, $Ti(OPr^i)_4$ und $[Nb(OPr^i)_5]_2$ with high technological value, especially for chemoresistive gas sensor materials (SnO_2 , TiO_2 und Nb_2O_5). Furthermore the integration of a variety of different sensor substrates with different electrode arrangements and operation conditions is demonstrated.

In addition to chemoresistive gas sensors an extended gas sensor concept is developed,

the so called surface ionization and combined resistive and surface ionization devices are fabricated to demonstrate the advantages of this concept. With this technique it is possible for the first time to exclude the humidity interference in metal oxide gas sensors and achieve a high selectivity towards easily ionizable species like amines at the same time. By transferring this combined sensor concept to the nanoscale using metal oxide nanowires, the same sensitivity can be achieved using technological feasible temperature and voltage ranges. This development will pave the way to new sensor modules based on nanostructured materials to detect toxic and/or explosive agents in small concentrations, which could be demonstrated by detecting ephedrin and its corresponding hydrochloride salt as example substance for illicit drugs.