

KERAMIK-TECHNOLOGIEN

Bei der Herstellung und beim Einsatz von keramischen Materialien für die Sensorik treten zwei grundlegend verschiedene und unterschiedlich alte Technologien miteinander in Beziehung: Zum einen die schon seit Jahrhunderten prinzipiell bekannte Technik der Herstellung und Aufbereitung von keramischen Materialien und zum anderen die immer wichtiger werdende elektronische beziehungsweise mikroelektronische Technologie zur Erfassung und Weiterverarbeitung von Signalen und Daten.

Diese Wechselbeziehung spiegelt zugleich die grundlegenden Probleme bei der Herstellung von keramischen Sensoren und die potentiellen Entwicklungschancen dieses Einsatzfeldes wieder. Es müssen nämlich an der Nahtstelle zwischen Mikroelektronik und keramischer Technologie beziehungsweise Werkstoffentwicklung allgemein Wege gefunden werden, um die beiden Gebiete auf eine sich gegenseitig ergänzende und befruchtende Weise miteinander zu kombinieren.

Selbst wenn man die Begriffe Sensor und Keramik wie im folgenden eng begrenzt, steht man immer noch einer großen Zahl an keramischen Materialien gegenüber, die mit recht unterschiedlichen Methoden hergestellt und für Anwendungen im Sensorbereich verarbeitet werden.

Als Sensor soll hier nur das primäre Element in einer Meßkette verstanden werden, das mit der zu messenden Größe in Wechselwirkung tritt. Keramiken sind polykristalline, anorganische und nichtmetallische Materialien.

Die Herstellungs- und Verarbeitungsmethoden umfassen sowohl klassisch-keramische Verfahren, die oft etwas verändert und angepaßt wurden, als auch Techniken, die auf die industrielle Mikroelektronik abgestimmt sind, wie Dickschicht- und Dünnschichttechnik. Viele Entwicklungen haben deshalb damit zu tun, ein an sich bekanntes keramisches Material mit einer mikroelektronik-kompatiblen Technologie herzustellen.

Die Fülle der verwendeten Keramiken läßt sich auf unterschiedliche Weisen ordnen. Für den Anwender von Sensoren ist eine Gliederung nach Meßaufgaben (Temperatur-, Drucksensoren, Sensoren für mechanische, elektrische und chemische Größen) am nützlichsten. Wie unterschiedlich die Materialien für einen einzigen Anwen-

dungsfall sein können, zeigt Tabelle 1, in der Keramiken für Feuchtesensoren aufgeführt sind. Dabei bleibt unberücksichtigt, daß das gleiche Material für unterschiedliche Aufgaben eingesetzt werden kann. Einige häufiger vorkommende Materialtypen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Physikalische Effekte

Eine andere Aufteilung ergibt sich, wenn die Materialien nach den ausgenutzten physikalischen Effekten geordnet werden (Tabelle 3):

● Volumeneffekte

Zu den Volumeneffekten gehören Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit (auch Ionenleitfähigkeit), der magnetischen Permeabilität, der piezoelektrische und pyroelektrische Effekt und der Halleffekt. In Tabelle 3 sind jeweils ein typischer Anwendungszweck und ein typisches Material dafür aufgeführt. In all diesen Fällen könnte als ideales Sensormaterial ein Einkristall eingesetzt werden, dessen spezielle Gitterstruktur – in manchen Fällen auch deren spezielle Gitterfehler – Ursache für den Meßeffect ist. Die Polykristallinität der Keramik ist nur ein Nachteil, den man in Kauf nehmen muß, wenn man die keramischen Herstellungs- und Verarbeitungstechniken für diese meist oxidischen Substanzen benutzen will, weil die Verwendung von Einkristallen zu aufwendig, zu teuer oder gar nicht durchführbar ist.

● Oberflächeneffekte

Darunter fallen Änderungen der elektrischen Oberflächen- und Grenzflächenleitfähigkeit. Die meisten Sensoren für chemische Größen (Konzentrationen von Gasen oder gelösten Molekülen) sind hier zu finden, weil die Wechselwirkung Sensor/Meßmedium mit einem Stoffaustausch an der Sensoroberfläche verbunden ist. Dabei kann eine hohe spezifische Oberfläche des Materials nützlich sein, die durch Polykristallinität oder auch Porosität, typische keramische Eigenschaften, erreichbar sind.

● Korngrenzeneffekte

Vergleichsweise selten ausgenutzt werden Effekte, die an speziell keramische Materialeigenschaften gebunden sind wie Zwischenkornschichten (Grenzflächen zwischen Materialkörnern verschiedener Zusammensetzung), Sinterhälse, Oberflächenschichten von Körnern. Die Materialien sind oft schwierig und aufwendig herzustellen, und die Effekte sind physikalisch kompliziert und auch noch nicht vollständig aufgeklärt.

Herstellungsverfahren

Da hier nicht auf die Herstellungsverfahren im einzelnen und deren jeweilige Besonderheiten eingegangen werden kann, soll ein allgemeines Verfahrensschema für einen klassischen kerami-

Tabelle 1: Keramische Materialien für Feuchtesensoren

I. Einkomponenten-Systeme
CoO, NaNbO ₃ , LiNbO ₃ , LiTaO ₃ , MTiO ₃ (M = Ni, Mn, Co, Fe, Zn) MgCr ₂ O ₄ , Li ₃ AlO ₄ und Li ₅ GaO ₄ bei T = 500 °C, Na-β-Aluminat, AlPO ₄
II. Oxidmischungen
(Typischerweise 2 h bei 1300 °C gebrannt, Gehaltsangaben in Mol%)
Chromoxid Cr ₂ O ₃ (98) + GeO ₂ , ZrO ₂ , SnO ₂ , DyO ₂ , TiO ₂ , HfO ₂ , MnO ₂ , Ta ₂ O ₅ , Nb ₂ O ₅
Cr ₂ O ₃ (98) + TiO ₂ (< 2) + ZnO, CaO, PbO, CuO, MgO, BeO, CdO, SrO, BaO (zur Erniedrigung des elektrischen Widerstandes)
Chromat MgCr ₂ O ₄ (70) + TiO ₂ oder SnO ₂
Aluminate MgAl ₂ O ₄ (70–90) + TiO ₂
Eisenoxid Fe ₂ O ₃ (98–99) + Li ₂ O, Na ₂ O, K ₂ O oder Cs ₂ O Fe ₂ O ₃ (90) + K ₂ O (5) + WO ₃ , ZnO, Al ₂ O ₃ , TiO ₂ oder Nb ₂ O ₅
Nickeloxid NiO + Al ₂ O ₃ (1–0,01 oder 50) NiO (90) + SeO ₂ , TiO ₂ , GeO ₂ , SiO ₂ , SnO ₂ , ZrO ₂ , MnO ₂ , ThO ₂
Wolframoxid WO ₃ (50) mit Cr ₂ O ₃ oder CaO, BaO, NiO, MgO, SrO
Vanadiumoxid V ₂ O ₅ (50) + MgO, Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ oder Co ₂ O ₃
Andere LiZnVO ₄ (50–80) + ZnO

Tabelle 2: Materialtypen

Allgemeine Formel	Typische Zusammensetzung	Kristalltyp
M ²⁺ M ³⁺ ₂ O ₄	Ni _{0,6} Mn _{2,4} O ₄	Spinell
M ²⁺ M ⁴⁺ O ₃	BaTiO ₃ (dot.)	Perowskit
M ²⁺ M ⁴⁺ O ₃	PbTiO ₃	Perowskit
M ²⁺ M ⁴⁺ O ₃	Pb (Zr _{0,52} Ti _{0,48})O ₃	Perowskit
M ²⁺ M ³⁺ ₂ O ₄	(Mn, Zn) Fe ₂ O ₄	Spinell
XY	ZnO (dot.)	Wurtzit
XY	InSb	Zinkblende
M ²⁺ M ⁴⁺ _{1-x} O _{2-x}	ZrO ₂ (Y-Dot.)	Fluorit
M ²⁺ M ³⁺ ₂ O ₄	MgCr ₂ O ₄	Spinell
MO ₂	SnO ₂ (dot.)	Rutil

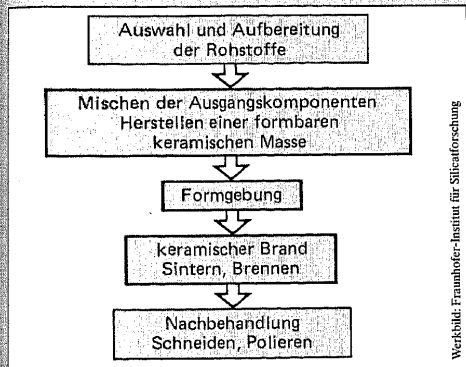
schon Herstellungsprozeß angegeben (Bild 1) und daran die speziellen Schwierigkeiten für die Herstellung von Sensorkeramiken gezeigt werden.

Bei Sensorkeramiken sind die Anforderungen an Reinheit und gleichbleibende Qualität der Ausgangsstoffe so hoch, daß natürliche Rohstoffe (oxidische, carbonatische Mineralien) nicht mehr verwendet werden können. Bei Magneto-keramik (meist Mn-Zn-Ferrite) zum Beispiel müssen die Zusammensetzungen der Rohmaterialien auf 0,1 Prozent genau eingehalten werden, und die Summe der Verunreinigungen darf höchstens 0,1 Prozent (Massenanteile) betragen. Dadurch werden spezielle Reinigungs- oder sogar eigene Herstellungsprozesse für die Ausgangsmaterialien notwendig.

Die homogene Vermischung der Rohstoffe ist besonders wichtig und kann bei Anteilen mit sehr geringer Konzentration zu besonderen verfahrenstechni-

Tabelle 3: Sensoreffekte an keramischen Materialien

Volumeneffekte	
• Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit	
NTC-Temperatursensoren	
(Mn, Co, Ni, Cu)-Mischoxide	
CTR-Temperatursensoren	
Vanadinoxide VO_2 , V_2O_3	
• Piezoeffekt	
Drucksensoren	
Sensoren für mechanische Größen	
PZT-Keramik: $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$	
• pyroelektrischer Effekt	
Temperatursensoren	PbTiO_3 , PbZrO_3
Strahlungssensoren	
Oberflächeneffekte	
• Änderung	
der elektrischen Oberflächenleitfähigkeit	
Feuchtsensoren $\text{MgCr}_2\text{O}_4 \cdot \text{TiO}_2$	
Gassensoren SnO_2 , ZnO , TiO_2 , Fe_2O_3 ,	
CuO , NiO , CoO	
• Änderung der Grenzflächenleitfähigkeit	
Metall/Halbleiter: Wasserstoffsensoren	
Pd/TiO_2 , Pd/ZnO	
Korngrenzeneffekte	
• Varistoreffekt	
Sensoren für elektrische Felder ZnO	
• PTC-Effekt	
Temperatursensoren BaTiO_3	



Verz. Bild: Fraunhofer-Institut für Silicatforschung

Bild 1: Allgemeines Verfahrensschema für einen keramischen Prozeß

Maßnahmen zwingen, da dies durch übliche keramische Verfahren (Mahlen oder Naßmahlen) nicht immer erreicht wird. So gibt es für manche Keramiken typischerweise zwei Herstellungswege, einen trockenen, der mit Vermahlen von Oxiden oder Carbonaten arbeitet, und einen nassen, bei dem die Homogenität der Ausgangskomponenten mit chemischen Methoden erreicht wird. Dazu zählen vor allem die Copräzipitation und der Sol-Gel-Prozeß.

Bei der Herstellung von PZT-Keramik wird beispielsweise ein gemischtes Blei-Zirkonium-Titan-Oxalat copräzipitiert, in dem die drei Metalle bereits im richtigen Verhältnis zueinander vorliegen, und dieses dann zu der oxidischen Keramik gebrannt. Ein ähnliches Verfahren ist für Zinkoxid-Varistor-Keramik entwickelt worden. Die klassische Methode arbeitet mit Naßmahlen der Oxide und Sprühtrocknung zu einem Pulver, das dann calciniert wird.

Auch die Anforderungen an Formgebungsverfahren erhöhen sich deutlich,

wenn ein keramisches Sensormaterial mikroelektronik-kompatibel verarbeitet werden soll. Sehr häufig ist dazu die Herstellung von dünnen Schichten und auch deren Strukturierung notwendig. Da dies mit den üblichen keramischen Verfahren kaum möglich ist, muß auf Dünnschichttechniken ausgewichen werden. Das gilt zum Beispiel für die gebräuchlichste Gassensor-Keramik Zinnoxid. Auch die Dickschichttechnik (Siebdruckverfahren) kann zur Herstellung strukturierter Schichten führen. Dazu muß aber ein verarbeitbares keramisches Pulver zur Verfügung stehen. Zur Produktion solcher Pulver werden verschiedene Methoden angewandt: Sol-Gel-Prozeß, Copräzipitation, Gefrier- oder Sublimationstrocknung, Sprühtrocknung, Sprührostverfahren, Einsatz von Lasern, Plasmareaktionen.

Der nach (in manchen Fällen auch gleichzeitig mit) der Formgebung erfolgende keramische Brand, in dem der endgültige Materialzustand erreicht wird, erfordert oft Temperaturen, die so hoch sind (meist über 1000 °C), daß sie mit Mikroelektroniktechnologien nicht mehr kompatibel sind. Sind zur Erzeugung bestimmter Gefüge oder kristalliner Phasen so hohe Temperaturen unumgänglich, müssen Alternativen gesucht werden, etwa in der Form, daß Pulver hergestellt werden, die bereits die gewünschten Strukturen besitzen und die sich zum Beispiel durch über den Sol-Gel-Prozeß hergestellte Sole entsprechender Zusammensetzung schon bei niedrigen Sinteremperaturen binden lassen.

Entwicklungstrends

Einer der wesentlichsten Entwicklungstrends geht dahin, bekannte und in der Sensorik bereits verwendete Materialien mit neuen Methoden herzustellen, die mit der industriellen Mikroelektronik kompatibel sind. Neben der erwähnten Dünnschichttechnik ist dies die weniger aufwendige und weiter verbreitete Dickschichttechnik. Entscheidend ist dabei, daß geeignete keramische Pulver zur Verfügung stehen, die sich verarbeiten lassen und die gewünschten Sensoreigenschaften aufweisen. Daraus erklärt sich das Interesse an neuen Methoden der Pulverherstellung.

Demgegenüber tritt die Entwicklung neuer Materialien zur Zeit in den Hintergrund. Sie ist mit einem vergleichsweise viel höheren Forschungsrisiko verbunden und erfordert die Zusammenarbeit vieler Disziplinen.

Karl-Heinz Haas, Frank Hutter, Helmut Schmidt

Dr. rer. nat. Karl-Heinz Haas und Dr. rer. nat. Frank Hutter sind wissenschaftliche Mitarbeiter am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung, Würzburg. Dr. rer. nat. Helmut Schmidt ist Leiter des o. g. Institutes.

SCHICHT-TECHNOLOGIEN

Mit der zunehmenden Verbilligung in der Auswertelektronik ist eine individuelle Konzeption für Sensoren für spezifische Anforderungen wirtschaftlich nicht mehr tragbar, sondern es müssen Verfahren eingesetzt werden, die eine kostengünstige Fertigung erlauben, ohne daß dadurch die Vielfalt der Anwendungsbereiche eingeschränkt wird. Zwei sehr wirkungsvolle technologische Verfahren sind dabei die Dünnschicht- und Dickschichttechnologie, die sich zunächst in den Anwendungsfeldern Halbleiterbauelemente und miniaturisierte elektronische Hybridschaltungen etabliert haben und dort zu einer erheblichen Verringerung von Kosten und Volumen bei gleichzeitig deutlich verbesserter Zuverlässigkeit und Reproduzierbarkeit geführt haben.

Damit erfüllen diese Technologien die Anforderungen, die an eine wirtschaftliche Sensortechnologie gestellt werden, und sind kompatibel mit den Technologien der elektronischen Schaltungen auf Chip- beziehungsweise Schaltungsebene. Bild 1 zeigt die prinzipielle Geometrie eines Dünnschicht-/Dickschichtsensoren.

Dünnschichttechnologie

Als Dünnschichtverfahren bezeichnet man Verfahren, bei denen Schichtdicken von 10 bis circa 3000 nm abgeschieden werden. Die wichtigsten Vertreter sind PVD (Physical Vapour Deposition)- und CVD (Chemical Vapour Deposition)-Verfahren. Zu den PVD-Verfahren zählt das Hochvakuumaufdampfen, das Kathodenzerstäuben, das auch ionenstrahlgestützt sein kann, das Ionenplattieren, eine Kombination aus Hochvakuumaufdampfen und Kathodenzerstäuben sowie in neuerer Zeit das Cluster-Beam sowie das Bogenentladungsverfahren.

Die wesentlichen Merkmale dieser Verfahren sind, daß sie bei Prozeßdrücken von 10^{-5} bis 10^{-2} Pa ablaufen, daß geringe Restgaskonzentrationen erreichbar sind und unter Einsatz hochreiner Materialien damit hochreine Schichten hergestellt werden können. Da auch reaktive Prozesse einfach realisierbar sind, lassen sich eine große Vielfalt neuartiger Materialien abscheiden, und Mehrfach-Beschichtungen mit unterschiedlichen Materialien sind gut möglich. Daher sind diese Verfahren besonders geeignet zur Herstellung von Sensoren, da die aktive Sensorschicht, die Kontaktierung, Isolation und Passivierung mit einem Verfahren und gegebenenfalls in einer Anlage herstellbar sind.