Kapitel 2

Einleitung und Stand der Technik

Die Miniaturisierung von Systemen erfordert die Einbindung verschiedenster Mikrokomponenten in komplette Systeme. So etablierten sich in den vergangenen Jahrzehnten mikroelektromechanische Systeme (MEMS¹; micro electro mechanical systems) mit integrierten Sensoren, Aktoren, Logikschaltungen, Datenverarbeitungselementen und Datenspeicherbausteinen. Die Vorteile solcher Systeme sind geringe Größe, leichtes Gewicht, hohe Dichte an Bauelementen und geringer Energieverbrauch. Der Großteil an MEMS-Komponenten wird derzeit auf der Basis von Silizium entwickelt, da das Material und die Herstellungsverfahren nahezu optimale Reife erlangt haben. Die Datenverarbeitung und -speicherung als das Herzstück vieler Systeme kann auf relativ einfache Weise durch CMOS-Komponenten monolithisch realisiert werden.

Dennoch ist Silizium aufgrund seiner Materialeigenschaften speziell für Anwendungen unter Extrembedingungen limitiert. Beispielsweise degradiert der Elastizitätsmodul bei erhöhter Temperatur, weshalb freistehende Strukturen wie mechanische Mikroaktoren oder Resonatoren ihr Verhalten verändern und ihre Funktion beeinträchtigt wird. Darüber hinaus tritt bei hohen Temperaturen selbst in hochintrinsischen Schichten Anreicherung bis hin zur Ladungsträgererschöpfung ein; das Material wird metallisch leitend. Weitere Beeinträchtigungen werden unter Einwirkung von energiereicher Strahlung, aggressiven chemischen Medien oder hohen elektrischen Feldern beobachtet.

Alternative Materialien für Extremanwendungen sind in der Regel Halbleiter mit hohem Bandabstand wie Diamant, Aluminiumnitrid, Galliumnitrid oder Siliziumkarbid. Von all diesen Materialien hat Diamant in den meisten seiner physikalischen Eigenschaften Maximalwerte (vgl. Tabelle 2.1, Werte nach [11–16]).

¹Der Begriff MEMS entstammt ursprünglich dem amerikanischen Raum. In Europa ist auch der Begriff MST ("micro system technology" bzw. "Mikrosystemtechnik"), in Asien der Begriff "micro machines" gebräuchlich.

	Dichte	E-Modul	Bruchspannung	Härte
	$(g \text{ cm}^{-3})$	(GPa)	(GPa)	(GPa)
Diamant	3.52	1143	10.3	90
NCD	3.52	1120	~ 4	~ 80
UNCD	3.52	1050	~ 4	
Si	2.33	170	1.4	13
AlN	3.26	345	0.5	11.8
GaN	6.15	181		10.8
3C-SiC	3.21	300-700	6.5	~ 30
Cu	8.96	130	0.3	0.87
Au	19.32	79		2.45
	Thermische		Spez.	Spez.
	Leitfähigkeit	CTE	Wärme	Widerstand
	$(W m^{-1} K^{-1})$	$(\text{ppm } \mathrm{K}^{-1})$	$(J g^{-1} K^{-1})$	$(\Omega{ m cm})$
Diamant	2200	1	0.51	$10^{12} - 10^{16}$
NCD	400	1	n.a.	10^{8}
UNCD		1	n.a.	10^{8}
Si	130	2.6	0.71	10^{4}
AlN	180	4.6	1.00	$> 10^{14}$
GaN	130	3.2-5.6	0.49	10^{8}
3C-SiC	360	3.8	0.69	$10^2 - 10^6$
Cu	400	16.5	0.38	$1.7 \cdot 10^{-6}$
Au	317	14.2	0.13	$2.2 \cdot 10^{-6}$
	Durchbruch-	Rel.		Temperatur-
	feldstärke	Dielektrizitäts-	Bandlücke	stabilität
	$(MV \ cm^{-1})$	zahl	(eV)	$(^{\circ}C)$
Diamant	10	5.7	5.4	750 (Atm.); 2200 (Vak.)
NCD	10	5.7	5.4	750 (Atm.)
UNCD	10	5.7	5.4	
Si	0.5	12	1.1	1412 (Schmelzpunkt)
AlN	1.8	8.9	6.2	>2200
GaN	5	8.9	3.2	650 (Atm.)
3C-SiC	1	9.7	2.4	3070 (inerte Atm.)
Cu				1085 (Schmelzpunkt)
Au				1064 (Schmelzpunkt)

Tabelle 2.1: Eigenschaften verschiedener MEMS-Materialien

In den letzten Jahren wurde deshalb vermehrt ein großes Augenmerk auf die Entwicklung diamantbasierender MEMS gelegt, welche in der Zwischenzeit in einer Phase unmittelbar vor der Kommerzialisierung erster Teilkomponenten stehen. In der Literatur tauchten in jüngster Zeit demzufolge bereits einige rückblickende Veröffentlichungen in diversen Zeitschriften [14] und erste Buchkapitel über Diamant-MEMS auf [15,16]. Nahezu alle MEMS-Bauelemente wurden dabei auf der Basis polykristalliner, heteroepitaktischer Schichten auf Silizium entwickelt. Die Vorteile liegen zum einen in den großflächigen Depositionsmöglichkeiten gegenüber einkristallinen Monosubstraten und in der Nutzung der ausgereiften Siliziumtechnologie bei der Herstellung oberflächenmikromechanischer bzw. rückseitenstrukturierter Bauelemente. Unter der Vielzahl morphologisch unterschiedlicher Diamanttypen haben sich dabei vor allem nanokristalline Diamantschichten (nanocrystalline diamond; NCD) mit typischen Kristallitgrößen im Bereich von 50-300 nm und ultrananokristalliner Diamant (ultrananocrystalline diamond; UNCD) mit Kristalliten im unteren Nanometerbereich durchgesetzt. Solche Diamantschichten zeichnen sich nicht nur in ihren extremen Materialparametern selber aus, sondern auch in deren breiten Variationsmöglichkeiten über die Wahl der Depositionsparameter.

Ein erster Aspekt ist dabei die Variation in der elektrischen Leitfähigkeit. Im intrinsischen Fall werden Schichten mit spezifischen Widerständen von 10^8 - $10^{12} \Omega$ cm erreicht und stellen somit einen guten elektrischen Isolator dar. Durch Dotierung mit Bor kann in den Kristalliten ein Akzeptorniveau generiert werden, welches bei niedrig dotierten Schichten mit 370 meV einen tiefen Akzeptor bildet. Mit zunehmender Dotierstoffkonzentration sinkt dieser Wert und verschwindet bei sehr hohen Konzentrationen über $10^{20} \,\mathrm{cm}^{-3}$ praktisch völlig. Es ist daher möglich aus ein und demselben Material alle elektrisch funktionellen Schichten herzustellen, d.h. elektronische Passivierungen, halbleitende Bereiche mit hoher Temperaturempfindlichkeit über einen weiten Bereich und metallische Bereiche, welche keine Temperaturabhängigkeit zeigen. Abb. 2.1 zeigt die Konzentration freier Löcher bei verschiedenen Dotierstoffkonzentrationen in Abhängigkeit der Temperatur im Bereich von -50°C und 800°C [17]. Es ist zu erkennen, dass bei niedrig dotierten Schichten die freie Löcherkonzentration um bis zu 6 Größenordnungen variieren kann, während hohe Konzentrationen keine Temperaturempfindlichkeit zeigen. Alternativ kann auch eine n-Leitfähigkeit bei Raumtemperatur durch Dotierung mit Stickstoff erfolgen, allerdings entstammt diese den Korngrenzen. Sie tritt deshalb nur auf, wenn die Anzahl bzw. Größe der Korngrenzen nicht um viele Größenordnungen geringer als die der Kristallite ist. Ein wesentlicher Gesichtspunkt dieser Leitfähigkeitsvariation und der damit verbundenen einheitlichen Materialwahl für unterschiedliche Komponenten eines Bauelementes besteht auch darin, einen Verbund verschiedenartiger Schichten erzeugen zu können, welche zum einen den gleichen Temperaturgang aufweisen und zum anderen die starke Gitterbindung von Diamant besitzen. Standardma-



Abbildung 2.1: Freie Löcherkonzentration in Abhängigkeit der Temperatur für unterschiedliche Dotierkonzentrationen (nach [17]).

terialien wie beispielsweise Silizium benötigen hierfür Isolationsschichten, Passivierungen, Adhäsionsschichten und Diffusionsbarrieren unterschiedlicher Materialien. Dadurch entstehen oft komplexe Stapelfolgen, bei welchen thermische Spannungen oder Einlegierungseffekte beobachtet werden können. Gerade bei freistehenden Strukturen, wie sie in MEMS typischerweise für mechanische Resonatoren, Aktoren oder Sensoren verwendet werden, spielt die Haftung durch die hohe mechanische Belastung eine übergeordnete Rolle.

Ein weiterer Materialaspekt für Diamant in MEMS ist seine hohe Wärmeleitfähigkeit von bis zu 2200 W m⁻¹ K⁻¹. Gerade in Hochleistungs- oder Hochtemperaturanwendungen führen lokale Hotspots oft zur Zerstörung des Bausteils, beispielsweise durch Aufschmelzen oder Dekomposition des Materials an diesen Stellen. Bei Verwendung von Diamant kann die Wärme gespreizt werden und überhöhte Temperaturen vermieden werden. Die Verwendung nanokristalliner Schichten, welche abhängig von ihrer Morphologie Werte von mehreren Hundert W m⁻¹ K⁻¹ erreichen können, erlaubt zudem das Wachstum thermisch isolierender Bereiche vergleichbar mit Wärmeisolatoren wie Siliziumdioxid im Bereich von 1 W m⁻¹ K⁻¹. Diagramm 2.2 illustriert dieses Verhalten. Es zeigt die Veränderung in der thermischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Korngröße. Die durchgezogene Linie im Diagramm stellt dabei das theoretisch zu erwartende Verhalten dar, welches auf der Basis von Phononenstreumechanismen an Korngrenzen entwickelt wurde [18]. Allerdings ist zu erkennen, dass gemessene Werte (Punkte) gerade bei NCD und mikrokristallinen Schichten (microcrystalline diamond; MCD) teilweise deutlich von den theoretischen Werten abweichen. Der Grund hierfür dürfte in der Untersuchung unterschiedlich morphologer Diamantschichten liegen. Ein gravierender Unterschied bei solchen Schichten liegt in der Ausdehnung der Korngrößen in Wachstumsrichtung. Dabei spricht man vom sogenanntem 2D-NCD (vgl. Abb. 4.1), bei welchem die Korngrößen lateral im nanokristallinen Bereich liegen, der Diamant jedoch vertikal nahezu einkristallin verläuft. Im Gegensatz dazu ist bei 3D-NCD die Ausdehnung in alle Raumrichtungen ähnlich. Somit treten bei 3D-NCD lateral, worauf die meisten Messmethoden für thermische Leitfähigkeit beruhen (siehe Abschnitt 4.3.4), im Mittel deutlich mehr Korngrenzen auf als bei 2D-NCD, welche gerade über die Phononenstreuung den Haupteinfluss auf die thermische Leitfähigkeit besitzen.



Abbildung 2.2: Thermische Leitfähigkeit von Diamant in Abhängigkeit der Korngröße (rekonstruiert nach [18,19]).

Ein dritter, wichtiger Faktor, welcher speziell bei freistehenden Strukturen ausschlaggebend ist, beruht auf dem hohen Elastizitätsmoduln von Diamant. Dieser Materialparameter reflektiert in erster Linie die Steifigkeit einer Struktur und damit deren Federkraft. Bei Balkenaktoren z. B. wird durch einen hohen Elastizitätsmodul zunächst eine hohe Antriebskraft zu dessen Auslenkung nötig, was offensichtlich als nachteilig erscheint. Jedoch ist diese Kraft über den Einsatz entsprechender elektrischer Energie regulierbar. Die Rückkehr in die Ruhelage erfolgt andererseits über die gespeicherte mechanische Energie des Aktors, wodurch wiederum seine Steifigkeit das transiente Verhalten und damit die Geschwindigkeit bestimmt. Das Diagramm von Abb. 2.3 zeigt den Vergleich einer finiten Elementeanalyse (FEA) zwischen der Rückstellzeit eines Diamantbiegebalkens und eines Siliziumbiegebalkens gleicher Geometrie, welche zuvor um 2,5 μ m ausgelenkt waren [20]. Es demonstriert, dass die Diamantstruktur, bedingt durch ihren deutlich höheren Elastizitätsmoduln, mehr als doppelt so schnell ihre Ruhelage erreicht als dieselbe Struktur aus Silizium.

Die hohe Steifigkeit von Diamantstrukturen spiegelt sich aber auch in deren Eigenresonanz wieder. Als Beispiel besitzen einseitig eingespannte Biegebalken eine erste Resonanzfrequenz von

$$f_0 = 0,16\sqrt{\frac{E}{\rho}}\frac{t}{l^2}$$
(2.1)

beidseitig eingespannte Balken eine erste Resonanzfrequenz von

$$f_0 = 1,06\sqrt{\frac{E}{\rho}}\frac{t}{l^2}$$
(2.2)

jeweils mit dem Elastizitätsmoduln E, der Massendichte ρ , der Balkendicke tund der Balkenlänge l. Bei Balkenaktoren, welche als Teil mikromechanischer Schalter eingesetzt werden, ist die erste Resonanz ein Maß für die obere Grenzfrequenz. Wird ein Schalter gerade mit der Resonanzfrequenz angeregt, kommt es im ungedämpften Fall zur Resonanzkatastrophe, die wiederum das Bauelement zerstören kann. Die maximale Arbeitsfrequenz bei mikromechnanischen Aktoren mit hoher Güte wird deshalb meist auf 90% der Resonanzfrequenz festgelegt. Wiederum ergibt sich dadurch eine höchstmögliche Arbeitsfrequenz für diamantbasierende Aktoren bei gleichen geometrischen Ausdehnungen, wenngleich diese Abhängigkeit auch nur von wurzelförmiger Natur ist.

Diamant zeigt weitere extreme Materialparameter wie chemische Inertheit, einen hohen K- oder Gauge-Faktor¹ sowie eine hohe akustische Impedanz, wodurch er sich besonders für piezoresistive Bauelemente [21–24], SAW-Bauelemente (surface acoustic wave) [25–29], FBARs (film bulk acoustic wave resonators) [30] eignet. Darüber hinaus wurden aufgrund des hohen Bandabstandes eine Anzahl an Photodetektoren für tiefes ultraviolettes Licht [31, 32] bzw. Strahlungsdetektoren für Röntgenlicht [33] und Neutronenstrahlung [34] entwickelt. Diese Bauelemente sollen aber nicht Gegenstand dieser Arbeit sein.

Alle diese Eigenschaften nanokristalliner Diamantschichten führten schließlich zur Untersuchung von Diamant als Basismaterial für MEMS-Bauelemente. Speziell am Institut Elektronische Bauelemente und Schaltungen wurden im vergangenen Jahrzehnt derartige Bauelemente entwickelt, darunter elektrostatische und elektrothermische MEMS-Schalter, piezoresistive Druck- und Schocksensoren, elektrothermische Bubblejet-Elemente und Mikropumpen, und viele mehr.

¹Der K- oder Gauge-Faktor beschreibt die Empfindlichkeit eines Piezoresistors. Er gibt dabei die Widerstandsänderung in Abhängigkeit einer mechanischen Dehnung an.