

**METAL OKSİT İNCE FİMLERİN GAZ SENSÖRÜ  
UYGULAMALARININ ARAŞTIRILMASI**

**INVESTIGATION OF GAS SENSING APPLICATIONS OF  
METAL OXIDE THIN FILMS**

**M. CİHAN ÇAKIR**

**Tez Danışmanı: PROF. DR. SELMA MUTLU**

Hacettepe Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin  
NANOTEKNOLOJİ ve NANOTİP Anabilim Dalı için Öngördüğü  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
olarak hazırlanmıştır.

2014



**METAL OKSİT İNCE FİMLERİN GAZ SENSÖRÜ  
UYGULAMALARININ ARAŞTIRILMASI**

**INVESTIGATION OF GAS SENSING APPLICATIONS OF  
METAL OXIDE THIN FILMS**

**M. CİHAN ÇAKIR**

**Tez Danışmanı: PROF. DR. SELMA MUTLU**

Hacettepe Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin  
NANOTEKNOLOJİ ve NANOTİP Anabilim Dalı için Öngördüğü  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
olarak hazırlanmıştır.

2014

**M. CİHAN ÇAKIR'** ın hazırlamış olduğu “**Metal Oksit İnce Filmlerin Gaz Sensörü Uygulamalarının Araştırılması**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **NANOTEKNOLOJİ VE NANOTİP ANABİLİM DALI** 'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Ekmel Özbay

Başkan

.....

Prof. Dr. Selma Mutlu

Danışman

.....

Prof. Dr. Şadan Özcan

Üye

.....

Prof. Dr. M. Recai Ellialtıoğlu

Üye

.....

Doç. Dr. Abdullah Ceylan

Üye

.....

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Fatma Sevin Düz

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Eşim **Reycan**'a ve Oğlum **Deniz**'e

## ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversitede veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

10/07/2014

M.Cihan Çakır

## **ÖZET**

# **METAL OKSİT İNCE FİMLERİN GAZ SENSÖRÜ UYGULAMALARININ ARAŞTIRILMASI**

**M. Cihan ÇAKIR**

**Yüksek Lisans, Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Selma MUTLU**

**Temmuz 2014, 87 sayfa**

Bu çalışma, uçucu organik bileşik (VOC) tespitinde kullanılmak üzere, tümleşik mikro ısıtıcılı, metal oksit yarıiletken temelli mikro yapılandırılmış gaz sensörü (MOS-VOC sensor) geliştirilmesi amacıyla yapılan kimyasal (CVD) ve fiziksel (PVD) incefilm büyütme, fotolitografi, plazma aşındırma (ICP-RIE), anizotropik ıslak aşındırma gibi fabrikasyon ve üretilen yapıların karakterizasyon işlemlerini kapsamaktadır. Entegre mikro ısıtıcı taban (micro hot plate), silisyum alttaş üzerinde mikro elektromekanik sistem fabrikasyonu (MEMS) teknikleri ile geliştirilmiştir. Direnç malzemesi olarak nikel-krom alaşımı ve indiyum-kalay oksitin (ITO) kullanıldığı dört farklı rezistör geometrisine sahip mikro ısıtıcı tabanlar üretilerek termal karakterizasyonları yapılmıştır. Hedef gazlara duyarlı ZnO ve SnO<sub>2</sub> metal oksit incefilmler sıçratma (sputtering) ile kaplanmıştır. Büyütülen bu örneklerin yapısal incelemeleri için Fotolüminesans (PL) Ölçüm Sistemi, X-Işını

Kırınımı (XRD), Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ve Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) kullanılmıştır. Sensörlerin termal karakterizasyonu ise termal mikroskop kullanılarak yapılmıştır. Geliştirilen SnO<sub>2</sub> sensörlerin tepkisellikleri amonyak ve metan gazlarının 500ppm, 1000ppm ve 2000ppm derişimleri için dört farklı çalışma sıcaklığında test edilmiştir. Derişimin artışına bağılı olarak sensör tepkisinde de artış gözlemlenmiştir. Sensörün sıcaklığa bağılı tepkisellik ölçümlerinden elde edilen sonuçlardan, metan ve amonyak için farklı tepkisellik karakteri gösterdiği gözlemlenmiştir. ZnO sensörün ise aseton, etanol ve izopropanol'e duyarlılığı, bu gazların bilinmeyen yüksek derişimleri için test edilmiştir. Bu malzemelere duyarlı olduğu belirtilmiş ZnO için, literatür ile uyumlu sonuç elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Koku Sensörleri, Uçucu Organik Bileşikler, Metal Oksit Sensörler, İncefilm, Mikro Isıtıcı Taban, Kalay Oksit (SnO<sub>2</sub>), Çinko Oksit (ZnO), İndiyum Kalay Oksit (ITO).



## **ABSTRACT**

### **Investigation of Gas Sensor Applications of Metal Oxide Thin Films**

**M. Cihan ÇAKIR**

**Master of Science, Department of Nanotechnology and Nanomedicine**

**Supervisor: Prof. Dr. Selma MUTLU**

**July 2014, 87 pages**

This work covers such fabrication techniques; chemical (CVD) and physical vapor deposition (PVD), photolithography, plasma dry etching (ICP-RIE), anisotropic bulk silicon wet etching to develop micromachined metal oxide semiconductor based volatile organic compound (MOS-VOC) sensors and characterization of the fabricated devices. The integrated micro hot plate is fabricated on silicon substrate by using MEMS fabrication techniques. The hot plates in four different resistor geometries, fabricated using nickel-chrome alloy and ITO as resistor material were thermally characterized. The metal oxide ZnO and SnO<sub>2</sub> thin films which are sensitive to target gases were deposited by sputtering. The structures of the metal oxide thin films were investigated by photoluminescence (PL) measuring system, x-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscope (SEM). Thermal properties of the sensors were investigated by thermal microscope. Developed SnO<sub>2</sub> sensor response was investigated for 500ppm, 1000ppm, 2000ppm concentrations of methane and ammonia in four

different operating temperatures. It is observed that the response of the sensor increases as the concentration of the target gases increases. The temperature dependent responsivity characteristics of the sensor to methane and ammonia target gases found to be unique for each gas. Additionally, ZnO sensor was investigated for its sensitivity to the unknown concentrations of the vapors of acetone, ethanol and isopropanol. The result were compatible with literature.

**Keywords:** Odor Sensors, Volatile Organic Compounds, Metal Oxide Sensors, Thinfilm, Micro Hot Plate, Tin Oxide ( $\text{SnO}_2$ ), Zinc Oxide ( $\text{ZnO}$ ), Indium Tin Oxide (ITO).

## TEŞEKKÜR

Bu tezin oluşmasında hiçbir konuda desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen tez danışmanlarım sayın Prof. Dr. Selma Mutlu ve çalışmamda bana hep inanan ve emekli olmadan önce danışmanlığımı yapan sayın Prof. Dr. Mehmet Mutlu'ya,

Bu çalışma kapsamında kullanılan tüm olanakları sağlayan Bilkent Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma Merkezi'nin direktörü sayın Prof. Dr. Ekmel Özbay'a,

Aygıt tasarımı ve karakterizasyonu konusunda teorik pratik desteğini hiç esirgmeden sunan M. Deniz Çalışkan ve Dr. Bayram Bütün'e,

Malzeme, aygıt fabrikasyonu ve karakterizasyonu konusunda bilgisini ve emeğini çekinmeden sunan Doğan Yılmaz'a, Pakize Öztıp'a, G. Orkun Arıcan'a, Ahmet Toprak'a, Akbay Tabak'a, Doç. Dr. Abdullah Ceylan'a,

Aygıt karakterizasyonu için gerekli elektronik bileşenlerin üretilmesinde yardımlarını esirgemeyen Ramazan Özsoy'a ve gaz seyreltme düzeneğinin üretilmesinde bilgi birikimini ve emeğini cömertçe sunan Mehmet Özgür'e,

Sıcaklıkları ve yardıma her zaman hazır tutumlarıyla daha verimli çalışmamı sağlayan Nanotam çalışanlarına, Seval Dönertaş'a,

Beni her zaman destekleyen anneannem öğretmen Özten Gülay'a, teyzem öğretmen Asel Barut'a, dayım Kutay Gülay'a,

Biyolojik anlamının ötesinde varlık kaynaklarım Annem Doç. Dr. Özler Çakır ve babam İşçi Arif Çakır'a,

Sevgilim, eşim, yoldaşım Reyçan'a,

Sevinç ve gurur kaynağım oğlum Ç. Deniz'e,

en içten teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

|                                                                             |     |
|-----------------------------------------------------------------------------|-----|
| ÖZET .....                                                                  | i   |
| ABSTRACT .....                                                              | iii |
| TEŞEKKÜR .....                                                              | v   |
| İÇİNDEKİLER .....                                                           | vi  |
| KISALTMALAR VE SİMGELER.....                                                | ix  |
| 1. Giriş: .....                                                             | 1   |
| 2. Temel Bilgiler: .....                                                    | 5   |
| 2.1. Gaz Sensörü ve Metaloksit Yarıiletken Gaz Sensörleri: .....            | 5   |
| 2.1.1. Metal oksit gaz sensörlerinin temel çalışma prensibi: .....          | 9   |
| 2.1.2. Metal Oksit sensörlerin duyarlılığını etkileyen faktörler .....      | 13  |
| 2.1.2.1. Büyüklüğün Etkisi.....                                             | 13  |
| 2.1.2.2. Katkılama: .....                                                   | 15  |
| 2.1.2.3. Sıcaklık.....                                                      | 18  |
| 2.2. Temel Bilgiler Özet: .....                                             | 19  |
| 3. Mikro Yapılandırılmış Entegre Isıtıcılı Metal Oksit Gaz sensörleri ..... | 21  |
| 4. Mikrofabrikasyon Teknikleri: .....                                       | 22  |
| 4.1. Fotolitografi: .....                                                   | 22  |
| 4.2. İncefilm Kaplama:.....                                                 | 25  |
| 4.2.1. Elektron Demeti Buharlaştırma (E-beam Evaporation) .....             | 26  |
| 4.2.2. Sıçratma (Sputtering).....                                           | 27  |
| 4.2.3. PECVD .....                                                          | 28  |
| 4.2.4. Islak Termal Oksit Büyütme .....                                     | 29  |
| 4.3. Kuru aşındırma (ICP- RIE) .....                                        | 30  |

|                                                                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.4. Anizotropik Yığın Silisyum Aşındırma:.....                                                              | 32 |
| 5. Karakterizasyon Teknikleri.....                                                                           | 34 |
| 5.1. AFM Ölçüm Sistemi:.....                                                                                 | 34 |
| 5.2. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM).....                                                                 | 36 |
| 5.3. PL ölçüm sistemi: .....                                                                                 | 37 |
| 5.4. XRD Ölçüm Sistemi:.....                                                                                 | 38 |
| 5.5. Termal Mikroskop.....                                                                                   | 40 |
| 5.6. Gaz Seyreltme Düzeneği .....                                                                            | 41 |
| 6. Deneysel Ayrıntılar .....                                                                                 | 42 |
| 6.1. Sensör Tasarımı.....                                                                                    | 42 |
| 6.2. Gaz Sensörü Üretim Basamakları .....                                                                    | 45 |
| 6.2.1. Termal Oksidasyon.....                                                                                | 45 |
| 6.2.2. Oksit Aşındırma .....                                                                                 | 46 |
| 6.2.3. Membran ve Arka Yüz Koruma için $\text{Si}_3\text{N}_4$ Büyütme ve Kesim .....                        | 46 |
| 6.2.4. Rezistör .....                                                                                        | 47 |
| 6.2.5. Pasivasyon İncefilm Kaplama.....                                                                      | 49 |
| 6.2.6. Anizotropik Silisyum Aşındırma için Arka Yüz $\text{Si}_3\text{N}_4$ Maskenin Şekillendirilmesi ..... | 50 |
| 6.2.7. Aktif Malzeme Olarak Metal Oksit Kaplama.....                                                         | 52 |
| 6.2.8. Pasivasyon Açıklığı aşındırma.....                                                                    | 54 |
| 6.2.9. Aktif Malzeme Kontak Kaplama.....                                                                     | 55 |
| 6.2.10. Bağlantı Metali Kaplama.....                                                                         | 56 |
| 6.2.11. Anizotropik Yığın Silisyum Aşındırma.....                                                            | 57 |
| 7. Deneysel Sonuçlar.....                                                                                    | 59 |
| 7.1. Gaz Sensörü Geliştirme Basamakları .....                                                                | 59 |
| 7.1.1. Mikro Isıtıcı Taban: Tasarım, Simülasyon, Üretim ve Karakterizasyon                                   | 60 |
| 7.1.2. Aktif Malzeme Geliştirme .....                                                                        | 66 |

|        |                                                              |    |
|--------|--------------------------------------------------------------|----|
| 7.2.   | Aktif Malzeme Karakterizasyonu .....                         | 69 |
| 7.2.1. | AFM: .....                                                   | 69 |
| 7.2.2. | SEM.....                                                     | 69 |
| 7.2.3. | PL Ölçümü:.....                                              | 72 |
| 7.2.4. | XRD: .....                                                   | 72 |
| 7.3.   | Sensör Gaz Tepkiselliği Ölçümleri .....                      | 74 |
| 7.3.1. | SnO <sub>2</sub> Sensör ile Metan ve Amonyak Ölçümleri ..... | 76 |
| 7.3.2. | ZnO Sensör ile Aseton, Etanol, İzopropanol Ölçümü.....       | 82 |
| 8.     | Sonuç.....                                                   | 84 |
|        | Kaynaklar.....                                               | 85 |
|        | Özgeçmiş.....                                                | 88 |

## KISALTMALAR VE SİMGELER

### Simgeler

|                 |                                                                                                       |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\sigma$        | İletkenlik                                                                                            |
| $k$             | Boltzman Sabiti                                                                                       |
| $E_A$           | Yığın İletkenlik Aktivasyon Enerjisi                                                                  |
| $L$             | Tükenme bölgesi derinliği                                                                             |
| $D$             | Grain veya kristalit büyüklüğü                                                                        |
| $Q_s$           | Yüzey Yüğü                                                                                            |
| $N_d$           | Birim Hacimdeki İyonize Donor Durumu Sayısı                                                           |
| $K$             | Statik Dielektrik Sabiti                                                                              |
| $\varepsilon_0$ | Boşluğun Elektriksel Geçirgenliği                                                                     |
| $\Delta\Phi_s$  | Yüzey Potansiyel Bariyerinin Yüksekliği                                                               |
| $r_c$           | Yakalama Alanı Yarıçapı                                                                               |
| $S$             | Sensör Tepkisi                                                                                        |
| $R_g$           | Hedef Gazda Sensör Malzemesinin Elektriksel Direnci                                                   |
| $R_h$           | Referans Atmosferde Sensör Malzemesinin Elektriksel Direnci                                           |
| $\Delta R$      | Sensörün Bulunduğu Ortama Hedef Gazın Verilmesi İle Sensör Malzemesinde Meydana Gelen Direnç Değişimi |
| $R_{rez}$       | Isıtıcı Rezistör Direnci                                                                              |

|            |                              |
|------------|------------------------------|
| $I_{sens}$ | Ölçülen Sensör Akımı         |
| $R_{sens}$ | Hesaplanan Sensör Direncidir |

### Kısaltmalar

|                  |                                 |
|------------------|---------------------------------|
| VOC              | Uçucu Organik Bileşikler        |
| MOS              | Metal Oksit Yarıiletken         |
| CVD              | Kimyasal Buhar Biriktirme       |
| PVD              | Fiziksel Buhar Biriktirme       |
| ICP-RIE          | Reaktif İyon Aşındırma          |
| MEMS             | Mikro Elektro-Mekanik Sistemler |
| ITO              | İndiyum Kalay Oksit             |
| ZnO              | Çinko Oksit                     |
| SnO <sub>2</sub> | Kalay Oksit                     |
| PL               | Fotoluminesans                  |
| XRD              | X-Işını Kırınımı                |
| AFM              | Atomik Kuvvet Mikroskopi        |
| SEM              | Taramalı Elektron Mikroskopi    |



## 1. Giriş:

Gaz moleküllerinin metal oksit malzemelerin yüzeyine tutunumunun (adsorption) ya da yüzeyden salınımının (desorption) malzemenin iletkenliğini etkilediği 1962 yılından beri biliniyor. Bu olgu ilk kez 1962’de Seiyama ve arkadaşları tarafından gösterildi [1]. Çalışma, çinko oksitin ( $ZnO$ ) havadaki reaktif gazlara karşı duyarlı olduğunu gösteriyordu. Benzer çalışmalar kalay oksit ( $SnO_2$ ) ile yapıldı ve olumlu sonuçlar alındı [2]. Bu sonuçlar, metal oksit yarıiletkenlerin kullanıldığı ticari sensörlerin geliştirilmesinin önünü açtı. Metal oksit gaz sensörleri, sanayide proses takibi, iş güvenliği, evsel kullanım gibi bir çok alanda ihtiyaç duyulan, yüksek üretim maliyetli gaz sensörlerine, düşük üretim maliyetli bir alternatif olarak ümit vaadediyordu.

Araştırma-geliştirme çalışmalarında, analit ile etkileşim mekanizmasının da tam olarak bilinmiyor oluşundan kaynaklı bir çok dezavantaj ile karşılaşıldı. Bunlar; aynı metal oksitin çok fazla gaza tepki veriyor olması (cross sensitivity), neme oldukça duyarlı oluşları, düşük sensör tepkisi ve yavaşlıklarıydı. Sensör performansını artırmak için çok fazla sayıda metalin oksitleri denendi. Araştırmalar sonucunda bu malzemelerden en çok verim alınanları kalay oksit ( $SnO_2$ ), çinko oksit ( $ZnO$ ) ve titanyum dioksit ( $TiO_2$ ) oldu [3].

İnce film kaplama ve mikrofabrikasyon tekniklerinin de gelişmesi ile birlikte -ki burada silisyum teknolojisinin katkısını göz ardı etmemek gerekir, ihtiyaç duyulduğu gibi düşük üretim maliyetli, basit, yüksek sayıda üretim teknolojisine uygun metaloksit sensörler mümkün oldu. Silisyum teknolojisi ile entegrasyon sadece maliyet azalmasını getirmede; mikro fabrikasyon tekniklerinin gelişimi ile sensör boyutlarının küçülmesi ve çok düşük enerji tüketimi, metal oksit sensörlerin günün ihtiyacı olan taşınabilir cihazlarda kullanılmasını da olanaklı kıldı.

Nanoteknoloji konusundaki bilgi birikiminin artması, yüzey manipülasyon tekniklerinin ve bunun için kullanılan cihazların gelişmesi şüphesiz metal oksitlerin gaz sensörü uygulamaları konusunda yapılan çalışmaları da etkilemektedir. Özü metal oksit yüzeyi ile hedef gazların etkileşimine dayanan bu teknoloji, mikrofabrikasyonun ötesinde, daha geniş yüzey alanına sahip, kompozit ve katkılı

metal oksit ince filmlerin elde edilebilmesi için nano boyutlarda modifikasyon olanaklarını kullanmak ve geliştirmek zorundadır.

Bu alışmalar, nanoteknoloji ve mikrofabrikasyon teoknolojisinin olanaklarından faydalanarak (a) duyarlılığı artırmak ve seçiciliği geliştirmek, (b) ısıtıcı direncin harcadığı enerjiyi azaltarak elektrik tüketimini minimize etmek, c) tepki ve yenilenme sürelerini azaltmak üzerine yoğunlaşmıştır [4].

Gıda üretiminin çok uzun yıllar önce geniş yeniden üretim temelli hale gelmesiyle birlikte, üretim prosesinin olduğu kadar, üretilen gıdaların tüketiciye ulaşana kadar sağlıklı korunup korunamadığının monitörizasyonu da bir sanayi problemi haline gelmiştir. Problem sensör üretimi açısından ele alındığında, gıda bozulmasıyla ortaya çıkan uçucu organik bileşiklerin (volatile organic compounds- VOCs) algılanması ve karakterize edilmesi gerekmektedir. Başka bir ifade ile bozulma ile ortaya çıkan gaz fazındaki bileşiklere duyarlı, bozulma derecesinin karakterizasyonu için yüksek duyarlılıkla sınırlı olmayıp seçici de olan sensörlerin kullanıldığı elektronik burun sistemleri gerekmektedir. Gıda üreticileri, süpermarketler ve hatta tüketici elektroniği sahasında çalışan firmalara kadar uzanan sektörün ve elbette asıl hedef olarak toplumun ihtiyaçları doğrultusunda, besinlerin bozulma derecesinin karakterizasyonunda kullanılmak üzere, metal oksit sensörlerin kullanıldığı elektronik burun sistemleri geliştirilmiştir.

Halen spesifik tek bir hedef malzemeye duyarlı tek bir metal oksit sensör geliştirilememiş olduğu için, bu sistemlerde bozulmanın karakterizasyonu, farklı metal oksit sensörlerden gelen elektriksel sinyalin uygun algoritmalarla işlenmesine dayanmaktadır. Sistemin doğru sonuç üretmesi algoritmanın mümkün olduğunca gerçeği ifade edecek yetkinlikte olmasına bağlıdır, ancak sistemde kullanılan metal oksit sensörlerin hedef gazlara olan duyarlılıkları ve seçicilikleri hala sistem performansını etkileyen temel faktördür.

Tez çalışmasında güncelliğini korumakta olan bu konu kapsamında, SnO<sub>2</sub> ve ZnO metal oksit ince filmlerin büyütölmesi, bu malzemenin kullanıldığı mikro ve nanoyapılı aygıtların üretilmesi sağlanmış, üretilen aygıtların gaz sensörü performansları incelenmiştir. Bu çalışmada plazma ile desteklenmiş kimyasal buhar biriktirme (PECVD), sıçratma (sputter), elektron demeti ile buharlaştırma (e-beam evaporation), fotolitografi, anizotropik ıslak silisyum aşındırma, reaktif iyon

aşındırma (ICP-RIE) gibi fabrikasyon yöntemleri kullanılmıştır. Malzeme karakterizasyonunda, XRD, SEM, AFM, PL gibi teknikler kullanılmıştır. Metal oksit incefilm kullanılarak üretilen aygıtların, bakteriyel faaliyet sonucu yiyeceklerin bozulması ile ortaya çıkan uçuculara olan tepkisellikleri incelenmiştir.

Tez kapsamında yapılan çalışma ile uçucu organik bileşenlerin tespitinde kullanılan ve tüketici seviyesine indirelemeyecek kadar yüksek maliyetli ve yüksek enerji tüketen Kromatografi, Kütle Spektroskopisi, Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) gibi yöntemlere alternatif, uygulamanın ihtiyaçları açısından daha ucuz, kolay üretilabilen, yeterli hassasiyete sahip boyut ve enerji tüketimi düşük sensörlerin geliştirilmesine katkı sunacak bilgi birikimi ve deneyim elde edilmiştir. Ekonomik açıdan bakıldığında bu tip sensörlerin yaygın kullanımı ile, kullanıcıların bozulmuş gıdaları tüketmesi sonucu oluşan sağlık giderlerinin azaltılmasının yanı sıra, gıda bozulmasının erken evrelerinde algılanması ile de maddi kayıpların önüne geçilebilir.

Sensörlerin performans testinde kullanılan organik uçucular elbette sadece besinlerin bozulması ile ortaya çıkmamaktadır. Güvenlik açısından madenlerde sürekli izlenmesi edilmesi gereken gazların birçoğu da uçucu organik bileşiklerdir. Sensör maliyetinin düşürülmesi, boyutlarının ve enerji tüketiminin azaltılarak taşınabilir hale getirilmesi ve güncel elektronik haberleşme teknolojileriyle entegrasyonu ile iş güvenliği, her tek kişi için gerçek zamanlı takip edilebilir hale getirilebilir. Böylelikle eğer kullanılırsa, bu teknoloji sayesinde binlerce kişinin hayatı kurtarılabilir.

Tez çalışmasında Bölüm 2’de gaz sensörü kavramı, gaz sensörleri ve metal oksit gaz sensörlerinin çalışma ilkesi, temel performans kriterleri, teorik olarak ele alınmıştır.

Bölüm 3’te tez çalışmasında üretilen; mikro yapılandırılmış, entegre ısıtıcılı metal oksit gaz sensörü kavramı konu edilmiştir.

Bölüm 4’te, aygıt üretiminde kullanılan mikro fabrikasyon teknikleri ele alınmış, teorik temel ve pratik uygulaması açıklanmıştır.

5. bölümde aygıt ve malzeme karakterizasyonunda kullanılan yöntem ve cihazlar aktarılmıştır.

6. bölüm, mikro ısıtıcı taban ve aktif metal oksit incefilmler dahil olmak üzere sensör üretiminin basamaklarını ayrıntılı biçimde barındırmaktadır.

Bölüm 7’de, tez çalışmasında izlenen geliştirme stratejisi ve yöntemleri konu edilmektedir. Mikro ısıtıcı taban tasarım, üretim geliştirme basamakları ile termal karakterizasyon sonuçları aktarılmaktadır. Ayrıca geliştirilen ince filmlerin karakterizasyon sonuçları da burada yer almaktadır. Aktif malzeme ve ısıtıcı taban entegrasyonu ile üretimi tamamlanan SnO<sub>2</sub> ve ZnO sensörlerin gaz duyarlılık testleri de yine bu bölümde aktarılmaktadır.

## 2. Temel Bilgiler:

### 2.1. Gaz Sensörü ve Metaloksit Yarıiletken Gaz Sensörleri:

Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (*International Union of Pure and Applied Chemistry* - IUPAC) tarafından yapılan tanımlama ile gaz sensörü, bileşiğin düşük konsantrasyonlu örneğinin kimyasal bilgisini analitik olarak kullanışlı bir sinyale çeviren kimyasal sensördür. Burada bahsedilen kimyasal bilgi, kimyasal bir reaksiyondan kaynaklanabileceği gibi, sistemin fiziksel bir özelliğindeki değişimden de kaynaklanabilir. Tipik olarak kimyasal sensörler iki temel parçadan oluşurlar; reseptör ve transduser. Reseptör, kimyasal bilgiyi enerjinin transduser tarafından algılanabilen bir formuna dönüştürür. Transduser ise bu enerjiyi tipik olarak elektriksel, analitik bir sinyale dönüştürür [3].

Sensörler farklı şekillerde sınıflandırılırlar. Bu sınıflandırma yöntemlerinden biri ise reseptörün çalışma ilkesine göredir. Bu yöntem ile yapılan sınıflandırma:

- Fiziksel sensörler
- Kimyasal sensörler
- Biyokimyasal sensörler

Fiziksel sensörlerde reseptörde kimyasal bir reaksiyon meydana gelmez ve sinyal, kütle, abzorban (absorbance), kırıcılık indisi, sıcaklık veya iletkenlik değişiminin bir sonucudur. Kimyasal sensörler ise, analit molekülleri ile reseptör arasında meydana gelen kimyasal reaksiyonlara dayanırlar. Biyokimyasal sensörler ise kimyasal sensörlerin bir alt sınıfıdır ve meydana gelen reaksiyonlar biyokimyasaldır. Ancak her zaman bir sensörü kimyasal ya da fiziksel olarak ayırdetmek mümkün olmayabilir. Gaz sensörleri buna iyi bir örnektir ve oluşan sinyal kimyasal karakter taşıyan gaz tutunumunun (chemisorption) bir ürünüdür [3, 5].

Kimyasal sensörler transduserin çalışma prensibine göre sınıflandırılabilirler. Bu sınıflandırmaya göre; optik, elektrokimyasal, kütle, manyetik veya kalorimetrik olarak ayrılabilirler.

Bu sınıflandırmalar dışında duyarlı malzemenin cinsine göre (metal oksit, polimerik, inorganik), üretim tekniğine göre (serigrafik, buhar biriktirme), uygulama alanına göre (otomotiv, sağlık, çevresel) gibi bir çok farklı sınıflandırmalar da yapılabilir [3].

### **Gaz Sensörlerinin Karakteristikleri**

Sensör performansını karakterize etmek için bir dizi parametre kullanılmaktadır. En önemlileri ve tanımları şöyledir:

**Duyarlılık-Tepkisellik:** Analit konsantrasyonunun değişimine karşılık ölçülen sinyalde meydana gelen değişimdir. Başka bir deyişle kalibrasyon grafiğinin eğimidir. Genellikle deteksiyon limiti ile karıştırılır.

**Seçicilik:** Sensörün seçici olarak tek bir analit için olabileceği gibi bir grup analit için tepki verebilme kabiliyetidir.

**Stabilite:** Sensörün belli bir süre için tekrar edilebilir sonuç verebilme yeteneğidir. Bu tanım, duyarlılık, seçicilik, tepki ve kendine gelme süreleri gibi özellikleri kapsar.

**Deteksiyon Limiti:** Belirli koşullarda sensörün tepki verebildiği minimum analit konsantrasyonunun bir ölçüsüdür.

**Dinamik deteksiyon aralığı:** Deteksiyon limiti ile ölçebildiği maksimum konsantrasyon değeri arasındaki analit yoğunluğunun ölçüsüdür.

**Doğrusallık:** DeneySEL veriler kullanılarak oluşturulmuş kalibrasyon grafiğinin eğimi sabit olan ideal bir çizgiden sapmasının ölçüsüdür.

**Çözünürlük:** Sensör tarafından algılanabilen en düşük konsantrasyon değişiminin ölçüsüdür.

**Tepki Süresi:** Sıfır konsantrasyondan, analitin herhangi bir konsantrasyonunun basamak değerine tepki verme süresidir.

**Kendine gelme süresi:** Analitin herhangi bir konsantrasyonun, basamak şeklinde sıfır değerine düşmesi durumunda, sensörün de başlangıçtaki sıfır konsantrasyon için verdiği sinyali yakalama süresidir.

**Çalışma sıcaklığı:** Genellikle en yüksek duyarlılığın olduğu sıcaklık olarak tanımlanır.

**Ömür:** Sensörün sürekli olarak çalışabileceği zaman diliminin ölçüsüdür [3].

Bütün bu parametreler sensörü karakterize etmek için kullanılırlar. İdeal bir kimyasal sensör, yüksek duyarlılık, dinamik algılama aralığı, seçicilik ve stabilite; düşük algılama limiti, iyi bir doğrusallık; düşük histerisis ve tepki süresi ile uzun bir ömüre sahip olmalıdır. Ancak bütün bu özelliklerin tek sensörde aynı anda olması pek mümkün değildir ve gerçekte uygulama alanında da bütün bu özelliklerin mükemmel olmasına ihtiyaç duyulmamaktadır. Genellikle uygulama alanına göre bu özelliklerden bir kısmı seçilir ve onların iyileştirilmesi üzerinde durulur. Örneğin endüstri alanında kullanılan bir gaz sensörünün milyarda bir (ppb) seviyelerinden bir hassasiyete sahip olması gerekmezken, ondan beklenen asıl özellik tepki süresinin saniyeler mertebesinde kısa olmasıdır. Çevre uygulamalarında kullanılan gaz sensörleri, analit konsantrasyonlarını değişimi görece daha uzun sürdüğü için düşük tepki süresine sahip olmaları beklenmez ve dakikalarla ölçülebilecek bir tepki süresi makul görünürken, deteksiyon limitinin düşük olması istenecektir [3].

Gaz sensörleri için temel karakteristikleri ortaya koyduktan sonra, metal oksit sensörlerde duyarlılık ve seçicilik gibi en önemli özelliği etkileyen faktörler üzerinde durulmalıdır. Dikkatimizi bu tezin konusu olan metal oksit tabakasının yapısına, oksit parçacıklarının şekil-büyükliklerinin ve katkılamanın duyarlılık-seçicilik gibi özellikleri nasıl etkilediğine yoğunlaştırmalıyız.

İletkenlik ölçümüne dayalı yarıiletken metalioksit gaz sensörleri en çok araştırılan gaz sensörü gruplarından birini teşkil etmektedir ama aynı zamanda da çok geniş bir kullanım alanına sahiptir. Düşük üretim maliyeti, üretim kolaylığı, kullanım basitliği, geniş gaz algılama çeşitliliğine sahip olması ve buna bağlı olarak muhtemel uygulama alanı genişliği, gaz algılama alanında çalışanların yoğun ilgisini çekmektedir. Araştırmalar göstermiştir ki, gaz algılama prosesi yüzey reaksiyonlarına kuvvetli biçimde bağlıdır. Duyarlılık ve seçicilik gibi gaz sensörleri

için çok önemli olan parametreler; yüzey reaksiyonlarını etkileyecek olan, yüzeydeki mikro ve nano yapılar, kimyasal bileşenler, yüzey modifikasyonu, sıcaklık ve nem gibi faktörlere sıkıca bağlıdır [6].

Metal oksitlerin kimyasal duyarlılığından faydalanılarak yapılmış sensörler ticari olarak hali hazırda kullanımdadır. Dizinler şeklinde yapılmış metal oksit sensörler, başka gaz sensrlarına göre koku algılama uygulamalarında daha yoğun kullanılmaktadır. Uygun koşullarda birçok metal oksit gazlara karşı duyarlılık göstermesine karşın en yoğun biçimde kullanılan kalay oksittir ( $\text{SnO}_2$ ). Platin (Pt), paladyum (Pd) gibi katalitik metallerle çok küçük bir oranda katkılanmasıyla üretilen rezistif kalayoksit sensörler, operasyon koşullarının da değiştirilmesiyle çok çeşitli uygulama alanı bulmuştur. Çinko oksit ( $\text{ZnO}$ ), titanyum dioksit ( $\text{TiO}_2$ ) ve tungsten oksit ( $\text{WO}_3$ ) gaz sensörü uygulamalarında yoğun kullanılan diğer malzemelerdir [7].

Metal oksit sensörlerin (MOS) kompozisyonundaki malzeme çeşitliliğine ek olarak, metal oksit film biriktirme yöntemi de sensör performansını etkileyen parametrelerdendir. 6-1000nm arasında ince filmleri biriktirmek için kullanılan fiziksel buhar biriktirme (PVD) ve kimyasal buhar biriktirme (CVD), sıçratma (sputtering), buharlaştırma ve spreyleme gibi yöntemler; 10-300μm arasında kalın filmler için ise serigrafik baskı (screen printing) ve boyama (painting) yöntemleri kullanılmaktadır. İnce film aygıtlar daha yüksek duyarlılık ve daha hızlı bir tepkiselliğe sahip olmasına karşın, üretim yöntemi açısından ticari MOS sensörler için kalın filmler daha uygun olduğu için bu yöntem ile üretilmiş olanlara daha sık rastlanmaktadır [7].

Rezistif olarak çalışan bu tip sensörlerde gaz örnekleri, metal oksit yarıiletkenin direncindeki değişim olarak algılanırlar. Dirençteki değişim, metal oksitin yüzeyindeki oksijen ile gaz rneği arasında meydana gelen yanma reaksiyonunun bir sonucudur. Dirençteki yükselme ya da azalma olarak algılanan tepki sinyali basitçe şöyle yorumlanabilir; metal oksitin p ya da n tipi bir yarı iletken olmasına bağlı olarak direncindeki değişimin karakteri (azalma ya da artma) aynı zamanda gazın da yükseltgen (oksitleyici) veya indirgeyici (oksijen alıcı) bir gaz olarak sınıflandırılmasını sağlamaktadır. Yarıiletkenin n ya da p olması, çoğunluk yük taşıyıcısı olarak hangi yüklerin rol aldığının bir ifadesidir. N-tipi yarıiletkenlerde



malzeme, ortama fazladan iletkenlik elektronu sağlayacak atomlarla katkılamıştır. Bu durum ortamda fazlalık negatif (n-tipi) yük taşıyıcılarının (elektronların) bulunmasına neden olur. P-tipi yarı iletkenlerde ise malzeme, ortama fazladan pozitif (p-tipi) yük taşıyıcılar sağlayacak atomlarla katkılanmıştır. N-tipi metal oksitlerin direncindeki azalma ortamda indirgeyici gazların (oksijen alıcı) gazların varlığını gösterirken, oksitleyici gazlar dirençte yükselmeye neden olacaktır. P-tipi metal oksitlerin davranışı ise bunun tam tersi olacaktır.  $\text{SnO}_2$  ve  $\text{WO}_3$  n-tipi metal oksitlerdir [7].

MOS sensörler çok geniş bir uçucu yelpazesine tepki veriyor olsa da; aldehit, alkol ve ketonlara daha yüksek bir afinitesi vardır ve aromatik bileşenler ile organik asitlere daha az tepki verirler. Sensör uygulamalarındaki en önemli sorunlar duyarlılık ve seçiciliktir. Bu problemlerin üstünden gelmek için uygulanan yöntemlerden bir tanesi sensörün çalışma sıcaklığından faydalanmaktır. Bu yaklaşım; farklı indirgeyici gazların reaksiyon hızlarının sıcaklıkla değişmesinden faydalanır. Örnek olarak karbon monoksit ( $\text{CO}$ ) ve hidrojen sülfid ( $\text{H}_2\text{S}$ ) oda sıcaklığından başlamak üzere görece düşük sıcaklıklarda oksitlenecekken, alkoller ve ketonlar orta sıcaklıklarda ( $200^\circ\text{C}$  ve üstü) ve alkanlar (propane, methan gibi) yüksek sıcaklıklarda ( $400^\circ\text{C}$  ve üstü) oksitlenecektir. Bu özellikten faydalanılarak sensörler farklı sıcaklıklarda çalıştırılıp seçicilikleri artırılabilir [7].

#### **2.1.1. Metal Oksit Gaz Sensörlerinin Temel Çalışma Prensibi**

Yarıiletken metal oksitlerin çeşitli gazlara duyarlı olduğu bilinmektedir. Bu durum  $900^\circ\text{C}$  gibi yüksek sıcaklıklarda atmosferik etki ile stokiyometrideki değişim sonucunda ortaya çıkar. Bu tip sensörler, yığın (bulk) oksit yapı içindeki nokta kusurları ile gaz fazındaki oksijenin reaksiyonu ile ilgilidirler ve atmosferdeki oksijenin kısmi basıncının değişimi bu etkiyi yaratır. Görece daha düşük sıcaklıklarda (tipik olarak  $400^\circ\text{C}$  ve altı),  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  gibi yarıiletkenlerin iletkenliğindeki değişim, tutunum/salınım (adsorption/desorption) olaylarına dayanır ve yüzey ya da parçacık sınırı (grain boundary) iletkenliğinden kaynaklanır. N-tipi yarıiletkenlerde, yüzey reaksiyonları negatif yüklenmiş  $\text{O}_2^-$  ile veya  $\text{O}^-$  ile ilgilidir. Son yıllarda bu tip gaz sensörlerinin birçok gaza olan duyarlılığının gösterilmesi ile birlikte, yığın seramik sensörlerden, bu tip ince film sensörlere kayan ilgi aynı zamanda ince film sensörlerin silisyum teknolojisi ile entegre edilerek minyatürize edilebilmeye olanak tanımasındandır [8].

Yığın (bulk) metal oksit yapıdaki iletkenlik ( $\sigma$ ) değişiminin atmosferdeki oksijenin kısmi basıncına bağlılığı denklem (2.1) ile ifade edilmiştir. Burada  $T$  Kelvin cinsinden sıcaklık,  $k$  Boltzman sabiti, yığın iletkenliğinin aktivasyon enerjisi  $E_A$ ,  $P(O_2)$  ise oksijen gazının kısmi basıncıdır. Burada  $n$  ise örgüden oksijen atıldığında oluşan kusurun doğasına bağlı olarak işaret ve değer alır.

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_A/kT) P(O_2)^{1/n} \quad (2.1)$$

Yoğun oksijen varlığında, ortama çok düşük yoğunlukta yanıcı gazların girmesiyle meydana gelen  $SnO_2$  gibi metal oksitlerin direncindeki oldukça fark edilir değişim; yığın yapıdaki iletkenlik değişimi mekanizması ile açıklanamaz. Çünkü bu durumda oksijenin kısmi basıncında önemli hiçbir değişim meydana gelmemiştir.

Burada iletkenliği kontrol eden sürecin, yığın yapı ile dengede olmayan yüzey işlemleri olduğu kabul edilmektedir. En geniş kabul gören açıklama, negatif yüklü oksijen adsorbantların,  $H_2$  ve  $CO$  deteksiyonunda çok baskın bir rol oynadığıdır. Genel olarak  $O_2^-$ ,  $O^-$ ,  $O^{2-}$  gibi farklı oksijen türlerinin hava ortamında yarıiletken oksitlerin yüzeyini kapladığı bilinmektedir. Yamazoe [2]  $SnO_2$  yüzeyinde oluşan ve ( $O_2$ ) için  $80^\circ C$ , ( $O_2^-$ ) için  $150^\circ C$ , ( $O^-$  ve  $O^{2-}$ ) için  $560^\circ C$  ve örgü oksijeni için  $600^\circ C$  gibi farklı sıcaklıklarda salınan (desorplanan) oksijen formasyonlarının olduğunu raporlamıştı. Bu formasyonlardan  $O^-$ , çoğu yarıiletken gaz sensörünün de çalışma sıcaklığı olan  $300-500^\circ C$  aralığında indirgeyici gazlara karşı en reaktif olandır. Bu nedenle  $O^-$  nin sensör tepkisini baskın şekilde belirlediği düşünülmektedir.

N-tipi bir yarıiletken oksit ele alındığında, yüzeye tutunan oksijen; metal oksit grainlerinin yüzeyinde tükenme bölgeleri oluşturur. Bu durum, elektronları tükenmiş bir yüzey tabakasının oluşması demektir. Bu durum Denklem (2.2) ile gösterilen reaksiyonun sonucudur.



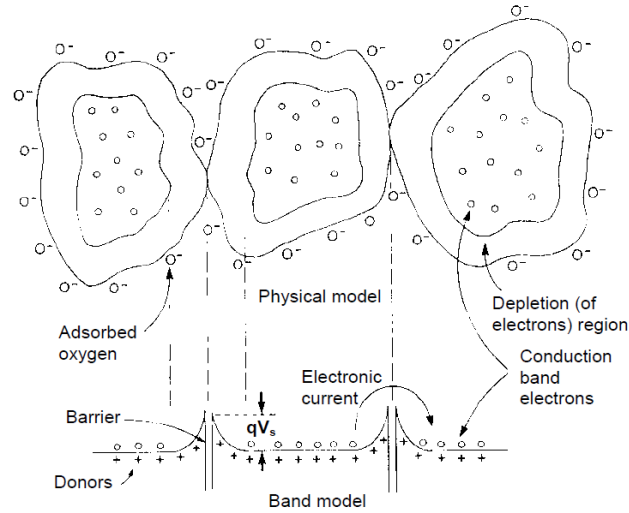
Yarıiletken metaloksit sensörlerin oksijen tutunumunun gerçekleştiği atmosferdeki direnci, potansiyel bariyer oluşumundan kaynaklı yüksektir. Poisson'un

denkleminde faydalanılarak tükenme bölgesi derinliği denklem (2.3) ile tanımlanabilir.

$$L = \frac{Q_s}{eN_d} = \left[ \frac{2K\epsilon_0\Delta\Phi_s}{eN_d} \right]^{1/2} \quad (2.3)$$

Burada  $Q_s$  ve  $N_D$  sırası ile yüzey yükü ve birim hacimdeki iyonize donör durumu sayısıdır.  $K$ ,  $\epsilon_0$  ve  $\Delta\Phi_s$  ise oksitin statik dielektrik sabiti, boşluğun geçirgenliği (permittivity) ve yüzey potansiyel bariyerinin yüksekliğidir. Tipik değerler yerine koyulduğunda ( $K\epsilon_0=10^{-12}$  F/cm,  $N_D=10^{18}$ - $10^{20}$  cm<sup>3</sup> ve  $\Delta\Phi_s=1$ V) tükenme tabakasının kalınlığının 1 ile 100nm aralığında olduğu görülür.

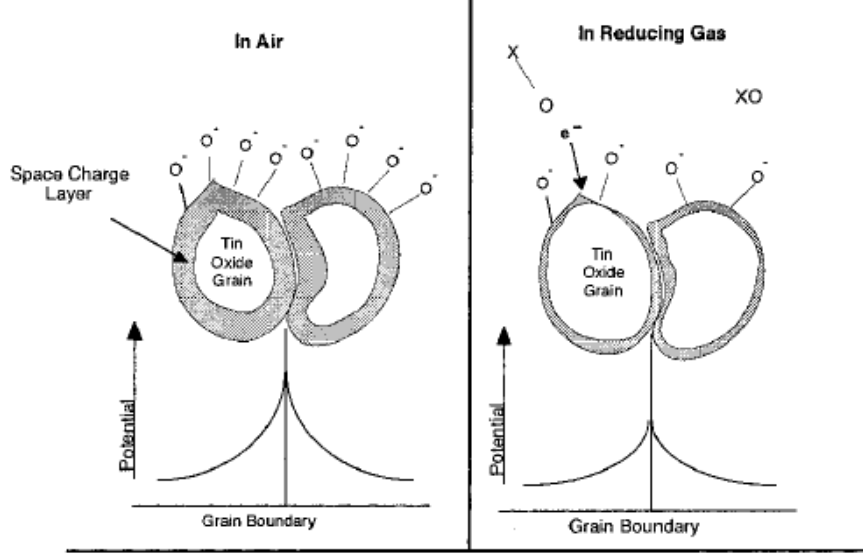
**Şekil 2-1 O<sub>2</sub> adsorpsiyonu ile yarıiletkende tükenme bölgesi ve grainler arası kontak direncinin oluşumunu göstermektedir [8].** Yarıiletken metaloksitte grainleri, grainler arası kontağı ve oluşan tükenme bölgesini şematik olarak göstermektedir. Elektronları tükenmiş bölge, yığın yapıdan daha yüksek elektriksel direnç gösterir. Grainler arası değme noktalarında oluşan potansiyel bariyer ise altta bant modeli ile gösterilmiştir.



**Şekil 2-1** O<sub>2</sub> adsorpsiyonu ile yarıiletkende tükenme bölgesi ve grainler arası kontak direncinin oluşumunu göstermektedir [8].

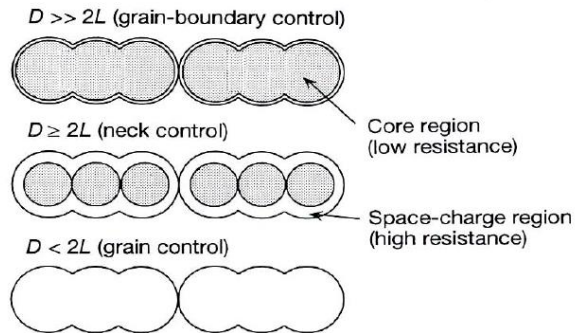
Sensör indirgeyici gazların bulunduğu atmosfere görece yüksek sıcaklıklarda maruz kaldığında, oksijen adsorbantlar indirgenme tepkimeleri sonucunda

yüzeyden uzaklaştırılırlar. Örneğin sensör  $H_2$  atmosferine maruz bırakıldığında, reaksiyon şu şekilde gerçekleşir:



**Şekil 2-2**  $SnO_2$  malzemesinde oluşan potansiyel bariyeri a) hava, b) indirgeyici gaz [9].

Bu süreçte, adsorbant oksijenler tarafından tuzaklamış elektronlar, oksitin grainlerine geri dönerler ve bu durum oksitin direncinin düşmesine neden olacak, potansiyel bariyerindeki alçalmaya yol açar. Bu Şekil 2-2'de gösterilmiştir.



**Şekil 2-3** Grain büyüklüğüne bağlı olarak tükenme bölgesinin şematik gösterimi. Üstten alta doğru grainler küçülmektedir [8].

Tükenme bölgesi derinliği (L) ile birlikte yarıiletken metaloksit gaz sensörlerinde algılama özelliklerini en çok etkileyen faktörler grain ya da kristalit büyüklüğüdür (D). Sensörün, büyüklüğü D olan, çoğunlukla boyunlarından ama bazen de grain sınırlarından birbirine bağlı kristalitlerden oluşan bir zincir olduğu kabul edilir.  $D < 2L$  olduğunda, grain direnci bütün zincirin direnç değerini domine eder. Böylece grainlerin bizzat kendisi duyarlılığı (sensitivity) kontrol eder (Grain kontrolü). 3 model içerisinde en fazla duyarlılık sağlayan durum grainlerin küçük olduğu ve grain kontrolü modelinin geçerli olduğu durumdur. Böylece denilebilir ki grainler küçüldükçe duyarlılık artar. Bu durum Şekil 2-3'de şematize edilmiştir. Grain kontrolü en alttaki çizimde görülmektedir.

Çoğu geleneksel metaloksit yarıiletkenlerde, parçacık büyüklüğü kayda değer şekilde tükenme bölgesi derinliğinden büyüktür ve elektriksel iletkenlik grain sınırları tarafından kontrol edilir. Ama elbette grain büyüklüğünü oldukça küçültecek nanokristal malzemeler üretilebilir ve böylece grain çapının tükenme bölgesi ile benzer büyüklüklerde olması sağlanabilir. Bu sayede oksijen tutunumu, (adsorption) grainlerin iletkenlik elektronlarının tamamen tükenmesine neden olacaktır. Bu malzemeler yüksek duyarlılığa sahip gaz sensörlerinin üretiminde potansiyel olarak kullanılabilir [8].

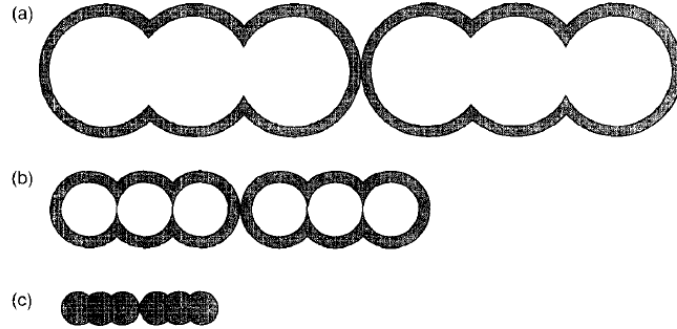
### **2.1.2. Metal Oksit Sensörlerin Duyarlılığını Etkileyen Faktörler**

Yüksek duyarlılıkta ve düşük algılama limitine sahip sensörler biliminsanlarının ve mühendislerin ulaşmak istediği sensör özellikleridir. Metaloksit malzemelerin duyarlılığını artırmak için kullanılan başlıca yöntemler, büyüklük etkisini kullanmak ve metal oksiti metallerle ya da başka metal oksitlerle katkılamaktır.

#### **2.1.2.1. Büyüklüğün Etkisi**

Tükenme tabakasının oluşumundan dolayı, sadece L kalınlığı içerisindeki taşıyıcı yoğunluğu düşer. Sonuçta üç tip iletkenlik mekanizması şematize edilerek gösterilebilir. Büyük kristaliteler için grain büyüklüğünün  $D \gg 2L$  olduğu ve sonuç olarak iletkenliğin grain sınırlarında oluşan Schottky bariyeri tarafından belirlendiği durum (durum a). Bu koşulda duyarlılık D büyüklüğünden bağımsız hale gelir. Grain büyüklüğü olan D,  $2L$  ile karşılaştırılabilecek bir boyutta ( $D=2L$ ) ise, boyun bölgelerindeki her bir iletkenlik kanalı, toplam iletkenliği etkileyebilecek ölçüde küçülür (durum b). Boyun bölgeleri sayıca grain sınırı sayısından çok daha fazla

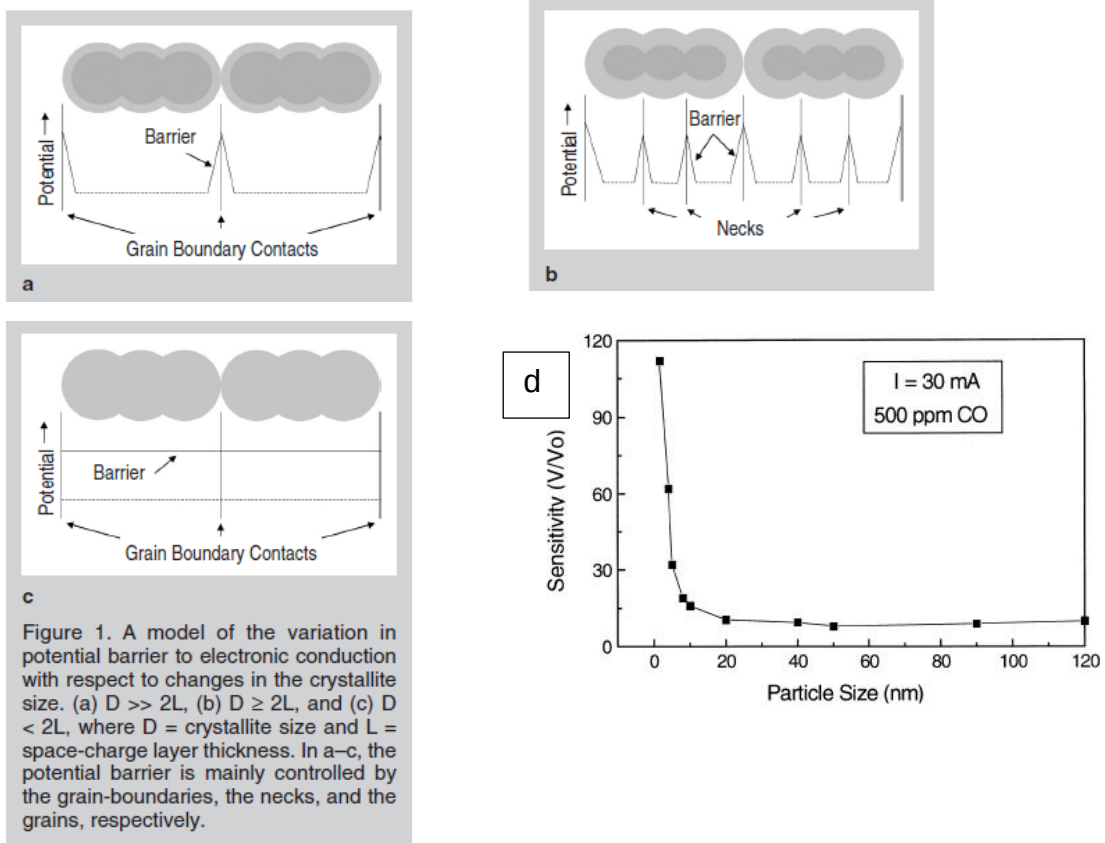
olduğu için toplam iletkenliği boyun bölgeleri kontrol eder ve gaza karşı duyarlılığın büyüklüğe bağımlı olmasını sağlarlar. Eğer  $D < 2L$  ise (durum c), her bir grain tükenme tabakası tarafından kapsanmış olur ve elektron taşınımı parçacıkların yüzeyindeki yük değişiminden daha çok etkilenir.



**Şekil 2-4:** Gaza duyarlı metal oksit malzemelerde iletkenlik mekanizması. Koyu renkli bölgeler yüksek dirençli tükenme bölgesini temsil etmektedir. a)  $2L \ll D$  grain sınır kontrolü, b)  $D \geq 2L$  boyun kontrolü, c)  $D \leq 2L$  grain kontrolü [3].

Büyük grainli yapılar için bariyer oluşumu, “semi infinite planar geometry” sistemi yaklaşımı ile gayet iyi biçimde hesaplanabilir. Ancak tükenme bölgesi ile karşılaştırılabilir büyüklüklerde grainlere sahip metal oksit için, kavislenme (curvature) etkileri görmezden gelinemez. Bu tip metak oksitlerde bariyer oluşumunun hesaplanmasında küresel simetride tükenme yaklaşımı kullanılır. Sonuçta, grain merkezinden  $r$  uzaklıkta bulunan iletkenlik bandının en taban enerjisi için potansiyel denklemi çözülür. Küresel simetride tükenme yaklaşımının uygulanabilir olmadığı durumlarda Poisson denleminin çözümü ancak numerik olarak mümkün olur [3].

Parçacık büyüklüğü azaltılarak, örneğin iletkenliği grain sınırları, boyunları (eklemleri denilebilir), ya da grainler tarafından kontrol edilir. İletkenliğin grainler tarafından kontrol edildiği yani parçacık büyüklüğünün, tükenme bölgesinin grainlerin tamamını kapsadığı boyutlar en çok istenilen durumdur. Çünkü en yüksek direnç değişimini vaadederekler. Farklı metal oksit için tükenme bölgesi 1 ile 100nm arasında değişebilir. Defalarca yapılan bilimsel deneyler ve araştırmalar göstermiştir ki ortalama grain büyüklüğünün bir kaç nanometre mertebesine küçülmesi duyarlılığın oldukça yükselmesine neden olmaktadır[3]. Bu durum Şekil 2-5’de şematize edilmiştir.



**Şekil 2-5** a-b-c) Grain büyüklüğü ve potansiyel bariyerinin oluşumu, d) parçacık büyüklüğüne göre tepkisellikteki artış [6, 10].

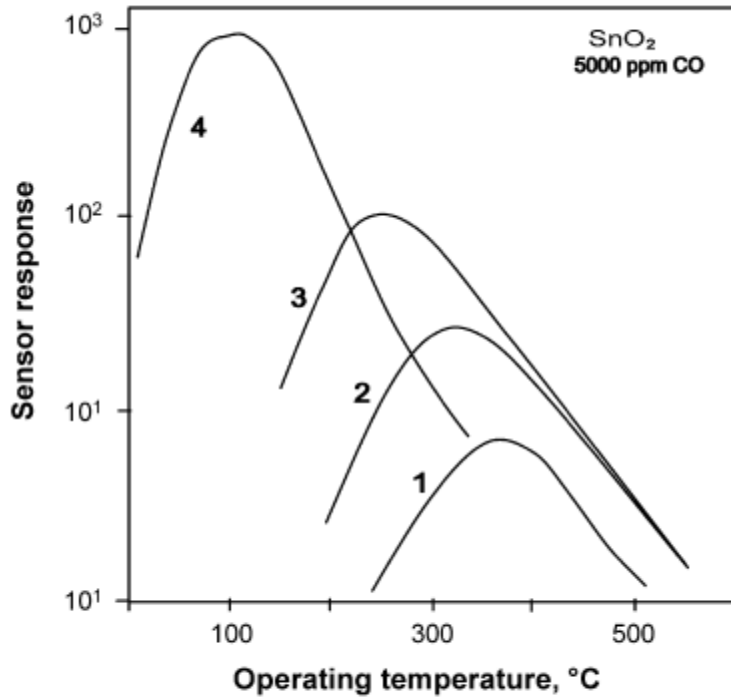
Granül yapılı metal oksitlerde, grain veya grain sınırlarının yüzeyinde oluşan tükenme bölgesi, oksit kristalitlerinin arasında Schottky bariyerlerinin oluşumuna neden olur. Yüzeydeki oksijen iyonlarının yoğunluğunun değişimi de iletkenlikteki değişim olarak kendisini gösterir [3].

#### 2.1.2.2. Katkılama:

Metal-oksit gaz sensörlerinin duyarlılığı, paladyum (Pd), altın (Au), platin (Pt), gümüş (Ag), bakır (Cu), kobalt (Co) gibi metaller ile katkılanarak artırılabilir. Katkılama hacimsel olabileceği gibi yüzeysel de olabilir. Katkılama uygulamada ticari ürünlere dek uzanmış, gelenekselleşmiş bir metod olmasına rağmen, katkılamanın nasıl çalıştığı tam olarak anlaşılamamıştır [3].

En yaygın uygulama alanı bulmuş  $\text{SnO}_2$  tartışıldığında operasyon sıcaklığının  $100^\circ\text{C}$ 'den büyük olduğu durumlarda hedef gaz ile metal oksit arasındaki etkileşim yeterince hızlıdır. Metal oksitin iletken bandı ile adsorblanan gaz molekülü arasındaki elektron değişimi, etkileşim kinetiğini etkilemeyecek kadar hızlıdır. Burada iletkenlik değişimini kontrol eden mekanizma oksijenin yüzeye adsorblanmasını ya da yüzeyden desorblanmasını belirleyen kinetiktir. Metal oksit kemorezistif gaz sensörlerinde katalitik metal ile katkılama oksijenin yüzeye adsorblanma aktivasyon enerjisini düşürerek gaz tepkiselliğinin artmasını sağlar [5].

Şekil 2-6'da katkılama sonucunda adsorblanma aktivasyon enerjisinin modifiye edilmesi ile  $\text{SnO}_2$ 'in CO tepkselliğinde meydana gelen değişimin, sıcaklığa bağlı olarak simülasyonu görülmektedir.



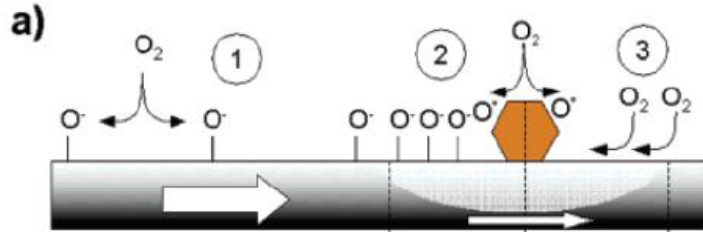
**Şekil 2-6**  $\text{SnO}_2$ 'in katkılanmasıyla CO adsorblanma aktivasyon enerjisindeki düşüşe bağlı olarak tepkisellikteki artış.  $E_{\text{CO}}$ : 1) 0.9eV, 2) 0.8eV, 3) 0.7eV, 4) 0.6eV [5]

Pd katkılanmış  $\text{SnO}_2$  ele alındığında, katkılamanın getirdiği katalitik etki şu şekilde ifade edilebilir. Oldukça yüksek katalitik etkiye sahip paladyum Şekil 2-7'de görüldüğü üzere, kalay oksite ( $\text{SnO}_2$ ) göre çok daha iyi bir katalist olduğu için



proses 1’de moleküler oksijenin bölünerek iyon haline gelmesini daha verimli hale getirmektedir. Oluşan atomik oksijenin difüz ederek metaloksit yüzeye tutunması ise “ionosorption” (proses 2) olarak adlandırılır. Oksijen moleküllerinin parçalanmasının sadece proses 2’de oluyor olması önem arz etmemektedir, oksit yüzeyine yerleşmiş oksijen molekülleri yüzeyden kopmaya (desorption) fırsat bulamadan katalist dopanta doğru difüz edebilir (proses 3). Proses 2 ve 3 sayesinde metal oksit yüzeyde, katkı metali olan paladyum parçacığının etrafında  $r_c$  yarıçaplı bir yakalama alanı oluşur. Bu alan tüm oksit yüzeyine yayıldığında oksijen iyonosorpsiyonunun olasılığını ve dolayısıyla, sensör duyarlılığını artırır [6]. Tüm bu süreç “spill over” olarak adlandırılmaktadır.

Bu süreç Şekil 2-7’de görülmektedir.



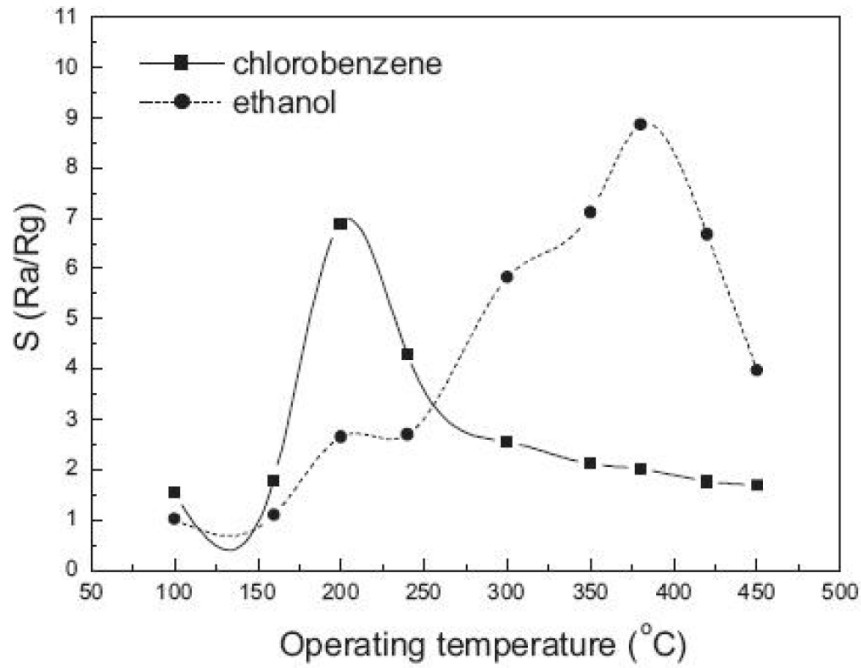
**Şekil 2-7** a) Katkılama öncesi 1 ve Pd katkılanmış SnO<sub>2</sub> üzerindeki oksijen tutunum mekanizması 2-3 [6]

Sonuç olarak; rezistif gaz sensörlerinin iletkenlik değişimi olarak ölçülen tepkisi, gaza duyarlı malzeme yüzeyinin, hedef gaz ile katalitik reaksiyona girebilme verimliliği ile belirlenir. Bu nedenle gaza duyarlı malzemenin katalitik aktivitesinin kontrolü, gaz sensörünün performansını artırmak için en sık kullanılan araçlardan biridir. İlgiçtir ki, aktif malzeme olarak en sık kullanılan TiO<sub>2</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub>, CuO<sub>2</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi malzemeler çok az katalitik aktivite gösterirler [6].

Soy metaller oldukça yüksek katalitik aktiviteye sahiptir ve bu olanak sensör malzemesinin yüzeyindeki reaksiyonları artırmak için kullanılabilir. Metaloksit yarıiletkenleri katıkalamak için, sol-gel, sıçratma (sputtering), ısı buharlaştırma gibi birçok metod kullanılmaktadır. Sol-gel metodunda, metal oksit nanoparçacıkları ile soy metal parçacıklarının karışımı elde edilirken, yüzeyi soy metaller ile modifiye edilmiş metaloksitler sıçratma ya da ısı buharlaştırma ile üretilebilirler[6].

### 2.1.2.3. Sıcaklık

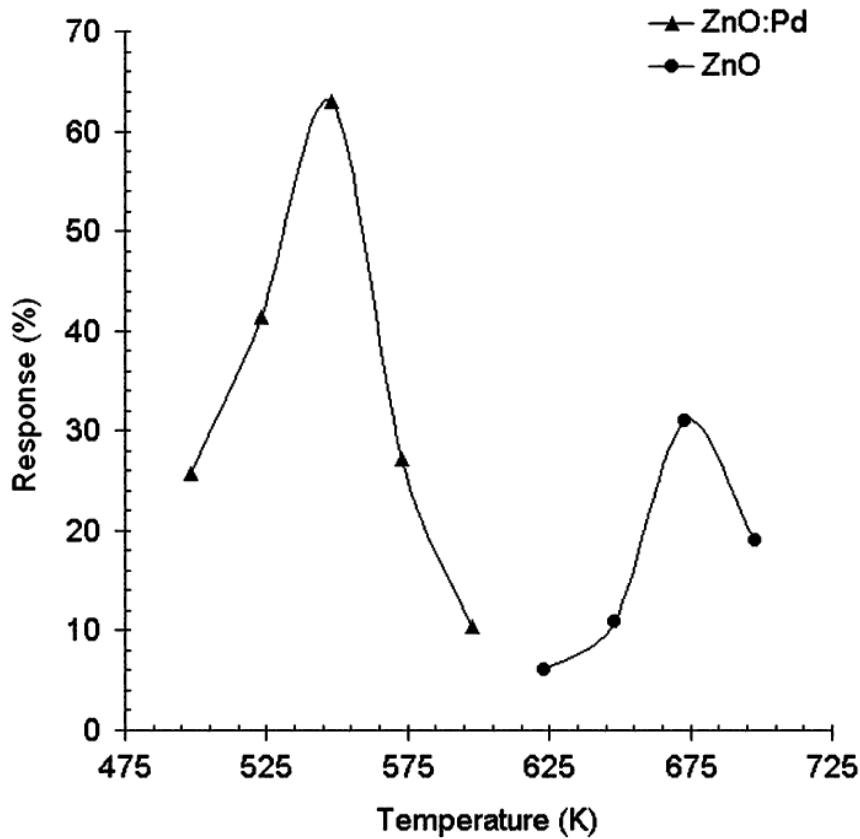
Sıcaklık metal oksit gaz sensörleri için diğer bir önemli parametredir. Şekil 2-8’de görülen sıcaklığa bağlı tepkisellik eğrisi çoğu gaz sensörü için tipiktir ve farklı malzemeler için benzer eğriler elde edilir. Bu eğrilerde sensör tepkisi sıcaklık ile birlikte artarak belli bir değerde maksimumuna ulaşır ve sonraki sıcaklık artışı tepkisellikte ani bir düşüş izler. Bu davranış birçok yayında raporlanmıştır [6, 11, 12]. Referans [11]’de bu karakteristik davranış, düşük sıcaklıktaki düşük hızlı kinetik etkileşimlerin birbiriyle yarışına ve yüksek sıcaklıklardaki hızlı desorpsiyona bağlanmıştır.



**Şekil 2-8** ZnO gaz sensörünün sıcaklığa bağlı 100ppm etanol ve klorobenzen tepkiselliği [6]

Referans [13]’de ZnO ve Pd katkılanmış ZnO’nin tepkiselliğinin sıcaklık ile değişimi verilmiştir (Şekil 2-9). Düşük sıcaklıklarda karşılaşılan düşük tepkisellik, gaz moleküllerinin metaloksit yüzeyde adsorblanmış oksijen ile etkileşmek için yeterli enerjisi yoktur. Metaloksitin iletkenlik badındaki elektronlar yüzeye tutunan oksijen tarafından tüketilmiştir ve bu nedenle bir yük taşınımına karşı potansiyel bariyeri oluşmuştur. Yüksek sıcaklıklarda ise termal enerji potansiyel bariyerin üstesinden gelmek için yeterince yüksektir ve algılama reaksiyonundan (sensing reaction) dolayı elektron konsantrasyonu hızlıca artar. Verili bir gaz için, yarıiletken

metaloksit gaz sensörlerin tepkisi aktivasyon prosesi de denilen, grain yüzeyindeki kimyasal reaksiyonun hızına ve gaz moleküllerinin yüzeydeki difüzyon hızına bağlıdır. Kimyasal reaksiyonun aktivasyon enerjisinin yüksek olduğu durumda, düşük sıcaklıklardaki sensör tepkisi kimyasal reaksiyon hızı tarafından sınırlandırılır. Yüksek sıcaklıklarda ise sensör tepkisi, gaz moleküllerinin difüzyon hızı tarafından sınırlandırılır. Belli bir ortalama sıcaklıkta ise bu iki prosesin hızı (kimyasal reaksiyon hızı ve difüzyon hızı) eşitlenir ve bu noktada sensör tepkisi maksimuma ulaşır [13].



**Şekil 2-9** Pd katkılı ZnO ve Katkılı olmayan ZnO sensörün sıcaklığa bağlı %0.2 LPG tepkiselliği [13].

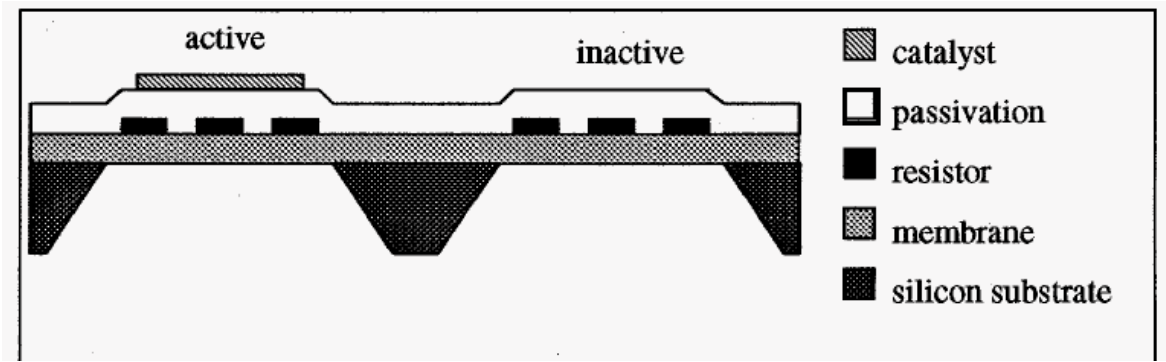
## 2.2. Temel Bilgiler Özeti:

Deneyisel çalışma sürecine geçmeden önce çalışmaya teorik alt yapı oluşturan, metaloksit gaz sensörlerinin gaz deteksiyon mekanizmasını ve temel özelliklerini özetlersek; öncelikle belirtilmesi gereken konu algılama prosesinin güçlü biçimde

yüzey reaksiyonları ile ilgili olduğudur. Farklı metal oksitlerin hedef gazlarla olan etkileşimi aynı ilkeye dayansa da etkileşim kinetiği açısından farklılıklar gösterirler. Bu da sensör tepkisinin farklı sıcaklık değerlerinde maksimuma erişmesi ile sonuçlanır. Kompozit ve katkılı metal oksitlerin etkileşimi genellikle daha iyidir. Soy metal katkılanması oksitleyici yüksek katalitik aktiviteleri ile “spill over” etkisini artırarak, saf metal oksitlerin duyarlılığını artırmak için kullanılabilirler. Metal oksitlerin yapısı gaz sensörü uygulamaları için oldukça önemlidir. Yüksek yüzey alanı, metal oksit ile gaz arasındaki etkileşim alanını artıracak için önemlidir, dahası geniş yüzey alanı katalist metal oksitin yüzeye düzgünce yayılabilmesine de katkı sunar. Metal oksitlerin gözenekli ve geniş yüzey alanlı yapısı bu nedenle oldukça uygundur. Metal oksitler üzerinde boşluklar ve gözenekler olan çok fazla sayıda “grain”den oluşur. Bu grainler küçüldükçe gaza olan duyarlılığın da arttığı görülmüştür.

### 3. Mikro Yapılandırılmış Entegre Isıtıcılı Metal Oksit Gaz Sensörleri

Bu başlıkta kısaca konu edilen; silisyum alttaş üzerine büyütülmüş dielektrik bir membran, bu membranın taşıdığı, metal oksiti çalışma sıcaklığında tutacak olan ısıtıcı direnç, pasivasyon dielektrik filmi, aktif malzeme, kontak ve bağlantı metalllerinden oluşan, mikro yapılandırılmış gaz sensörü platformudur. Çip boyutu 1cm'nin altında olan konseptin kesit şematiği Şekil 3-1'de görülmektedir.



**Şekil 3-1** Gaz sensörü uygulamaları için mikro yapılandırılmış ısıtıcı platform şematiği [15].

Geleneksel gaz sensörlerine kıyasla, mikro fabrikasyon ile üretilmiş gaz sensörleri düşük güç tüketimi, yüksek hassiyet ve hızlı tepki süresi avantajlarını sunarlar. Bu avantajların ortaya çıkmasının nedeni mikro yapılandırma (micromachining) ile olanaklı kılınan boyutlardaki ciddi küçülmedir. Gaz sensörü uygulamaları için geliştirilmiş mikro ısıtıcı tabanlar (micro hot plate) sayesinde kolayca, hatta terzi hassasiyetinde denilebilecek incelikte ısı transfer karakteristikleri değiştirilebilir. Aygıt geometrisinde ve kullanılan malzemelerde yapılacak değişikliklerle, uygulamanın özelliğine ve ihtiyaçlarına uygun termal ve mekanik özellikler elde edilebilir.

Makro boyutlarda karşılaşılan kütle fazlalığı ve ısı kayıp gibi problemler, mikro boyutlandırılmış bu aygıtlarla giderilebilmektedir. Böylelikle güç tüketimi çok ciddi miktarlarda azaltıldığı gibi, tepkiselliği sıcaklığa oldukça bağımlı olan metal oksit gaz sensörlerinin termal denge süresini birkaç on milisaniye mertebesine indirerek tepki süresini oldukça düşürmektedir.

- Tasarım esnekliği

- Çok küçük boyutlarda çalışmasını olanaklı kılması (1µm)
- UV fotolitografi sayesinde çip üzerindeki aygıt yoğunluğunun yüksek olması
- Seri üretime uygun olması
- Güvenilir, tekrarlanabilirliği yüksek, yüksek verimli üretime uygun
- Diğer mikroelektronik elemanları ile aynı paltformda hatta aynı çip üzerinde üretilebilir

Metal oksit temelli gaz sensörlerinin uygulamalarında görülmüştür ki, bu tip gaz sensörlerinin performansı, gaza duyarlı aktif malzeme bölgesinde sıcaklık dağılımının homojen olmasına ve termal stabilitenin yüksek olmasına oldukça bağlıdır. Sadece güç tüketimi açısından değil aynı zamanda hızlı tepki, yüksek seçicilik için de bu şarttır [14].

Ucuzluk, küçük boyut, hız, kararlılık, seçicilik ve düşük güç tüketimi gibi avantajlar sunan ve bu performans kriterlerini geliştirmek için olanak yaratan, “entegre mikro ısıtıcı, mikro yapılandırılmış aygıt” tasarımı, metal oksit gaz sensörlerin geleceğinin burada olduğunu göstermektedir [15]. Bu nedenle tez kapsamında yapılan araştırma çalışmaları sadece metal oksit filmlerin değil aynı zamanda mikro ısıtıcı tasarımı ve üretiminin geliştirilmesini de kapsamıştır.

## **4. Mikrofabrikasyon Teknikleri**

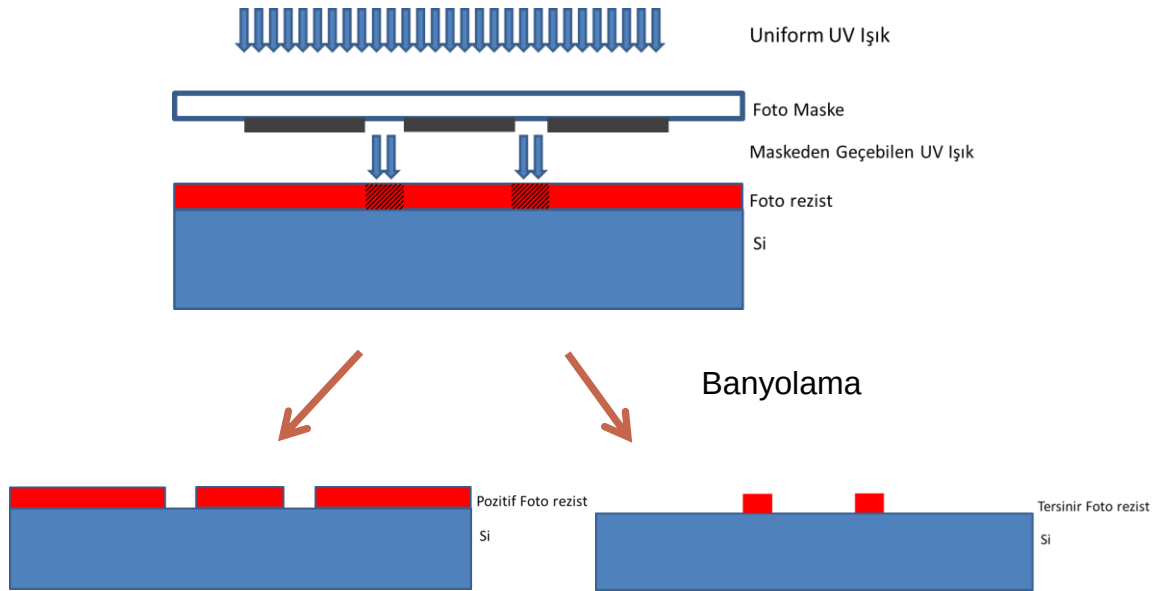
### **4.1. Fotolitografi**

Fotolitografi Yunanca’da “taşa yazma” anlamına gelen kelimedenden türetilmiş mikrofabrikasyon tekniğidir. Bu işlem daha önce tasarlanmış desenlerin örnek üzerine kaplanmış ışığa duyarlı malzeme üzerine aktarılmasını kapsar. Optik litografide, örnek yüzeyi UV ışığa karşı duyarlı organik bir polimer ve içinde çözöldüğü çözücünden oluşan fotorezist malzemesi ile kaplanır. Fotolitografi maskesi aktarılmak istenen desenleri üzerinde bulundurur. Işığın geçmesinin istenmediği bölgeler krom metali ile kaplanmıştır. Maske hizalayıcı yardımıyla maske ile fotorezist kaplanmış olan örnek hizalanır. Pozlanan alan içerisinde homojen şiddet dağılımına sahip olan UV ışığın, maskeden geçerek örneğe düşmesi sağlanır. Maskenin kullanılan dalga boyundaki ışığa geçirgen olmayan krom kaplı bölgelerine denk gelen örnek üzerindeki alanlar pozlanmamış olur.

Kullanılan fotorezistin türüne göre pozlanan ya da pozlanmayan alanlar, banyo kimyasalı tarafından çözülebilir hale gelir. Burada etkin olan polimer kimyasıdır.

Optik litografi temel olarak şu adımlardan oluşmaktadır: Fotorezistin örnek yüzeyine kaplanması, çözücünün uzaklaştırılması için pişirilmesi, maske hizalayıcı yardımıyla oluşturulmak istenen desenler için UV pozlama ve pozlama ile fotorezistin banyo kimyasalı tarafından çözülebilir hale gelmiş bölgelerinin banyolama (development) ile örnek yüzeyinden uzaklaştırılması. Bu işlem sonucunda maske deseni fotoreziste aktarılmış olur.

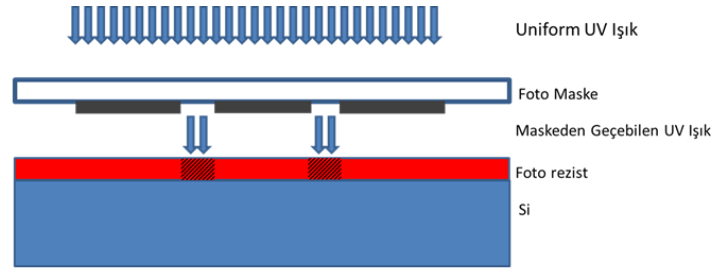
Şekil 4-1'de kullanılan fotorezistin türüne bağlı optik litografi işlemleri görülmektedir.



**Şekil 4-1** Kullanılan fotorezistin türüne bağlı olarak optik litografi adımları

Optik litografi yardımıyla fotomaske üzerindeki desenlerin fotorezist kaplı yüzey üzerine aktarılmasından sonra desenlenen yüzeye aşındırma ya da metal kaplama işlemleri yapılarak örnek üzerinde kalıcı desenler elde edilmektedir. Desenlenen bölgelere aşındırma veya metal kaplama yapıldıktan sonra istenmeyen bölgelerdeki fotorezist, uygun bir çözücü yardımıyla çözülmemektedir. Şekil 4-2'de desenleme ve metal kaplama, Şekil 4-3'te ise desenleme ve aşındırma adımları görülmektedir.

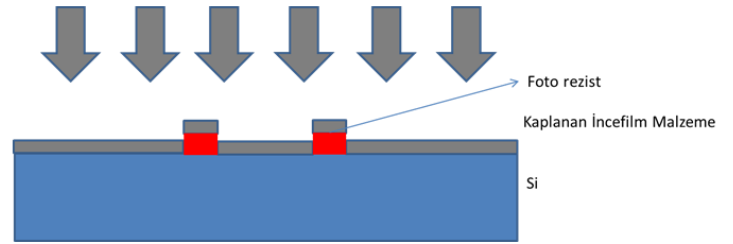
a) Fotolitografi



b) Banyolama



c) İncefilm Kaplama

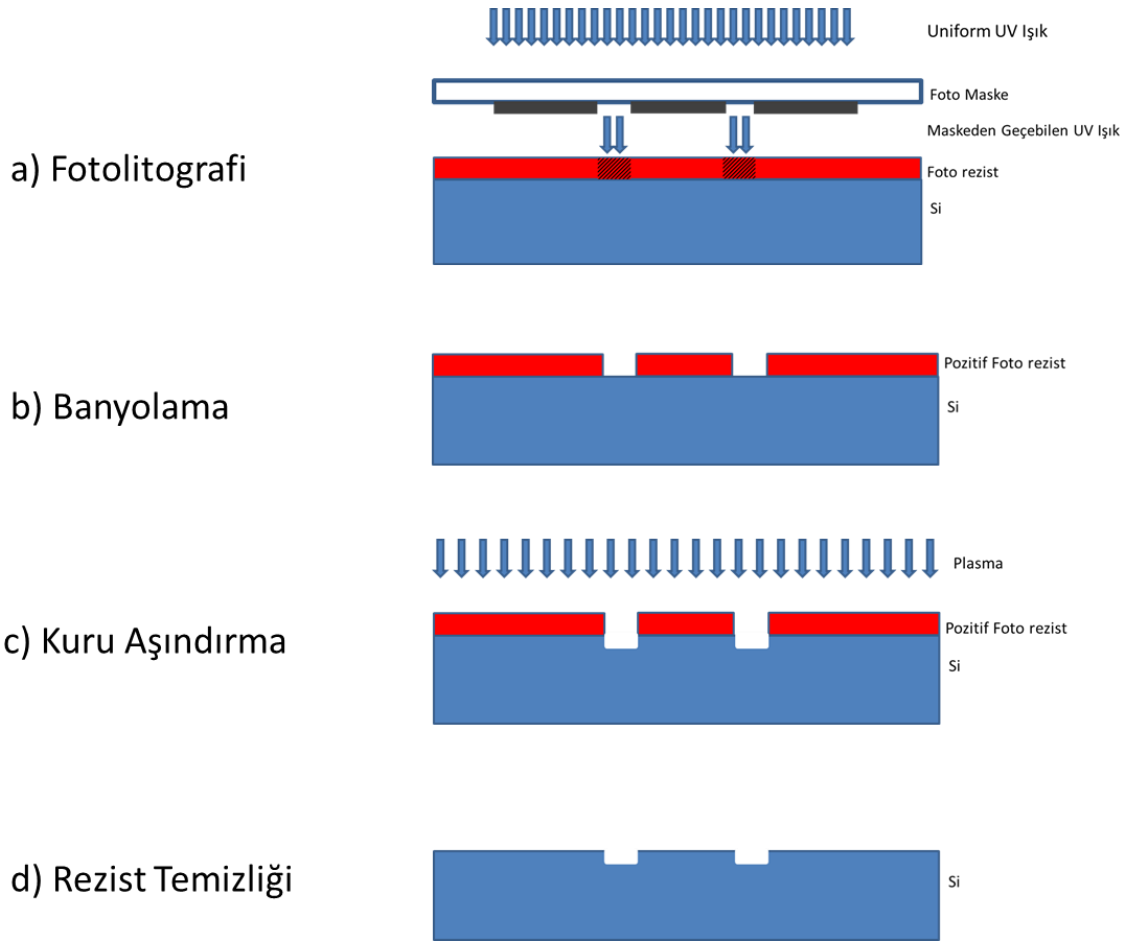


d) Kaldırma



**Şekil 4-2** Desenlenmiş örnekler için metal kaplama adımı.





**Şekil 4-3** Desenlenmiş örnekler için kuru aşındırma adımı.

#### 4.2. İncefilm Kaplama

Metal, yarıiletken, dielektrik malzemelerin bir alttaş üzerinde nanometre mertebesinde birkaç mikrometre mertebelerine kadar kalınlıklarda biriktirilmesi süreci ince film kaplama olarak adlandırılabilir. Geçtiğimiz son 40 yıl içinde elektronik alanında kaydedilen gelişmeler, katıhal elektronik aygıtların üretiminde baş sırada yer alan incefilm teknolojilerinin gelişimi olmaksızın mümkün olmazdı.

1600'lü yıllardan sonra vakum teknolojisinin hızla gelişmesi ile, bu teknolojinin mümkün kıldığı incefilm kaplama teknolojilerinin gelişmesi II. Dünya Savaşı'ndan sonra oldu. Yarıiletken teknolojisine gelişimi ile biliminsanları ve mühendisler incefilm kaplamalarının sanayi ve teknoloji alanındaki muhtemel uygulamalarına da bu tarihten sonra daha çok odaklandılar.

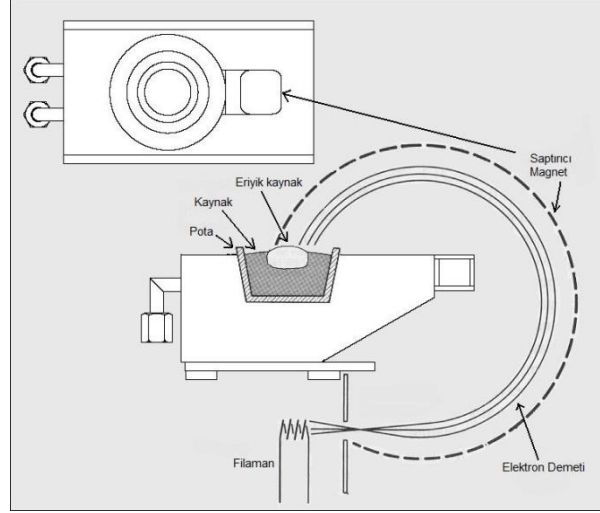
1800'lü yılların erken dönemlerinde Faraday'ın öncülüğünü yaptığı incefilm kaplama teknolojilerinden birini temsil eden fiziksel buhar biriktirme yöntemi

(Physical Vapour Deposition – PVD) içinde bir çok farklı tekniği barındırmaktadır. Elektron demeti ile buharlaştırma (e-beam deposition), sıçratma (sputtering), ısı buharlaştırma (thermal evaporation) bu tekniklerin en popüler olanlarıdır. PVD kavramı ilk defa C. F. Powell, J. H. Oxley, and J. M. Blocher'ın 1966 basımlı “Vacuum Coatings” adlı kitabında kullanılmıştır. PVD yöntemlerini ilk kullananlar onlar değildi ancak kavramın oturmasında bu eser öncülük yapmıştır [16]. Tez çalışması kapsamında PVD tekniklerinden elektron demeti ile buharlaştırma (e-beam evaporation) ve sıçratma (sputtering) kullanılmıştır.

Tez çalışmasında kullanılan diğer bir ince film kaplama yöntemi ise kimyasal buhar biriktirme (Chemical Vapour Deposition - CVD) ana başlığı altında yer alan PECVD tekniğidir. CVD, gaz fazındaki reaktantların kimyasal reaksiyonu ile film birikmesinin mümkün olduğu kaplama tekniklerini içine alır.

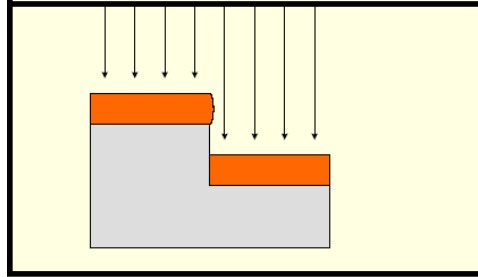
#### **4.2.1. Elektron Demeti Buharlaştırma (E-beam Evaporation)**

Fiziksel buhar biriktirme yöntemleri arasında en çok tercih edilenlerinden biri elektron demeti ile buharlandırmadır. Hızlı ve yüksek saflıkta kaplama yapmayı olanaklı kılan bir yöntemdir. Bu yöntemde, kaplanmak istenen malzeme üzerine vakum ortamında elektron demeti yönlendirilir. Elektron demetinin aktardığı kinetik enerji ısı enerjisiye dönüşerek kaynak malzemenin buharlaşmasını sağlar. Vakum ortamında kazandıkları kinetik enerji ile doğrusal yol izleyen malzeme atom veya molekülleri örnek üzerinde birikirler. Saf elementlerin, bileşiklerin ve alaşımların kaplamaları bu yöntem ile yapılabilir. Kaplanmak istenen malzeme direkt olarak ısıtıldığı için pota malzemesinin buharlaşması mümkün olmaz. Kaplamalarda saflığı koruyabilmek için, seçilen pota malzemesinin erime sıcaklığı yüksek, buhar basıncı düşük olmalıdır.



**Şekil 4-4** Elektron demeti ile buharlaştırma sisteminin şematiği  
([www.cleanroom.byu.edu/metal.phtml](http://www.cleanroom.byu.edu/metal.phtml)'den değiştirilerek)

Bu kaplama yönteminde kaplama malzemesi doğrusal bir yol izlediği için alttaşı üzerindeki basamakların yan duvarları kaplanmaz. Bu nedenle fotolitografi, kaplama sonrası kaldırma (lift-off) tekniğine daha uygun bir profil sergiler.



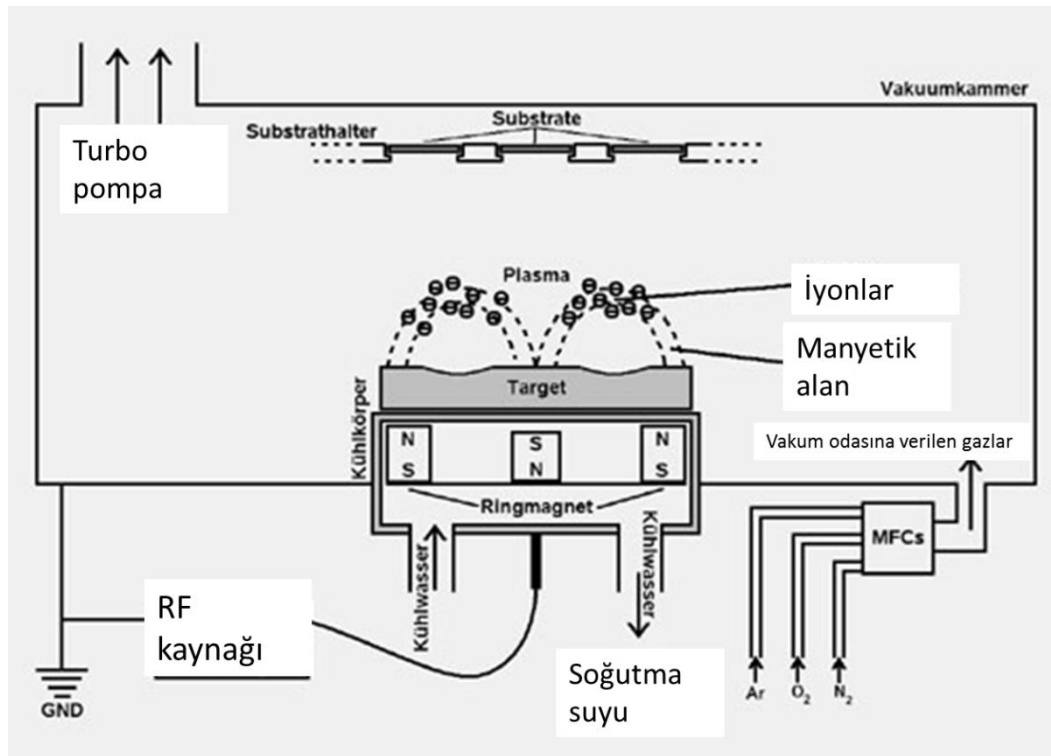
**Şekil 4-5** Kaplama profil şematiği

#### 4.2.2. Sıçratma (Sputtering)

Tez kapsamında kullanılan diğer bir fiziksel buhar biriktirme yöntemi ise Magnetron Sputtering'dir. RF sinyali ile iyonlaştırılarak yüklü hale getirilen argon atomlarının güçlü mıknatısların yardımı ile hedef malzemeye çarptırılıp hedef malzemeden parçacıkların kopmasını sağlayarak örneğe yapışması temelinde yapılan bir kaplamadır. Bu yöntem de vakum ortamı gerektirmektedir. Ancak

kaplama esnasında ortam atmosferi plazma oluşmasını sağlayacak optimum basınca getirilir. Bu, belli akış değerlerinde gazın vakum ortamına verilmesi ile olur. Kaplanan filmin özellikleri, RF sinyalinin gücü, ortam basıncı, ortama verilen gazların kısmi basınçları ile kontrol edilebilir. Elektron demeti ile buharlaştırma tekniğine göre bu yöntem ile kaplanabilen malzeme yelpazesi çok geniştir. Ayrıca bahsedilen nedenlerden kaynaklı film özelliklerini ayarlamak mümkündür. Tez çalışmasında aktif malzeme olan metal oksitlerin kaplama prosesleri, bu teknik kullanılarak geliştirilmiştir.

Tipik bir RF magnetron sputter cihazının şematiği Şekil 4-6'da görülmektedir.

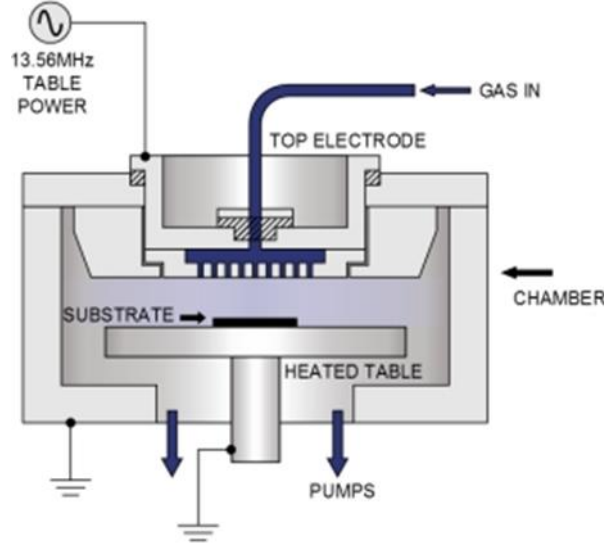


Şekil 4-6 Sıçratma sistemi şematiği [17].

#### 4.2.3. PECVD

Tez çalışmasında membran ve pasivasyon malzemesi olarak işlev görecek olan silisyum nitrür ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) ince filmler plazma ile desteklenmiş kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile büyütülmüştür. Bu yöntemde kaplanmak istenen film, gaz fazında ortama verilen reaktantların RF uygulanarak elde edilen plazma katkısı reaksiyona girerek uygun sıcaklıkta tutulan alttaşa üzerinde birikmesi ile elde edilir. Reaktif iyonların alttaşa yönlendirilmesi ise elektrotlar vasıtası ile olur. Filmin

büyüme hızı, elektriksel, optik ve mekanik özellikleri; uygulanan RF gücü, ortam basıncı, reaktif gazlar ve akış oranları ile alttaşı tutulduğu sıcaklık ile ayarlanabilir. Tipik PECVD sisteminin şematiği Şekil 4-7’de görülmektedir.



**Şekil 4-7** PECVD sisteminin şematik çizimi [18].

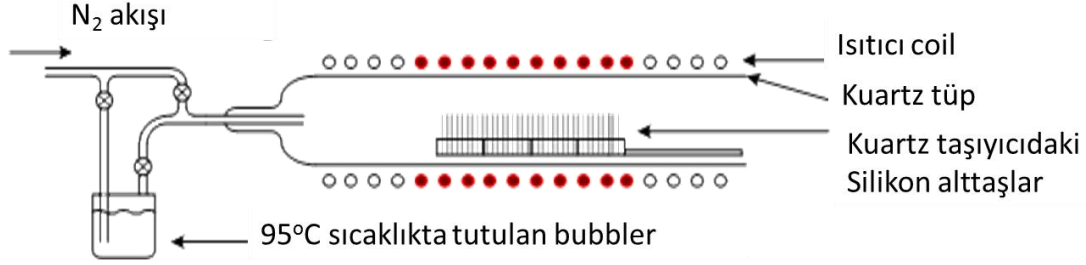
#### 4.2.4. Islak Termal Oksit Büyütme

Sensörün üretimdeki zorunlu basamaklardan biri de alttaş olarak kullanılan silisyumun ön yüzde membran oluşturabilmek için yığın olarak ıslak aşındırma yöntemi ile aşındırılmasıdır. Burada aşındırılmak istenmeyen bölgelerin maskelenmesinde, başka bir ifade ile aşınması istenmeyen bölgenin aşındırıcı malzemeden ve fabrikasyon adımları sırasında maruz kalacağı mekanik etkilerden korunmasında silisyum dioksit ( $\text{SiO}_2$ ) kullanılmıştır. Mikroelektronik cihaz üretiminde bu amaçla kullanılacak olan oksit filmler ıslak oksitleme yöntemi ile büyütülürler. Çünkü oksit kaynağı olarak oksijen gazının kullanıldığı kuru termal oksitleme yöntemine göre oldukça hızlıdır.



Denklem (4.1) ile ifade edilen oksitleme reaksiyonunda, oksit kaynağı su buharıdır. 1100 °C’de ısıtılmış kuartz tüp fırın içerisine su buharının gönderilmesi ile fırında bulunan silisyum alttaş üzerinde oksit büyümesi sağlanır. Burada su buharı için taşıyıcı gaz olarak azot kullanılır. Oksitin büyüme hızı kısa süreler için

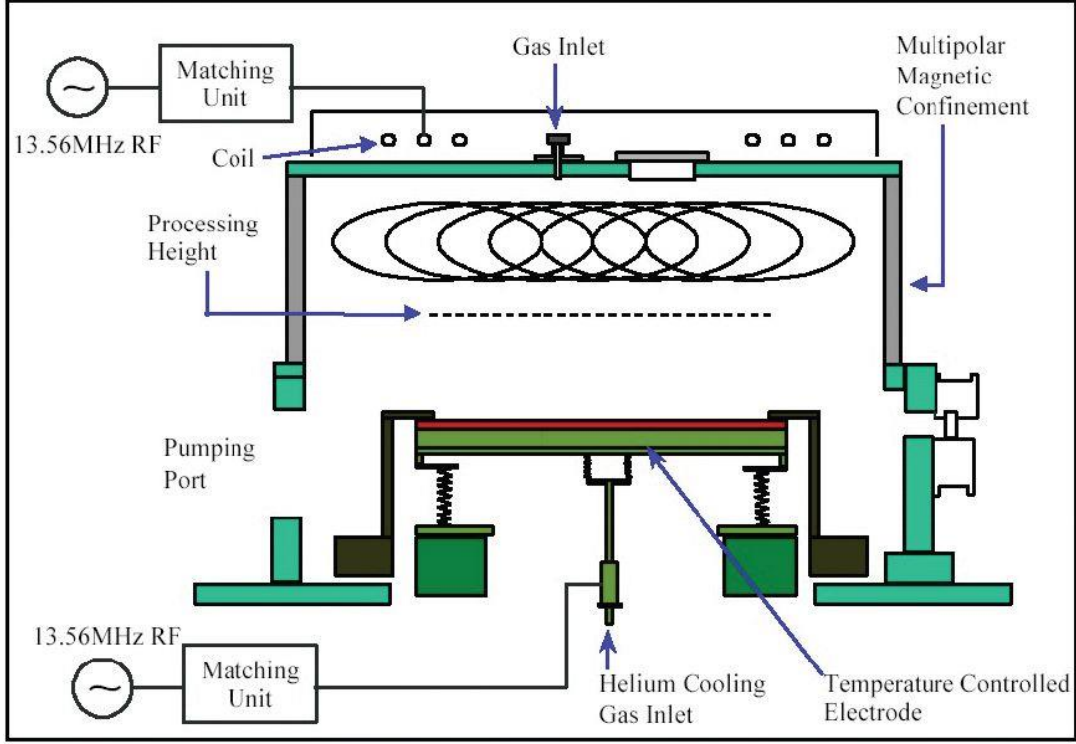
süre ile doğrusal bir karaktere sahipken, büyümüş olan oksit kalınlığının artması ile oksijen difüzyonunun zorlaşmasından dolayı uzun sürelerde parabolik bir karakteristiğe sahip olur.



**Şekil 4-8** Oksitleme düzeneği şematiği [19].

#### 4.3. Kuru aşındırma (ICP- RIE)

Kuru aşındırma işlemi vakum ortamında yapılan bir işlemdir. Aşınma prosesi; istenilen aşınma hızı, aşınma profili, rezist ile hedef malzeme arasındaki seçicilik gibi önemli parametrelere göre koşullandırılan atmosferde oluşturulan plazma ile gerçekleştirilir. Bunun için en başta aşındırılacak malzeme ile kimyasal etkileşime girecek radikallerin oluşmasını sağlayacak reaktif gazlar ile proses kazanı koşullandırılır. Bunun için reaktif gazların bilinen akış miktarlarında ortama verilmesi sağlanır. Proses kazanında oluşan basınç dinamik dengenin bir sonucudur. Gaz akışı esnasında istenilen basıncın sürekli sabit tutulması, aynı anda ortamın pompalanması ile sağlanmaktadır. Aşındırma işlemine uygun atmosfer oluştuktan sonra ortama RF sinyali uygulanarak gazların reaktif iyonlara dönüşmesi sağlanmaktadır. Reaktif iyonlar, elektrotlar vasıtasıyla örnek yüzeyine doğru harekete geçirilerek örnek yüzeyindeki atomları fiziksel ve kimyasal etkileşimlerle yüzeyden koparmaları sağlanmaktadır. Bu şekilde örnek yüzeyiyle etkileşen gaz iyonları aşındırma işlemini gerçekleştirirler.



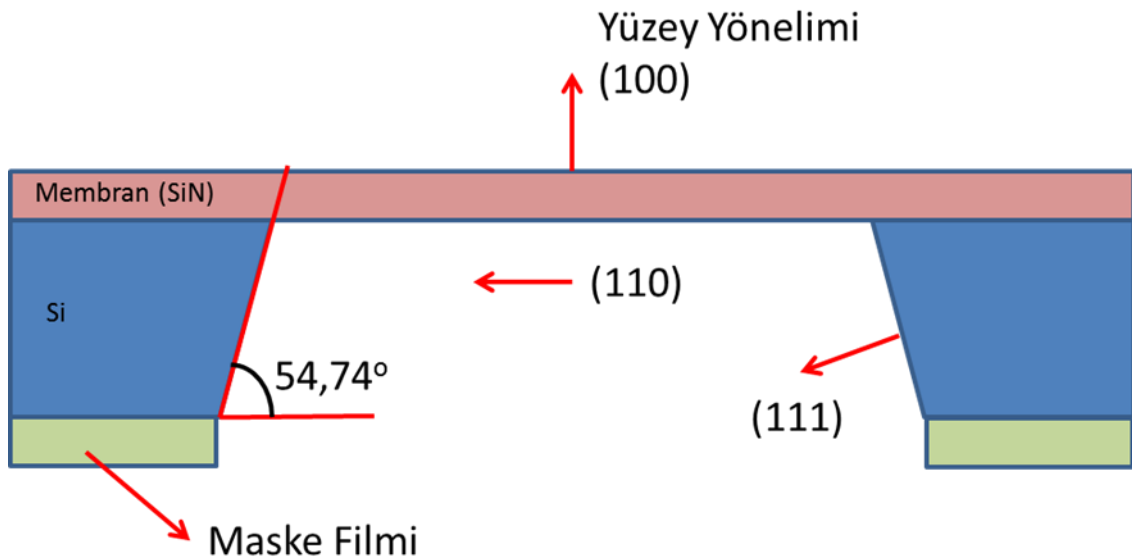
**Şekil 4-9** Kuru aşındırma sisteminin şematik çizimi [20].

Kuru aşındırma kimyasal ve fiziksel aşınma süreçlerinin birbiri ile yarıştığı bir proses karakterine sahiptir. Aynı örnek üzerinde aşındırılması istenen alttaş ve minimum düzeyde aşınması istenen fororezist gibi malzemeler arasındaki seçicilik, kimyasal aşınma sürecini baskın hale getirmek ile mümkün olurken; dik duvar profili ve yüksek aşınma hızları için plazmadaki iyonların örnek yüzeyine çarpma hızlarını baskın hale getirerek başka bir deyişle fiziksel aşınmayı hızlandırmak ile olur. Proses optimizasyonu ise, istenen aşınma özelliklerine göre bu iki aşınma biçiminin idealize edilmesi demektir. ICP-RIE ile yapılan kuru aşındırma işlemlerinde seçicilik, aşınma hızı, duvar profilindeki değişiklik; reaktant kimyası seçimi, gaz akış miktarları ve proses basıncı, RF ve ICP güçlerinin kontrolü ile yapılır.

Tez çalışmasında kuru aşındırma işlemi dielektrik açıklıklarının oluşturulmasında kullanılmıştır.

#### 4.4. Anizotropik Yığın Silisyum Aşındırma

Silisyum seçici biçimde yığın olarak aşındırılmasını sağlayan yöntemler, mikro fabrikasyon tekniği ile üretilen sensörlerde sıklıkla kullanılırlar. Burada amaç, hatırı sayılır miktarda silisyumun alttaştan (substrat) aşındırılarak çıkarılmasıdır. Tezin de konusu olan sensör uygulamasında membran oluşturmak için, alttaştın bir tarafından diğer yüzünde olan dielektrik filme kadar süren aşındırma işlemlerine ihtiyaç duyulur. Çip üzerinde mikrometre mertebesinde boyutlara sahip elemanların bulunduğu tasarımla, kullanılan malzemelerle uyumlu ve ciddi derecede agresif kimyaya ihtiyaç duyulur. Çünkü hem fiziksel olarak büyük hem de kütle açısından yüksek miktarlarda aşındırma yapılması gerekmektedir. Tek kristal silisyum alttaşların kullanımı ve aşındırma kimyası seçimi, işlemin fiziksel sonuçlarına uygun planlamış mikrofabrikasyon ile bu mümkün olmaktadır.



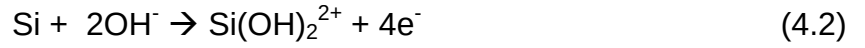
**Şekil 4-10** Anizotropik aşındırılmış (100) yönelimli silisyum alttaş şematifi

(100) kristal yönelimli silisyum substrat ele alındığında bu, silisyum yüzeyinin (100) düzleminde olduğu anlamına gelir ve (111) düzlemi (100) ile  $54.74^{\circ}$ 'lik bir açı yapar. Anizotropik, başka bir deyişle kristal yönelimine bağlı aşındırma yapan malzemeler, belli bir yönde diğer yönler göre çok daha hızlı aşındırma yaparlar. Örneğin silisyum için (111) düzleminde diğer düzlemlere göre aşınma çok yavaştır. Silisyum yığın aşındırmasında kullanılan potasyum hidroksitin (KOH) sulu çözeltisi için silisyumun üç düzleminde göreceli aşındırma hızları (111) düzlemi referans alınarak oranlandığında,  $(111)=1$ ,  $(100)=400$  ve  $(110)=600$  olabilmektedir.

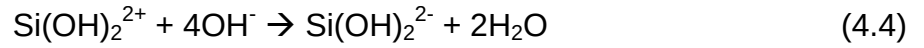


Silisyumun kristal yönelimine bağlı aşınma hızlarını veren klasikleşmiş makale Bean ve Bassous'ya aittir [21]. Bu değerler çözeltinin konsantrasyonuna ve sıcaklığına oldukça bağlıdır. Silisyum düzlemlerinin aşınma hızlarını açıklamak için kullanılan geleneksel yaklaşım, aşınma hızının o düzlemdeki “dangling bond” sayısının aşınma hızını belirlediğidir. Aşındırma performansının tam olarak kontrol edilebilmesi için gerekli parametreleri verebilecek tam bir teorik model geliştirilememiş olsa da, yüksek tekrar edilebilirliği olan proses için ampirik verilerle bu sorunun üstesinden gelinebilmektedir.

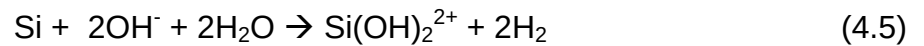
KOH silisyumun anizotropik aşındırılmasında kullanılan bir alkali hidroksittir. Aşınma işlemi yüzeydeki silisyum atomlarının hidroksil iyonlar ile etkileşmesi ile başlar. Silisyum oksitlenir ve 4 elektron açığa çıkar. Bu 4 elektron ile su eş zamanlı olarak indirgenir ve iki adet hidrojen molekülü açığa çıkar.



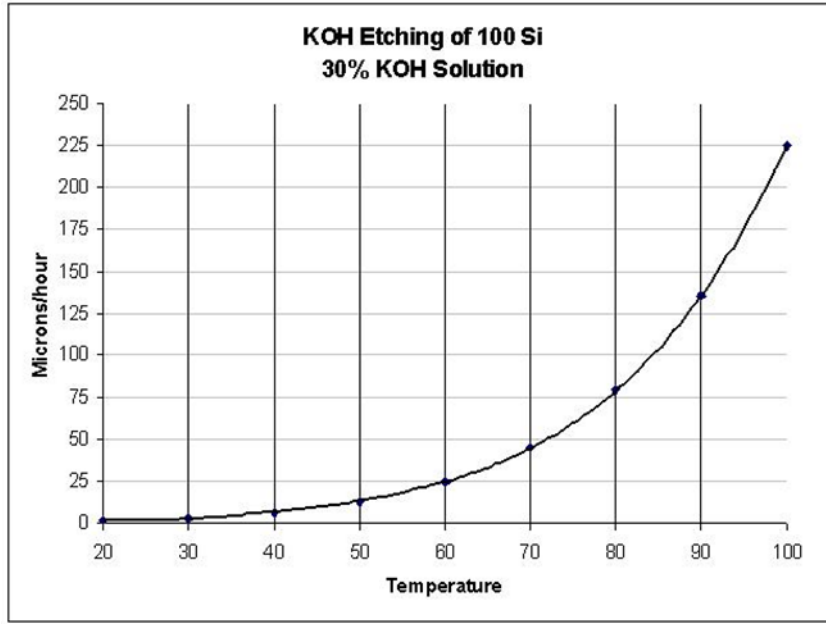
Kompleks silisyum  $\text{Si}(\text{OH})_2^{2+}$ , daha sonra hidroksit iyonları ile tepkimeye girer ve bu tepkime sonucunda çözülebilir silisyum kompleksi ve su açığa çıkar.



Sonuç olarak tüm reaksiyon aşağıdaki gibi yazılabilir,



Siedel [22] referans alındığında Silisyum'un (100) düzleminin hacimce %30'luk KOH çözeltisi için sıcaklığa bağlı aşınma hızı Şekil 4-11'de verilmiştir. Aşınma hızı çözelti derişimi azaldıkça artmaktadır ancak %20'nin altındaki konsantrasyonlarda görülen aşınma yüzeyindeki pürüzlülük nedeniyle, silisyumun yığın olarak aşındırılmasında %30 ve üzeri konsantrasyonlardaki çözeltiler kullanılır [23].



**Şekil 4-11** Silisyumun (100) düzleminin %30'luk KOH çözeltisi için sıcaklığa bağlı aşınma hızı [24].

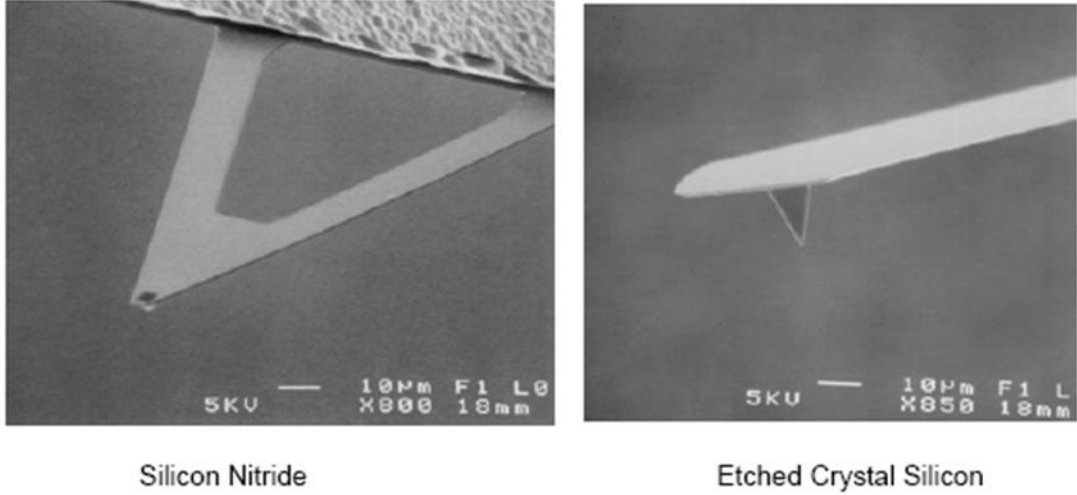
## 5. Karakterizasyon Teknikleri

### 5.1. AFM Ölçüm Sistemi

Atomik Kuvvet Mikroskobu, malzemelerin yüzey topografisini çok hassas bir iğnenin yüzeyi taramasıyla atomlar arası kuvvetleri nanonewton hassasiyetinde ölçebilen bir metottur.

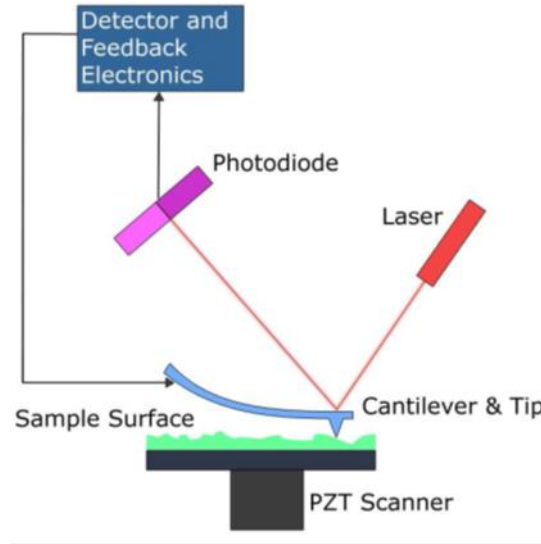
#### Çalışma Prensibi

Sivri iğneler, mikrofabrikasyon teknolojisiyle çok küçük silisyum veya silisyum nitrat yaylar (kantilever) üzerinde biçimlendirilir. Tipik tasarım Şekil 5-1'de görülmektedir.



**Şekil 5-1** AFM Tip'lerin SEM görüntüsü [25]

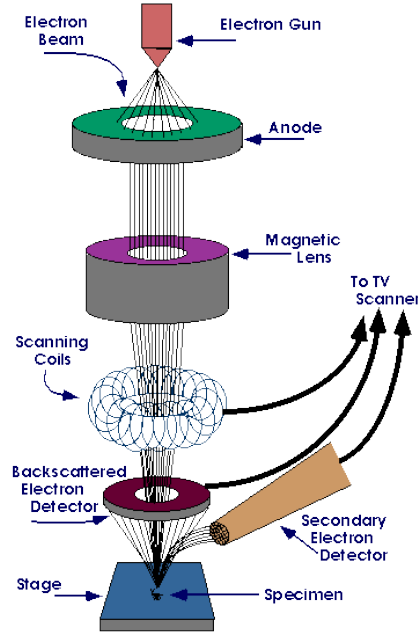
İncelenecek örnek, piezoelektrik malzemeler kullanılarak hareket ettirilen bir platforma tutturulur. Platformun hareketi iğnenin yüzeyi tarama işlemine karşılık gelir. Tarama esnasında uç ile örnek yüzeyi arasında oluşan kuvvetler ( $10^{-11} - 10^{-6}$  Newton) kantileverin orijinal konumundan sapmasına neden olur. İğne ile yüzey arasındaki kuvvetten dolayı bükülen yayın sapması, yayın arkasına odaklanan lazer ışığının bir foto detektör üzerine düşürülerek bu lazer demetinin sapmasının algılanması ile çok duyarlı bir şekilde ölçülür. İğne ile yüzey arasındaki kuvvet, bir geri besleme devresiyle sabit tutulur ve iğne yüzeyi tararken ölçülen iğne hareketi, bize yüzeyin topografisini verir [26]. Şekil 5-2'de AFM şematiği görülmektedir.



**Şekil 5-2** AFM şematiği [27].

## 5.2. Taramalı Elektron Mikroskopi (SEM)

Taramalı elektron mikroskopisi, odaklanmış elektron demetinin ilgilenilen örneğe çarpması ile bu örnekten saçılan ikincil elektronların algılanıp görüntü haline getirilmesi şeklinde uygulanan bir topografik inceleme yöntemidir.



**Şekil 5-3** SEM şematiği [28].

Yüksek enerjili elektron demetini nanometre mertebesinde odaklamak mümkün olduğundan, bu yöntemin sağladığı çözünürlük ve detay çok yüksektir. 15kV mertebesinde bir gerilim ile hızlandırılmış elektronların sahip olacağı De Broglie

dalga boyu aşağıdaki denklemler ile hesaplandığında bu değer 0.01nm olacaktır. Dalga boyunun küçülmesi çözünürlüğü artıracaktır [28].

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (5.1)$$

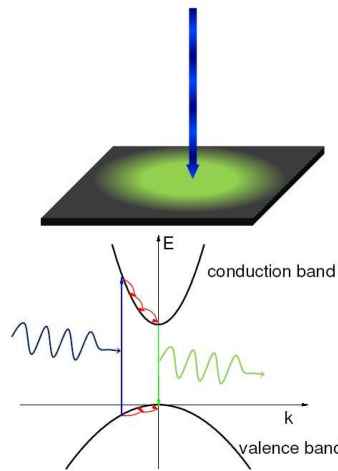
$$\frac{1}{2} m v_f^2 = eV \quad \text{or} \quad p = m v_f = \sqrt{2meV} \quad (5.2)$$

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2meV}} = \sqrt{\frac{h^2/2me}{V}} \quad (5.3)$$

$$\lambda \text{ (nm)} = \sqrt{\frac{1.505}{V(\text{Volts})}} \quad (5.4)$$

### 5.3. PL ölçüm sistemi:

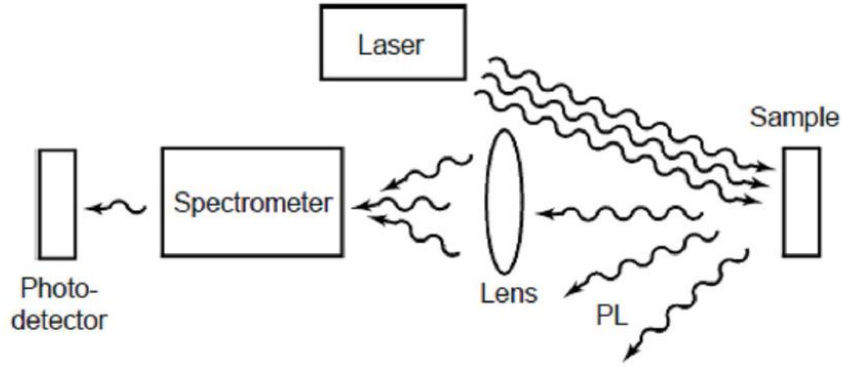
Fotoluminesans ölçümünün temeli, malzemesinin yüksek enerjili UV foton yayan bir lazer ile uyarılıp iletim bandından valans bandına düşen elektronların saldıgı fotonun karakterize edilmesidir. Salınan bu fotonun dalgaboyu doğrudan malzemenin yasak bant aralığı ( $E_g$ ) enerjisi ile ilişkilidir ve enerjisi bu aralık enerjisi kadardır[29].



**Şekil 5-4** PL: İletkenlik bandına uyarılma ve  $E_g$  enerjisinde foton yayınlama [30].

## Çalışma Prensibi

Yarıiletken malzemelerde optik uyarılma ile yaratılan elektron-hole(deşik) çiftleri temel enerji durumlarına dönerken kaybettikleri bu enerjiyi ışıma olarak yayarlar Şekil 5-5.



Şekil 5-5 PL ölçüm düzeneği şematığı [29].

Bazı durumlarda malzemenin katkılanmasından dolayı (n-tipi veya p-tipi) veya içindeki safsızlık atomlarından kaynaklı valans bandı ve iletim bandı kenarında donör ve akseptör seviyeleri oluşabilir. Bu uyarılan malzemeden farklı dalga boylarında ışımının da gelmesine sebep olabilir. Ancak asıl beklenen fotonun enerjisi yasak band aralığı enerjisi ( $E_g$ ) kadardır. Tez çalışmasında ilgilenilen metaloksit yarıiletken malzemelerin PL ölçümleri yapılarak, ışıma spektrumları literatür ile karşılatırılmıştır.

## 5.4. XRD Ölçüm Sistemi:

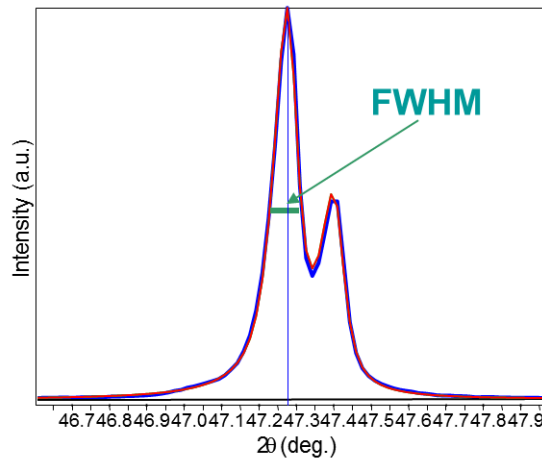
X-Işını Kırınımı (XRD) kristal yapıların incelenmesinde yaygın olarak kullanılan analitik bir yöntemdir. XRD'nin temel çalışma prensibi kristaldeki örgü parametreleri ile aynı mertebede dalgaboyuna sahip X-ışınlarının kristal ile etkileşerek kırınımına uğraması esasına dayanır. Bir kristal örgü üzerine gönderilen X-ışınları eşit aralıklarla sıralanmış bu örgü düzlemlerinden saçılmaya uğrayacaktır. Bu iki düzlem arasındaki mesafe  $d$  ve X-ışınının dalga boyu  $\lambda$  olmak üzere bu iki düzlemden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı  $2d\sin\theta$  olacaktır. Bu düzlemlerden yansıyan ışınların yapıcı girişim oluşturması için bu yol farklarının

gönderilen ışının dalga boylarının tam katları olması gerekmektedir. Bragg yasası olarak bilinen bu yapıcı girişimin denklemi şu şekilde ifade edilir:

$$2d\sin\theta = n\lambda, n = 0, 1, 2, 3 \dots \quad (5.4)$$

Her malzemenin kendine özgü bir XRD deseni olduğundan bu yöntem kullanılarak malzeme tayini yapılabilir ve tez çalışmasında önemli bir parametre olarak öne çıkan grain büyüklüğünün hesaplanmasını olanaklı kılar. Metal oksitlerde parçacıklar kristalitlerden oluşmuştur. Çoğu zaman kristalit grainlere denk gelir ancak bu genellemeyi bozan durumlarla da karşılaşılabilir. Çalışmada XRD metaloksitlerin tayininde ve kristalit veya grain büyüklüğünün hesaplanmasında kullanılmıştır.

Scherrer tarafından 1918 yılında yapılan yayında geçen ve daha sonra kendi adıyla anılan formüle göre, malzemedeki kristalit büyüklüğü, denklem (5.5) ile hesaplanır [31, 32]. Burada L büyüklük,  $\lambda$  kullanılan x-ışınının dalga boyu,  $B(2\theta)$  yarı tepe yüksekliğindeki çizgi genişliği (Full Width at Half Maximum - FWHM),  $\theta$  ise Bragg açısıdır. Buradan anlaşılacağı üzere kristalit büyüklüğü azaldıkça sinyal yayvanlaşacaktır.



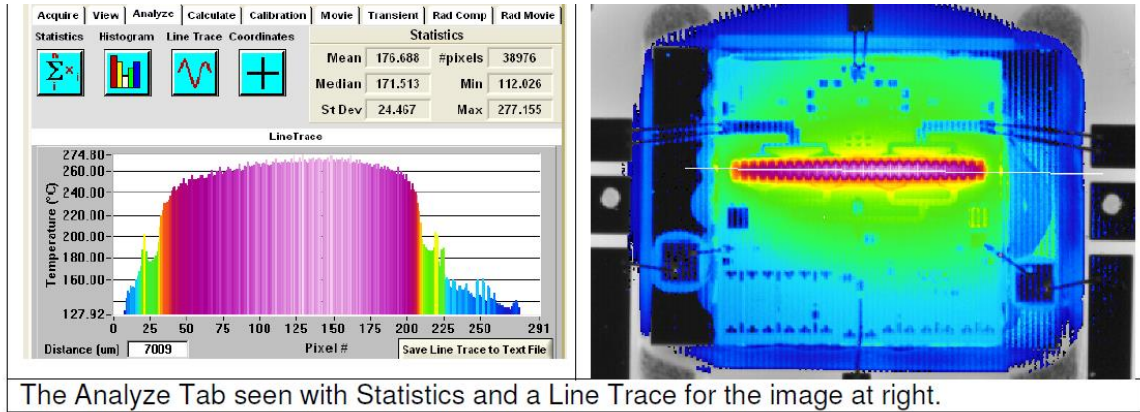
**Şekil 5-6** Tipik XRD sinyali ve FWHM tanımı

$$B(2\theta) = \frac{K\lambda}{L \cos \theta} \quad (5.5)$$

## 5.5. Termal Mikroskop

Örnekten yayılan kızılötesi (IR) ışınının IR dalga boylarında duyarlı bir kamera ile direkt olarak algılanarak görüntüye dönüştürülmesini kapsayan bir mikroskopi yöntemidir. Bu ölçümün teknik adı termal haritalamadır. Haritalama, örneğin farklı sıcaklıklardaki bölgelerinden gelen yine farklı dalga boylarına sahip IR ışınım bilgisinin alınıp, yazılım ile görünür ışık tayfındaki aralıkta görüntünün yeniden oluşturulması ile yapılır. Soğuk bölgeler mora kayarken, sıcak bölgeler kırmızıya kayar. Detektörün ölçüm sınırının dışına çıkacak kadar sıcaklık yükseldiğinde bu bölgeler beyaz olacattır.

Ölçüm hassasiyeti büyük ölçüde ölçümün başlatıldığı anda örneğin başlangıç sıcaklığının doğru tanımlanmasına bağlıdır. Bunun için örnek termal platform tarafından istenilen başlangıç sıcaklığına getirilir ve termal denge sağlandıktan sonra sistemin kalibrasyonu için örnek sıcaklığı tanıtılır. Termal kameranın çalışabilmesi için soğutulması gerekmektedir. Aksi takdirde yarıiletken sensör malzemesindeki termal gürültü, örnekten gelen IR ışınının algılanmasını engeller. Soğutma işlemi için sıvı azot kullanılır. Şekil 5-7’de cihaz ile alınmış tipik bir termal haritalama görüntüsü bulunmaktadır.



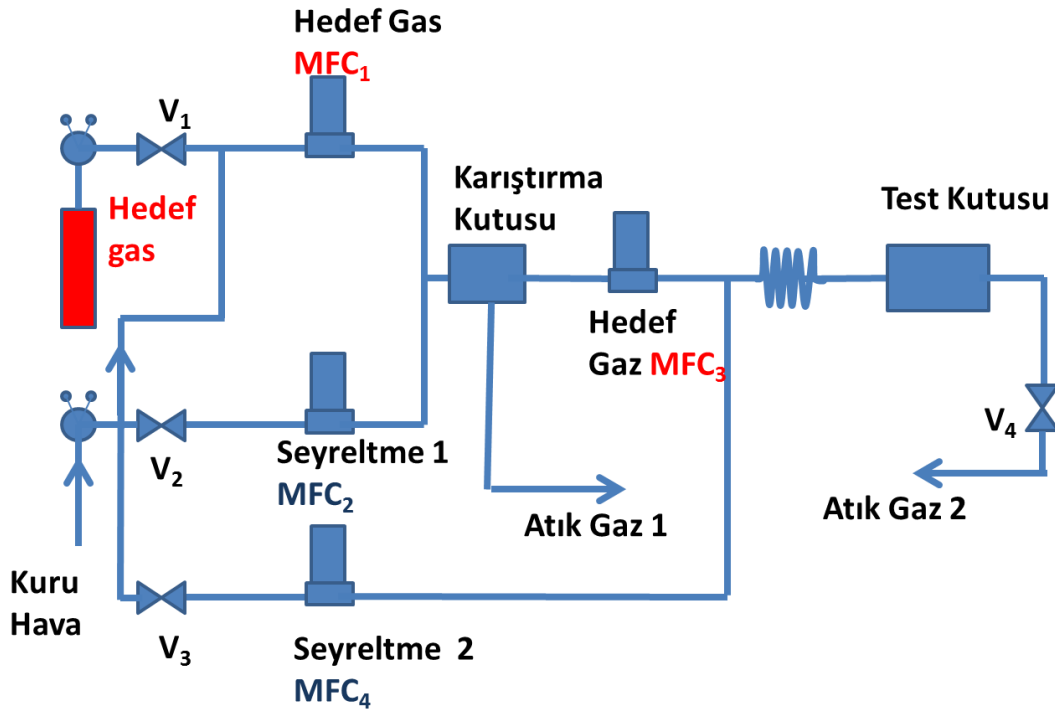
**Şekil 5-7** Termal Haritalama Görüntüsü, QFI InfraScope Thermal Mapper (XP) User Manual'dan alınmıştır.

Tez çalışmasında mikro ısıtıcı taban performansının karakterizasyonu için kullanılmıştır. Aktif malzemenin bulunduğu bölgede ulaşılan sıcaklık, termal dengeye ulaşma süresi ve sıcaklık dağılımı ölçümleri yapılmıştır.



### 5.6. Gaz Seyreltme Düzeneği

Tez çalışması sırasında üretilen gaz sensörlerinin, hedef gazların bilinen konsantrasyonlarına tepkisinin ölçülebilmesi için test düzeneği tasarlanmıştır. Hedef gazların geniş bir konsantrasyon aralığında, sensörün bulunduğu test kutusuna ulaştırılabilmesi için sadece uygun kütle akış kontrolcü (MFC) seçmek yetmeyeceği için, tasarımda hedef gazın iki kere seyreltilebilmesine olanak sağlayacak bir yol izlenmiştir. Test düzeneğinde Aalborg marka kütle akış kontrolcülerini kullanılmıştır. Düzeneğin tasarım şematiği Şekil 5-8’de görülmektedir.



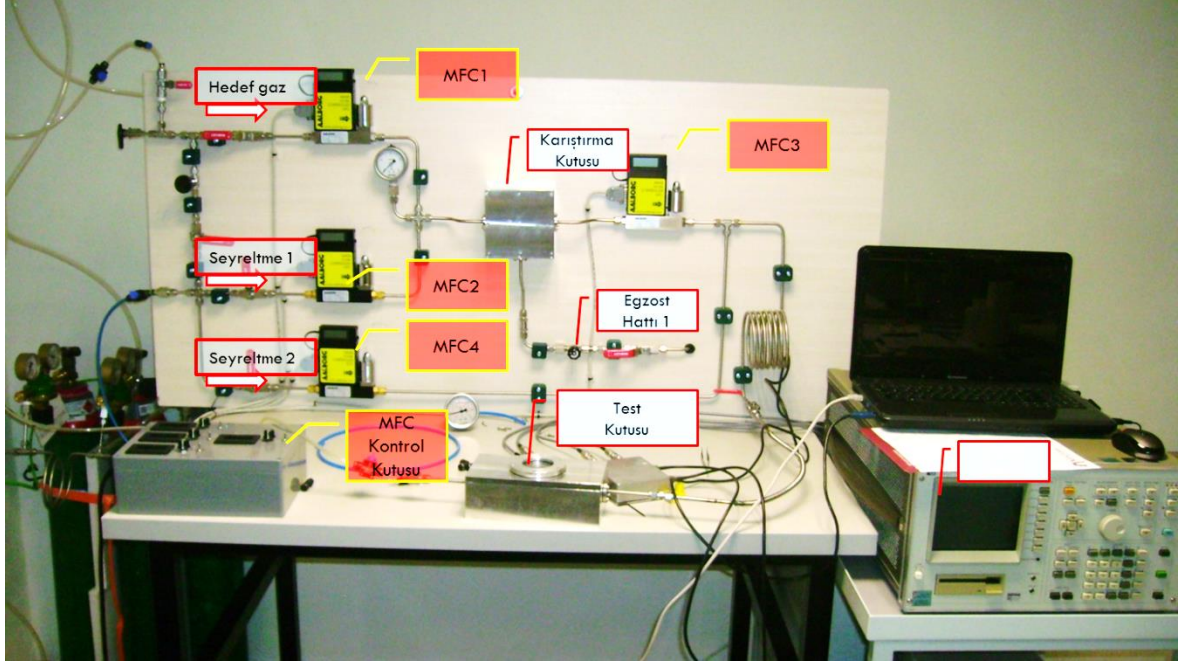
Şekil 5-8 Gaz seyreltme düzeneği şematiği.

Gazların seyreltilmesinde ve sensörler için referans atmosfer tanımlamasında kuru hava kullanılmıştır. Burada amaç kuru havadaki oksijen ile sensörlerin kendini yeniden ölçüm yapabilecek şekilde yenileyebilmesini sağlamaktır.

Sensörün test edilebilmesi için gerekli elektriksel bağlantılar, test kutusuna takılan askeri tip, sızdırmaz konnektörler ile sağlanmıştır.

Kütle akış ölçerlerin kontrol edilebilmesi için bir kontrol kutusu tasarlanarak üretimi sağlanmıştır.

Sensörün direncini sürmek için HP DC güç kaynağı ve aktif malzemeden gelen sinyali ölçmek için HP4145 yarıiletken parametre analizörü kullanılmıştır. Ölçümün gerçekleştirilerek kaydedilebilmesi için Labview ile yazılan program kullanılmıştır. Ölçüm düzeneğinin tamamlanmış hali Şekil 5-9'da görülmektedir.

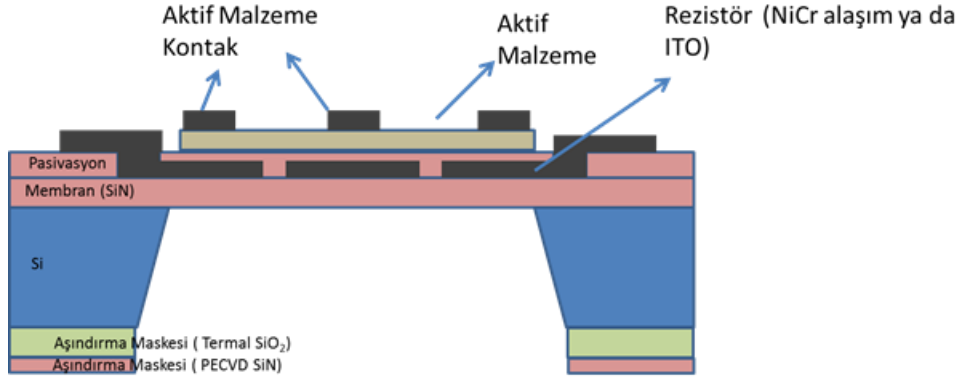


Şekil 5-9 Seyreltme ve ölçüm düzeneği.

## 6. Deneysel Ayrıntılar

### 6.1. Sensör Tasarımı

Yapılan literatür çalışması sonucunda tasarlanan sensör, iki temel bileşenden oluşmaktadır. Hedef malzemeye duyarlı aktif malzeme ve aygıtın çalışma prensibi gereği ısıtıcı entegre platform (mikro ısıtıcı taban). Literatür araştırması sonucunda tasarlanan aygıtın kesit şematiği Şekil 6-1 ve üç boyutlu modellemesi Şekil 6-2 görülmektedir.

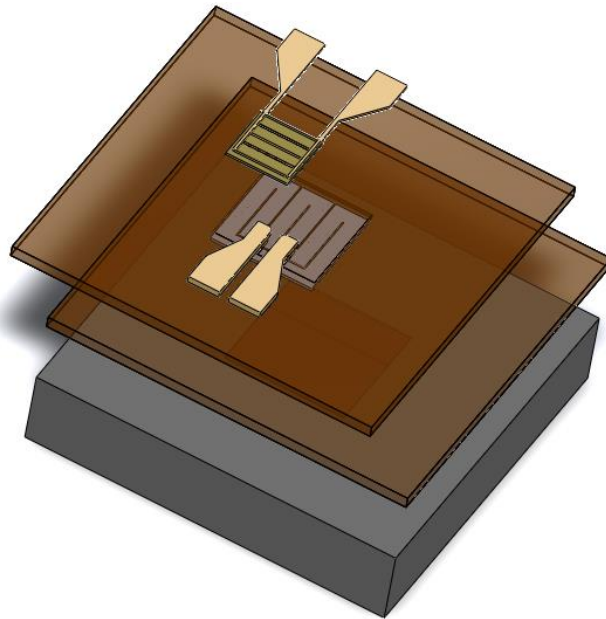


Sensör= Mikro Isıtıcı + Aktif Malzeme

Mikro Isıtıcı = Membran+Direnç+Yalıtım+Kontak

**Şekil 6-1** Sensör tasarımı kesit şematığı.

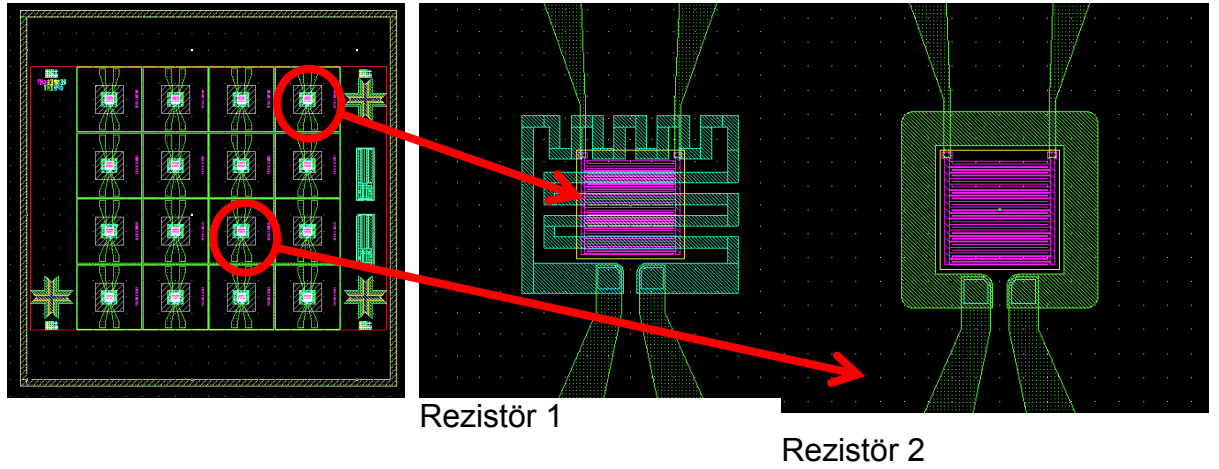
Sensör üretimi mikro ve nano malzeme üretim tekniklerini gerektirmektedir. Bu durum sensör üretimi için fotolitografi tekniğini ve farklı ince film kaplama tekniklerini zorunlu kılmaktadır. Fotolitografi tekniği ile alttaş üzerinde şekillenecek olan sensör bileşenlerinin alanları tanımlanır. Ardışık süreçler gerektiren ve döngülerden oluşan üretimin başlangıcı çoğunlukla fotolitografidir. Bu nedenle aygıt tasarımı asıl olarak fotolitografi maskesinin tasarımı demektir.



**Şekil 6-2** Sensör tasarımı 3 boyutlu modelleme.

Tez çalışmasının ilk döneminde sensörlerin tasarımı yapılmış, fotolitografi maskesinin üretimi sağlamış ve mikro ısıtıcı platformun bileşenlerinin fabrikasyonu için gerekli fabrikasyon adımları (membran, rezistör, anizotropik silisyum aşındırma) geliştirilmiş, üretilen mikro ısıtıcı tabanların (micro hot plate) termal karakterizasyonu yapılmıştır.

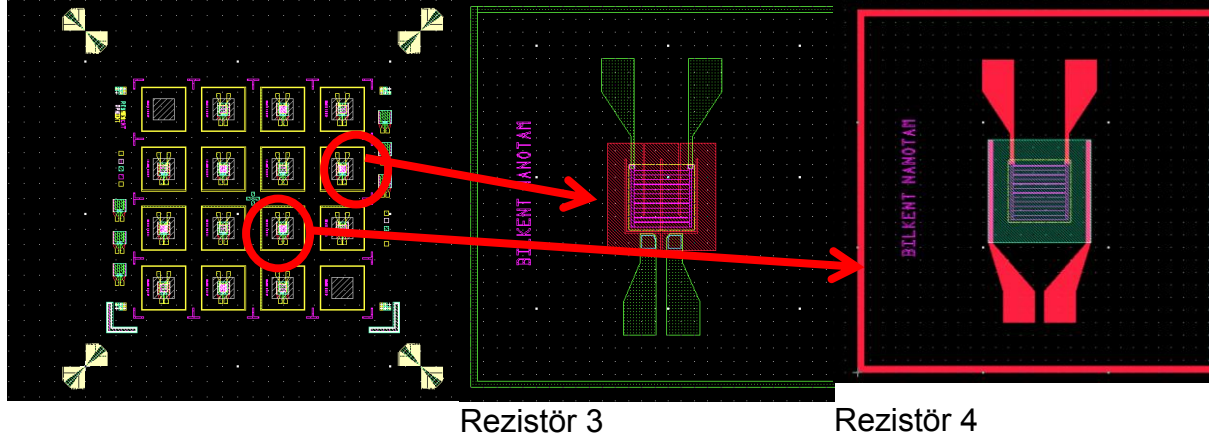
Fotolitografi maskesinin tasarımı Wavemaker programı kullanılarak yapılmıştır. Her bir adımı aygıtın ayrı bir bileşenini tanımlayan fotolitografi maskesi Compugraphics Jena GmbH şirketine ürettirilmiştir.



**Şekil 6-3** Birinci fotolitografi maske tasarımı.

Tez çalışmasında iki farklı fotolitografi maskesi tasarlanmış ve bu maskeler ile aygıtlar üretilmiştir. Tasarlanan ilk maskede bulunan iki farklı rezistör tasarımı ile yapılan proseslerden elde edilen mikro ısıtıcı tabanların termal mikroskop karakterizasyonları sonucunda elde sıcaklık dağılım bilgileri, daha yüksek performans sağlayacak rezistör tasarımlarının gerekli olduğunu göstermiştir. Birinci fotolitografi maskesindeki tüm çip ve iki farklı direnç geometrisinin bulunduğu aygıt tasarımları Şekil 6-3'te görülmektedir. İlk maskede bulunan mikro ısıtıcı taban (micro hot plate) rezistör tasarımlarında ve arka yüz aşındırma basamağının hizalama şekillerinde değişikliğe gidilmiş ve ikinci bir maske tasarlanarak üretimi sağlanmıştır. İlk maske literatür bilgisi ile tasarlanmıştır, ikinci maske ise simulasyon, üretim ve karakterizasyon sürecinde elde edilen deneyim - veriler ışığında, uygulamada ortaya çıkan ihtiyaçları karşılamak için tasarlanmıştır. Bu aynı zamanda tez çalışması sürecinin de ana işleyişini belirleyen üretim

döngüsünün başarılı işlediğinin bir kanıtı olmuştur. Tasarlanan ikinci fotolitografi maskesindeki tüm çip görüntüsü ve iki farklı rezistör geometrisine sahip aygıtlar Şekil 6-4'te görülmektedir.



Şekil 6-4 İkinci fotolitografi maske tasarımı

## 6.2. Gaz Sensörü Üretim Basamakları

### 6.2.1. Termal Oksidasyon

Sensör üretiminde alttaş (substrat) olarak (100) yönelimli 300µm kalınlığında 3 inç çaplı, her iki yüzü de parlatılmış silisyum kullanılmıştır. Alttaş University Wafer firmasından temin edilmiştir. Sensör üretiminin ilk aşaması alttaşın üzerinde ıslak termal yöntem ile oksit büyütülmesidir. Önceki bölümde teorisi açıklanmış olan yöntem ile aşağıdaki basamaklar izlenerek işlem gerçekleştirilmiştir. 3" boyutundaki Si alttaş, kuartz kayık kullanılarak dik pozisyonda oksidasyon fırınına yerleştirilmiştir. Fırın oda sıcaklığından 1100°C'ye 10°C/dakika ısınma hızıyla ısıtılmıştır. Bu aşamada fırın içinden 2 lt/dk akış hızıyla azot gazı geçirilmiştir. Fırının ısınma süresinde içine deiyonize su konulan bubbler hot plate üzerine yerleştirilerek su sıcaklığı 95°C olacak şekilde ayarlanmıştır. Fırın sıcaklığı 1100°C'ye ulaştıktan sonra azot bağlantısı bubbler üzerinden geçecek şekilde değiştirilmiş ve fırın içine azot ile birlikte su buharının girişi sağlanmıştır. Fırın içine azot ve su buharı girişinin başlatıldığı andan itibaren 11 saat aynı koşulda oksitleme işlemine devam edilmiştir. Örnek üzerinde yaklaşık 1800nm kalınlığında termal oksit büyütülmüştür. Ölçüm işlemi Filmetrics marka reflektometre ile gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 6-5** Termal oksit büyütülmüş silisyum alttaş kesit şematiği

### 6.2.2. Oksit Aşındırma

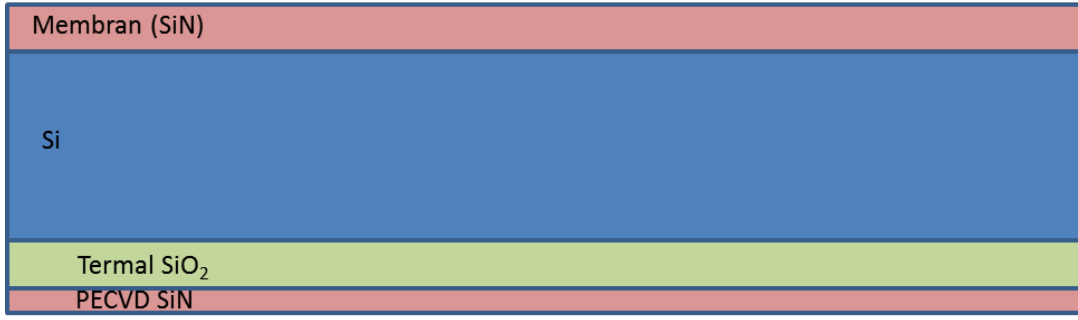
Geliştirme çalışmalarından elde edilen sonuçlarla membran olarak PECVD ile büyütülmüş silisyum nitrür dielektrik ince film kullanılacağı için, ön yüzdeki silisyumdioksit tabakanın kaldırılması gerekmektedir. Bunun için kuru aşındırma yöntemi kullanılmıştır. Bu işlem SAMCO RIE 140iP sisteminde 0,25 Pa basınçta,  $\text{CHF}_3$  (30sccm) gaz akışında, 100 W RF ve 75 W ICP gücü kullanılarak yapılmıştır. Aşındırma sonrası örneğin kesit şematiği Şekil 6-6’da görülmektedir.



**Şekil 6-6** Ön yüz aşındırma sonrası örneğin kesit şematiği.

### 6.2.3. Membran ve Arka Yüz Koruma için $\text{Si}_3\text{N}_4$ Büyütme ve Kesim

Bu aşamada silisyumun yığın şekilde aşındırılmasında (bulk micromachining) maskeleme görevi görecektir silisyum nitrür ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) incefilm, alttaşın arka yüzünde büyütülmüştür. Bu işlemin ardından, alttaşın ön yüzünde de membran olarak kullanılacak olan silisyum nitrür ince film büyütülmüştür. Her iki işlem SAMCO PD220-NL PECVD cihazında 130W RF, 320°C sıcaklık, 75 Pa basınçta ve  $\text{SiH}_4$ (160sccm)/ $\text{NH}_3$ (6sccm)/ $\text{N}_2$ (500sccm) gaz akışı karışımında yapılmıştır. Membran için ön yüzde büyütülen silisyum nitrür ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) kalınlığı 1070nm ve arka yüzde maske malzemesi olarak büyütülen film kalınlığı ise 450nm olarak ölçülmüştür. İşlem sonrasında örneğin kesit şematiği Şekil 6-7’de görülmektedir.



**Şekil 6-7** PECVD membran kaplama sonrası kesit şematiği.

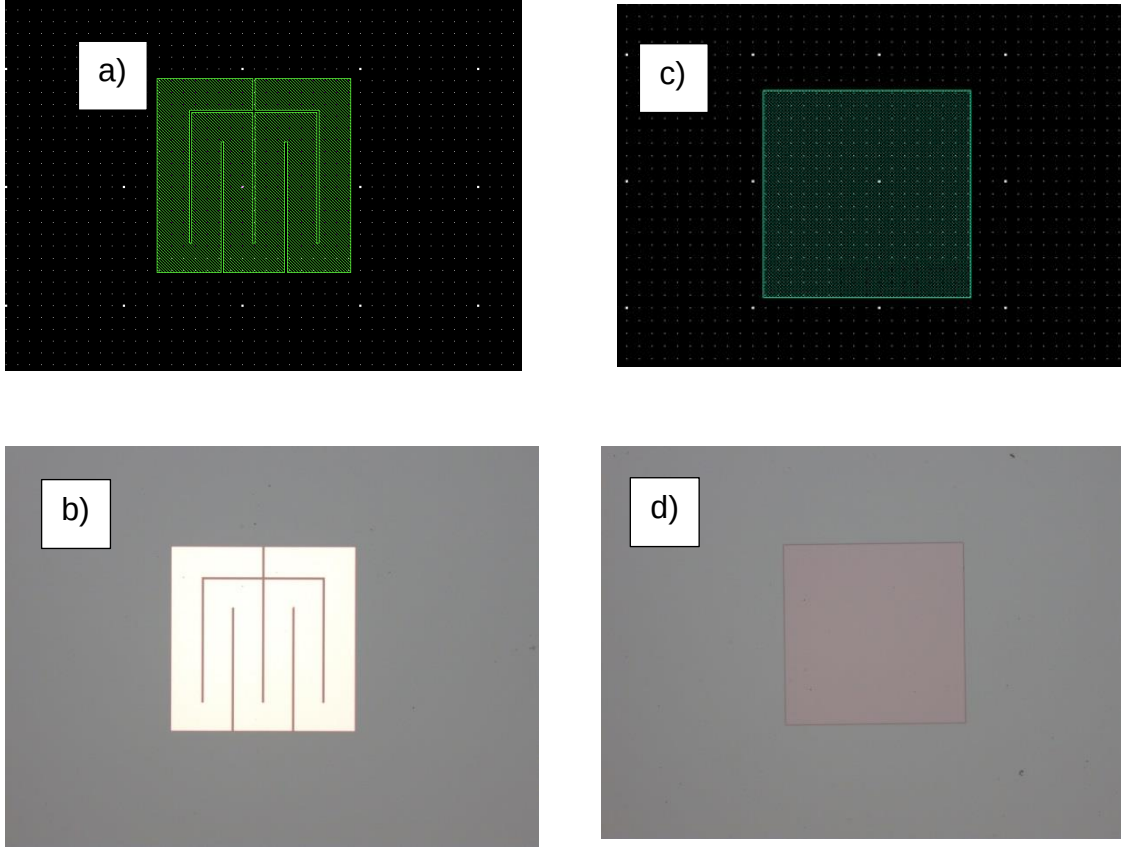
Bu aşamadan sonra sensör üretimi fotolitografi adımları gerektirdiği için, 3 inç çapındaki alttaşın, litografi maskesinin ön yüz ve arka yüzde yapılacak litografi işlemlerinde kullanılacak hizalama şekillerine uygun ölçülerde kesilmesi gerekmektedir. Kesim öncesinde, yüzeyin zarar görmemesi için alttaş döndürme yöntemi ile fotorezist kaplanır ve 120°C sıcaklıktaki hotplate kullanılarak fotorezist pişirilerek sertleşmesi ve yüzeye daha iyi tutunması sağlanmıştır. Bu işlem sonrasında alttaş “dicer” cihazında kesilerek litografi adımları için uygun ölçülere getirilmiştir.

#### **6.2.4. Rezistör**

Gaz sensörünün çalışma ilkesi gereği aktif malzemenin 200-400°C sıcaklıklara çıkartılabilmesi gerekmektedir. Bu amaca yönelik tasarlanmış sensör bileşeni rezistördür. İki farklı geometriye sahip rezistör deseninin alttaşa aktarılabilmesi için tasarlanan fotolitografi maskesinin rezistör adımını içeren adımları kullanılarak tersinir (reversal) fotolitografi yapılmıştır. Burada maskenin tersinir litografiye uygun tasarlanmış olmasının nedeni, rezistör malzemesinin kaplanma işleminden sonra, istenmeyen bölgelerin, kaldırma (lift-off) yöntemi ile uzaklaştırılacak olmasıdır.

Fotolitografi işlemi için MicroChemicals GmbH AZ5214 E fotorezisti kullanılmıştır. AZ5214 E hem pozitif hem de negatif litografi yapılmasına olanak vermektedir. Bu adımda negatif ton kullanılmıştır. Optik litografi işlemi için Karl Suss MA6 maske hizalayıcı kullanılmıştır. Şekil 6-8’de maske çizim programında rezistör desenleri ve bu desenler kullanılarak prosesi gerçekleştirilmiş rezistörler görülmektedir.





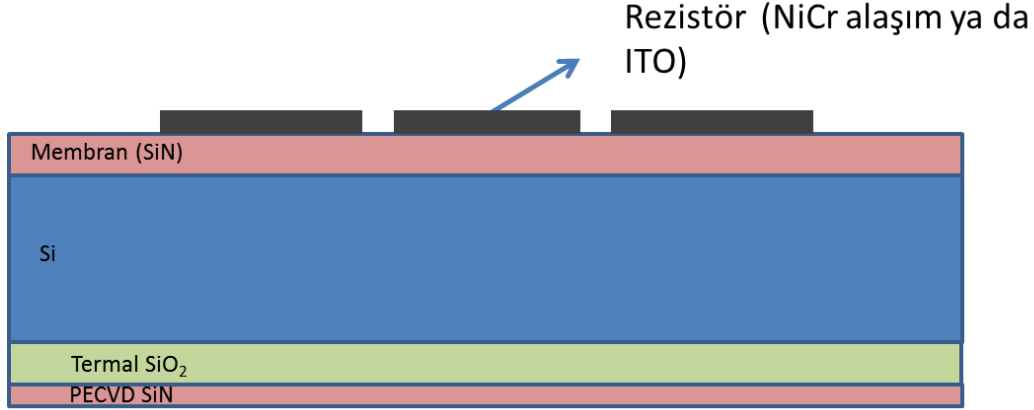
**Şekil 6-8** a-c) fotoliografi maskesi, b-d) kaplama ve kaldırma sonrası optik mikroskop görüntüsü

Fotoliografi ile rezistör deseni geçici olarak örnekler aktarılmış olur. Bundan sonraki adım, incefilm kaplama yöntemleri kullanarak rezistör malzemesinin kaplanmasıdır. Tez kapsamında rezistör malzemesi olarak bir grup örnekte Nichrome olarak da adlandırılan %80 nikel, %20 kromdan oluşan alaşım ve diğer bir grup örnekte tez kapsamında geliştirilen planer tasarımlı rezistör için ITO (indium%90, tin oxide%10) kullanılmıştır. Nichrome kaplamaları Leybold Univex 350 elektron demeti ile buharlaştırma sisteminde yapılmıştır ve kaplama basıncı  $1.5 \times 10^{-5}$  mbar, kaplama hızı 2Å/saniye'dir. Kaplama kalınlığı 85nm'dir. ITO kaplamaları ise Leybold Univex 350 Sputter cihazı kullanılarak sıçratma tekniği ile yapılmıştır. 8sccm Argon akışında,  $2.2 \times 10^{-3}$  mbar proses basıncında, 75W RF gücü için 1.2Å/saniye kaplama hızında yapılan kaplamada, ulaşılan ITO kalınlığı 100nm'dir.



İşlem sonrası desenlenmiş ve rezist bulunan örneklerin bütün yüzeyi rezistör malzemesi ile kaplanmıştır. İstenmeyen bölgelerdeki malzeme, kullanılan fotorezist malzemeyi kolayca çözen aseton ile temizlenmiştir. Bu kaldırma (lift-off) yöntemidir.

Bu adımın sonunda örneklerin kesiti Şekil 6-9'daki gibi şematize edilebilir.

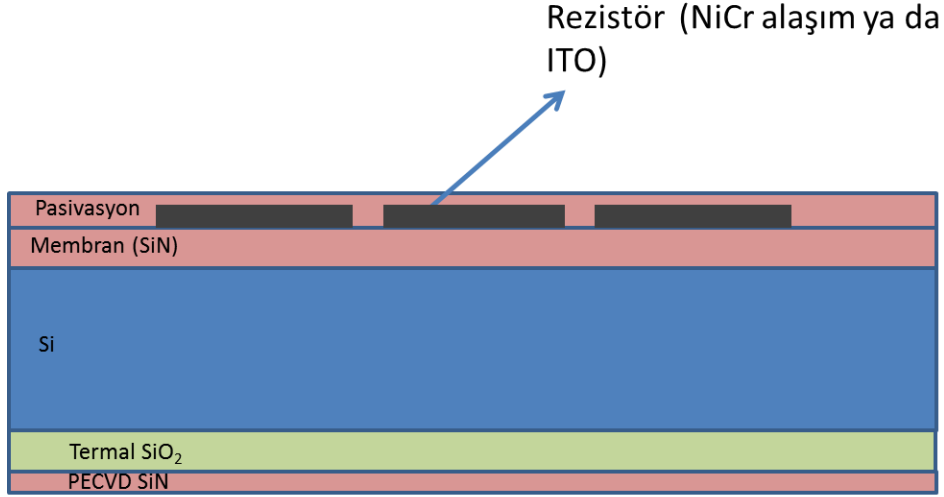


**Şekil 6-9** Rezistör metalizasyonu sonrası kesit şematizi.

#### 6.2.5. Pasivasyon İncefilm Kaplama

Pasivasyon adımı, rezistör ile hedef gazlara duyarlı aktif malzemeyi elektriksel olarak birbirlerinden yalıtmaq amacıyla yapılmaktadır. Dielektrik malzeme olarak silisyum nitrür ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) kullanılmıştır.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kaplaması SAMCO PD220-NL PECVD cihazında 130W RF, 320°C sıcaklık, 75 Pa basınçta ve  $\text{SiH}_4(160\text{sccm})/\text{NH}_3(6\text{sccm})/\text{N}_2(500\text{sccm})$  gaz akışı karışımında yapılmıştır. Pasivasyon işlemi ile örneklerin tüm yüzeyi  $\text{Si}_3\text{N}_4$  kaplanmıştır. Kaplama sonrasında kaplama kalınlığı ölçümleri Filmetrics F20 reflektometre sistemi kullanılarak yapılmıştır.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  pasivasyon kaplaması için kalınlık 735nm'dir.

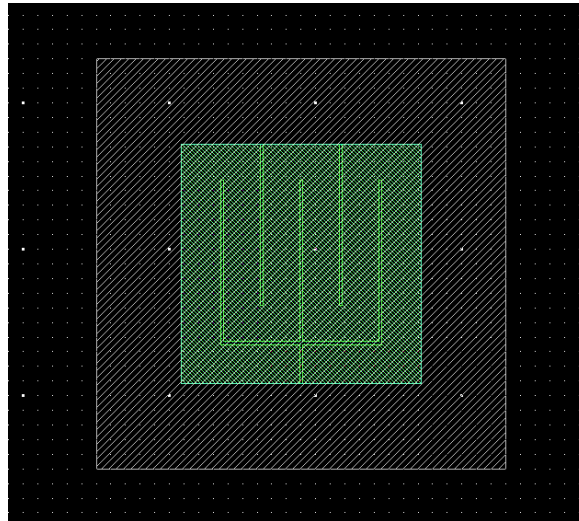
Kaplamanın sonunda örneklerin kesiti Şekil 6-10'daki gibi şematize edilebilir.



**Şekil 6-10** Pasivasyon adımı sonrası kesit şematığı.

#### 6.2.6. Anizotropik Silisyum Aşındırma için Arka Yüz $\text{Si}_3\text{N}_4$ Maskenin Şekillendirilmesi

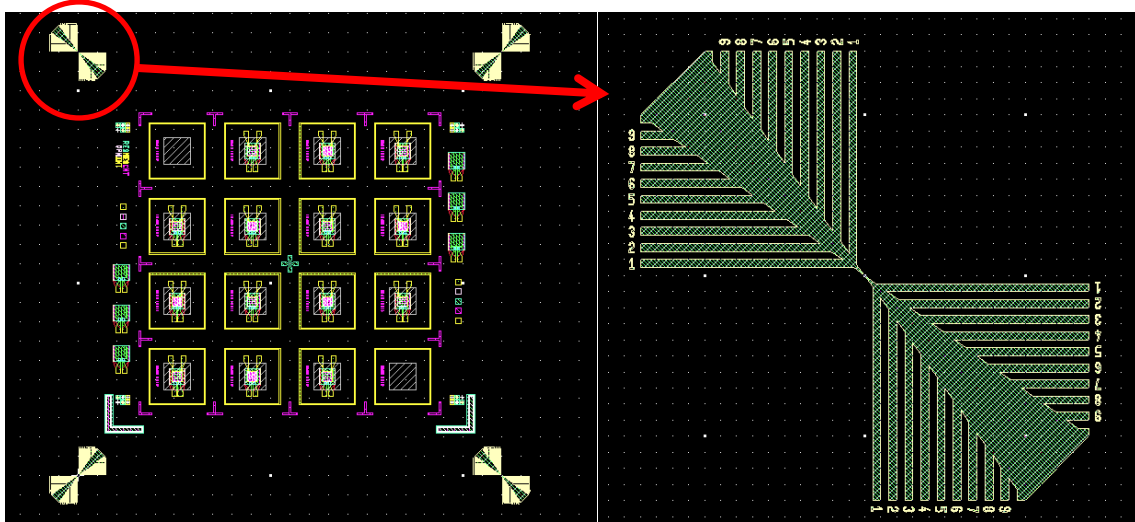
Arka yüzdeki  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ve  $\text{SiO}_2$  dielektrik incefilm kaplamaları sensör üretiminin son basamağı olan silisyumun ıslak aşındırma prosesinde maske olarak kullanılmak üzere kaplanmıştır. Prosesin bu basamağında ıslak aşındırmada aşındırıcı çözeltiliye maruz kalacak silisyum bölgelerin açığa çıkartılması sağlanır.



**Şekil 6-11** Arka yüz aşındırma adımı fotolitografi maske adımı.

Fotolitografi gerektiren bu basamakta yine AZ5214 E fotorezist ancak bu defa pozitif tonlu kullanılmıştır. Nedeni ise fotolitografi maskesinin direkt litografiye uygun tasarlanmış olmasıdır. Burada etken faktör litografi işlemini takip eden proses adımının kuru aşındırma olmasıdır. İlgili adım Şekil 6-11’de görülmektedir.

Litografi işlemi örneğin arka yüzüne yapılır. Burada kritik olan örneğin hizalama işlemidir. Çünkü diğer tüm desenler örneğin ön yüzeyinde kalmıştır ve arkadaki bir deseni ön yüzde kalmış desenlere hizalamayı sağlayacak başka bir şekil yoktur. Maske geliştirme sürecinde bu problemin üstesinden, örneğin köşelerinden faydalanarak hassas bir biçimde hizalamayı sağlayan şekiller tasarlanarak gelinmiştir. Tasarlanan hizalama şekilleri Şekil 6-12’de görülmektedir.



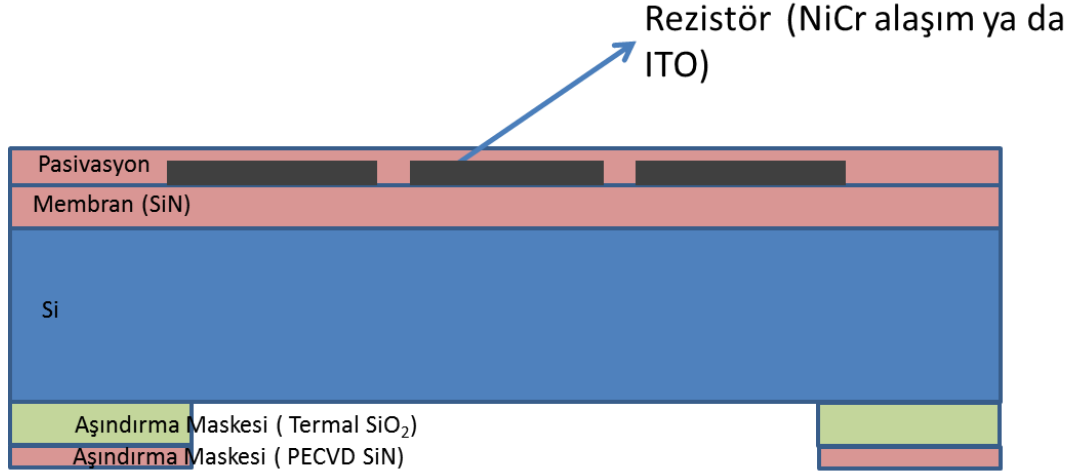
**Şekil 6-12** Arka yüz hizalama şekilleri.

Fotorezist kaplama, pişirme, hizalama ve pozlamayı takip eden banyolama işleminden sonra, ICP - RIE ile aşındırılacak olan bölgedeki rezist çözünerek dielektrik malzeme açıkta kalmış olur.

Örnekler 4” çapındaki silisyum taşıyıcıya termal bant ile yapıştırıldıktan sonra dielektrik filmlerin aşındırılması SAMCO RIE 140iP sisteminde 0,25 Pa basınçta,  $\text{CHF}_3$  (30sccm) gaz akışında, 100 W RF ve 75 W ICP gücü ile yapılmıştır. Aşındırma işleminde kritik olan, işlemin dielektrik malzeme bittikten sonra silisyum alttaşa girmeden durdurulacak hassasiyette yapılmasıdır. Silisyuma girildikçe (100) ile (110) yönelimindeki düzlem arasındaki açı sabit olduğu için ön yüzeyde oluşturmak istediğimiz membran bölgesinin alanı daralacaktır. Litografi maskesi

300µm kalınlığındaki alttaşa uygun şekilde tasarlandığı için kuru aşındırma işleminin sũresi silisyum alttaş yũzeyine gelince durmuş olacak şekilde optimize edilmiştir.

Kaplamanın sonunda Ȗrneklerin kesiti şekil 6-13'teki gibi şematize edilebilir.

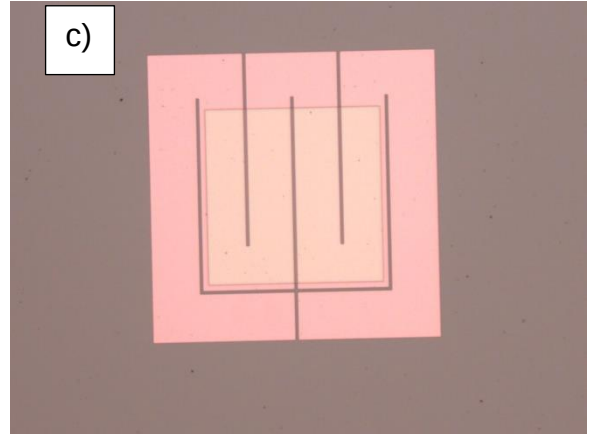
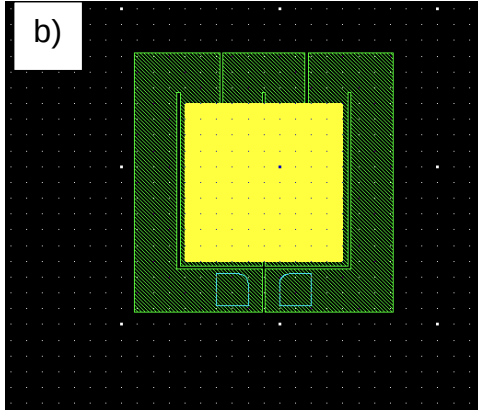
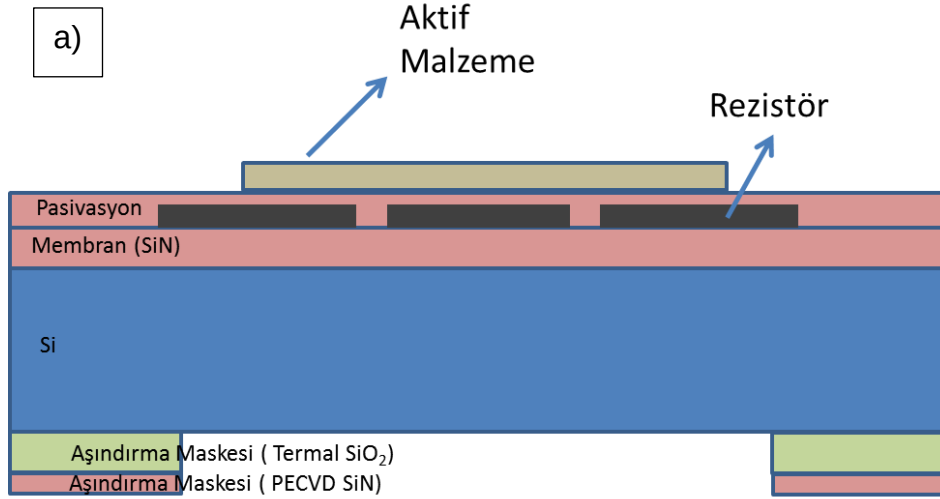


**şekil 6-13** Arka yũz dielektrik aşındırma sonrası kesit şematığı.

#### 6.2.7. Aktif Malzeme Olarak Metal Oksit Kaplama

Hedef gazlar ile etkileşecek malzemenin alttaş yũzerindeki konumunun ve deseninin fotolitografi ile belirlenmesi ile, hedef malzemenin sıçratma (sputter) yȖntemi ile kaplanmasını kapsayan proses adımıdır.

Proses adımında aktif alanı tanımlayan maske adımı, proses sonrası Ȗrneėin optik mikroskop gȖrũntũsũ ve Ȗrneėin kesit şematığı şekil 6-14'te gȖrũlmektedir.



**Şekil 6-14** a) Kesit şematifi, b) fotolitografi maske adımı, c) mikroskop görüntüsü.

Aktif malzemenin istenmeyen bölgelerden arındırılması kaldırma (lift-off) işlemi ile yapılacağından tersinir fotolitografi yapılmıştır. Banyolama sonrası ise örnekler Nanovak cihazına silisyum bir taşıyıcı ile yerleştirilerek kaplama yapılmıştır. Tez kapsamında aktif malzeme olarak ZnO ve SnO<sub>2</sub> malzemeleri ile çalışılmıştır. Bu malzemelerin kaplama parametreleri aktif malzeme geliştirilmesi bölümünde verilmiştir.

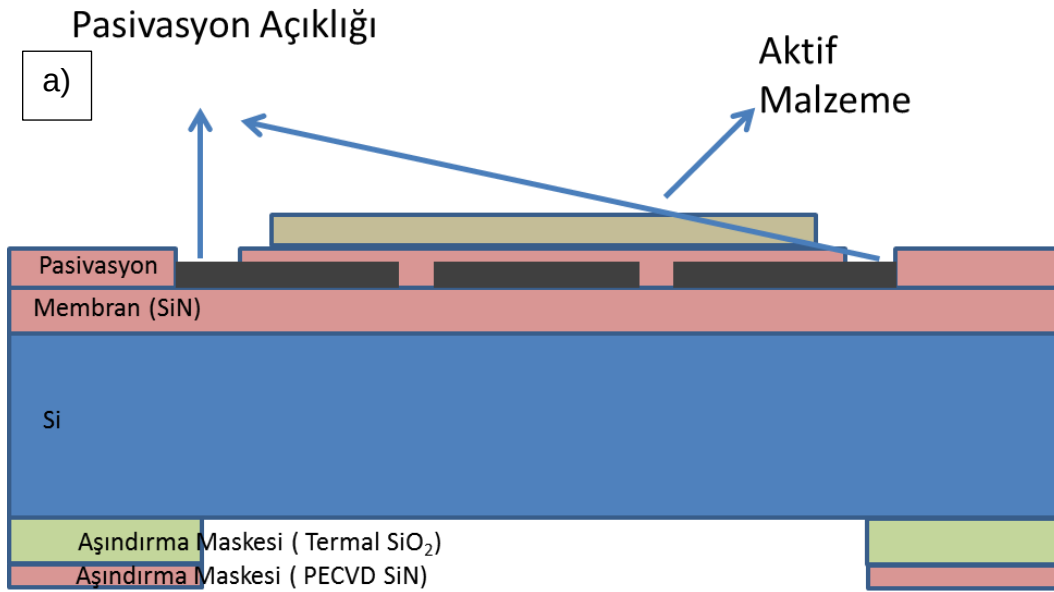
Kaplama sonrası istenmeyen bölgelerdeki aktif malzemenin giderilmesi kaldırma yöntemi ile yapılmıştır.

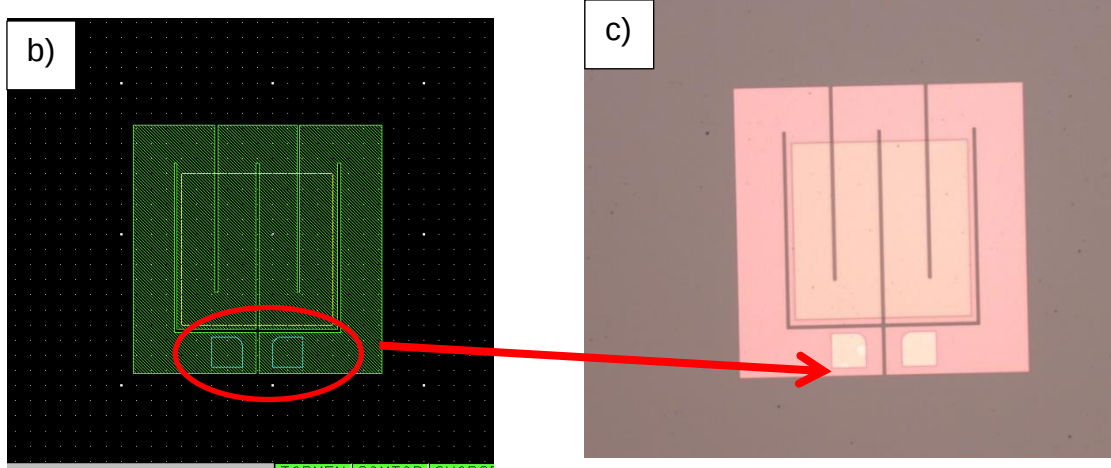
### 6.2.8. Pasivasyon Açıklığı Aşındırma

Aktif malzeme ile rezistörü elektriksel olarak birbirinden yalıtırmak için kaplanan  $S_3N_4$  aynı zamanda elektriksel olarak beslenmesi gereken rezistöre kontak apmayı da imkansız kılar. Bu problemin üstesinden gelebilmek için dielektrik malzemenin rezistörden kontak alınacak bölgesinin aşındırılması gerekmektedir.

Pasivasyonda açıklık oluşturulması için öncelikle aşındırılacak alanın belirlenmesi gerekir ki bu, fotolitografi ile mümkündür. Litografi maskesinin direkt litografi yapılacak şekilde tasarlanmış adımı ve AZ5214 E foto rezist kullanılarak yapılan fotolitografi işleminden sonra kuru aşındırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Kuru aşındırma işlemi SAMCO RIE 140iP cihazında daha önceki aşındırma reçetesi ile aynı parametrelerle yapılmıştır.

Kaplamanın sonunda örneklerin kesiti Şekil 6-15 a)'daki gibi şematize edilebilir ve aşındırma sonrası çipin mikroskop görüntüsü Şekil 6-15 c)'de görülmektedir.





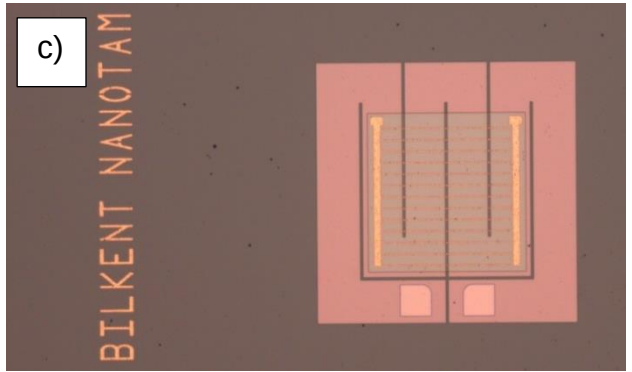
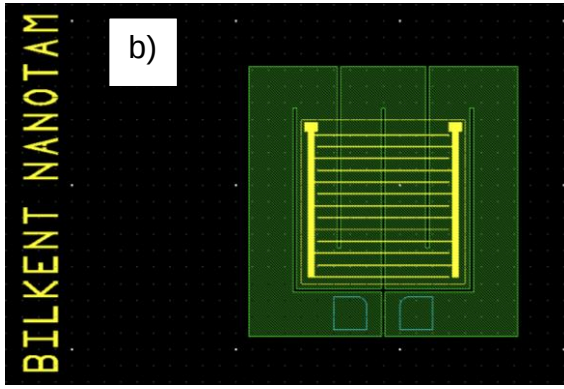
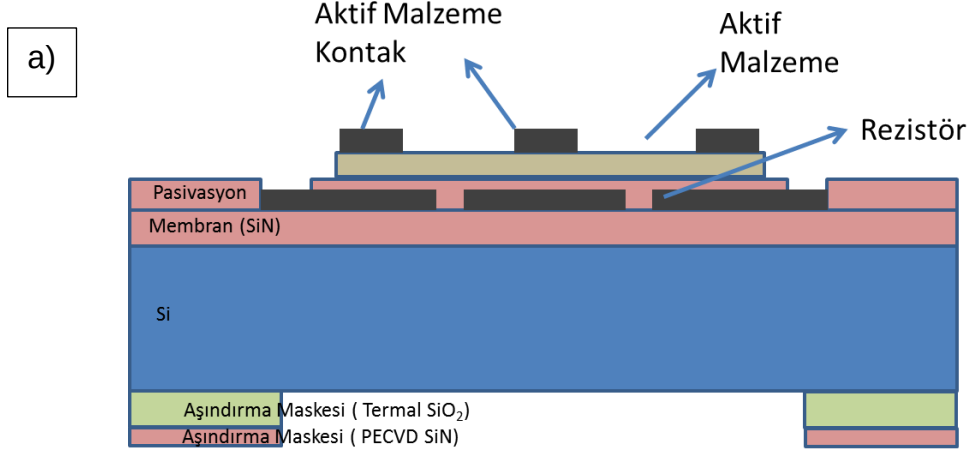
**Şekil 6-15** a) Kesit şematiği, b) fotolitografi maske adımı, c) mikroskop görüntüsü

#### 6.2.9. Aktif Malzeme Kontak Kaplama

Aktif malzemede elektriksel direnç değişimi olarak görülen hedef gaza olan tepkinin ölçülebilmesi için, aktif malzeme yüzeyine elektriksel kontak yapılması gerekmektedir. Bunun için fotolitografi ve ince film metal kaplama prosesleri yapılmalıdır.

Desenlenmiş bölgenin metalizasyonu tersinir litografi ile yapılmalıdır. Çünkü ancak bu litografi yöntemi ile rezistte oluşan duvar profili, kaldırma tekniğine uygun kaplama imkanı sunar.

Litografi maskesinin ilgili adımı kullanılarak yapılan litografi ve banyolama işleminden sonra, metalizasyon işlemi, elektron demeti ile buharlaştırma sisteminde Pt/Au (10/ 1000nm) metalleri buharlaştırılarak yapılmıştır. Şekil 6-16'da maskedeki litografi adımı, örnek kesit şematiği ve metalizasyon sonrası örneklerin mikroskop görüntüsü görülmektedir.



**Şekil 6-16** Kontak a) kesit şematiği, b) fotolitografi maske adımı, c) mikroskop görüntüsü.

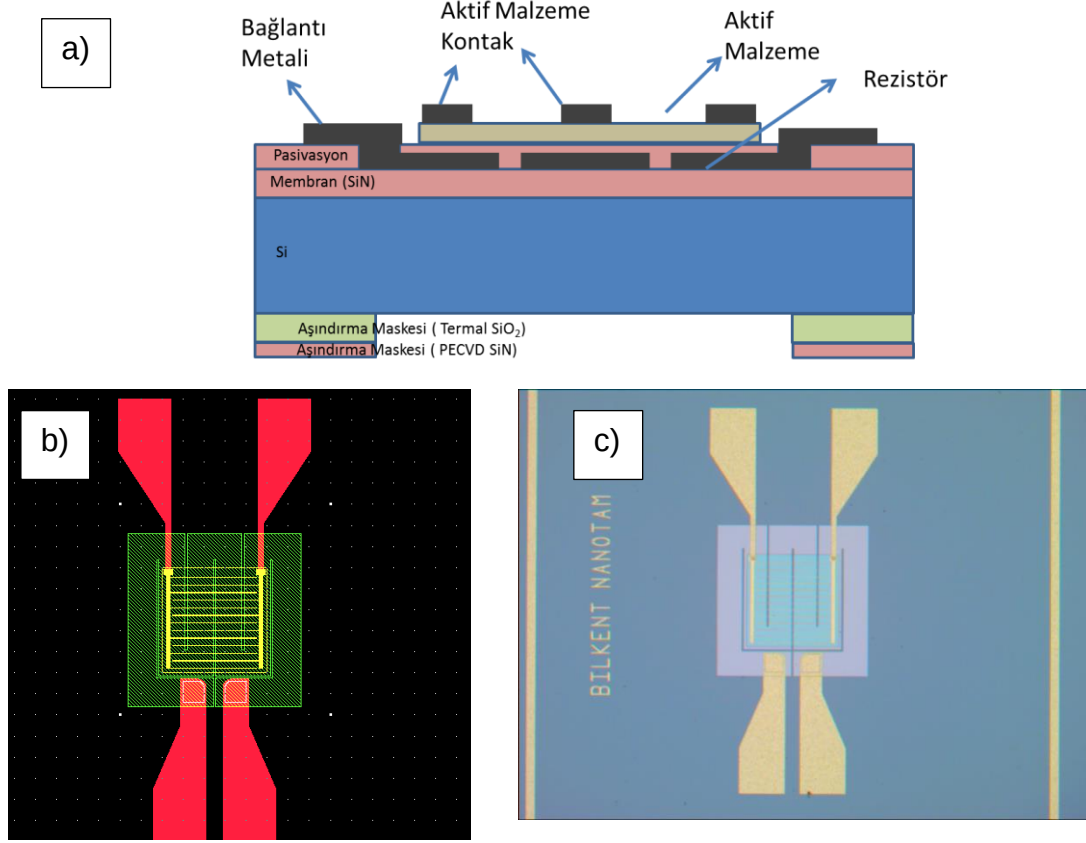
#### 6.2.10. Bağlantı Metali Kaplama

Bağlantı metali, hem rezistörün hem de aktif malzemenin “dış dünya” da diyebileceğimiz elektronik, yani ölçüm aletleri ve güç kaynakları bağlanabilmesi için gerekli kontak pedlerini de içeren metalizasyon adıımıdır. Bu adımdan beklenen, gerekli mekanik dayanıma sahip düşük dirençli metal bağlantı alanlarının oluşturulmasıdır. Bu alanlardan faydalanılarak hem prob istasyonundaki iğneler kullanılarak hem de kablo bağlantıları yapılarak ölçüm yapılabilir.

Bu adımda da, daha önceki metalizasyon adımlarında olduğu gibi AZ5214 E fotorezist ile tersinir litografi yapılmıştır. Banyolama işleminden sonra elektron demeti ile buharlaştırma sisteminde Ti/Au (200nm/600nm) metalleri kaplanmıştır. İstenmeyen bölgelerdeki metal, kaldırma (lift-off) yöntemi ile uzaklaştırılmıştır.



Proses basamağında metal alanını tanımlayan litografi maske adımı ve metalizasyon sonrası örneklerin optik mikroskop görüntüleri Şekil 6-17’de görülmektedir.



**Şekil 6-17** Bağlantı metali a) Kesit şematiği, b) fotolitografi maske adımı, c) mikroskop görüntüsü

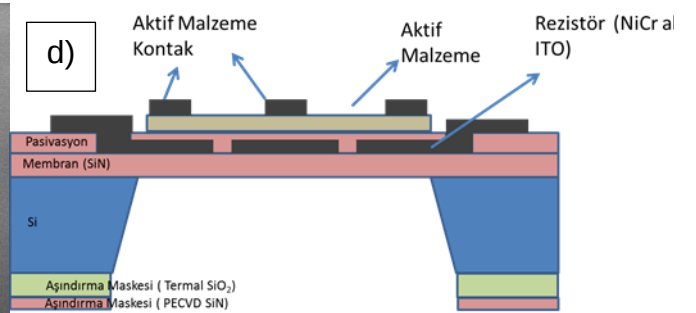
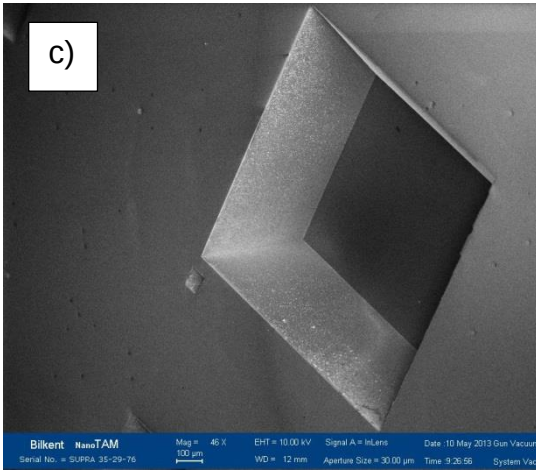
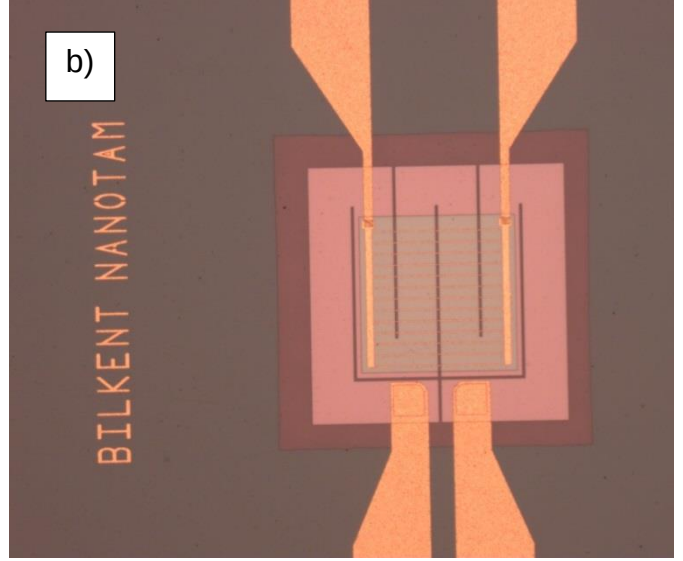
#### 6.2.11. Anizotropik Yığın Silisyum Aşındırma

Anizotropik yığın silisyum aşındırma (bulk micro machining), önceki bölümlerde açıklanmış amaç ve yöntem ile yapılmıştır. Bunun için yüksek saflıkta potasyum hidroksitin (KOH) sulu çözeltisi kullanılmıştır.

6.2.6 bölümünde aktarıldığı gibi, aşındırılacak bölgesi alttaşın arka kısmında fotolitografi ile belirlenmiş ve çözeltiye karşı dirençli pasivasyon maskesi kuru aşındırma ile şekillendirilmiştir. Örneklerin aşındırılması için %33 derişimde KOH çözeltisi hazırlanmıştır. Çözelti sıcaklığı aşındırma süresince hot plate ile 90°C’de sabit tutulmuştur. KOH çözeltisi örneğin ön yüzündeki bütün sensör bileşenlerine

zarar vereceği için ön yüzün çözeltiden korunması gerekmiştir. Bunun için Şekil 6-18 a)'da görülen özel bir ıslak proses aparatı kullanılmıştır.

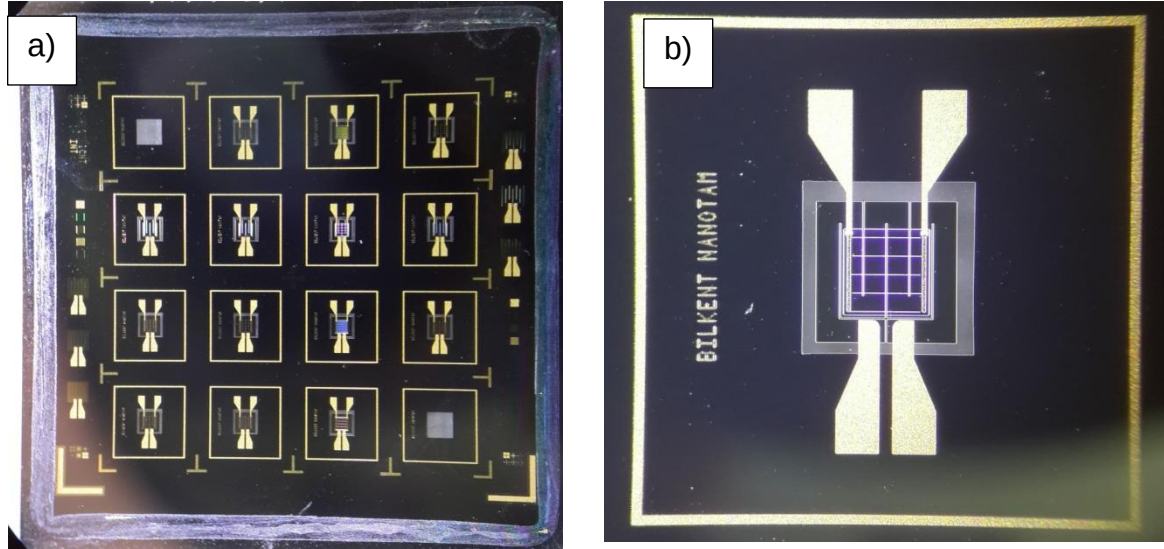
Aşındırma işlemi Şekil 6-18 a)'da görülen düzenele gerçekleştirilmiştir. Şekil 6-18'de aşındırma sonrası örnek kesitinin şematiği (d), önden optik mikroskop ile alınmış (b) ve arkadan taramalı elektron mikroskopu ile alınmış c) görüntüleri bulunmaktadır.



**Şekil 6-18** a) Aşındırma düzeneği, d)aşındırma sonrası örnek kesitinin şematiği, (b) önden optik mikroskop ile alınmış, c)arkadan taramalı elektron mikroskopu ile alınmış görüntü

Bu basamakla birlikte sensör fabrikasyonu tamamlanmış olur.

Üretimi tamamlanmış tüm çip ve tek aygıt görüntüsü Şekil 6-19 görülmektedir.



**Şekil 6-19** Fabrikasyonu tamamlanmış a) tüm çip, b) tek aygıt

## 7. Deneysel Sonuçlar

### 7.1. Gaz Sensörü Geliştirme Basamakları

Tasarlanan entegre mikro ısıtıcılı gaz sensörü, önceki bölümlerde teorik ve pratik temelleri açıklanmış olan, mikro cihaz üretim yöntemleri kullanılarak üretilmiştir. Aktarıldığı üzere sensör, mikro ısıtıcı taban ve hedef gazlara duyarlı aktif malzeme olmak üzere iki temel bileşenden oluşmaktadır. Sensör performansı, her iki bileşene de direkt olarak bağlıdır. Sensörden beklenen başta duyarlılık ve seçicilik olmak üzere, uygulamada öne çıkan güç tüketimi ve yaşam süresi gibi tüm performans kriterleri bu iki bileşen ile kontrol edilmektedir.

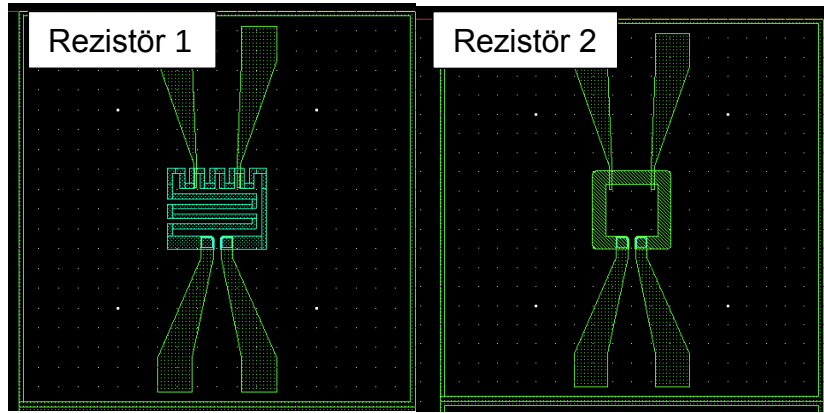
Tez kapsamında bu iki temel bileşen öncelikle ayrı ayrı ele alınarak geliştirilmeleri sağlanmıştır. Mikro ısıtıcı taban üretimi ve aktif malzeme geliştirilmesi paralel işleyen süreçler olmuş, entegrasyonu ise asgari performans kriterleri sağlandıktan sonra yapılmıştır.

#### 7.1.1. Mikro Isıtıcı Taban: Tasarım, Simülasyon, Üretim ve Karakterizasyon

Isıtıcı taban temel olarak elektrik akımını ısıya dönüştüren bir rezistans ve rezistansla birlikte üzerine inşa edilecek sensörün diğer bileşenlerini de taşıyacak olan dielektrik bir membrandan oluşmaktadır. Rezistörün görevi aktif malzemenin bulunduğu alan içerisinde sıcaklığı istenilen değerde tutmak ve bu sıcaklığın homojen olmasını sağlamaktır.

Homojenite ve çalışma sıcaklığı hedeflerinin üstesinden gelmek için ilk fotolitografi maskesinde iki, ikinci maskede iki olmak üzere 4 farklı direnç tasarımı yapılmış, üretimi sağlanmış ve termal ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

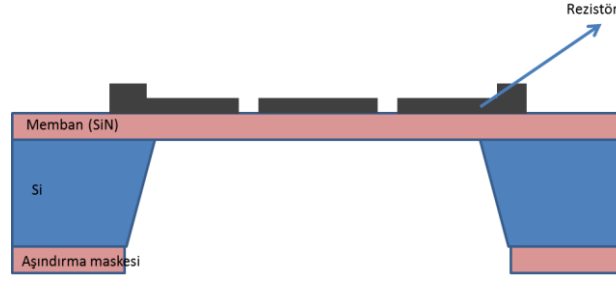
Tasarlanan ilk maskede Şekil 7-1 görülen iki farklı rezistör geometrisi bulunmaktadır.



**Şekil 7-1** Birinci fotolitografi maskesinde bulunan iki farklı direnç tasarımı.

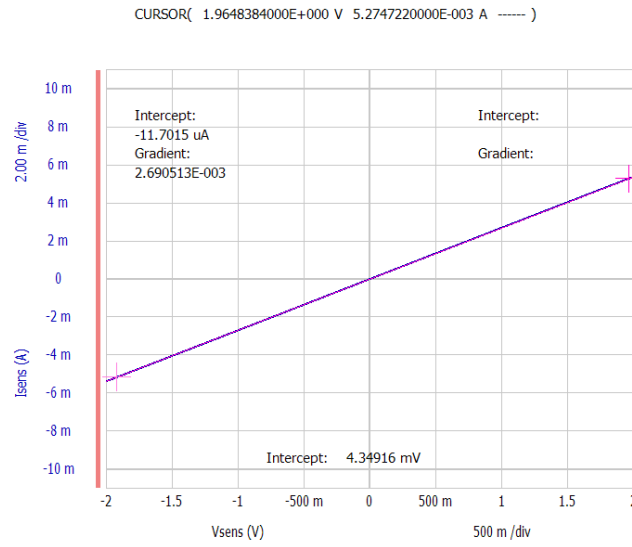
Mikro ısıtıcı taban üretimi, sensör üretim basamaklarının ilk dördü, bağlantı metali kaplama olan 6.2.10 ve ıslak yığın silisyum aşındırmasını kapsayan 6.2.11 bölümleri ile tamamlanmış olur.

Üretimi tamamlanmış ısıtıcı tabanın kesit şematiği Şekil 7-2’de görülmektedir.



**Şekil 7-2** Isıtıcı taban kesit şematığı

Mikro cihaz üretim teknikleri kullanılarak elde edilmiş olan ısıtıcı tabanın elektriksel ve termal karakterizasyonu yapılmıştır.



**Şekil 7-3** NiCr Rezistör akım-gerilim karakteristiği.

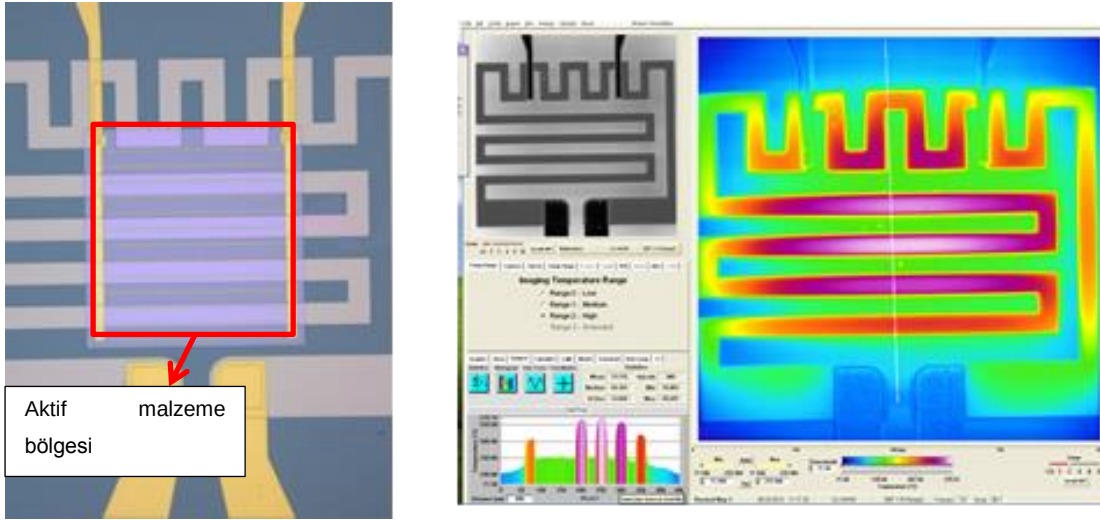
Yarıiletken parametre analizörü ile yapılan yüksek hassasiyetli voltaj-akım karakteristiği ölçümleri sonucunda üretilmiş direçlerimizin ohmik karakteristiğini göstermiştir. Hesaplanan direnç değerleri ise sensör üretiminin ileri aşamalarında yeniden üretilebilirliğin karşılaştırılmasında kullanılmak üzere önemli veri sağlamıştır.

Öncesinde de belirtildiği gibi ısıtıcı taban iki sorunun çözümünü içermelidir:

- Aktif malzeme bölgesinde istenilen sıcaklığa çıkılabilmeli,
- Sıcaklık dağılımı homojen olmalıdır.

Tasarlanan ve üretilen ısıtıcı tabaların bu amaca hizmet edip etmediğini görmek için termal ölçümler gerçekleştirilmiştir.

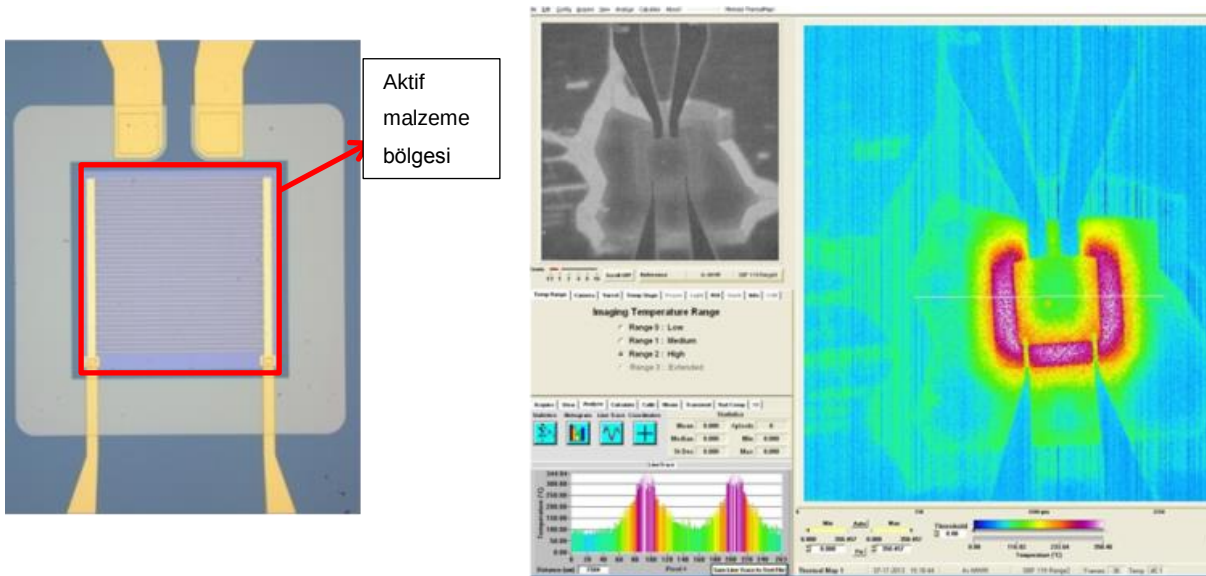




**Şekil 7-4** Rezistör 1 ve termal ölçüm

Şekil 7-4'te görülen birinci rezistör tasarımı ile üretilmiş ısıtıcı taban ile yapılan termal ölçümler direnç üzerinde istenilen sıcaklık değerlerine çıkılabildiği, ancak direnç malzemesinin bulunmadığı ara bölgelerle sıcaklık farkının yüksek olduğu görülmüştür. Bu tasarımda kullanılan direnç malzemesi 850Å kalınlığındaki nikel-krom alaşımıdır.

Termal ölçümde mor renge görülen bölge olan rezistör üzerinde sıcaklık 380°C'ye çıkartıldığında, dielektrik malzeme bulunan yeşil renkli bölgeler 170°C civarında kalmıştır. Sıcaklık homojenitesi düşüktür.



**Şekil 7-5** Rezistör 2 ve termal ölçüm

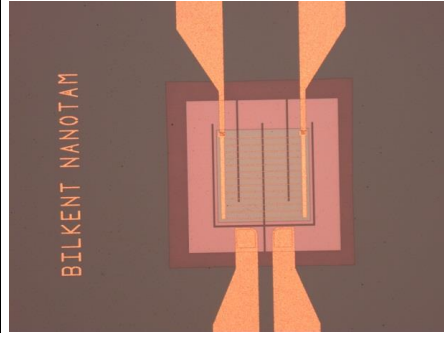
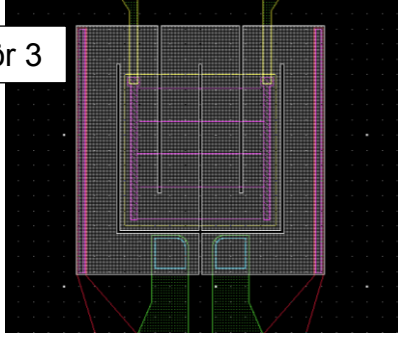
Şekil 7-5'te görülen ikinci rezistör tasarımı ile üretilmiş yine nikel krom alaşım malzeme kullanılmış ısıtıcı taban ile yapılan termal ölçümler, aktif malzeme bölgesinde sıcaklığın homojen olduğu ancak hedef sıcaklık olan 400°C'ye çıkabilmek için direnç malzemesinin bulunduğu bölgelerde oldukça yüksek sıcaklıklara gidilmesi gerektiği görülmüştür. Burada membranın ısı iletkenliğinin düşük olması direnç üzerinden oluşan ısının aktif malzeme bölgesine yeterince aktarılamamasına neden olmuştur. Aktif malzeme bölgesinde istenilen homojenite yakalanabilmiş ancak, ileride sensör yaşam süresini de azaltacak sonuçlar doğurma potansiyeli olan bir sonuç olarak, rezistörün aşırı ısıtılması gerekliliğini de beraberinde getirmiştir. Aktif bölge sıcaklığının 300-400 °C civarına çıkartabilmek için aktif bölge dışında kalan rezistörün sıcaklığının 600-700 °C civarına çıkartılması gerekmiştir. Ayrıca bu gereklilik istenmeyen bir başka sonuç olarak fazladan güç tüketimine de neden olmuştur.

1. ve 2. Rezistör tasarımları ile elde edilen termal ölçüm sonuçlarından faydalanılarak çok yüksek sıcaklık değerlerine çıkmaya ihtiyaç kalmadan daha homojen sıcaklık dağılımının sağlanabileceği direnç tasarımları yapılmasına karar verilmiştir.

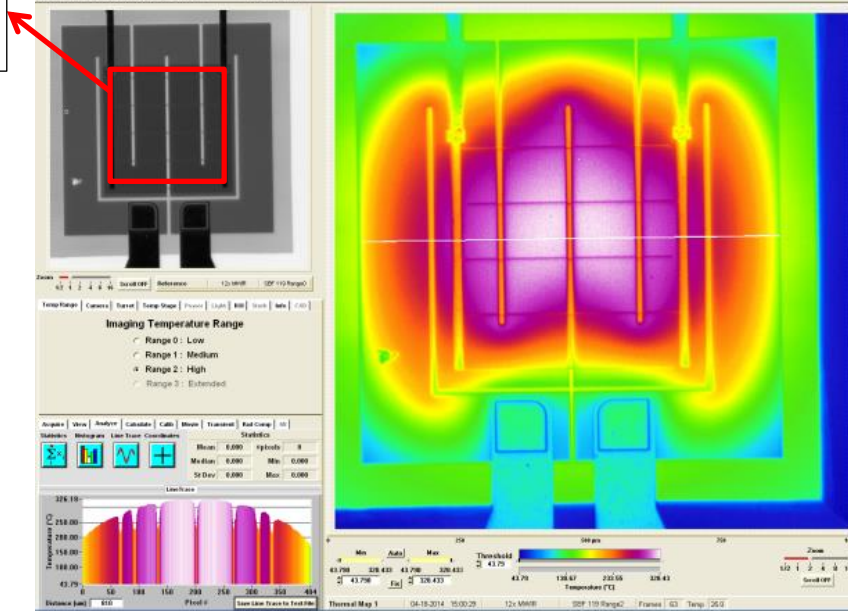
3. Rezistör tasarımında aktif malzemeyi içine alan direnç bölgesi, dielektrik membran alanı minimize edilecek şekilde tasarlanmış, birinci direnç tasarımının modifikasyonu ile elde edilmiş kıvrımlı geometri tercih edilmiştir. 4. Rezistör ise Şekil 7-7'de görülen literatürde karşılaşılmamış planer bir tasarıma sahiptir. ITO'nun rezistör malzemesi olarak kullanılacağı varsayımıyla tasarlanmıştır. Kaplaması sıçratma yöntemi ile yapılan ITO'nun, iki boyutlu malzemeler için tanımlı olan ve birim kare başına sahip olduğu direnç ile boyutlandırılan "sheet resistance" değeri 35 ohm/kare olacak şekilde optimize edilmiştir

Her iki yeni direnç tasarımının da bulunduğu maske, tez kapsamında üretimi sağlanan ikinci fotolitografi maskesi olmuştur. Bu tasarımlar kullanılarak üretilen mikro ısıtıcı tabanların termal ölçümleri Şekil 7-6 ve Şekil 7-7'de görülmektedir.

Rezistör 3



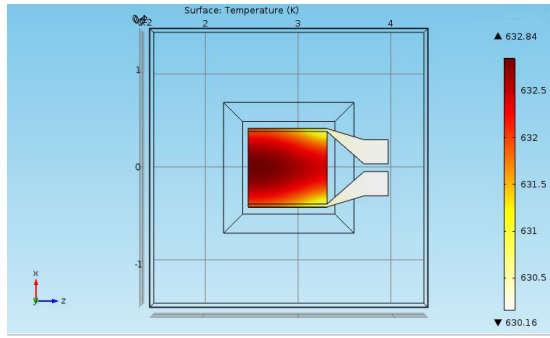
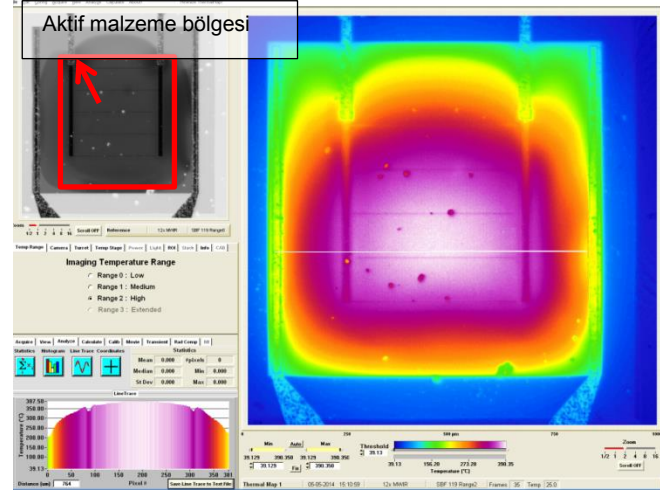
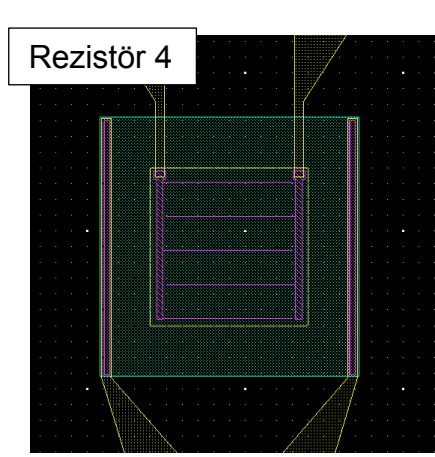
Aktif malzeme bölgesi



**Şekil 7-6** Tasarlanan ikinci fotolitografi maskesinde bulunan Rezistör 3 ve termal ölçüm.

3. rezistör tasarımına ait termal ölçüm sonucundan da görülebileceği üzere aktif malzemenin bulunduğu bölgede sıcaklık homojenitesi önceki tasarımlara göre oldukça yüksektir. Aktif malzeme bölgesinde en yüksek sıcaklık  $430^{\circ}\text{C}$  iken, aktif malzeme üzerinde en düşük sıcaklık  $400^{\circ}\text{C}$ 'dir. Rezistör malzemesinin bulunmadığı ara bölgelerde sıcaklık  $300^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar düşmektedir. Ancak bu bölgelerin alanı toplam aktif malzeme bölgesi alanı içinde önemsenmeyecek kadar küçüktür.





**Şekil 7-7** Tasarlanan ikinci fotolitografi maskesinde bulunan Rezistör 4 tasarımı, termal simülasyon ve termal ölçüm.

Planer yapılı, ITO'nun direnç malzemesi olarak kullanıldığı 4. Rezistör tasarımına ait termal simülasyon ve ölçüm sonucu Şekil 7-7'de görülmektedir. Aktif malzeme bölgesinde çıkılabilen  $439^{\circ}\text{C}$ 'lik sıcaklığın en fazla  $410^{\circ}\text{C}$ 'ye düştüğü görülmektedir. Burada zigzaglı yapıdan farklı olarak, rezistör malzemesinin bulunmadığı ara bölgeler olmadığı için, küçük alanlarda da olsa keskin sıcaklık düşüşü olan bölgeler yoktur. Mikro ısıtıcı gaz sensörlerinde, planer rezistör tasarımına ve ITO'nun rezistör malzemesi olarak kullanımlarına literatürde rastlanmamıştır.

Tasarlanan her direncin verili sıcaklıklar için güç tüketimi ve sağladığı sıcaklık homojenitesi Çizelge 7-1’de görülmektedir.

| Rezistör   | 1     | 2     | 3     | 4       |
|------------|-------|-------|-------|---------|
| Malzeme    | NiCr  | NiCr  | NiCr  | ITO     |
| Sıcaklık   | 320°C | 300°C | 320°C | 320°C   |
| Güç        | 42mW  | 85mW  | 54mW  | 70mW    |
| Homojenite | Kötü  | İyi   | İyi   | Çok iyi |

**Çizelge 7-1**

Yapılan tasarım ve üretim çalışmaları sonucunda istenilen performans değerleri yakalanmıştır.

#### **7.1.2. Aktif Malzeme Geliştirme**

Literatür araştırması sonucu Al, Bi, Cd, Ce, Cr, Co, Cu, Ga, In, Fe, Mn, Mo, Ni, Nb, Ta, Sn, Ti, W, Zn, Zr ve Mx oksit malzemelerinin çeşitli gazlara olan tepkisellikleri araştırılmış, uygulamada uçucu organik tespiti için kullanılan, tepkisellik bakımından en fazla avantajı sunacak olan kalay (Sn), çinko (Zn), malzemelerinin oksitleri ile çalışmaya karar verilmiştir [33]. Farklı metal oksitlerin duyarlı olduğu gazlar Çizelge 7-2’de görülmektedir. Bu malzemelerin oksitlerinin elde edilmesi yöntemsel olarak çeşitlilik gösterdiği gibi, her bir yöntem gaz sensörü uygulamaları düşünüldüğünde, kristal şekillenimi ve yüzey morfolojisi açısından getirdiği farklılıklarla, performans çeşitliliği göstermektedir. Bu yöntemlerden en popüler olanlar sol-gel, termal buharlaştırma ve sıçratmadır (sputter). Literatürde, kalınlığı 100nm mertebesinde olan sıçratma tekniği ile elde edilmiş ince filmlerin, diğer yöntemlerle (screen printing, sol-gel) elde edilen mikronlar mertebesindeki kalın filmlere göre daha yüksek performans sergilediği raporlanmıştır. Bu nedenle çalışmada sıçratma yöntemi, aktif malzeme olarak kullanılacak metal oksitleri elde etmek için seçilmiştir.

| Gas                                            | Metal oxides |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |   |
|------------------------------------------------|--------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|---|
|                                                | Al           | Bi | Cd | Ce | Cr | Co | Cu | Ga | In | Fe | Mn | Mo | Ni | Nb | Ta | Sn | Ti | W |
| Acetone (CH <sub>3</sub> ·CO·CH <sub>3</sub> ) |              |    | X  |    |    |    |    |    |    | X  |    |    |    | X  |    | X  |    | X |
| Acetaldehyde (CH <sub>3</sub> CHO)             |              |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | X  |    |    |   |
| Ammonia (NH <sub>3</sub> )                     |              |    |    |    | X  | X  |    | X  | X  |    |    | X  | X  | X  |    | X  | X  | X |
| Arsine (AsH <sub>3</sub> )                     |              |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | X  |    |    |   |
| Automobile exhaust gases                       |              |    |    |    |    |    |    | X  |    |    |    |    |    |    | X  |    |    | X |
| Benzene (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )       |              |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | X  |    |    |   |
| Butane (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )       | X            |    |    |    |    |    |    | X  | X  | X  |    |    |    |    | X  |    |    | X |
| Butanol                                        |              |    |    |    |    |    |    |    | X  |    |    |    |    | X  |    |    |    | X |
| Carbon dioxide (CO <sub>2</sub> )              | X            | X  | X  | X  | X  | X  | X  |    |    | X  |    |    | X  |    | X  | X  | X  | X |
| Carbon monoxide (CO)                           |              | X  |    |    |    | X  | X  | X  | X  | X  |    | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X |
| Chlorine (Cl)                                  |              |    |    |    |    |    |    |    | X  |    |    |    |    |    | X  |    |    |   |
| Dimethyl disulfide                             |              |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | X  |    |    | X |
| Dimethylamine (DMA)                            |              |    |    |    |    |    |    |    | X  |    |    |    |    | X  | X  | X  | X  |   |
| Ethane (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )        |              |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | X  |    |   |
| Ethanol (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)     | X            |    |    | X  |    |    | X  | X  | X  | X  |    | X  |    | X  |    | X  | X  | X |
| Humidity (H <sub>2</sub> O)                    | X            |    |    |    |    |    |    |    |    | X  | X  |    |    |    | X  | X  | X  | X |
| Hydrocarbons (HC)                              |              |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | X  |    |    | X |
| Hydrogen (H <sub>2</sub> )                     | X            | X  | X  | X  | X  |    | X  |    | X  | X  |    |    | X  |    | X  | X  | X  | X |
| Hydrogen sulfide (H <sub>2</sub> S)            |              |    |    | X  |    |    | X  |    |    |    |    |    |    |    | X  | X  | X  | X |
| Inflammable Gases                              |              |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | X  |    |    |   |
| Liq Petroleum Gas (LPG)                        |              |    |    |    |    |    |    | X  |    | X  |    |    |    |    | X  |    | X  | X |
| Methane (CH <sub>4</sub> )                     |              |    |    |    | X  | X  |    | X  |    | X  |    |    | X  |    | X  | X  | X  | X |
| Methanol (CH <sub>3</sub> OH)                  | X            |    |    | X  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | X  | X  |    |   |
| Methyl mercaptan (CH <sub>3</sub> SH)          |              |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | X  |    |    |   |
| NO, NO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub>          |              |    |    |    | X  | X  |    | X  | X  | X  |    | X  | X  |    | X  | X  | X  | X |
| Oxygen (O <sub>2</sub> )                       | X            | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  |    | X  | X  |    | X  | X  | X  | X |
| o-xylene                                       |              |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | X  |    |    |   |
| Ozone (O <sub>3</sub> )                        |              |    |    |    |    |    |    |    | X  | X  |    | X  |    |    | X  | X  | X  | X |
| Petrol/Gasoline                                |              |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | X  | X  | X  |   |
| Phosphine (PH <sub>3</sub> )                   |              |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | X  |    |    |   |
| Propane (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )       |              |    |    |    |    | X  |    | X  | X  | X  |    |    |    |    | X  |    | X  |   |
| Propanol (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH)    |              |    |    |    |    |    |    | X  |    |    |    |    |    | X  | X  | X  | X  |   |
| Smoke                                          |              | X  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | X  |    |    |   |
| Sulfur dioxide (SO <sub>2</sub> )              |              |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | X  |    | X  |    |    | X |
| Trimethylamine (TMA)                           |              |    |    |    |    |    |    |    | X  |    |    |    |    | X  | X  | X  | X  |   |

**Çizelge 7-2** Farklı metal oksitlerin gaz tepkisi [33].

Tez kapsamında aktif malzeme geliştirilmesi için Nanovak marka sputter kaplama sistemi kullanılmıştır. Cihaz iki adet sıçratma (sputter), iki adet termal kaynağa sahiptir. Bu sayede cihaz ile aynı anda iki sputter kaynağı kullanılarak farklı metallerin oksitleri ile kompozit aktif malzemeler üretilebileceği gibi, literatürde seçicilik ve duyarlılık artırımı için kullanılan soy metaller ile katkılama olanağına da sahip olunmuştur. Cihazın taban basıncı,  $1.5 \times 10^{-6}$  mbar, 4 inç alttaş için maksimum kalınlık değişimi, %4'tür. Üç farklı gaz (Ar, N<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub>) ile farklı atmosferde kaplama yapma olanağı sunmaktadır. Böylelikle cihaz ile reaktif kaplama yapılabilir.



**Şekil 7-8** Nanovak Sputter+Termal Kaplama Cihazı.

Sensör üretiminden kullanılan Kalayoksit ( $\text{SnO}_2$ ) ve çinko oksit ( $\text{ZnO}$ ) ince filmler, Kurt J. Lesker firmasından ticari ürün olarak temin edilen yüksek saflıkta  $\text{SnO}_2$  (%99.99) ve  $\text{ZnO}$  (%99.9) hedefler kullanılarak geliştirilmiştir. Kaplama prosesleri proje kapsamında temin edilen termal buharlaştırma ve sıçratma yöntemleri ile kaplama yapabilen cihazla yapılmıştır.

Çalışılan iki farklı aktif malzeme için kaplama parametreleri

Çizelge 7-3'te görülmektedir.

| $\text{SnO}_2$     |           |
|--------------------|-----------|
| RF Gücü            | 60W       |
| Basınç             | 2,5mBar   |
| Ar akışı           | 2,5sccm   |
| $\text{O}_2$ akışı | 0,5sccm   |
| Kaplama Kalınlığı  | 1900Å     |
| Hız                | 0,9 Å/sec |

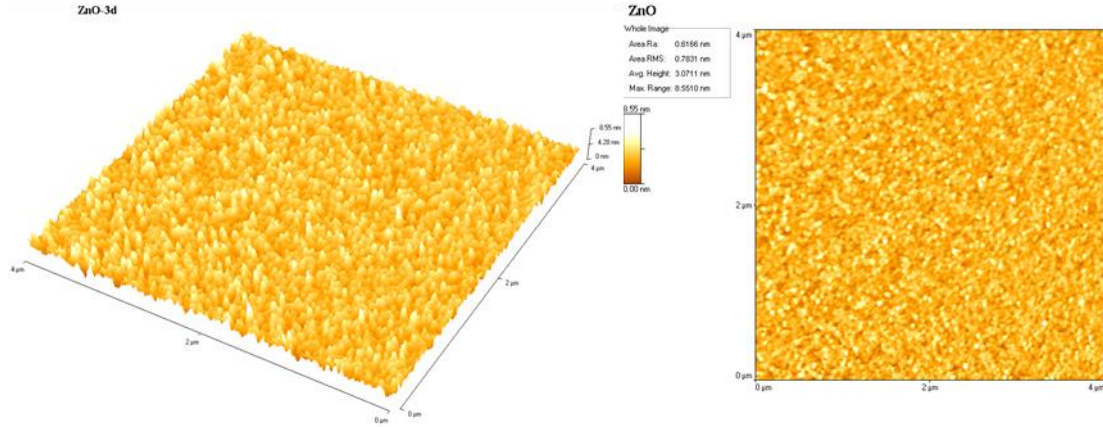
| $\text{ZnO}$       |           |
|--------------------|-----------|
| RF Gücü            | 80W       |
| Basınç             | 4,4mBar   |
| Ar akışı           | 2,55sccm  |
| $\text{O}_2$ akışı | 1,0sccm   |
| Kaplama Kalınlığı  | 1500Å     |
| Hız                | 0,3 Å/sec |

**Çizelge 7-3** Metal oksit kaplama parametreleri.

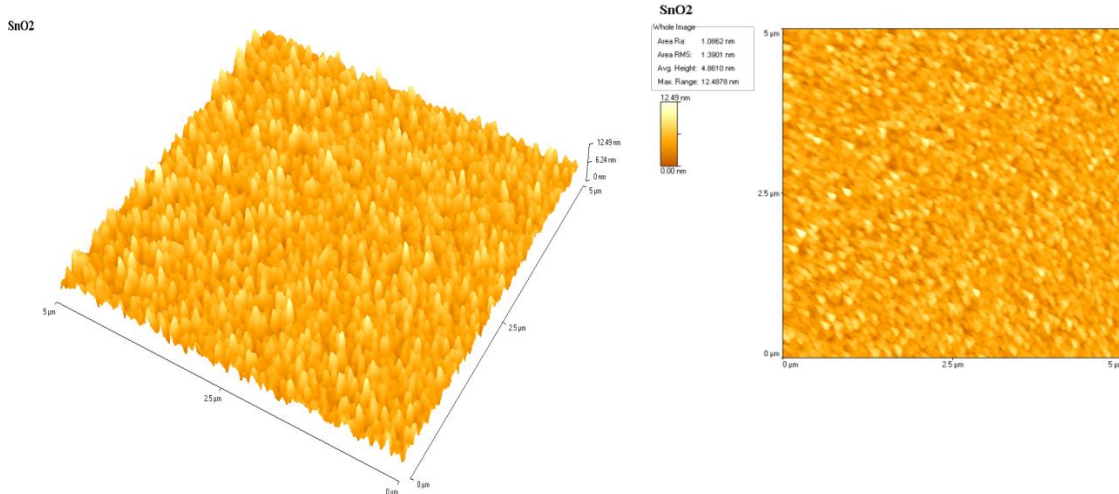
## 7.2. Aktif Malzeme Karakterizasyonu

### 7.2.1. AFM

Elde edilen filmlerin topografisi AFM ile incelenmiştir.  $\text{SnO}_2$  için ortalama pürüzlülük (roughness) 1.39nm iken, bu değer ZnO için 0.78nm'dir. Ortalama parçacık yüksekliği  $\text{SnO}_2$  için 4.86nm, ZnO için 3.07nm'dir.



Şekil 7-9 ZnO incefilmin AFM incelemesi.

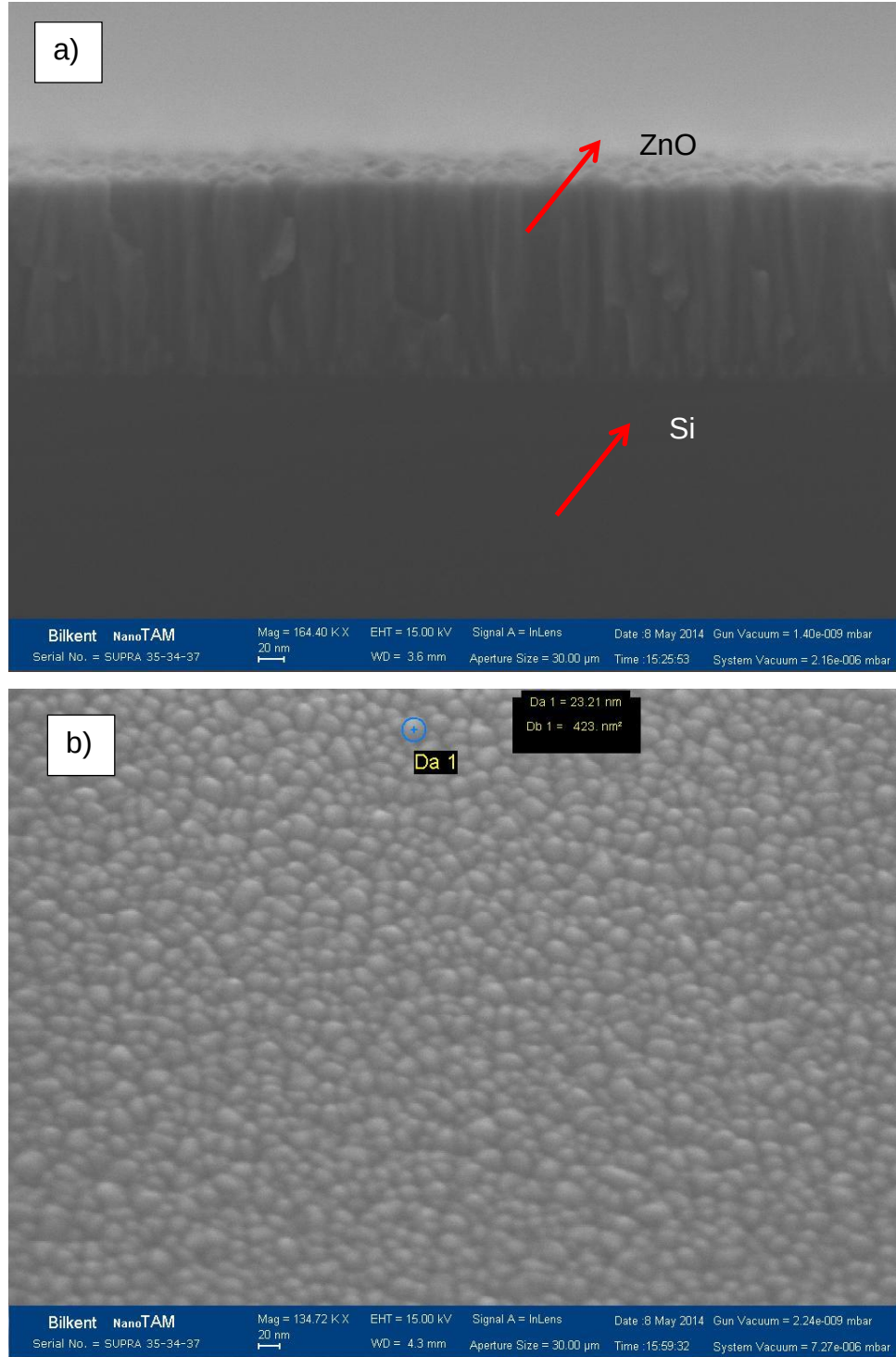


Şekil 7-10  $\text{SnO}_2$  incefilmin AFM incelemesi.

### 7.2.2. SEM

$\text{Si}_3\text{N}_4$  film üzerine büyütülmüş 150nm kalınlığındaki ZnO film taramalı elektron mikroskopi ile incelenmiştir. Örnek kesiti incelendiğinde, sıçratma yöntemi ile çinko oksitin literatürle [35] uyumlu olarak kolonlar şeklinde, alttaşa dik grainler

şeklinde büyüdüğü gözlemlenmiştir. Yüzey morfolojisi incelendiğinde 25nm civarında grain büyüklüğü gözlemlenmiştir.

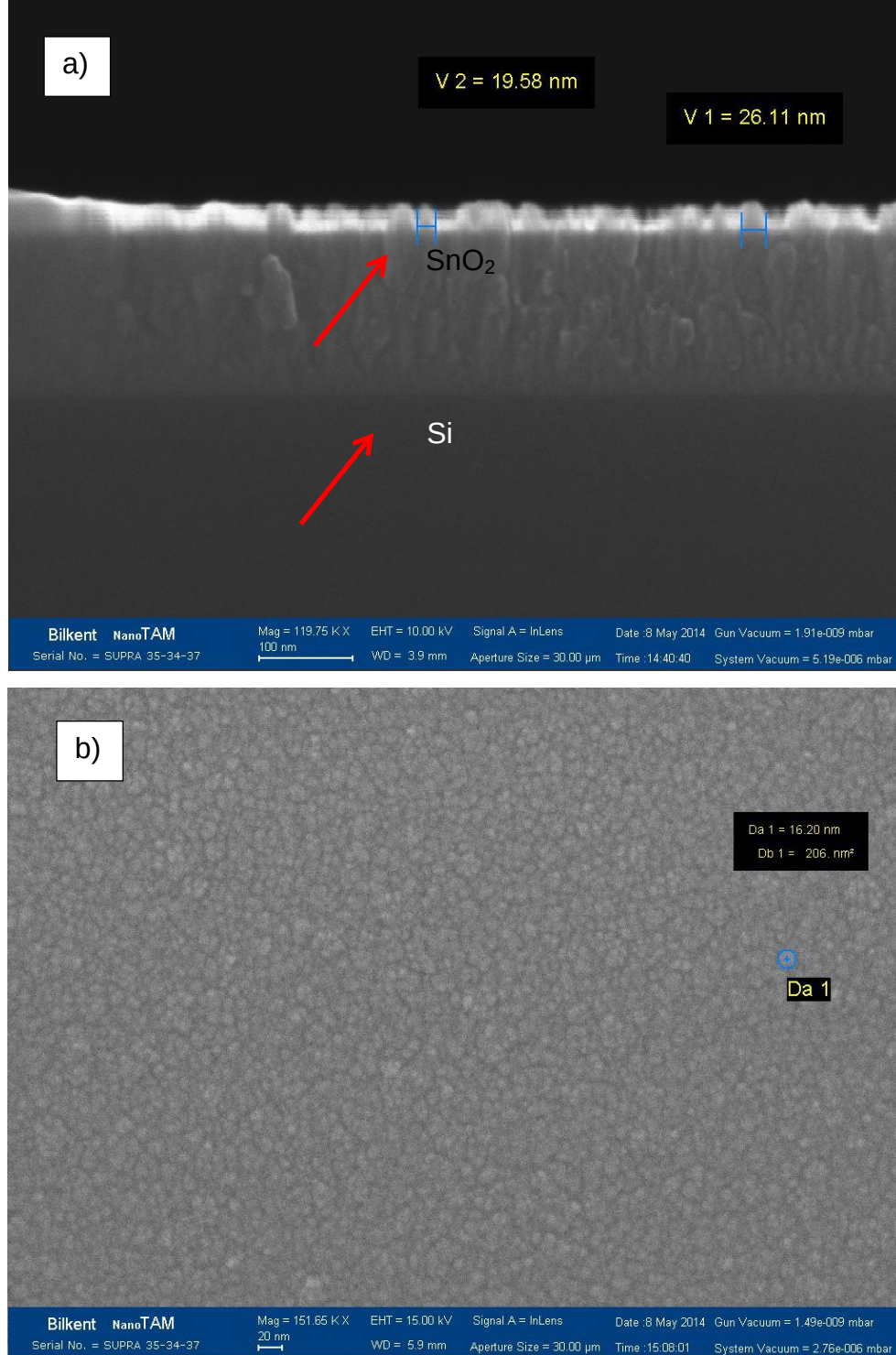


**Şekil 7-11** ZnO incefilmin SEM incelemesi. a) 80° açı ile kesit görüntüsü b) Yüzey görüntüsü

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> üzerine büyütülmüş 200nm kalınlığındaki SnO<sub>2</sub> filmin SEM incelemesinde ZnO'ya göre daha yalıtkan olmasından kaynaklı “yüklenme” (charging) olmuş ve



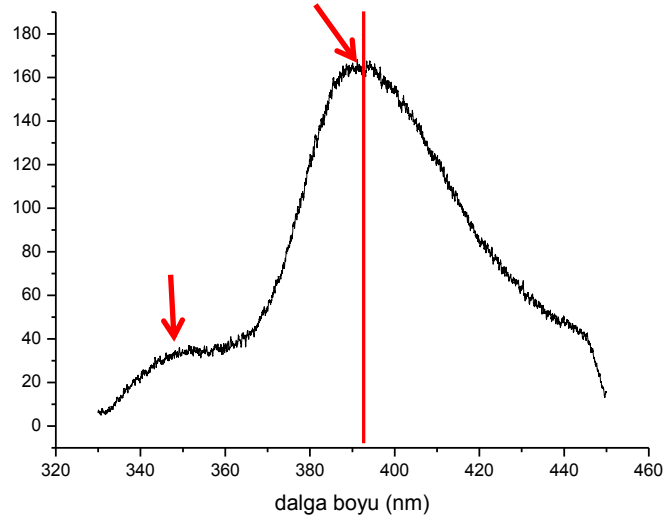
özellikle kesit incelemesinde bu nedenle ZnO kadar net bir görüntü elde edilememiştir. Elde edilen kesit ve yüzey topografisi incelemelerinden 25nm büyüklüğünde grainlere sahip olduğu gözlemlenmiştir.



**Şekil 7-12** SnO<sub>2</sub> incefilmin SEM incelemesi. a) 80° açı ile kesit görüntüsü b) Yüzey görüntüsü

### 7.2.3. PL Ölçümü

Yapılan fotoluminesans ölçümlerinde kaplama kalınlıkları az olduğu için toplanabilen ışık şiddeti çok düşük kalmış, ancak ZnO örnek için literatür ile uyumlu olarak 393nm civarında karakteristik bir tepe noktası yakalanabilmiştir. ZnO için 350nm civarında görülen davranış eksiton-LO fonon kompleks geçişlerinden kaynaklandığı raporlanmıştır. SnO<sub>2</sub> için yeterli şiddette bir sinyal alınamamıştır.

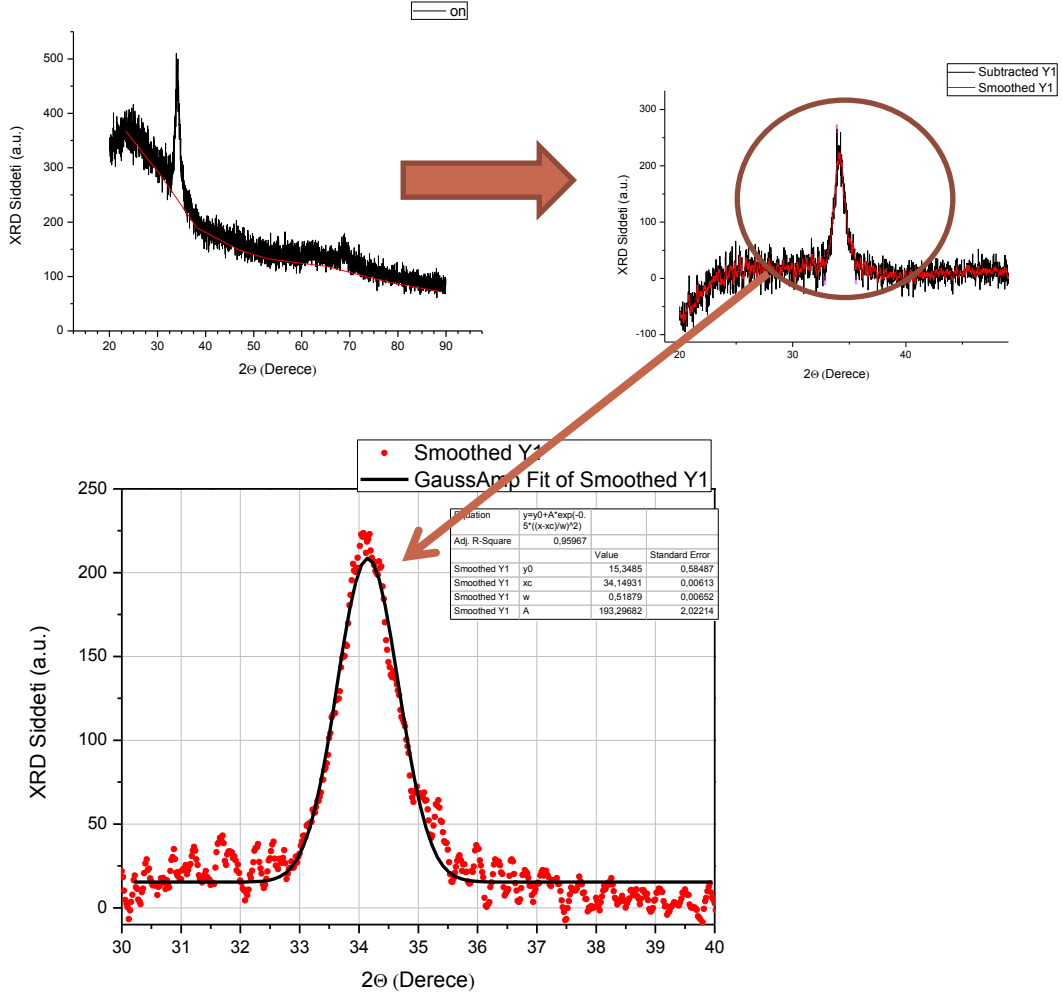


**Şekil 7-13** ZnO incefilmin PL incelemesi.

### 7.2.4. XRD

Çinko oksit in difraksiyon deseni incelemiştir. “Base signal” düzeltmesi yapıldıktan sonra, Gaussian fonksiyonu fit edilmiştir. Kaba veri, düzeltilmiş ve işlenmiş grafik Şekil 7-14’te görülmektedir. 34.1°’de gözlemlenen pik (002) düzlemindeki saçılmalara aittir ve literatür [34, 35] ile uyumludur.





**Şekil 7-14** ZnO XRD deseni.

Grafikten ve denklem (7.1)'de verilen Scherer formülünden faydalanılarak kristalit büyüklüğü hesaplanmıştır.

$$L = \frac{K\lambda}{B(2\theta) \cos \theta} \quad (7.1)$$

Burada,

K, Scherer sabiti. Burada 0.91 alınmıştır [35].

$\lambda$ , CuK $_{\alpha}$  X-Işınımının dalga boyu 0.154nm'dir.

B(2 $\theta$ ), XRD tepesinin yarı şiddetindeki genişlik 0.0219 radyan bulunmuştur.

Bragg açısı  $\Theta$ , tepe değeri  $2\Theta=34.1^\circ$ den hesaplanmıştır.

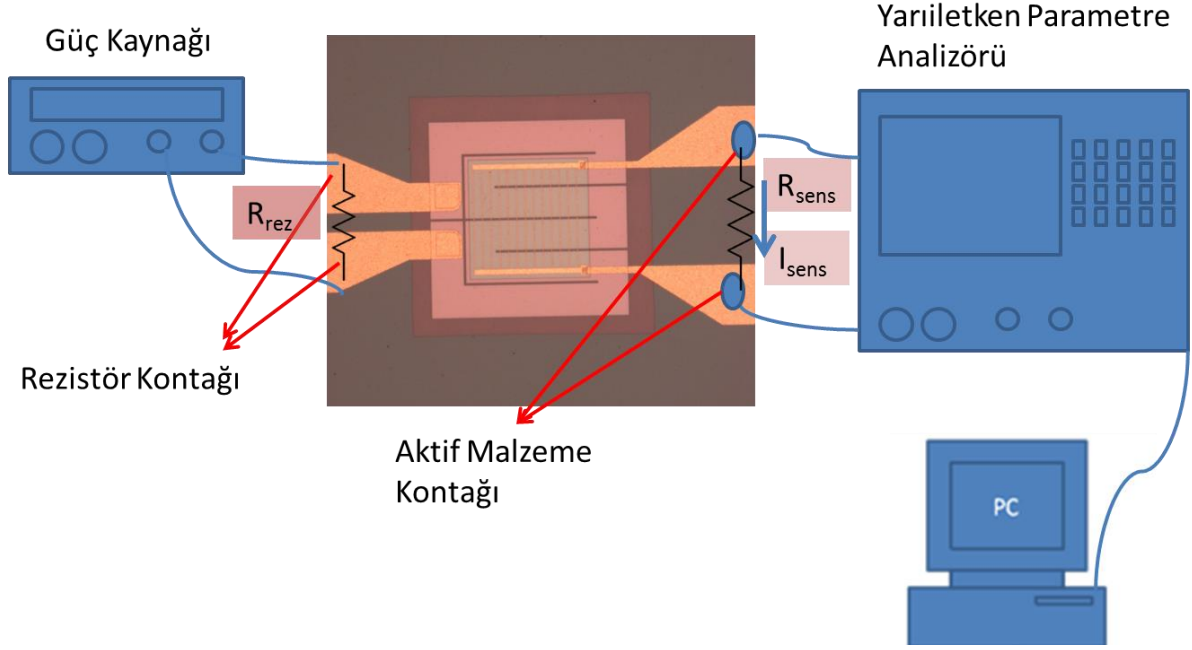
Yapılan hesaplama sonucunda ZnO için ortalama kristalit büyüklüğü (L) 7.7nm bulunmuştur. Bu da 20nm mertebesinde olan grainlerin birden fazla kristalitten oluştuğunu göstermektedir.

### 7.3. Sensör Gaz Tepkiselliği Ölçümleri

Üretimi tamamlanan  $\text{SnO}_2$  ve ZnO gaz sensörlerinin performans testleri yapılmıştır.  $\text{SnO}_2$  sensörünün; amonyak ve metan gazlarına karşı tepkiselliği ölçülmüştür. Bu malzemelerin farklı derişimleri için dört farklı sıcaklıkta tepkisellik ölçülmüştür. ZnO sensörün ise aseton, etanol ve izopropil alkol tepkisi bu malzemelerin buharlarının bilinmeyen derişimleri için test edilmiştir. Aseton, etanol ve izopropil alkol ile yapılan ölçümlerde derişimlerin bilinmemesine neden olan zorluk her üç malzemenin de oda sıcaklığında sıvı fazda bulunuyor olmasıdır. Ancak tasarlanmış test düzeneği (Şekil 5-8) oda sıcaklığında gaz fazda bulunan malzemeleri istenilen derişimlere seyreltebilmektedir.

Sensör tepkisi (response-S) literatürde farklı tanımlara sahiptir. Tez çalışmasında sensör tepkisi denklem (7.2) ile tanımlanmıştır. Burada  $R_g$  hedef gaz bulunan atmosferde sensör malzemesinin elektriksel direncidir.  $R_h$  ise referans atmosferde sensör malzemesinin elektriksel direncidir. Tez çalışmasında referans atmosfer olarak kuru hava kullanılmıştır.  $\Delta R$  ise sensörün bulunduğu ortama hedef gazın verilmesi ile sensör malzemesinde meydana gelen direnç değişimidir. Ölçüm düzeneğinin şematığı Şekil 7-15'te görülmektedir. Burada  $R_{rez}$  ısıtıcı rezistör direnci,  $I_{sens}$  ölçülen sensör akımı,  $R_{sens}$  ise hesaplanan sensör direncidir. Yarıiletken parametre analizörü aktif malzeme kontakları arasına uygulanan sabit  $V_{sens}$  gerilimine karşılık, sensör aktif malzemesi üzerinden geçen akım değişimini zamanın fonksiyonu olarak ölçmektedir.

$$Response(S) = \frac{\Delta R}{R_h} = \frac{|R_g - R_h|}{R_h} \quad (7.2)$$



**Şekil 7-15** Sensör Ölçüm Düzenegi.

Şekil 7-15'te ölçüm düzeneginde  $R_{sens}$  ve  $R_{rez}$  metal oksit ve ısıtıcı rezistör dirençlerini temsilen yerleştirilmiştir.

$\text{SnO}_2$  sensör için gaz tepkiselliği ölçüm prosedürü şu şekildedir. Test edilecek sensörün bulunduğu, dış ortama kapalı test kutusundan sabit  $1l/dk$  akış hızında kuru hava geçirilmiştir. İstenilen çalışma sıcaklığını elde etmek için, ısıtıcı rezistörün bağlı olduğu güç kaynağı ile daha önce termal mikroskop altında kalibre edilmiş güç değerinde sürülmüştür. Bu esnada sabit  $5V$   $V_{sens}$  gerilimi uygulanarak sensörden geçen akımın ( $I_{sens}$ ) verili sıcaklık için kararlı olması beklenmiştir. Akım kararlı hale geldikten sonra hedef gazların bilinen konsantrasyonda test kutusuna akışı sağlanmıştır. Ölçüm sırasında gaz akışı sabit tutulmuştur. Sabit konsantrasyon elde edildikten sonra sensörden geçen  $I_{sens}$  akımının kararlı olması beklenmiştir. Kararlılık sonrası hedef gaz akışı kesilerek test kutusu kuru hava ile temizlenmiş, sensörün yenilenme tepkisi görülmüştür.

$\text{ZnO}$  sensörün ise bahsedilen nedenlerden ötürü hedef gazların bilinmeyen konsantrasyonları için gösterdiği tepkiselliği ölçülmüştür. Test kutusunda bulunan sensör için sabit sıcaklıkta referans atmosferde geçen  $I_{sens}$  akımı ölçülmüş, hedef malzemelerin ısıtıcı direnç yardımı ile elde edilmiş buharlarının test kutusuna akması sağlanarak  $I_{sens}$  akımındaki değişim zamana bağlı olarak ölçülmüştür.

Her iki sensör ile yapılan ölçümler sonucunda elde edilen veri, zamana bağlı  $I_{sens}$  akımıdır. Bu veri ohm kanundan faydalanılarak zamana bağlı  $R_{sens}$  değerindeki değişim bilgisine dönüştürülmüştür. Bir analiz ve grafik çizme programı (Origin Pro.) kullanılarak referans atmosfer için  $R_{sens} = R_h$ , hedef gaz için  $R_{sens} = R_g$  hesaplanmış ve zamana bağlı değişimleri çizdirilmiştir. Tepkisellik formülünden faydalanılarak zamana bağlı tepkisellikteki değişim grafikleri elde edilmiştir.

### 7.3.1. SnO<sub>2</sub> Sensör ile Metan ve Amonyak Ölçümleri

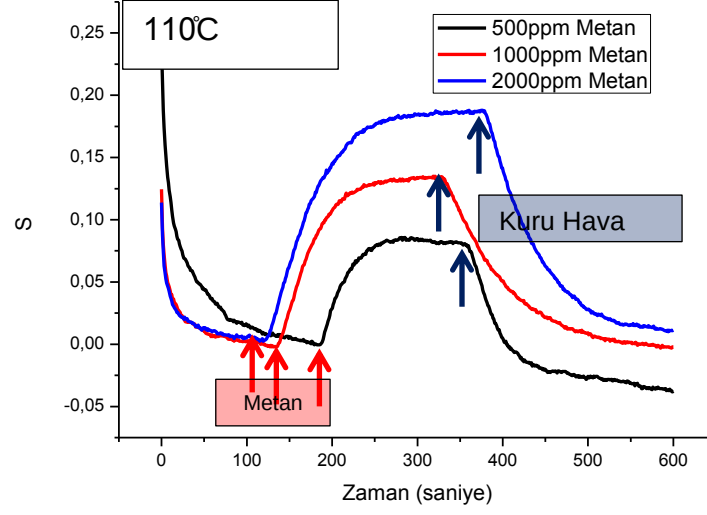
SnO<sub>2</sub> sensör ile duyarlı olduğu bilinen metan ve amonyak gazlarının farklı derişimleri için ölçümler yapılmıştır. Her iki gaz için 110°C, 180°C, 276°C ve 365°C çalışma sıcaklıklarındaki sensör tepkisi incelenmiştir.

Her iki gaz için aynı ölçüm prosedürü uygulanmıştır. Ölçümün başlatıldığı  $t = 0$  anında test kutusundan  $1l/dk$  akış hızında kuru hava akmaktadır ve direnç düşüktür. Sensör tepkisinde düşme olarak görülen ve ilk 1 dakikalık ölçümü kapsayan süreç, aslında referans atmosfer olarak kullanılan kuru hava ortamında metal oksit yüzeyinde gerçekleşen oksijen adsorpsiyonu ile sensör direncinin düşmesini ifade etmektedir. Ölçüm prosedürü gereği kararlı hale gelmesi için bir süre daha beklendikten sonra hedef gaz test kutusuna verilmiştir. Ölçüm boyunca gaz akışı sabit tutulmuştur. Sensör tepkisinin stabilizasyonu için gereken süre gaz derişimi arttıkça uzamıştır. Hacmi yaklaşık 1l olan test kutusundan her zaman  $1l/dk$  akış hızında gaz geçirilmiştir. Bu nedenle sensör tepkisinin stabil olması için gereken zaman dilimine, test kutusu içindeki gaz konsantrasyonunun stabilizasyonu için gerekli süre de dahildir. Sensörün gaz tepkisi kararlı olana kadar beklemiş ve sonra test kutusu aynı akış hızındaki kuru hava ile temizlenmiştir. Sensör tepkisinin düşmesi için beklenmiştir. Stabilizasyon için gereken zaman dilimine yine test kutusundaki gazın temizlenmesi için gerekli süre dahildir. Grafiklerde hedef gazın test kutusuna verildiği zaman kırmızı oklarla, test kutusunun kuru hava ile temizlenmeye başladığı zaman ise mavi oklarla işaretlenmiştir. Sensör tepkisi hesaplanırken her bir tekil ölçüm için, hedef gaz ortama verilmeden önceki taban sensör direnci referans olarak alınmıştır.

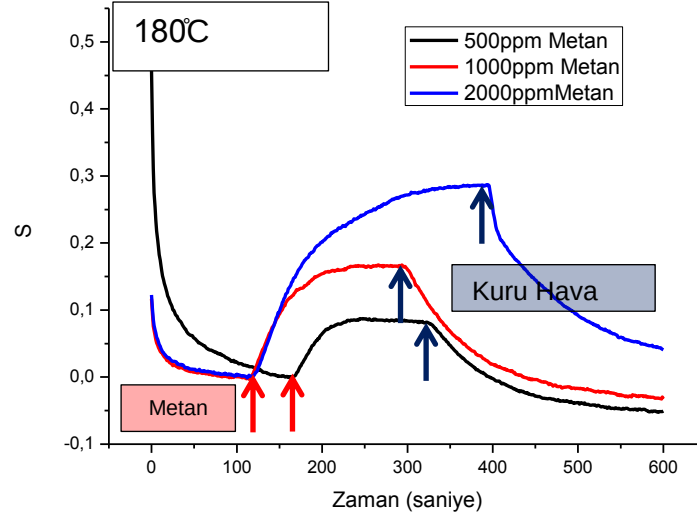
Sensörün tepkisinin gaz konsantrasyonundaki artış ile artma eğiliminde olduğu görülmektedir. Çalışma sıcaklığının artışı ile sensör tepkisindeki artış metan gazı

için grafiklerden de görülebileceği üzere sensörün referans atmosfere karşılık gelen taban tepkisi zaman içinde düşmektedir.

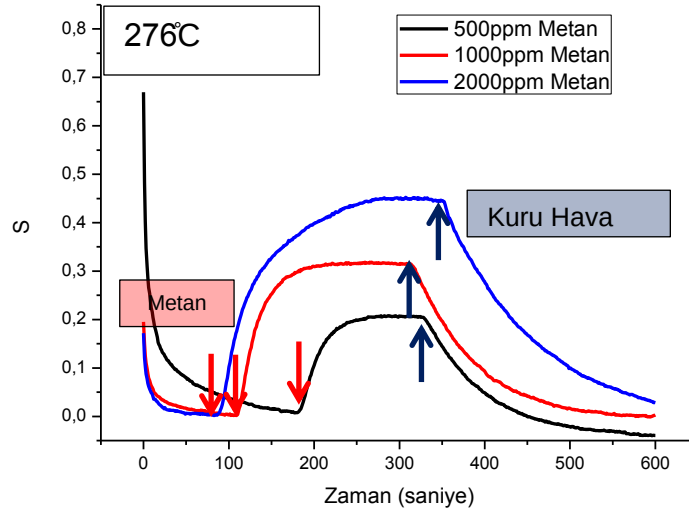
a)



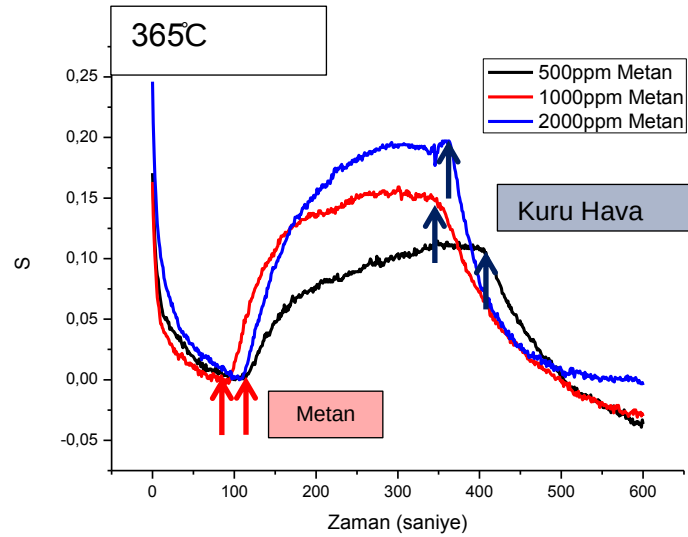
b)



c)



d)

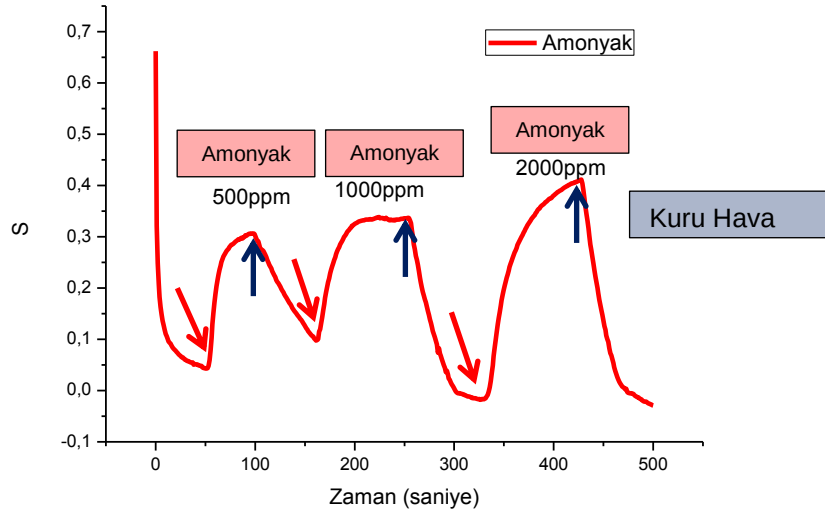


**Şekil 7-16** SnO<sub>2</sub> sensör ile metan Gazının 500ppm, 1000ppm ve 2000ppm konsantrasyonlarında a) 110°C, b) 180°C, c) 276°C ve d) 365°C çalışma sıcaklığında yapılan ölçümler.

Şekil 7-17'de SnO<sub>2</sub> sensör ile metan Gazının 500ppm, 1000ppm ve 2000ppm konsantrasyonlarında a) 110°C, b) 180°C, c) 276°C ve d) 365°C çalışma sıcaklığında yapılan ölçümlerden elde edilen tepkisellik sonuçları görülmektedir. Konsantrasyonun artışı ile sensör tepkiselliğinde artış olduğu sonucuna rahatlıkla varılabilir. Şekil 7-19'daki grafikte metan derişimine bağlı sensör tepkisindeki değişim görülmektedir. Her konsantrasyon değeri için sıcaklık ile tepkisellikte de

değişim olduğu görülmektedir.  $\text{SnO}_2$  sensörün 1000ppm metan gazı için sıcaklığa bağlı tepkiselliği Şekil 7-20’de görülmektedir. Metal oksit gaz sensörlerinin farklı gazlar için sıcaklığa bağlı olarak tepkiselliğinin değiştiğini bu grafik net olarak göstermektedir. 4 farklı sıcaklıkta yapılan ölçümlerde ilk üç artan sıcaklık değeri için metan tepkiselliği de artarken, 365°C’de yapılan son ölçümde tepkisellikte çok belirgin bir düşüş görülmüştür.

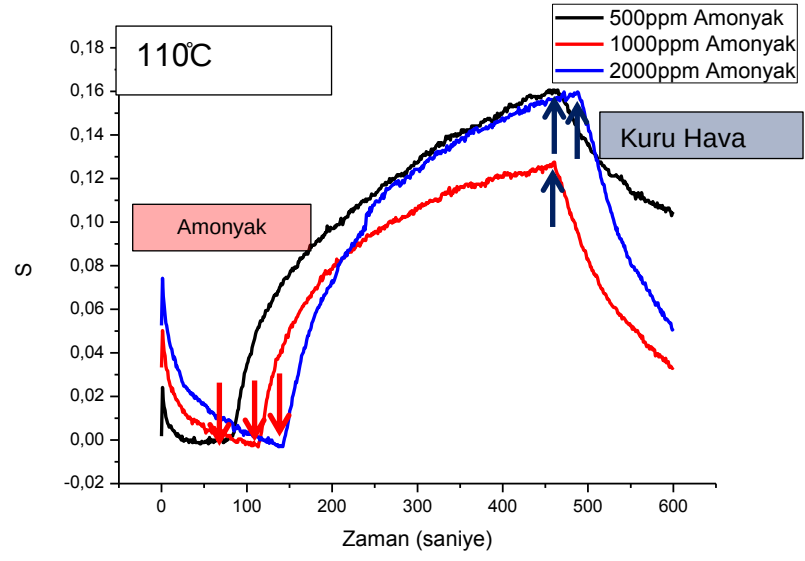
$\text{SnO}_2$  sensörün amonyağa olan duyarlılığı da farklı konsantrasyonlar ve sıcaklıklar için test edilmiştir. Şekil 7-17’de 276°C’de tek ölçümde amonyağın üç farklı konsantrasyonu için sensör tepkisi görülmektedir.



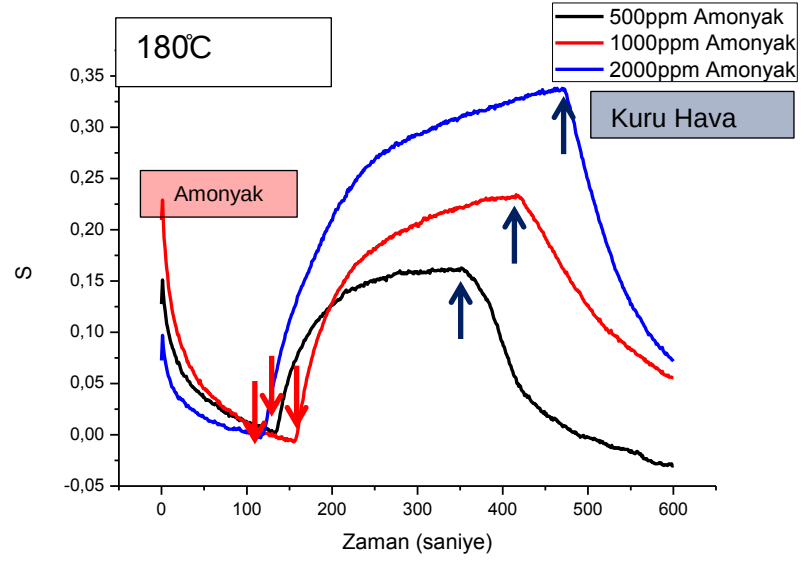
**Şekil 7-17** 276°C’de Amonyağın artan derişimlerine  $\text{SnO}_2$  sensör tepkisi.

Şekil 7-18’de ölçüm sonuçları görülen  $\text{SnO}_2$ ’nin amonyak tepkisellik testleri de metan ile aynı prosedürde yapılmıştır. Sensörün görece düşük ilk iki sıcaklıktaki ölçümlerinden görülebileceği gibi sensör tepkisinin stabilizasyonu uzun sürmüştür. Bu amonyağın algılanması için gerekli olan, yüzeyde adsorplanmış oksijen ile gerçekleşecek kimyasal indirgeme tepkimesinin düşük sıcaklıklarda daha yavaş olmasının bir sonucudur. Şekil 7-19’da görülmektedir ki amonyak için tepkisellik, metanda da olduğu gibi konsantrasyon ile artmaktadır. Davranışın doğrusallığı hakkında kesin bir yorum yapmak için daha geniş bir skalada alınmış daha çok ölçüm sonucuna ihtiyaç vardır.

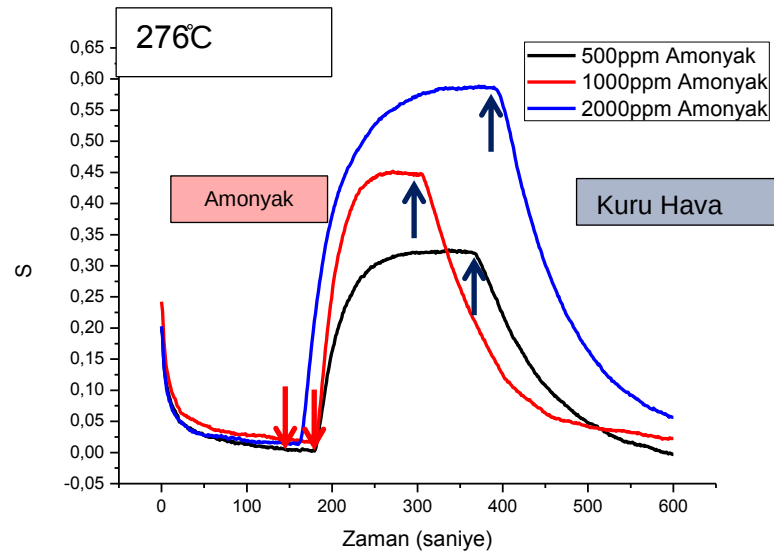
a)



b)

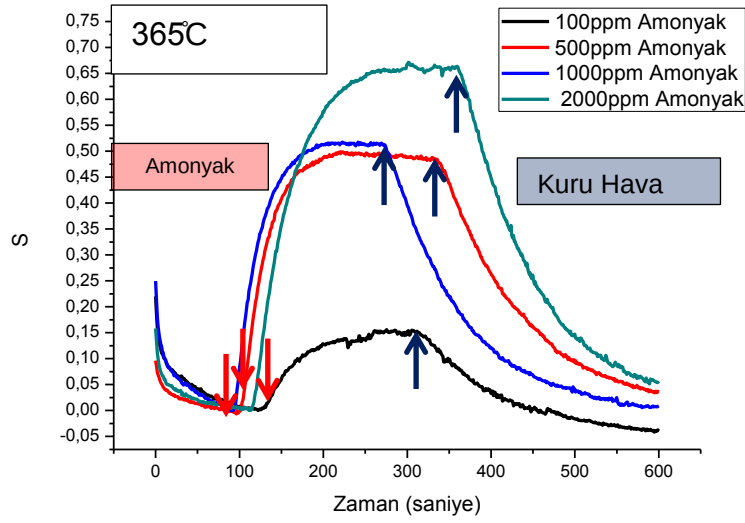


c)



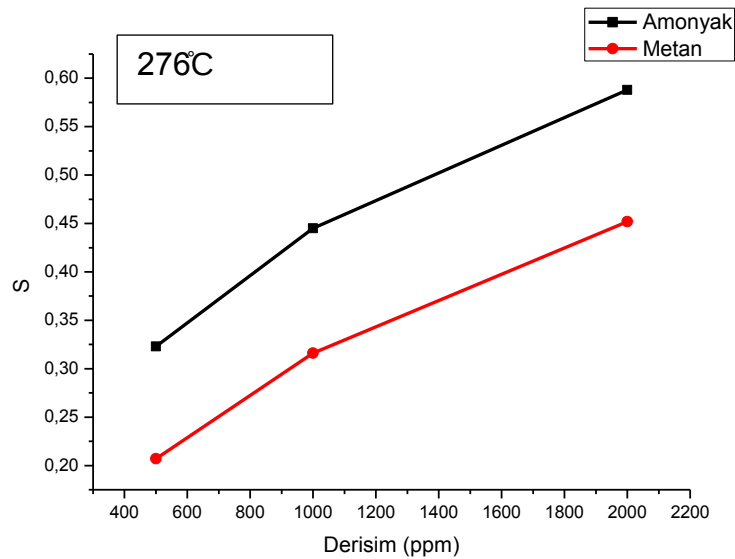


d)

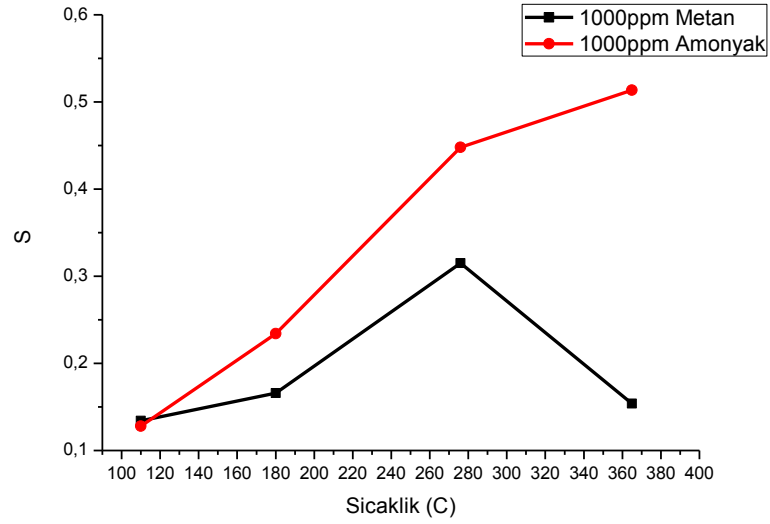


**Şekil 7-18** SnO<sub>2</sub> sensör ile amonyak 100ppm\* Gazının 500ppm, 1000ppm ve 2000ppm konsantrasyonlarında a) 110°C, b) 180°C, c) 276°C ve d) 365°C çalışma sıcaklığında yapılan ölçümler. \*100ppm sadece 365°C çalışma sıcaklığında ölçülmüştür.

Şekil 7-20’de görülebileceği gibi sensörün amonyak duyarlılığı sıcaklık ile artış göstermiştir ve metan’dan farklı olarak 365°C’de de artmıştır. Bu ölçüm seti için duyarlılığın maksimum olduğu 365°C’de, diğer sıcaklıklarda yapılmamış olan 100ppm amonyak derişimi için de ölçüm yapılmış ve başarılı sonuç elde edilmiştir. Şekil 7-18 d) grafiğinden de anlaşılabileceği üzere sensör bu çalışma sıcaklığında 100ppm’den de düşük derişimdeki gazları algılama potansiyeline sahiptir.



**Şekil 7-19** SnO<sub>2</sub> sensör derişime bağı amonyak ve metan tepkisellikleri.



**Şekil 7-20** SnO<sub>2</sub> sensör sıcaklığa bağlı amonyak ve metan tepkisellikleri.

SnO<sub>2</sub> sensörü kullanılarak her iki gazla yapılan ölçümlerden çıkan, uygulama açısından en değerli sonuçlar şunlardır:

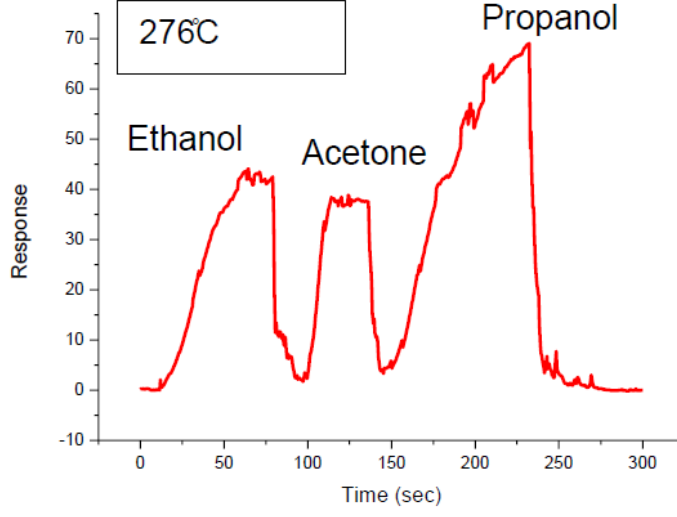
Katkılanmamış SnO<sub>2</sub> sensör hem gaz tepkisi, hem de yenilenme açısından yavaştır. Birkaç dakika mertebesinde beklenmesi gerekmektedir. Bu sonuç, katkılanmamış metal oksitlerin önceki bölümlerde belirtildiği üzere çok yüksek katalitik etkiye sahip olmadıklarından kaynaklanmıştır.

SnO<sub>2</sub> sensörün sıcaklığa bağlı duyarlık değişimi iki gaz için sadece nicelik olarak değil, nitelik açısından da farklılık göstermektedir. Literatürde belirtildiği gibi, sıcaklığa bağlı tepkisellik ölçümleri ile sensör seçiciliğinin artırılmasının mümkün olduğu Şekil 7-20'de görülen ölçümler ile bir kez daha gösterilmiştir.

### 7.3.2. ZnO Sensör ile Aseton, Etanol, İzopropanol Ölçümü

ZnO ile yapılan ölçüm ancak metal oksitin literatürde belirtilen etanol, aseton ve propanol'e duyarlı olup olmadığını gösterebilmiştir ve bu konuda başarılı olduğunu kanıtlamıştır. Konsantrasyon bilgisi bulunmamasına karşın, SnO<sub>2</sub> sensör ile yapılan testlerdeki derişimlerden yüzlerce kat daha yüksek konsantrasyonlarda ölçümler yapılmıştır. Bu nedenle referans atmosfer için sensörün taban tepkiselliği, gazlar için ölçülenin yanında çok küçük kalmıştır.

**Şekil 7-21** görüldüğü gibi hem tepki süresi hem de kendine gelme süresi daha kısa algılanmaktadır.



**Şekil 7-21** ZnO sensör etanol, aseton ve propanol tepkisellik testi

## 8. Sonuçlar

Yapılan alışma sonucunda entegre ısıtıcı mikro yapılandırılmış, düşük güç tüketimli, SnO<sub>2</sub> ve ZnO metal oksitlerin duyarlı aktif malzeme olarak kullanıldığı gaz sensörleri tasarlanmış, üretilmiş ve karakterize edilmiştir. Yapılan testler sonucunda, geliştirilen sensörlerin literatürde belirtilen malzemelere duyarlı oldukları gösterilmiştir. Sensör aktif malzemesinin (metal oksit) dirençlerinin, hepsinin indirgeyici olduğu bilinen gazlarla etkileşim sonrası düşmesi, beklendiği üzere sıçratma yöntemi ile üretilen ZnO ve SnO<sub>2</sub> metal oksit ince filmelerin n-tipi yarıiletkenler olduklarını göstermiştir. Gaz konsantrasyonundaki artış ile uyumlu olarak sensör tepkisinde de artış gözlemlenmiştir. Bu tepkinin doğrusallığı açısından yorum yapmak için yeterince veri sağlayacak kadar çok ölçüm yapılmamıştır. SnO<sub>2</sub> sensörün, aynı konsantrasyondaki metan ve amonyak için çalışma sıcaklığına bağlı olarak duyarlılığı test edilmiştir. Metal oksit sensörlerde karşılaşılan en önemli sorunlardan biri seçicilik konusunda zayıf olmalarıdır. Literatürde nerilen sıcaklığa bağlı ölçümlerin seçiciliğin artırılmasını sağlayacağı bilgisi, bu ölçüm ile test edilerek doğrulanmıştır. Uygulamada daha küçük sıcaklık artırımları ile yapılacak sıcaklığa bağlı tepkisellik ölçümleriyle, testlerde kullanılan bu iki gazı tek bir metal oksit sensör ile birbirinden ayırmanın mümkün olacağını kanıtlamıştır.

Bu çalışmada tasarlanan ve üretimi sağlanan düzlemsel geometrideki ITO mikro ısıtıcı taban, literatüre katkı sunmuştur. Sıcaklık homojenitesi ve güç tüketimi açısından ihtiyaç duyulan performans kriterlerini sağlayan yeni bir direnç geometrisi ve malzemesi önerilmiştir. Tez kapsamında üretilen sensörlerin duyarlılık testleri ile literatürde ayrı ayrı geçen bilginin tek bir çalışmada bir araya getirilmesi sağlanmıştır. Tez alışması bu açıdan da araştırmacılar için fayda sağlayacaktır.

Çalışmanın ileri aşamalarında metal oksitlerin katkılanmasıyla elde edilecek daha yüksek duyarlılıkta, hızda ve seçicilikte sensörler geliştirilecektir. Bu sensörlerin hedef gazlarla kalifikasyonu ve kalibrasyonu yapılacaktır. Temel bileşen analizi (principle component analysis-PCA) algoritması geliştirilerek, hedef yiyeceklerin bozulma takvimi karakterize edilecektir. Bu sensörlerin kullanıldığı akıllı sistemin saklama ortamındaki yiyeceklerin bozulmasını, sağlık açısından tehdit oluşturmayacak seviyedeyken uyaracak noktaya getirilmesi planlanmaktadır.

## Kaynaklar

- 
- [1] Seiyama, T., Kato, A., Fujiishi, K., Nagatani, M., A new detector for gaseous components using semiconductive thin films. *Anal. Chem.*, 34, 1502–1503, **1962**.
- [2] Yamazoe N., Miura N., "*Chemical Sensor Technology*", Vol. 4, p. 19. Kodansha, Tokyo, **1992**.
- [3] Bochenkov, V. E., Sergeev, G. B., *Sensitivity, Selectivity, and Stability of Gas-Sensitive Metal-Oxide Nanostructures*, American Scientific Publishers, **2010**.
- [4] Eranna, G., Joshi, B.C, Runthala, D.P., Oxide Materials for Development of Integrated Gas Sensors—A Comprehensive Review, *Central Electronics Engineering Research Institute*, Pilani, India, 333031 Published online, **2010**.
- [5] Korotcenkov, G., Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice?, *Materials Science and Engineering*, 139, 1-23, **2007**.
- [6] Wang, C., Yin, L., Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors, *Sensors*, 10, 2088-2106, **2010**.
- [7] Berna, A., Metal Oxide Sensors for Electronic Noses and Their Application to Food Analysis, *Sensors*, 10, 3882-3910, **2010**.
- [8] Min, Y., Properties and sensor performance of Zinc Oxide Thin Films, Doctor of Philosophy, Materials Science and Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Massachusetts, **2003**.
- [9] Keith, J., Cross-Reactive Chemical Sensor Arrays, *Chem. Rev.* 100, 2595-2626, **2000**.
- [10] Seal, S., Shukla, S., Nanocrystalline SnO Gas Sensors in View of Surface Reactions and Modifications, *JOM*, 54, 35-38, **2002**.
- [11] Kolmakov, A., Klenov, D.O., Lilach, Y., Stemmer, S., Moskovits, M., Enhanced Gas Sensing by Individual SnO<sub>2</sub> Nanowires and Nanobelts Functionalized with Pd Catalyst Particles. *Nano Lett.*, 5, 667-673., **2005**.
- [12] Jing, Z., Zhan, J., Fabrication and Gas-Sensing Properties of Porous ZnO Nanoplates. *Adv. Mater.*, 20, 4547-4551, **2008**.
- [13] Shinde, V.R., Gujar, T.P., Enhanced response of porous ZnO nanobeads towards LPG: Effect of Pd sensitization, *Sensors and Actuators B*, 123, 701–706, **2007**.
- [14] Puigcorbe, J., Vogel, D., Thermal and mechanical analysis of micromachined gas sensors, *J. Micromech. Microeng.*, 13, 548–556, **2003**.

- 
- [15] Manginell, R.P., An overview of micromachined platforms for thermal sensing and gas detection, Sandia National Laboratories, Albuquerque, **1997**.
- [16] Lofgran, S.C., *Thin Film Deposition & Vacuum Technology*, Senior Thesis , Department of Physics Brigham Young University, Idaho, **2013**.
- [17] Sputter Deposition, [www.physik.rwth-aachen.de/en/institutes/institute-ia/research/sputter-deposition/](http://www.physik.rwth-aachen.de/en/institutes/institute-ia/research/sputter-deposition/) (Nisan, **2014**)
- [18] Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition, <http://www.oxford-instruments.com/products/etching-deposition-and-growth/plasma-etch-deposition/pecvd> (Nisan, **2014**)
- [19] Thermal oxidation, <http://www.halbleiter.org/en/oxidation/oxidation/> (Nisan, **2014**)
- [20] Sketch of a ICP-RIE system, [www.intechopen.com/books/nanowires-fundamental-research/silicon-nanowire-waveguides-and-their-applications-in-planar-wavelength-division-multiplexers-demult](http://www.intechopen.com/books/nanowires-fundamental-research/silicon-nanowire-waveguides-and-their-applications-in-planar-wavelength-division-multiplexers-demult) (Mayis, **2014**)
- [21] Bassous, E., Fabrication of novel three-dimensional microstructures by the anisotropic etching of (100) and (110) silicon, *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-25, 1178–1185, **1978**.
- [22] Seidel, Anisotropic Etching of Crystalline Silicon in Alkaline Solutions H., *J. Electrochem. Soc.*, 137, 3612-3632, **1990**.
- [23] Kovacs, G. T. A., Bulk Micromachining of Silicon, , *Proceedings Of The Ieee*, 86, 8, 1536- 1551, **1998**.
- [24] KOH Etching, <http://www.cleanroom.byu.edu/KOH.phtml> (Nisan, 2014)
- [25] AFM, <http://snl.bjmu.edu.cn/course/reviews/bitech/WangChong.pdf> (Nisan, 2014)
- [26] AFM, [www.nanotechnology.bilkent.edu.tr/tr/arastirmaaltyapisi/VEECOCPIIATOMiKKUVVETMiKROSKOBU.pdf](http://www.nanotechnology.bilkent.edu.tr/tr/arastirmaaltyapisi/VEECOCPIIATOMiKKUVVETMiKROSKOBU.pdf) (Nisan, 2014)
- [27] AFM, [www.iap.tuwien.ac.at/.../instrumentation/afm](http://www.iap.tuwien.ac.at/.../instrumentation/afm) (Nisan, 2014)
- [28] SEM, <http://www.purdue.edu/rem/rs/sem.htm> (Nisan, 2014)
- [29] PL, [www.nanotechnology.bilkent.edu.tr/tr/arastirmaaltyapisi/HORIBAJobinYvonFOTOLUMINESANSOLCUMSISTEMI.pdf](http://www.nanotechnology.bilkent.edu.tr/tr/arastirmaaltyapisi/HORIBAJobinYvonFOTOLUMINESANSOLCUMSISTEMI.pdf) (Nisan, **2014**)

- 
- [30] PL, [www.physik.uni-wuerzburg.de/EP3/Arbeitsgruppen/Optische Spektroskopie/PL/methods.html](http://www.physik.uni-wuerzburg.de/EP3/Arbeitsgruppen/Optische_Spektroskopie/PL/methods.html) (Mayis, **2014**)
- [31] XRD, [http://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/XRD.html](http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html) (Mayis, **2014**)
- [32] x-Ray, <http://prism.mit.edu/xray/> (Mayis, **2014**)
- [33] Eranna, G., Oxide Materials for Development of Integrated Gas Sensors—A Comprehensive Review, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 29:111–188, **2004**.
- [34] Gao, W., ZnO thin films produced by magnetron sputtering, *Ceramics International*, 30, 1155–1159, **2004**.
- [35] Dang, W.L., Deposition and characterization of sputtered ZnO films, *Superlattices and Microstructures*, 42, 89–93, **2007**.

---

## ÖZGEÇMİŞ

### Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : M. Cihan Çakır  
Doğum Yeri : Ankara  
Doğum Yılı : 1981  
Medeni Hali : Evli

### Eğitim

Lise : 1992-1995 Ankara Atatürk Lisesi, 1995-1999 İçel Anadolu Lisesi  
Lisans : 2000-2007 Hacettepe Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Bölümü

**Yabancı Dil ve Düzeyi** : İngilizce, ÜDS (82)

**İş Deneyimi** : Temmuz 2010-... Bilkent Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma Merkezi (NANOTAM)'nde Araştırma Mühendisi

**Deneyim Alanlar:** Mikro fabrikasyon, proses karakterizasyonu.

**Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi**

**Tezden Üretilmiş Yayınlar**

**Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar**