

Universität der Bundeswehr München  
Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik  
(Institut für Physik)

# Mikrosensoren auf Transistor-Basis zur Wasserstoff- und Ozondetektion

Dissertation  
von  
Martin Zimmer  
2003

Vorsitzender des Promotionsausschusses: Prof. Dr. Dr. S. Schäffler

1. Berichterstatter: Prof. Dr. rer. nat. I. Eisele
2. Berichterstatter: Prof. Dr. rer. nat. H. Meixner

Tag der Einreichung: 24.06.2003

Tag der Prüfung: 17.11.2003

Mit der Promotion erlangter akademischer Grad:  
Doktor-Ingenieur  
(Dr.-Ing.)

Der Druck der Arbeit wurde durch Haushaltsmittel der  
Universität der Bundeswehr München gefördert.



Nichts ist zu klein, um eine Maschine zu sein.

Richard Feynman



# Inhalt

<b>Inhalt .....</b>	<b>5</b>
<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>7</b>
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>9</b>
1.1 Sensoren.....	9
1.2 Gassensoren.....	10
<b>2 Austrittsarbeitsmessung zur Detektion von Gasen.....</b>	<b>13</b>
2.1 Definition der Austrittsarbeit.....	13
2.2 Änderung des Oberflächenpotentials bei Gasadsorption.....	15
2.3 Absolute Verfahren.....	16
2.3.1 Feldemission.....	17
2.4 Transducerprinzipien für relative Messungen.....	17
2.4.1 Kelvin-Sonde .....	18
2.4.2 Schottky-Diode .....	20
2.5 Schichtanforderungen.....	21
<b>3 FET-Transducer (vom MOSFET zum GasFET).....</b>	<b>24</b>
3.1 MOSFET .....	24
3.2 ISFET .....	28
3.3 GasFET.....	28
3.3.1 Lundström FET .....	29
3.3.2 Suspended Gate FET .....	30
<b>4 GasFET mit Luftspalt .....</b>	<b>33</b>
4.1 Historie .....	33
4.2 SGFET .....	34
4.3 FGFET .....	37
4.4 Gate-Deckel.....	39
4.5 Aufbau und Verbindungstechnik.....	43
4.6 Packaging .....	45
4.7 Elektrische Charakterisierung .....	46
4.7.1 Transducer Steilheit .....	46
4.7.2 Signal zu Rausch Verhältnis.....	49
4.8 Temperatureinfluss .....	49
4.8.1 Isothermer Arbeitspunkt.....	49
4.8.2 Kompensationstransistor .....	53
4.9 Feuchteinfluss.....	54
4.10 Regelung des GasFET .....	56

<b>5</b>	<b>Ozonmessungen .....</b>	<b>59</b>
5.1	Kalium Iodid auf porösem Silizium.....	59
5.2	Dotierte Polymere .....	62
5.3	Gold .....	67
5.4	Platin.....	70
5.5	Langzeitstabilität .....	73
5.6	Demonstratorausführung .....	74
5.7	Vergleich mit anderen Messprinzipien .....	75
5.8	Zusammenfassung .....	77
<b>6</b>	<b>Wasserstoffsensoren.....</b>	<b>78</b>
6.1	Prototyp SGFET Wasserstoffsensor.....	79
6.1.1	Kalibrierfunktion.....	79
6.1.2	Temperatureinfluss .....	83
6.1.3	Feuchteinfluss .....	84
6.1.4	Feldtests.....	88
6.1.5	Querempfindlichkeiten.....	90
6.1.6	Langzeitmessung .....	94
6.1.7	Demonstrator-Modul.....	96
6.1.8	Bewertung des Prototyps.....	98
6.2	Prototyp FGFET Wasserstoffsensor .....	99
6.2.1	Einfluss der PECVD-Nitrid Passivierung .....	100
6.2.2	H-Test.....	101
6.2.3	R-Test.....	101
6.2.4	F-Test .....	102
6.2.5	T-Test.....	103
6.2.6	Q-Test.....	104
6.3	Vergleich mit Lundström FET.....	105
6.4	Vergleich mit anderen Messprinzipien .....	108
6.5	Bewertung .....	109
<b>7</b>	<b>Fazit und Ausblick .....</b>	<b>111</b>
	<b>Anhang .....</b>	<b>114</b>
	<b>Literatur.....</b>	<b>115</b>
	<b>Publikationen, Patente .....</b>	<b>119</b>
	<b>Danksagung.....</b>	<b>120</b>

## Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung eines miniaturisierten Wasserstoffsensors. Dieser soll den Anforderungen der Automobilindustrie genügen, einen geringen Energieverbrauch, geringe Abmessungen, günstige Herstellungskosten und eine lange Lebensdauer vorweisen. Der dafür verwendete Feldeffekttransistor (FET) mit Luftspalt zwischen Gate und Isolator erlaubt aufgrund der kapazitiven Kopplung Messungen der Austrittsarbeit  $\phi_F$  der auf das Gate aufgetragenen sensitiven Schicht. Auf dieser Plattformtechnologie wurde als weitere Applikation der Ozonsensor mit neuen sensitiven Schichten aufgebaut.

Die Zielsetzung machte es nötig die mikromechanische Kapazität neu zu entwickeln, da die bisherige Technologie nicht über Labormusteranwendungen hinaus verwendet werden konnte.

Die vorliegende Arbeit stellt das Aufbauverfahren für den GasFET mit Luftspalt mit speziell dafür entwickelten hybriden Gates vor, die sowohl nass- als auch trockenchemisch aus Silizium geätzt werden können. Sie weisen neben einem direkt an die sensitive Schicht herangeführten Gaseinlass spezielle Klebevertiefungen auf, die eine zuverlässige, automatisierbare Klebeverbindung ermöglichen. Mit einem angepassten Flip-Chip-Bond-Prozess konnte eine kostengünstige Montageeinheit unter Reinraumbedingungen aufgebaut werden, mit der es erstmals gelang reproduzierbar stabile Luftspaltsensoren herzustellen.

Zwei Transistorvarianten, die bekannte SGFET-Variante (Suspended Gate) und eine neue FGFET-Variante (Floating Gate) wurden aufgebaut und charakterisiert. Den erweiterten Ansteuermöglichkeiten der Feldplattenvariante steht eine höhere Robustheit des SGFET gegenüber.

Im Zuge der Entwicklung wurde das Temperaturverhalten des Gassensors gesondert untersucht. Zur Reduktion der teilweise hohen Temperaturempfindlichkeit des Sensors werden zwei Methoden aufgezeigt. Mit einem Kompensationstransistor, der exakt dem Messtransistor mit Ausnahme seiner gasinnerten Schicht entspricht, kann die Temperaturempfindlichkeit um den Faktor 400 gegenüber dem Einzelbauelement reduziert werden. Alternativ kann bei der Feldplattenvariante ein Isothermer Punkt über die Substratspannung eingestellt und damit eine Temperaturgenauigkeit von  $\phi_F/T = 1 \text{ mV/K}$  erreicht werden.

Für den Ozonsensor wurde mit der Vorstrukturierung des Gates durch poröses Silizium die Lebensdauer der Kalium Iodid Schicht wesentlich verlängert. Mit den Edelmetallschichten Gold und Platin konnten erstmals auch feuchte- und quergasunempfindliche Ozonsensoren realisiert werden, die allerdings auf 130 °C geheizt werden müssen.

Für den wichtigen, bislang noch ausstehenden Konzeptbeweis des Messprinzips in der Praxis wurden erstmals mehrere Prototypen aufgebaut, die aufgrund ihrer konstanten Baseline Gaskonzentrationen absolut messen konnten und die über eine Dauer von mindestens zwei Jahren die Messfunktion zuverlässig garantieren.

Mit dem Wasserstoffsensor wurden Tests bei negativen Temperaturen und Hochfeuchten bis 150 g/m<sup>3</sup> durchgeführt. Mit der integrierten Heizung und einer Sensortemperatur von 20 °C über Umgebungsbedingungen wird der Temperaturbereich von -40 °C bis 85 °C abgedeckt. Der Feuchteinfluss des Sensors ist über den Bereich von 10 bis 100 % rel. Feuchte sehr gering. Die Passivierungsschicht und der Guardring sind dafür wesentliche Stellgrößen.

Durch einen modifizierten Gasmessplatz konnte erstmals die Ansprechzeit des Sensors auf maximal 2 Sekunden bestimmt werden. Ausführliche Feldtests mit verschiedensten Quereinflüssen wurden durchgeführt. Als problematisch hat sich nur Ammoniak in hohen Konzentrationen herausgestellt.

Ein vorführfähiges Sensormodul zur Life-Demonstration des Sensors mit Testgas schließt die Forschungsarbeiten am Wasserstoffsensor ab. Der Entwicklung eines Serienprozesses stehen keine wissenschaftlichen Erkenntnisse, weder physikalischer noch technologischer Art, objektiv im Wege.

Wasserstoff kann mit sehr vielen verschiedenen Transducerprinzipien gemessen werden. Um die Performance des hier vorgestellten Mikrosensors besser bewerten zu können, wurde der Sensor zusammen mit 13 Mitbewerbern einem umfangreichen sechs-stufigen Test-Prozedere unterworfen. Trotz einiger Mängel des Prototyps, wie einer nicht funktionierenden Heizung, konnte sich der GasFET im ersten Drittel der Testkandidaten für den Einsatz im Automobil qualifizieren. Aus physikalischer Sicht war der Vergleich zum GasFET ohne Luftspalt (Lundström FET) besonders interessant, der Unterschiede in Ansprechzeit und Adsorptionsisotherme erkennen ließ.



# 1 Einleitung

## 1.1 Sensoren

Sensoren sind heute die Grundvoraussetzung für die Überwachung und Steuerung von Geräten und Prozessen. Sensoren sind miniaturisierte Messgeräte, die physikalische, chemische oder biologische Größen messen und diese in elektrische Signale umwandeln. Gefertigt werden diese Bauteile heute vorwiegend mit Methoden der Mikrosystemtechnik (MST). Diese in den letzten zwei Jahrzehnten entwickelte Technologie, die die Mikroelektronik und die Mikromechanik in idealer Weise zusammenführt, ermöglicht die Realisierung zum Teil völlig neuer Bauteile. Der wichtigste und am weitesten verbreitete Sensor ist der „triviale“ Temperatursensor. Diesen findet man in fast allen industriellen Anlagen, Haushaltsgeräten, Konsumgütern und Kraftfahrzeugen. Ähnlich wichtig sind heute auch Drucksensoren. Seitdem es vor etwa 20 Jahren gelang, die ersten kleinen und kostengünstigen Drucksensoren auf Silizium-Basis herzustellen, hat sich der Anwendungsbereich für Druckmessungen enorm erweitert. Nahezu jedes Gerät, das heute Flüssigkeiten oder Gase außerhalb von Normalbedingungen verwendet, verfügt heute über eine entsprechende Drucksensorik.

Weitere Beispiele für Sensoren sind Drehzahlsensoren, Kraftsensoren, Strömungssensoren oder Beschleunigungssensoren. Die Messung von physikalischen Größen mit Sensoren stellt heute kaum mehr eine Herausforderung dar. Selbst Winkelgeschwindigkeiten von  $0,01 \text{ }^\circ/\text{s}$  können heute mit kleinsten Drehratensensoren gemessen werden [Gei02]. Die Kommerzialisierung einzelner Messprinzipien hat in der Vergangenheit immer zu einem großen Innovationsschub geführt. Beispielsweise konnte mit Druck- und Drehzahlsensoren das Anti-Blockier-System für Fahrzeuge 1979 erstmals realisiert werden. Mit zusätzlichen Drehratensensoren kann man auch das Ausbrechen des Fahrzeuges in Kurven verhindern (Elektronisches Stabilitätsprogramm). Beide Systeme erbrachten einen großen Sicherheitsgewinn. Sensoren in MST erfüllen alle die folgenden fünf Kriterien:

Sie sind *klein* (inkl. Auswerteelektronik), *kostengünstig* in der Herstellung, sie *benötigen wenig Leistung* (Batteriebetrieb ist möglich), sie *messen selektiv* nur die zu messende Zielgröße (querempfindlichkeitsfrei) und sie sind *langzeitstabil*. Alle oben genannten

Sensoren erfüllen diese Anforderungen, haben damit einen hohen Kundennutzen und werden deshalb heute in sehr großen Stückzahlen als Massenartikel produziert und eingesetzt.

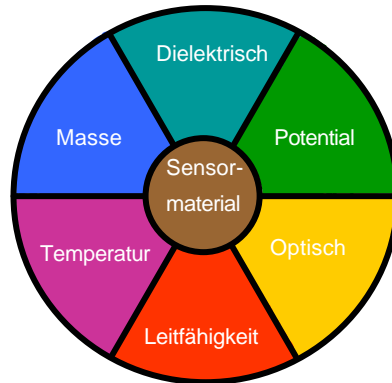
Gassensoren dagegen erfüllen jeweils nur drei bis vier der oben genannten Kriterien. Prinzipbedingt kann derzeit kein konventionelles Messprinzip alle fünf Kriterien erfüllen. Deshalb sind Gassensoren nur in speziellen Anwendungen, vornehmlich im industriellen Bereich, zu finden. Einzige Ausnahme ist die Lambdasonde, die den Sauerstoffgehalt von Verbrennungsmotoren im Abgas misst.

Ein großer Innovationsschub wird vorausgesagt, wenn Gaskonzentrationen mit ebenso kostengünstigen, wie zuverlässigen Sensoren gemessen werden können, wie es für physikalische Größen möglich ist. Mit dem hier entwickelten innovativen Sensorkonzept wird ein Messprinzip angewandt, das erstmals alle fünf Kriterien gemeinsam erfüllen könnte.

## **1.2 Gassensoren**

Die ersten Gassensoren wurden Anfang der 80er Jahre auf den Markt gebracht. Es handelte sich dabei um einfache Messwertaufnehmer mit vergleichsweise niedriger Messgenauigkeit. Diese konkurrierten damals nicht mit den großen, teuren und sehr genau messenden Gas Analysatoren. Eine Abgrenzung war klar definiert und diese neuen Sensoren wurden nur für einfache Überwachungsaufgaben, z.B. Gas-Leckage in Haushalten eingesetzt. Heute werden Sensoren vermehrt auch für anspruchsvolle Mess- und Regelungsaufgaben, wie Atemgasüberwachung in der Anästhesie oder Luftklappensteuerung im Automobil verwendet.

Die Prinzipien, mit denen Gaskonzentration in elektrische Signale umwandelt werden können sind heute noch die gleichen wie früher, lediglich durch die Verbesserung der Technologie sind einige der Prinzipien erst heute vernünftig realisierbar. Den größten Anteil an der Verbesserung der Sensoren haben aber die elektronischen und softwaretechnischen Eingriffs- und Korrekturmöglichkeiten. Abbildung 1.1 zeigt die derzeit möglichen Zugangsmöglichkeiten (Transducerprinzipien) für die Messung von Gasen.



*Abb. 1.1: Transducerprinzipien für Gasmessungen. Der in der Arbeit vorgestellte Sensor arbeitet nach dem Prinzip der Potential-Auslesung*

Bei kommerziellen Gassensoren konkurrieren heute im Wesentlichen drei Sensorprinzipien miteinander:

- Metalloxidsensoren (auch Halbleiter-Hochtemperatur-Sensoren oder Leitfähigkeits-sensoren): Kleine Sensoren, die auf Temperaturen von 300 bis 800 °C aufgeheizt werden müssen. Sie lassen sich für eine Vielzahl von Gasen kalibrieren. Die hohe Betriebstemperatur und der damit verbundene hohe Energieaufwand machen sie für die Messung explosiver Gase und für batteriebetriebene Anwendungen ungeeignet. Sie sind kostengünstig herzustellen und relativ langzeitstabil. Es gibt sie bereits seit etwa 20 Jahren, und ihr Potential scheint weitestgehend ausgereizt. Die Hauptnachteile, hohe Temperatur und hoher Energieverbrauch schränken ihre Verbreitung stark ein. Die Kosten liegen bei etwa 10 €pro Sensor und 30 €pro Sensorsystem.
- Elektrochemische Zellen: Sie haben den großen Nachteil, dass sie nur wenige Wochen bis max. zwei Jahre stabil arbeiten. Danach müssen Sie neu kalibriert bzw. ausgetauscht werden. Die Ansprechzeiten sind langsam. Sie verbrauchen sich mit dem Zielgas und müssen teilweise aufwendig vorgealtert werden. Die Kosten liegen bei etwa 30 € pro Sensor und 100 €pro Sensorsystem.
- Optische Sensoren: Sie messen sehr genau. Allerdings sind sie teuer und groß. Teilweise haben sie Driftprobleme und müssen nachkalibriert werden. Sie sind robust und haben darüber hinaus eine hohe Lebensdauer. Sie sind nicht für alle Gase geeignet, z.B. lässt sich Wasserstoff optisch nicht detektieren. Sie kosten über 100 €pro Sensorsystem.

Daneben gibt es kommerzielle Spezialsensoren wie Pellistoren oder Wärmeleitsensoren die aufgrund ihres Messprinzips allerdings nur für ganz bestimmte Zielgase anwendbar sind. Der

in dieser Arbeit vorgestellte Sensor arbeitet nach dem Prinzip der Potential-Auslesung. Als kommerziellen Sensor gibt es ihn bisher nicht.

Die Abnehmer für Gassensoren sind im Augenblick noch klassische Industriekunden. Die Abbildung 1.2 zeigt die Marktentwicklung der Vergangenheit zusammen mit einer Perspektive für die nächsten Jahre.

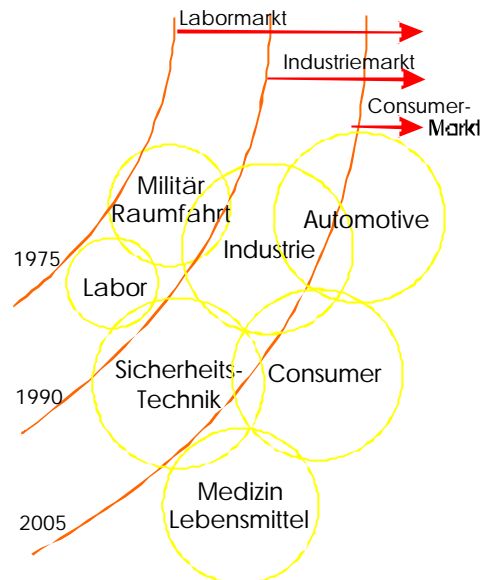


Abb. 1.2: Zeitliche Entwicklung des Marktes für Gassensoren

Der Gassensormarkt für die breite Massenanzwendung öffnet sich vermutlich, wie bei anderen Sensoren in der Vergangenheit auch, über den Automobilbereich. Konsumgüter-, Lebensmittel- und Medizinbereich, die allesamt ein großes Marktpotential für Gassensoren darstellen, werden später folgen.

Der Zeitpunkt und die Nachhaltigkeit dieser Markterweiterung werden maßgeblich durch die Qualität der verfügbaren Sensoren bestimmt sein. Gelingt es, die oben genannten Kriterien zu erfüllen, so ist eine baldige und intensive Öffnung sehr wahrscheinlich. Mit dem hier vorgestellten Sensor wird eine mikrosystemtechnische Lösung vorgestellt, die möglicherweise das Potential hat, den Anforderungen für Massenanzwendungen gerecht zu werden.

## 2 Austrittsarbemessung zur Detektion von Gasen

### 2.1 Definition der Austrittsarbeit

Die Austrittsarbeit  $f$  ist eine materialspezifische Größe, die die minimal zu verrichtende Arbeit angibt, die notwendig ist, um ein Elektron aus dem Festkörper so weit herauszulösen, dass es keine Wechselwirkung mehr mit dem Festkörper spürt, bis es also von der zurückbleibenden Bildladung quasi nichts mehr spürt<sup>1</sup>. Der Abstand des Elektrons von der Oberfläche liegt dann im Bereich einiger 10 nm ( $F_{\text{Elektr./Bildl.}} \sim 1/d^2$ ).

Die Austrittsarbeit gibt also den Energieunterschied eines Materials mit  $n$  Elektronen zu  $n-1$  Elektronen an. Dieser Energieunterschied besteht im allgemeinen aus zwei Anteilen, der Elektronenaffinität  $\chi$  und der Bandverbiegung  $eV_s$ . Beide Anteile haben ihre Ursache in der Begrenzung des periodischen Festkörpervolumens verbunden mit dem abrupten Abbruch durch die Oberfläche. Die Oberfläche erlaubt Zustände, die im Volumen nicht auftreten können. Bei Isolatoren und Halbleitern bildet sich neben einer Oberflächendipolschicht eine Raumladungszone aus. Diese ist umso größer, je geringer die Leitfähigkeit des Materials ist. Die Trennung der Ladungen sorgt für die in Abbildung 2.1 links dargestellte Bandverbiegung. Bei einem Isolator ist die Raumladungszone nur wesentlich weiter in den Festkörper ausdehnt.

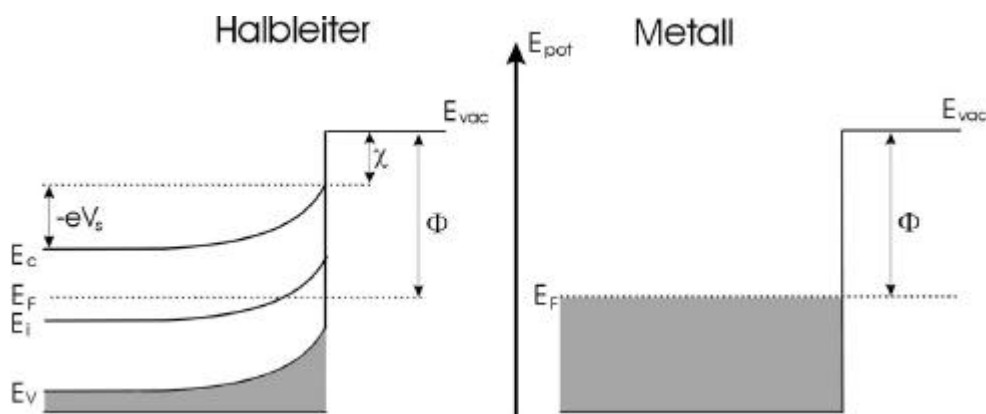


Abb. 2.1: Potentialverhältnisse im Bändermodell: links für einen Halbleiter/Isolator, rechts für eine leitende Oberfläche

<sup>1</sup> Für ein einzelnes Atom oder Molekül wird diese Energie Ionisierungsenergie genannt.

Bei Halbleitern müssen die Oberflächendipole  $\phi$  und die Bandverbiegung  $eV_s$  berücksichtigt werden.

$$F = \phi + (E_C - E_F) + eV_s$$

Bei Metallen liegen die Verhältnisse einfacher (Abb. 2.1 rechts). Es bildet sich nur eine Oberflächenladungsdichte, die innerhalb weniger Atomlagen neutralisiert wird. Ein steiler Potentialabfall mit der Ausbildung einer schmalen Dipolschicht ist die Folge.

$$F = E_{vac} - E_F$$

Die Tabelle gibt für einige Materialien die Austrittsarbeiten an:

Material	p-Silizium	n-Silizium	Platin	Gold	Aluminium	Germanium
Austrittsarbeit	4,1 eV	4,7 eV	5,7 eV	5,1 eV	4,3 eV	4,5 eV

Tab. 2.1: Austrittsarbeiten ausgewählter Elemente

Für Austrittsarbeit werden auch die Begriffe Kontaktpotential und Oberflächenpotential verwendet.

Der Begriff Kontaktpotentialdifferenz wird vor allem bei Messmethoden, die auf einer Kondensatoranordnung beruhen gebraucht [Hop64, Arc70, Bes76]. Zwei Elektroden sind rücksseitig kontaktiert und das Kontaktpotential wird mit speziellen Messmethoden direkt gemessen.

Im Bereich Oberflächenanalytik wird der Begriff Oberflächenpotential bevorzugt [Wol69, Bec85, Ass84]. Hier interessiert man sich, losgelöst von Messmethoden nur für das lokale Potential an der Oberfläche.

Im Bereich der Gassensorik hat sich der Begriff Austrittsarbeit eingebürgert [Jan91, Han94, Gei96]. Die Austrittsarbeit ist neben dem Material und seinen elektrischen Eigenschaften noch von weiteren Größen abhängig:

- Kristallstruktur und Kristallorientierung (amorph oder kristallin)
- Oberflächenladungen (besetzte/unbesetzte Oberflächenzustände)

- Oberflächenbeschaffenheit<sup>2</sup> (Rauheit, Stufen, Versetzungen)
- Angelegte Spannung/Feld (Bias-Spannung, elektroadsorptiver Effekt)
- Belegung der Oberfläche (Verunreinigungen, Wasser, Gase)

## 2.2 Änderung des Oberflächenpotentials bei Gasadsorption

Aus der Feststellung, dass Gase, die an einer Oberfläche anlagern, das Oberflächenpotential verändern, folgt die Idee, diese Änderung als Detektionsmethode für die Gasbelegung einer Oberfläche und damit für Konzentrationsmessungen zu verwenden. Die Oberflächenpotentialänderung ist dann ein Maß für die Anlagerung von Gasatomen oder Molekülen auf dessen Oberfläche, und sie steht somit im direkten Zusammenhang mit der sich ändernden Gaskonzentration der Umgebung.

Die Belegung einer Oberfläche folgt in Abhängigkeit des Partialdruckes des Umgebungsgases einer logarithmischen Gesetzmäßigkeit. Mit der Annahme, dass die Potentialänderung proportional zur Gasbedeckung der sensitiven Oberfläche variiert ergibt sich die bekannte logarithmische Abhängigkeit von Gaskonzentration und Oberflächenpotentialänderung.

$$\Delta F = c_1 \cdot \ln(p_{Gas}) = c_2 \cdot \ln(c_{Gas})$$

$T$  = die Bedeckung der Oberfläche als Funktion des Partialdrucks  $p_{Gas}$

$c_{Gas}$  = die Gaskonzentration

Als Vorstellung liegt dabei eine Schicht physisorbierter Dipole zugrunde, die als Adsorbate über Elektronenverschiebung mit dem Festkörper reagieren und so eine geladene Dipolschicht ausbilden. Als typische Isotherme einer Monolagenadsorption wird häufig die Langmuir-Isotherme verwendet [Hau74]. Die Formel von Langmuir gibt die Gleichgewichtsbelegungsichte an einer Oberfläche an.

---

<sup>2</sup> Verschiedene Oberflächenmodifikationen verändern die Austrittsarbeit. Beispielsweise können Kanten auf einer Metalloberfläche die Austrittsarbeit um bis zu 0,3 eV erniedrigen. Deshalb zeigen raue Oberflächen in der Regel auch eine kleinere Austrittsarbeit als glatte Oberflächen.

$$G_B = G_o^0 \frac{P_B}{P_B + a \cdot e^{-\frac{DE_A}{RT}} G_o^0 \sqrt{2p m_B kT}}$$

$G_B$  = Oberflächenkonzentration der adsorbierten B-Teilchen pro Flächeneinheit

$G_o^0$  = Oberflächenplätze zur Adsorption von B - Teilchen pro Flächeneinheit

$P_B$  = Partialdruck der B Teilchen

$a$  = Akkomodationskoeffizient

$DE_A$  = Aktivierungsenergie für B-Teilchen

$n$  = Schwingungsfrequenz des adsorbierten B-Teilchens

$m_B$  = Masse des B-Teilchens

$T$  = Temperatur in °K

$k$  = Boltzmann-Konstante

$R$  = Gaskonstante

Diese Funktion ist noch mit den Gegebenheiten einer möglichen chemischen Reaktion (z.B. Umsetzung von  $H_2$  zu  $H_2O$ ), den speziellen Randbedingungen der Austrittsarbeitsänderung und den Parametern einer Coadsorption zu falten. Allein die Parametrisierung der Langmuir Funktion setzt eine Reihe von Versuchen mit unterschiedlichen Randbedingungen voraus.

Üblicherweise liefert daher die Vereinfachung der Langmuir-Isotherme in die zugrunde liegende Boltzmannfunktion und Reihenentwicklung dieser Funktion einen ersten Ansatz für eine empirische Kalibrierfunktion (siehe auch Kapitel 6.1.1):

$$U_{out} = \frac{1}{a + bx^{c-1}}$$

$x$  =  $H_2$ -Konzentration

$a, b$  = Fitparameter

## 2.3 Absolute Verfahren

Absolut lässt sich die Austrittsarbeit nur mit größerem Aufwand bestimmen, wie z.B. mit thermischer Emission oder Fotoemission, also mit Methoden, die unter



Hochvakuumbedingungen einen hohen apparativen Aufwand erfordern. Mit diesen Methoden wird der Festkörper ionisiert, das heißt es wird ein Elektronenstrom aus ihm heraus generiert. Die Energie, die zum Elektronenaustritt nötig ist, wird durch thermische Energie bzw. für Fotoemission durch elektromagnetische Energie (Röntgen oder UV-Strahlung) bereitgestellt. Der Messstrom, die kinetische Energie der ausgetretenen Elektronen erlaubt Rückschlüsse auf die Austrittsarbeit des Emitters. Die praxisfremden Betriebsbedingungen (UHV) lassen eine mikrosensorische Umsetzung dieser Methoden nicht zu.

### 2.3.1 Feldemission

Die Elektronen können auch über hohe Felder zum Austritt aus einem Festkörper bewegt werden. Das kann unter Umgebungsbedingungen geschehen. Mit einem hohen elektrischen Feld, das typischerweise an einer scharfen Spitze erzeugt wird, fällt die Potentialbarriere  $E_{vac}$  so dicht vor der Oberfläche ab, dass ein Tunneln der Elektronen durch die Barriere hindurch wahrscheinlich wird. Es wurde gezeigt, dass der Feldemissionsstrom auch unter Normalbedingungen detektierbar ist und gassensitiv arbeitet [Mad91]. Eine mikrosensorische Umsetzung könnte mit Nanospitzen aus hochtemperaturstabilen (111)-Silizium Facetten unter Umgebungsbedingungen möglich erscheinen [Ham91]. Die Auswirkungen der hohen Stromdichte auf die Spitzenlebensdauer und insbesondere auf die Oberflächenbelegung mit den Messgasen (Messeffekt) gestalten die Realisierung dieses Mikrosensors schwierig.

## 2.4 Transducerprinzipien für relative Messungen

Die Möglichkeiten die Austrittsarbeit direkt und absolut zu messen sind sehr begrenzt, insbesondere wenn man an Sensoranwendungen denkt. Dagegen gibt es eine Vielzahl von Möglichkeiten unter Umgebungsbedingungen Relativmessungen durchzuführen. Unter zu Hilfenahme eines weiteren Materials wird die Austrittsarbeitdifferenz der beiden Materialien gemessen.

$$\Delta F = F(M1) - F(M2)$$

mit  $M1$  Material 1 und  $M2$  Material 2.

Diese Methode ist auch unter dem Begriffen Kontaktpotentialmessung (CPD) oder Oberflächenpotentialmessung bekannt.

Vorstellbar wäre, dass diese Potentialänderung zweier Materialien mit einem einfachen Multimeter messbar sein sollte. Eine Messspitze wird mit der sensitiven Oberfläche (z.B.

Platin) verbunden, die andere mit einer Referenzoberfläche. Bei Gasbeaufschlagung zeigt das Messgerät direkt die üblichen 30 bis 800 mV Potentialänderung an. Leider lassen sich die in der Praxis auftretenden Potentialänderungen bei Gasbeaufschlagung nicht mit einem Spannungsmessgerät messen, da die Gasteilchen über ihre Dipolkräfte und Ladungsverschiebungen an die Oberfläche gebunden sind und deshalb nicht zu einer Spannung und einem Messstrom führen können. Die Ladungsänderungen sind immobil und stehen damit nicht für eine Spannungsmessung zur Verfügung.

Im Folgenden werden zwei Relativmethoden, die Kelvin-Sonde und die Schottky-Diode vorgestellt. Die relative Messmethode mit einem Feldeffekttransistor wird in dem eigenen Kapitel 3 ausführlich behandelt.

### 2.4.1 Kelvin-Sonde

Die Kelvin-Sonde ist eine altbewährte Messmethode um die Austrittsenergieänderung zweier Materiale in situ zu messen [Ke98]. Der Aufbau besteht aus einer Plattenkondensatoranordnung mit den beiden zu messenden Materialien. Rückseitig sind die beiden Festkörper elektrisch verbunden, wie es die Abbildung 2.2 schematisch zeigt.

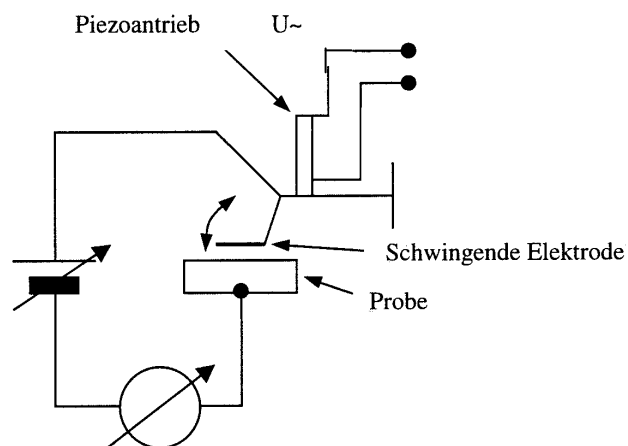


Abb. 2.2: Schematische Darstellung des Aufbaus einer Kelvin-Sonde

Wegen des unterschiedlichen Fermi-niveaus der Materialien fließt beim Kontaktieren ein kleiner Ausgleichsstrom und die Niveaus gleichen sich an. Zwischen den beiden Materialien entsteht ein Potentialunterschied. Jede weitere Veränderung der Austrittsarbeit  $F$  eines jeden Materials ändert dieses Potential  $U$ .

$$U \sim \frac{F}{e}$$

Bemerkung: Bei einem identisch aufgebauten Thermoelement, kann man die Thermospannung direkt als Messgröße detektieren. Die Thermospannung ist vom Temperaturunterschied dauerhaft getrieben und es fließt deshalb ein messbarer Strom<sup>3</sup>.

Die Austrittsarbisdifferenz und das Kontaktpotential sind, wie oben beschrieben, nicht direkt abgreifbar. Um sie dennoch als Messgröße zu verwenden bedient man sich eines kleinen physikalischen Tricks. Man regt eine der beiden Platten zu mechanischen Schwingungen an. Die Kondensatorkapazität  $C = Q/U$  wird damit zeitlich variiert, und dem Kondensator wird ein Verschiebestrom aufgezwungen.

$$\frac{dC}{dt} = \frac{1}{U} \cdot \frac{dQ}{dt} = \frac{I}{U} \quad \text{mit} \quad C = C_0 \cdot \sin \omega t$$

Ziel ist es durch Anlegen einer Gegenspannung  $U_{komp}$  den Verschiebestrom  $I$  zu kompensieren und auf Null zu halten.

$$I \stackrel{!}{=} 0 = \frac{dC}{dt} \cdot (U - U_{komp})$$

In Feedback-Betrieb entspricht die angelegte äußere Spannung  $U_{komp}$  gerade der Kondensatorspannung  $U$  und damit der Austrittsarbisdifferenz der Elektrodenmaterialien:

$$U_{komp} = U = \frac{F_{M1}}{e} - \frac{F_{M2}}{e} = \frac{\Delta F}{e}$$

Durch Aufzeichnen von  $U_{komp}(t)$  während einer Gasbeaufschlagung kann die adsorptionsbedingte Austrittsarbisdänderung  $\Delta F/e$  mit der Kelvinsonde in der Praxis auf  $\pm 2$  mV genau bestimmt werden.

Die schwingende Kondensatorelektrode wird technisch mit einem Piezoelement realisiert. Die Messung des sehr kleinen Verschiebestromes erfolgt mit Lock-In-Technik [Bes76]. Als Referenzelektrode wurde in dieser Arbeit Gold verwendet, das aufgrund von vorangehender Oxidation insensitiv gegenüber Gasadsorption bei Raumtemperatur ist. Für die sensitiven Materialien kommen im Prinzip alle Festkörper in Frage; allerdings ergeben sich bei guten Isolatoren (z.B. Teflon) Aufladungseffekte. Gasmessungen mit der Kelvinsonde werden in Kapitel 5.2 gezeigt.

---

<sup>3</sup> Seebeckeffekt: Durch den Temperaturunterschied der beiden Metalle wird ständig ein Ungleichgewicht der Elektronenkonzentrationen in den beiden Materialien aufrechterhalten, so dass über den Verbindungsdraht ein konstanter, zur Temperaturdifferenz proportionaler Strom fließt. Die Anzahl der (thermisch) angeregten Elektronen und damit die Änderung der Besetzungsdichten spiegeln sich im Thermostrom bzw. der Thermospannung wider, die sich aufgrund ihrer Größe und zeitlichen Dauer sehr gut als Messgröße eignet.

## 2.4.2 Schottky-Diode

Mit einem Metall-Halbleiter-Kontakt die Austrittsarbeit zu messen schränkt die Auswahl der möglichen sensitiven Materialien bereits auf Metalle und Halbleiter ein. Eine weitere Einschränkung ergibt sich aus Stabilitätsbetrachtungen der Metall-Halbleiter-Verbindungen.

Die Kennlinie einer Schottky-Diode reagiert sehr empfindlich auf Austrittsarbetsänderungen an ihrer Metall-Halbleiter Grenzfläche. Der Strom der Schottky-Diode errechnet sich folgendermaßen:

$$I = I_0 \left( \exp\left(\frac{-eU}{kT}\right) - 1 \right) \quad \text{mit} \quad I_0 \propto \exp\left(\frac{e\phi_{Bn}}{kT}\right)$$

mit  $U$  = angelegte Spannung

Die Barrierenhöhe  $\phi_{Bn}$  kann durch die Änderung der Austrittsarbeit an den Grenzflächen verändert werden.

$$\phi_{Bn} = \frac{1}{e} (\Phi_{MS} - \chi)$$

mit  $\chi$  = Elektronenaffinität

Bei einer angelegten Spannung in Vorwärtsrichtung bestimmt die Barrierenhöhe den Stromfluss. Bei Verringerung der Barriere erhöht sich der Stromfluss. Eine Gasadsorption, die beispielsweise die Austrittsarbeit des Metalls erhöht, erniedrigt die Barriere und bedingt einen größeren Diodenstrom.

Um Schottky-Dioden als Gassensoren nutzen zu können, muss die innere Grenzfläche für Gase zugänglich sein. Dabei wird häufig das Metall porös und damit gasdurchlässig strukturiert. Typische Metalle sind Platin oder Palladium typische Halbleiter sind Silizium, Titanoxid, oder Zinnoxid. Für Hochtemperaturanwendungen wird auch Siliziumcarbid verwendet.

Eine weitere Variation ergibt sich durch den Einbau einer Isolierschicht zwischen Metall und Halbleiter, die zu einer MIS-Struktur führt. Dabei können bei auf 650 °C geheizten Sensoren Ansprechzeiten für Gase unter 3 ms realisiert werden [Tob99].

## 2.5 Schichtanforderungen

Wenn sich bei einer Relativmessung durch Gasadsorption die Austrittsarbeit eines Materials verändert, dann ist auch das zweite Material dem Gas ausgesetzt. Der gemessene Betrag ist also immer die Summe der beiden Austrittsarbeitänderungen.

Voraussetzung für eine gute Korrelation des Messsignals mit der Gaskonzentration ist, dass ein Material bevorzugt auf das Gas reagiert. Ungünstigster Fall ist es, wenn beide Materialien ihre Austrittsarbeit um den gleichen Betrag und in die gleiche Richtung ändern. Die gemessene Austrittsarbeitdifferenz wäre dann Null (siehe Abbildung 2.3).



Abb. 2.3: Links: Relativmessung ohne Feldänderung und ohne resultierendes Messsignal. Rechts: Relativmessung mit innerer Passivierungsschicht und vollem Messsignal

Wenn eine der beiden Schichten inert gegenüber Gasen ist, oder ihre Reaktion um ein Vielfaches geringer ist, so kann die Änderung der Austrittsarbeit einer gassensitiven Schicht sehr gut über die Relativmessung detektiert werden. Im günstigsten Fall ist das Ergebnis sogar gleich der Absolutmessung, nämlich dann wenn die Passivierungsschicht keinen Beitrag liefert.

Die Abbildung 2.4 zeigt eine Relativmessung mit schlechter Passivierungsschicht und zwei entgegengesetzten Reaktionen.

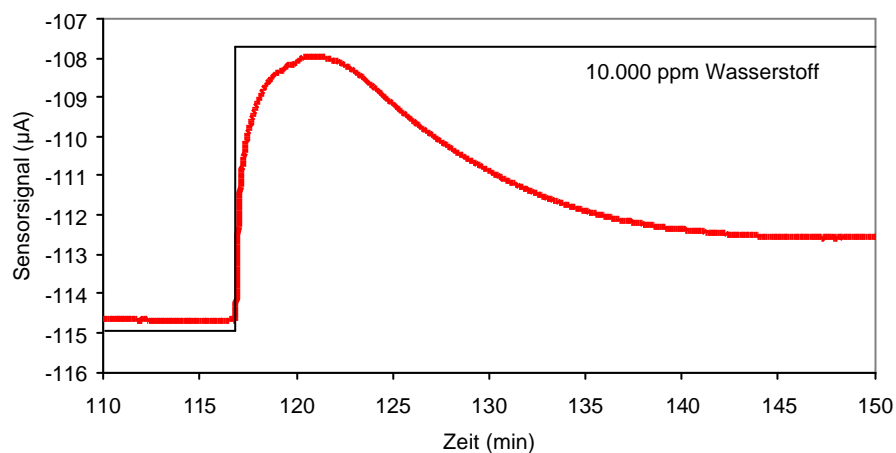


Abb. 2.4: Reaktion der sensitiven Schicht mit kurzer Reaktionszeit und der Passivierungsschicht mit langer Zeitkonstante

Die Konzentration des Gases wurde sprunghaft von 0 auf 10.000 ppm erhöht. Das Sensorsignal zeigt zuerst eine schnelle positive Antwort, die dann von einer negativen Reaktion mit größerer Zeitkonstante überlagert wird. Das Sensorsignal ist nicht verwertbar. Für die Relativmessung muss also eine Passivierungsschicht gefunden werden, die nicht auf das Zielgas reagiert.

Eine weitere wichtige Schichteigenschaft ist, dass die Oberfläche nicht schon bei kleinen Gaskonzentrationen komplett bedeckt wird. Eine Erhöhung der Konzentration führt dann zu keiner weiteren Bedeckung. Die sensitive Schicht ist gesättigt und damit ändert sich die Austrittsarbeit bei Konzentrationserhöhung nicht mehr (siehe Ozonmessungen mit Kalium Iodid in Kap. 5.1).

Die Schicht muss ebenso reversibel auf Gasbeaufschlagung reagieren, das heißt die Gasteilchen müssen bei Reduzierung der Umgebungskonzentration wieder von der Schicht desorbieren. Ein integrierendes Verhalten ist unerwünscht und allenfalls für Einmal-Anwendungen als Dosimeter geeignet.

Um eine hohe Langzeitstabilität des Sensors sicherzustellen muss die Oberfläche gegenüber Umwelteinflüssen chemisch stabil sein. Größte Gefahr sind dafür andere Gase, die unerwünschte Vergiftung der Schicht hervorrufen können. Zum Beispiel kann durch Oxidation eine Oberfläche dauerhaft verändert werden, so dass eine gleich bleibende Empfindlichkeit nicht gegeben ist.

Zusammenfassend muss die sensitive Schicht drei wichtige Forderungen erfüllen:

- Sensitivität
- Stabilität
- Selektivität

Ein Beispiel für eine Schicht, die die ersten beiden Anforderungen sehr gut erfüllt die letzte allerdings nicht, ist in Abbildung 2.5 gezeigt.

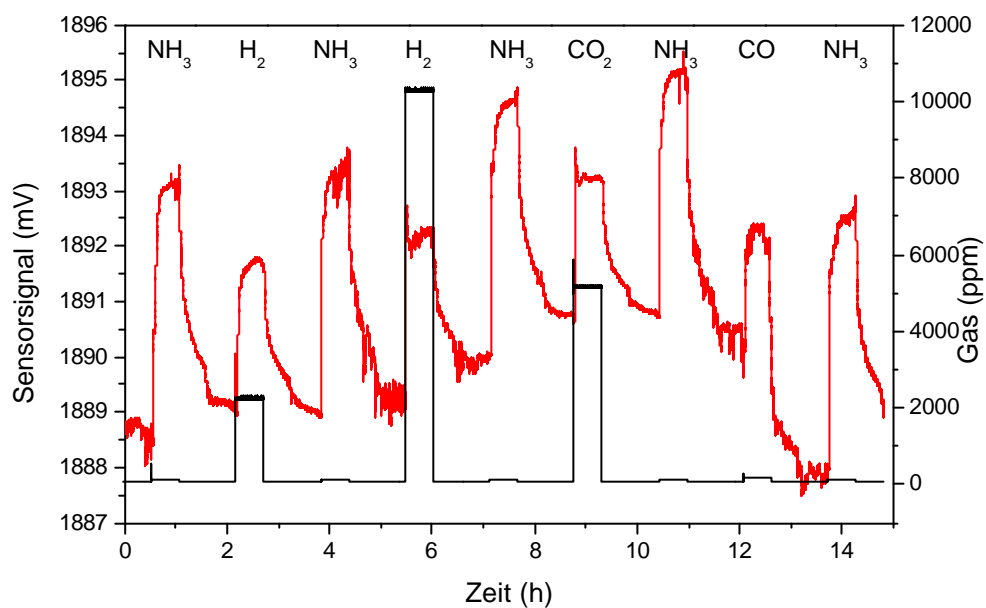


Abb. 2.5: Sensitive Schicht, die auf viele Gase empfindlich ist

Solche Schichten werden derzeit bevorzugt für elektronische Nasen eingesetzt. Eine Aussage bezüglich einer einzelnen Gaskonzentration wird nur sehr aufwendig über die parallele Vermessung verschiedener Schichtvarianten und deren Auswertung mittels mathematischer Algorithmen erreicht.

### 3 FET-Transducer (vom MOSFET zum GasFET)

Der Ausgangspunkt für die Beschreibung und Funktionsweise des GasFET bildet der klassische MOSFET. Die relevanten Kenngrößen und physikalischen Beziehungen werden in Kapitel 3.1 erläutert. Darauf aufbauend werden die notwendigen Änderungen und Erweiterung beschrieben, um den klassischen MOSFET zu einem Gassensor umzubauen. Am Ende des Kapitels werden die beiden speziellen Gassensortypen vorgestellt, die in der Arbeit behandelt werden.

#### 3.1 MOSFET

Die Grundstruktur für einen Silizium MOSFET ist in Abbildung 3.1 dargestellt. In einem intrinsischen oder leicht dotierten Silizium-Substrat wird zuerst ein gegendotiertes Gebiet erzeugt. Die Wanne stellt den elektrisch definierten Substratanschluss (Bulk) für jeden einzelnen Transistor dar. Man kann mehrere Transistoren nebeneinander realisieren, jeder mit seinem eigenen, elektrisch isolierten Substratanschluss. In der Arbeit wird mit Substratanschluss deshalb auch immer dieser Wannenschluss gemeint, in der die die zwei hochdotierten und gut leitenden Source und Drain Gebiete liegen. Zwischen ihnen bildet sich der Kanal aus und darüber befinden sich Isolator und Gateelektrode.

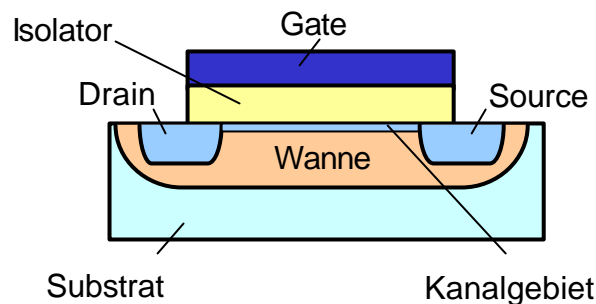


Abb. 3.1: Schematische Darstellung eines MOSFET

Der klassische Transistor verfügt also über vier elektrische Anschlüsse: Source, Drain, Wanne und Gate<sup>4</sup>. Beim Anlegen einer Gatespannung  $U_{GS}$  wird ab einem bestimmten Schwellwert, der Einsatzspannung  $U_T$ , im Kanalgebiet eine Inversionsschicht von Ladungsträgern

---

<sup>4</sup> Die Spannungen, die an den Transistor gelegt werden, sind konventionsgemäß alle auf Source bezogen.



influenziert. Inversion bedeutet, dass die Minoritätsladungsträgerkonzentration in dieser Schicht größer als die Majoritätsladungsträgerkonzentration ist. Für ein p-Substrat sind die Majoritätsladungsträger Löcher und es bildet sich in Inversion ein n-Kanal aus der die n-Gebiete Source und Drain elektrisch verbindet. Inversion tritt ein, wenn die Bänder aufgrund der anliegenden Potentiale so stark verbogen sind, dass  $E_i < E_F$ . Die Abbildung 3.2 zeigt die Verhältnisse im Bandschema.

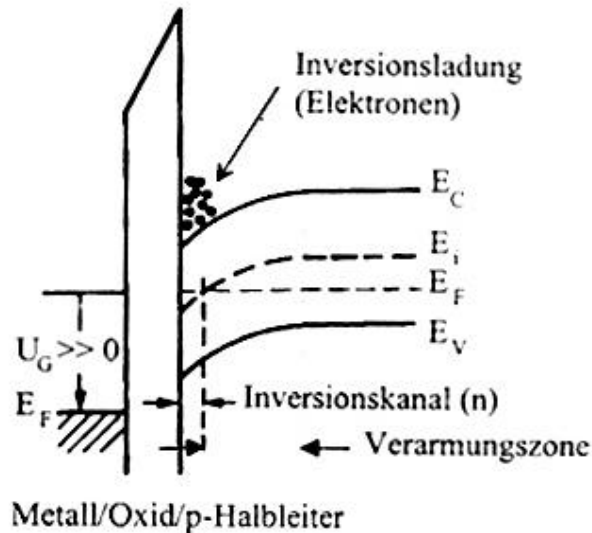


Abb. 3.2: Bandschema mit Darstellung der Inversion

Über eine äußere Spannung  $U_{DS}$  zwischen Source und Drain kann nun ein Strom fließen. Der Kanalleitwert kann über die Gatespannung weiter variiert werden.

Eine wichtige Kenngröße des Transistors ist die Einsatzspannung  $U_T$ . Sie gibt die Spannung an, die mindestens angelegt werden muss, um starke Inversion herbeizuführen. Sie lässt sich durch die Addition der Teilspannungen, die vom Substrat bis hin zum Gate abfallen, beschreiben. Für den linearen Bereich der Kennlinie gilt:

$$U_T = -\frac{Q_{RL}}{C_{Ox}} + 2j_F + j_{MS} - \frac{Q_{Ox}}{C_{Ox}}$$

Die Größe der Einsatzspannung und ihre Einzelbeträge sind von zentralem Interesse für den MOSFET und insbesondere auch für den GasFET.

- $\frac{Q_{RL}}{C_{Ox}}$  gibt den Potentialabfall über die Raumladungszone (typ. 100 mV).
- $2j_F$  ist die Bandverbiegung bei starker Inversion (typ. 500 mV).
- $j_{MS}$  gibt die Austrittsarbeit aller Grenzflächen an (typ. 1 bis 2 V).

- $\frac{Q_{ox}}{C_{ox}}$  gibt den Potentialabfall über die Isolatorschicht an. Die Ursache sind Ladungen an den inneren Grenzflächen (typ. 500 mV).

Wenn der Kanal noch mit Ladungsträgern dotiert ist (Substratdotierung), kommt als weiterer Term  $-\frac{Q_{it}}{C_{ox}}$  hinzu<sup>5</sup>. Damit kann die Einsatzspannung technologisch feinjustiert oder im negativen Fall dejustiert werden.

Die Addition der einzelnen Terme ergibt übliche Einsatzspannungen für Lang-Kanal Feldeffekttransistoren von etwa  $\pm 1$  Volt.

Eine Substratvorspannung  $U_{Sub}$  wirkt sich ebenfalls direkt auf die Einsatzspannung aus, denn sie verändert die Ladungen in der Raumladungszone wie folgt:

$$Q_{RL} = \sqrt{2eN_{A,D}e_{Si}e_0(2\psi_F - U_{Sub})}$$

Eine Substratspannung geht also mit der Wurzelfunktion in die Ladungen und in die Einsatzspannung ein. Abbildung 3.3 zeigt ein Kennlinienfeld, bei die Substratvorspannung als variabler Parameter eingestellt wird.

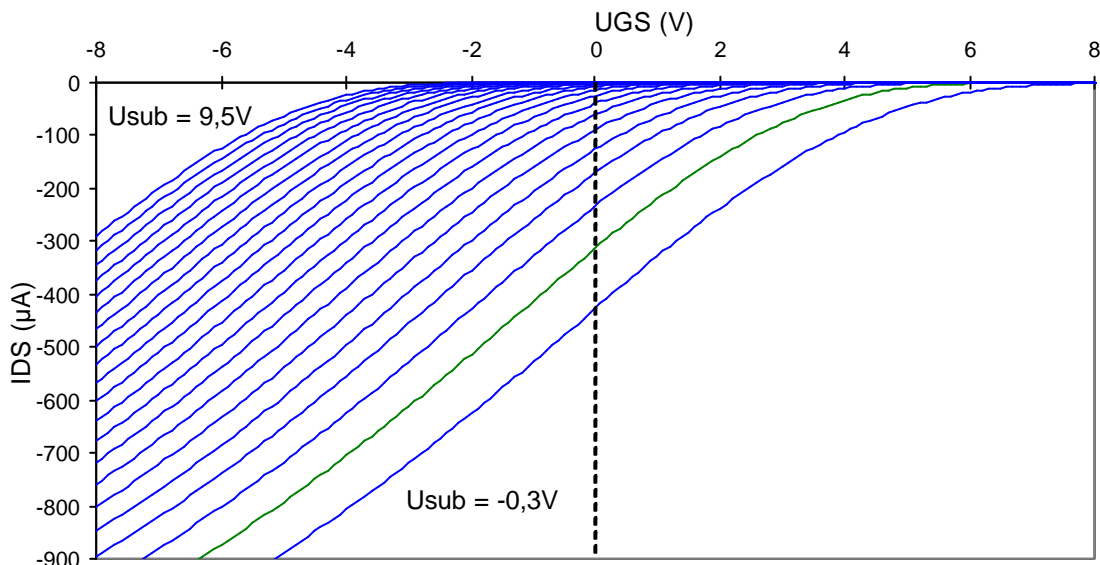


Abb. 3.3: Kennlinienfeld eines p-Kanal Transistors mit Parameter Substratspannung von  $-0,3V$  bis  $9,5 V$ , Schrittweite  $0,5 V$ , die Substratspannung wurde hier bewusst nicht mit Source verbunden.

Mit der Substratspannung lässt sich die Einsatzspannung des Transistors über einen großen Bereich verschieben.

<sup>5</sup> it: interface trapped, gebundene Grenzflächenladungen.

Da die Dioden Substrat-Drain und Substrat-Source immer in Sperrichtung gepolt sein müssen, lässt sich die Kennlinie fast nur in Richtung geringerer Inversion verschieben.

Eine weitere wichtige Kenngröße ist der Kanalstrom  $I_{DS}$ . Legt man eine niedrige Drain/Source-Spannung  $U_{DS}$  an, so zeigt der von den Elektronen oder Löchern getragene Kanalstrom  $I_{DS}$  ein ohmsches Verhalten, das heißt der Strom nimmt linear mit  $U_{DS}$  zu; der Kanalwiderstand ist konstant. In diesem Bereich starker Inversion, der auch als Arbeitsbereich für die Gassensoren verwendet wurde, gilt folgende Gleichung:

$$I_{DS} = m \cdot C \frac{W}{L} (U_{GS} - U_T) U_{DS}$$

Dabei steht  $\mu$  für die Beweglichkeit der Ladungsträger,  $C$  für die Gesamt-Kapazität der Gate-Kanal-Struktur und  $W/L$  beschreibt das Verhältnis von Kanalweite zu Kanallänge.

Wird die Drainspannung größer als die Differenz von Gatespannung und Schwellspannung  $U_{DS} \geq |U_{GS} - U_T|$ , so tritt Sättigung des Stromes ein. Oberhalb dieses Spannungswertes wächst  $I_{DS}$  nicht weiter an, sondern bleibt unabhängig von  $U_{DS}$  konstant. Der Grund dafür ist, dass der Kanal von der Drainseite her eingeschnürt wird (Pinch-off Effekt). Ab hier dominieren Diffusionseffekte der Ladungsträger, die unabhängig von der angelegten Spannung  $U_{DS}$  sind.

Mit den bisher erläuterten Eigenschaften lassen sich vier Transistortypen klassifizieren. Abbildung 3.4 gibt einen Überblick über die Typen, die Einsatzspannungen und deren Kennlinien.

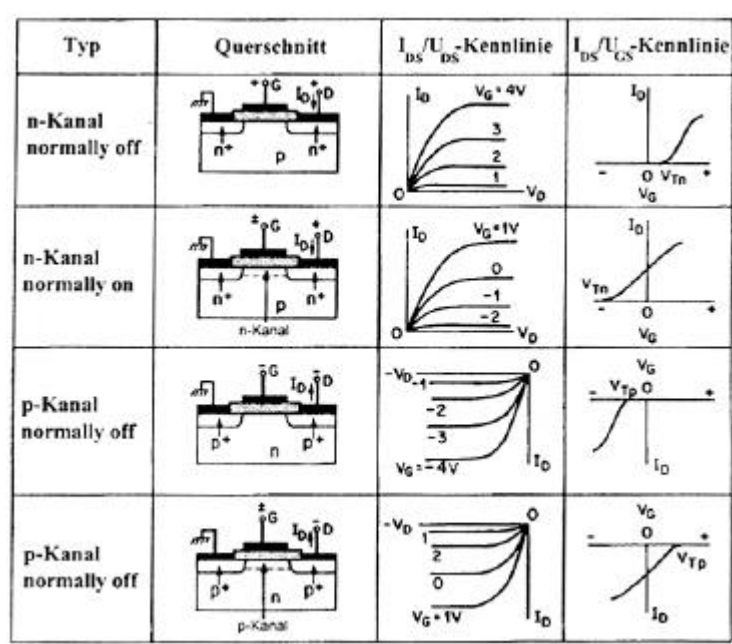


Abb. 3.4: Die vier verschiedenen Transistortypen und ihre Kennlinien.  $I_{DS}/U_{DS}$ : Ausgangskennlinie,  $I_{DS}/U_{GS}$ : Eingangskennlinie

## 3.2 ISFET

Einen Feldeffekttransistor kann man als Sensor verwenden, wenn die Einflussgrößen die auf den Transistor wirken, insbesondere die Einsatzspannung durch die zu messende Größe verändert wird. Um diese Steuerung zu ermöglichen ist es im einfachsten Falle nötig, das Standard-Gate mitsamt seiner Passivierung zu entfernen. Mit einem Bauteil, das dann nur aus einer Source-Drain-Strecke mit Isolator besteht, wurden erste Messungen in Flüssigkeiten von dem Holländer Piet Bergfeld durchgeführt [Ber70]. Mit einer speziellen Passivierungsschicht bzw. Membran können mit diesem ISFET (Ionen Selektiven FET)  $H^+$ -Ionen nachgewiesen werden und damit den pH-Wert von Flüssigkeiten bestimmt werden (Abb. 3.5).

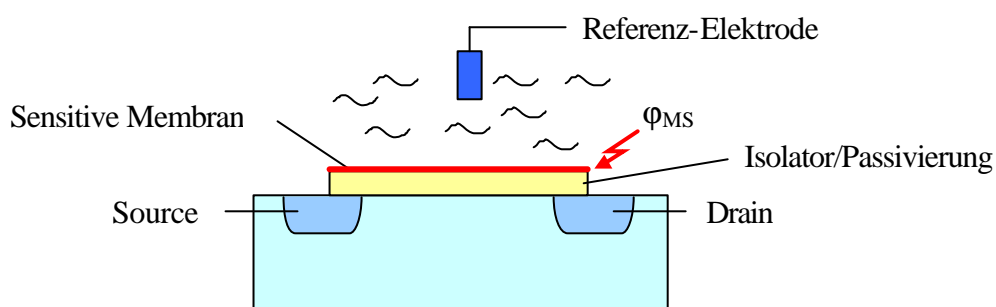


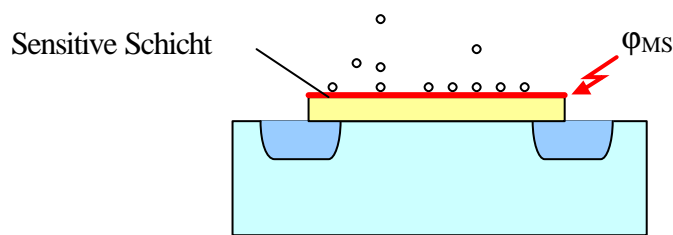
Abb. 3.5: Prinzip ISFET mit sensitiver Membran als pH-Sensor

Diese Fühlertechnologie blieb allerdings lange Zeit auf den Laboreinsatz beschränkt. Einschränkungen bei der Temperaturbeständigkeit, dem pH-Messbereich und der Zuverlässigkeit verhinderten über zwei Jahrzehnte den erfolgreichen Einsatz dieser Technologie im industriellen Umfeld. In den 80er Jahren griff die Firma Honeywell Bergfelds Entwicklung auf und entwickelte sie weiter. Unter anderem wurden mit der patentierte "Backside-Bonding" Technologie die elektrischen Anschlüsse des Halbleiterchips auf die Chiprückseite verlegt und dadurch ein optimaler Schutz der elektrischen Anschlüsse durch eindiffundierende Prozessmedien erreicht [Hon03].

## 3.3 GasFET

Aufbauend auf den Erkenntnissen des ISFET, wurde versucht das gleiche Messprinzip auch für Gase zugänglich zu machen. Auf der Isolatoroberfläche bringt man eine gasempfindliche

Schicht auf, die bei Gasbeaufschlagung die Austrittsarbeit  $f_{MS}$ <sup>6</sup> ändert. Damit sollte sich die Einsatzspannung des Transistors verschieben. Abbildung 3.6 zeigt diese denkbare Variante.



*Abb. 3.6: MOSFET mit sensibler Schicht anstatt dem Gate. Gasreaktion auf der Oberseite des Isolators bewirkt Austrittsleistungsänderung aber keine Einsatzspannungsverschiebung und kein Messsignal.*

Mit diesem einfachen Aufbau ist es nicht möglich die Austrittsleistungsänderung  $\Delta f_{MS}$  über eine Einsatzspannungsverschiebung zu detektieren, da die Debye-Länge der Oberflächenpotentialänderung (Reichweite der Störung) nur wenige 10 nm beträgt und damit zu gering ist, um in den Kanal zu wirken. Die sensitive Schicht und der Isolator schirmen die Oberflächenpotentialänderung ab. Aufgrund einer fehlenden Referenzelektrode kann sich auch kein elektrisches Feld aufbauen. Wenn als sensitive Schichten leitende Materialien verwendet werden ist ein Durchgreifen der Austrittsleistungsänderung auf den Kanal in keinem Falle möglich und der Einfluss auf den Transistor gleich Null.

### 3.3.1 Lundström FET

Will man dennoch leitende Schichten, z.B. Edelmetalle, als sensitive Schicht verwenden, so bietet sich eine spezielle technologische Modifikation der Schicht an. Das Gate wird so präpariert, das es für das Zielgas durchlässig ist. In Abbildung 3.7 ist ein schematischer Querschnitt solch eines Aufbaus dargestellt.

---

<sup>6</sup> Eigentlich sollte man von  $f$  oder  $f_{SL}$  (Schicht-Luft) sprechen, aus der Transistorbeschreibung wird hier das gebräuchliche  $f_{MS}$  verwendet.

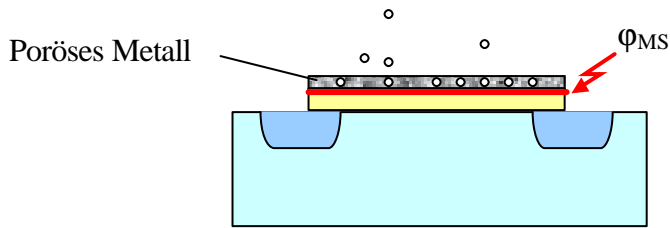


Abb. 3.7: Prinzip des Lundström FET mit Palladium-Gate und Wasserstoff als Zielgas

Transistoren mit metallisch diffusiblen Gates sind technologisch gesehen klassische MOSFETs mit üblichen Oxiddicken, die zu üblichen Steilheiten, Flächenkapazitäten und elektrischen Eigenschaften führen. Wenn das Gas das durchlässige Gate passiert, koppelt sich der physikalische Effekt des Grenzflächendipols in der Grenzschicht Metall-Isolator ein und wirkt als additiver Term auf die Einsatzspannung des Bauelements wie bei einem normalen MOSFET. Dieses „Workfunction-Engineering“ ist allerdings reversibel, wenn die Gaskonzentration wieder zurückgenommen wird. Dieser Sensortyp wurde von Ingemar Lundström erstmals mit Palladium als Gatematerial und Wasserstoff als Zielgas aufgebaut [Lun75, Lun76]. Dieser Sensor konnte nur Wasserstoff detektieren, weil es als kleinstes Gasmolekül durch 100 nm dickes Palladium an die Grenzfläche diffundieren kann. Versuche mit dünneren Pd-Schichten und zusätzlicher Strukturierung die Diffusion für andere Gase (z.B. CO) zu erhöhen und im Gegenzug mit Deckschichten (z.B. Al) die Wasserstoffempfindlichkeit zu verringern führten nur zu mäßigen Erfolgen [Kre82].

Der Hauptnachteil dieser Lundström-Variante ist die geringe Anzahl gassensitiver und zugleich gasdurchlässiger Schichten. Um diese Nachteile zu überwinden wurde der Suspended Gate FET entwickelt.

### 3.3.2 Suspended Gate FET

Der Suspended Gate FET (SGFET) ist eine Weiterentwicklung des Lundström FET mit der Intension, die eingeschränkte Schichtauswahl aufzulösen. Das Ziel dabei ist es, die Austrittsarbeitsänderung einer Oberfläche ungehindert in den Kanal einzukoppeln. Das Gas soll nicht an einer Grenzfläche Isolator-Schicht sondern an einer Schicht-Luft Grenzfläche anlagern. Zu diesem Zweck muss das Gate wie eine Brücke aufgebaut werden. In der Patentschrift von Janata wird in Anspruch 1 angemeldet [Jan83]: „... a bridge member mounted to said insulating layer so as to form a gap therebetween ... allowing for passage of fluid into said gap ... being capable of having an electrical charge imposed upon it ...”

Wesentlich ist also der für Umgebungsgase zugängliche Zwischenraum, der zwischen dem sensitiven Gate und dem Gateisolator erzeugt wird und durch den die Wechselwirkung der umgebenden Medien mit der Oberfläche der sensitiven Schicht gewährleistet ist. Abbildung 3.8 zeigt den schematischen Aufbau des Suspended Gate FET:

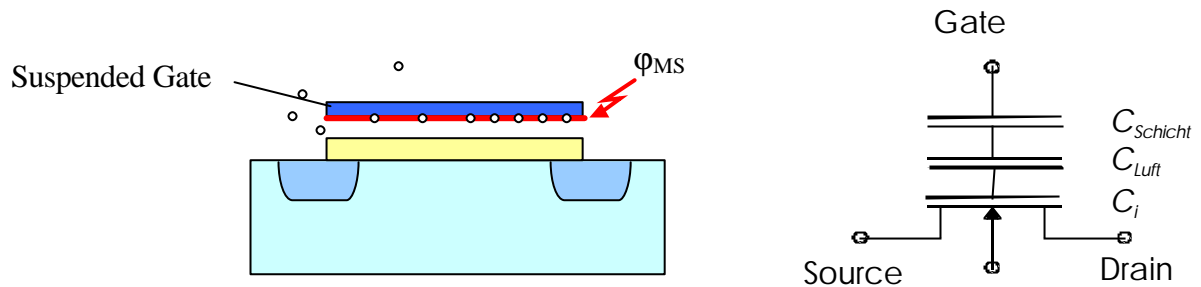


Abb. 3.8: Prinzip des Suspended Gate FET (SGFET) mit Ersatzschaltbild

Dieser Aufbau ermöglicht Gasen einen unbeschränkten Zugang zur sensitiven Schicht. Dort können sich die Gase anlagern und eine Austrittsarbeitsdifferenz  $f_{MS}$  an der Schichtoberfläche hervorrufen. Die Ansprechzeiten dieses Aufbaus sind kurz, da das Gas nicht erst durch eine Schicht an eine Grenzfläche diffundieren muss. GasFETs mit Luftspalt haben den weiteren großen Vorteil, dass die Auswahl der sensitiven Schicht kaum Einschränkungen unterliegt. Das einzige Kriterium für eine Schicht lautet, sie muss glatt, mit einer Rauigkeit kleiner 1  $\mu\text{m}$ , abscheidbar sein. Als Materialienarten können Metalle, Halbleiter, Isolatoren, auch Salze oder organische Materialien verwendet werden. Wegen des großen Abstands des Gates vom Kanal aufgrund der Luftspalthöhe und der geringen Dielektrizitätskonstante ergibt sich eine kleine Einkoppelkapazität  $C_{Ges}$ . Die Gesamtkapazität ist die Summe der in Serie liegenden Einzelkapazitäten und aufgrund der dominierenden kleinen Luftspaltkapazität näherungsweise  $C_{Ges} = C_{Luft}$ . Um zu einer vernünftigen Steilheit  $\mu \cdot \frac{W}{L} \cdot C_{Ges} \approx \mu \cdot \frac{W}{L} \cdot C_{Luft}$  zu gelangen, muss das Verhältnis  $W/L$  groß gewählt werden, wobei den üblichen Technologien hier Grenzen gegeben sind.

Der Signalbeitrag des SGFET stammt neben dem Beitrag der Grenzfläche Sensitiv-Schicht/Gas immer auch von der Grenzfläche Isolator/Gas. Deren Eigenschaften sind in der konventionellen Mikroelektronik als problematisch bekannt und bedürfen einer sorgfältigen Auswahl.

In dieser Arbeit werden nur GasFETs mit Luftspalt also SGFETs betrachtet. SGFET ist hier gleichzusetzen mit der auch gebräuchlichen Bezeichnung HSGFET (Hybrider SGFET). Dies beschreibt den technologischen Fortschritt des Aufbaus des Sensors, weg von einer monolithischen, hin zu einer hybriden Bauform (siehe Kapitel 4.1).

Ein wirklicher Unterschied besteht dagegen zum Floating Gate FET (FGFET). Dieser verfügt auch über einen Luftspalt, der allerdings vom Auslesetransistor räumlich getrennt ist. Abbildung 3.9 zeigt einen schematischen Querschnitt durch den FGFET.

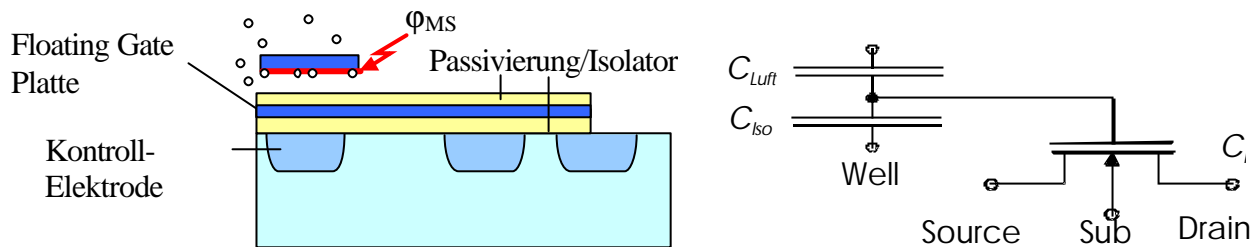


Abb. 3.9: Prinzip des Floating Gate FET (FGFET) mit Ersatzschaltbild

Die Änderung des Kontaktpotentials koppelt über den Spannungsteiler bestehend aus Gate, Floating Gate und Kontroll-Elektrode, in den Transistor ein. Der Auslesetransistor ist hier wie ein konventioneller MOSFET ausgeführt, das heißt dessen Steilheit  $\mu \cdot \frac{W}{L} \cdot C_i$  ist aufgrund der großen Kapazität  $C_i$  hoch. Diese elektrische Empfindlichkeit wird durch den Spannungsteiler

steiler  $\frac{C_{Luft}}{C_{Luft} + C_{Iso}}$ , der technologisch unvermeidbar wesentlich kleiner als 1 ist, reduziert.

Im weitesten Sinn ist der FGFET auch ein Suspended Gate FET. Der wesentliche Unterschied ist die Einkopplung des Messsignals über die floatende Gate Platte. Diese Trennung von Transistor und Auslesekapazität wurden von Gerginschew und Schipanski 1995 erstmals vorgeschlagen [Ger95]<sup>7</sup>.

Als Überbegriff werden für diese beiden Sensortypen, SG- und FGFET die Bezeichnung „GasFET mit Luftspalt“ verwendet. Der verwendete SGFET ist ein n-Kanal normally-on Typ. Als FGFET kommen normally-on und normally-off p-Kanal Transistor zum Einsatz.

<sup>7</sup> Dieser noch aus zwei verschiedenen Bauteilen aufgebaute Sensor, dessen Gate auch nicht gegen äussere Einflüsse passiviert war, wird auch als CCFET (Capacitive Controlled FET) bezeichnet.



## 4 GasFET mit Luftspalt

Ziel dieser Arbeit ist, funktionierende Prototypen der beiden GasFET Varianten mit Luftspalt (SG- und FGFET) aufzubauen und zu untersuchen. Dieses Kapitel beschreibt die generischen Eigenschaften des GasFET, also die Transducer Eigenschaften ohne speziell auf gasspezifische Merkmale einzugehen. Die applikationsspezifischen Eigenschaften werden in den beiden folgenden Kapiteln 5 und 6 anhand des Ozon- und des Wasserstoffsensors näher erläutert.

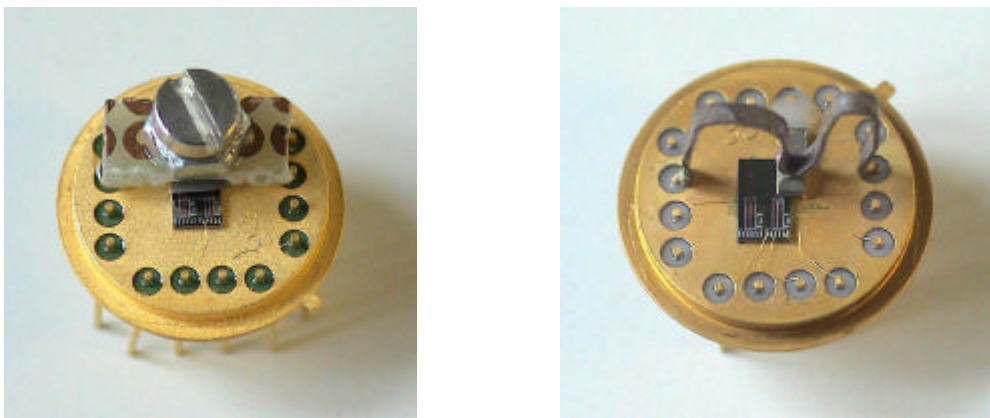
### 4.1 Historie

Die Universität der Bundeswehr entwickelt seit 1990 GasFETs mit Luftspalt. Erste Aufbauvarianten wurden monolithisch hergestellt, das heißt der komplette Sensor besteht aus ein und demselben Körper. Der Prozessablauf beginnt mit der Source- und Drain-Implantation sowie der Isolierung und Passivierung des Kanals. Der spätere Luftspalt wird in Form eines Spacers (Polymer oder Aluminium) abgeschieden. Darüber werden die sensitive Schicht und das metallische Gate aufgebracht, das sowohl den elektrischen Kontakt herstellt als auch das Gate mechanisch stabilisiert. Am Ende des Prozesses wird der Spacer selektiv herausgeätzt und der entstandene Freiraum bildet den Luftspalt. Das Gas kann nun zwischen Passivierung und sensitiver Schicht eindringen. In verschiedenen Veröffentlichungen wurde die entwickelte Technologie vorgestellt [Lor90], erste Gasmessungen mit dem Bauteil gezeigt [Pec91] und Simulationsrechnungen des elektrischen Feldes in der Luftlücke durchgeführt [Ger93]. Die Abbildung 4.1 zeigt ein Platin Gate, das monolithisch und freihängend auf dem Silizium Chip prozessiert wurde.



Abb. 4.1: Freigeätztes und freihängendes Platin Gate [Lor90]

Die eingeschränkten Möglichkeiten der Schichtauswahl und der Schichtpräparation mit diesem Aufbau führten zur Entwicklung eines hybriden Aufbaus. Sensorchip (Source-Drain-Strecke mit Passivierung) und Gate mit sensitiver Schicht bestehen zu Beginn des Prozesses aus zwei Teilen. Das Grundmaterial beider Teile ist Silizium. Die Präparation der sensitiven Schicht auf dem Gate ist nun beinahe beliebig möglich, da das zunächst noch einzelne Gate mit seiner Oberfläche für alle Abscheidemethoden zugänglich ist. Die Schicht muss lediglich auf dem Silizium haften und sich glatt abscheiden lassen. Chip und Gate werden danach aufeinander gelegt, justiert und fixiert. Diese hybride Aufbaumethode wurde erstmals bei Eisele, Flietner und Doll erwähnt und patentiert [Eis93]. Die Technologie wird im Detail in den Veröffentlichungen [Fli94.1, Fli94.2, Leu94] dargestellt. Abbildung 4.2 zeigt frühe Sensoren mit hybridem Aufbau. Der Sockel spielte für die Montage des hybriden Gates noch eine wichtige Funktion. An ihn wurden die Kräfte, die das Gate auf den FET pressen abgeleitet. Die genaue Justage erfolgt über die Vermessung der Eingangskennlinie und die maximale elektrische Steilheit des Transistors.



*Abb. 4.2: Montage des hybriden GasFET mittels Schraube oder Feder (ca. 1994 bis 1996)*

## 4.2 SGFET

Bei dem im Folgenden vorgestellten SGFET wird eine einfachere und zuverlässigere Aufbau- und Verbindungstechnik verwendet. Das Design des GasFET wurde gemeinsam vom Inst. für Physik der Universität der Bundeswehr und dem Fraunhofer Institut IZM (vormals IFT) entworfen. Die Herstellung des Chips erfolgt in einem modifizierten CMOS Prozess in 1,0  $\mu\text{m}$  Technologie. Als Kanaltyp wurde aufgrund der höheren Beweglichkeit ein n-Kanal Transistor gewählt. Der Transistor ist zur elektrischen Isolation in einer p-Wanne eingebaut.

Um verschiedene Steilheiten zu testen wird die Kanalweite einzelner Chips variiert. Folgende W/L-Verhältnisse wurden realisiert: 680/4, 1.000/4, 3.000/4 und 10.000/4. Nur die Variante mit dem größten W/L-Verhältnis hat eine ausreichende Steilheit. Die Abbildung 4.3 zeigt diesen Sensor Chip in der Aufsicht.

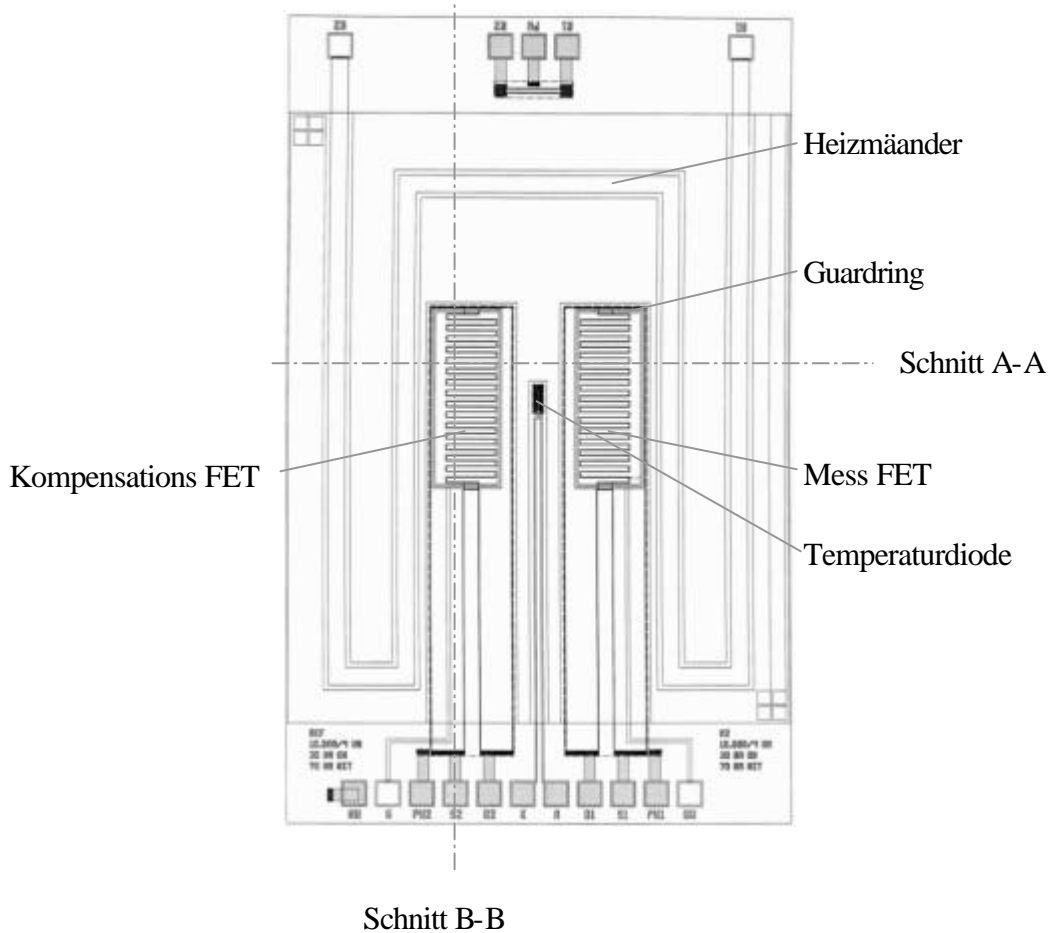


Abb. 4.3: Layout des SGFET mit Doppeltransistor (Mess- und KompensationsFET) beide mit  $W = 10.000 \mu\text{m}$  (mäandriert) und  $L = 4 \mu\text{m}$ , Temperaturdiode in der Mitte, Goldheizerbahnen links und rechts

Für dieses hohe W/L-Verhältnis musste der Kanal mäandriert werden, um die Chipmaße noch kompakt zu halten. Auf dem Chip wurde zudem ein baugleicher zweiter FET prozessiert, der als Kompensations-Transistor für Quereffekte dient. Abbildung 4.4 zeigt die Anordnung der einzelnen Funktionsgruppen.

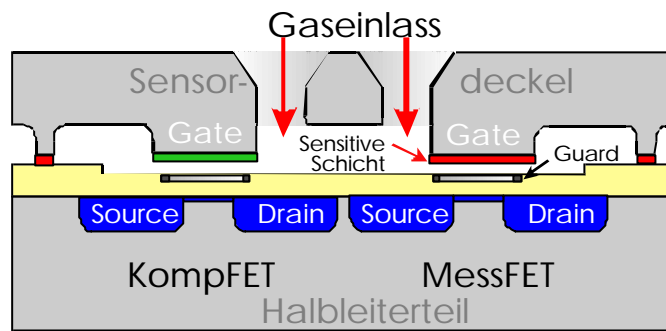


Abb. 4.4: Schematischer Querschnitt durch den SGFET mit Mess- und KompensationsFET, Schnitt A-A

Die beiden Transistoren sind elektrisch baugleich und unterscheiden sich nur durch ihre chemische Schicht am Gate. Die Schicht des MessFET ist idealerweise nur auf das Zielgas empfindlich. Die Schicht des KompFET sollte für das Zielgas chemisch inert sein und idealerweise die gleichen sensitiven Eigenschaften wie der MessFET gegenüber Querempfindlichkeiten haben. Für die Applikation Wasserstoffsensoren gibt es ein solch nahezu ideales Schichtpaar (Kap. 6).

Um einen stabilen Betrieb zu gewährleisten ist die Verwendung von Guardringen notwendig. Sie schirmen die elektrisch empfindlichen Kanalbereiche ab, denn Ladungsänderungen über dem Kanalgebiet verschieben ungewollt die Einsatzspannung. Das Umschließen des Kanalbereiches mit einem elektrischen Ring verhindert, dass weder Ladungen hinein noch aus dem Bereich heraus fließen können. Die Nullpunktstabilität und die Driftneigung können damit erheblich verbessert werden [Bur03, Zim01].

Der Herstellungsprozess ist größtenteils CMOS-kompatibel, wobei der Gateisolator die deutlichste Veränderung vom Standardprozess erfährt. Statt eines 20 nm dicken Gateoxids, das mit einer Polysiliziumelektrode abgedeckt wird, wird hier ein 20 nm dickes Gateoxid mit einem 70 nm dicken Siliziumnitrid abgeschieden. Bei dem Nitrid handelt es sich um ein sehr kompaktes und hydrophobes LPCVD-Nitrid (Low-Pressure-Chemical-Vapor-Deposition). Dieser Zweischichtisolator wird durch eine 800 nm dicke Abscheideoxidschicht vor dem Einfluss weiterer Prozessschritte geschützt und erst am Prozessende in einem Nassätzprozess wieder freigelegt. Wichtig dabei ist, dass bei diesem Ätzprozess keine Ladungsträger in die Isolierschicht eingebaut werden, die die Einsatzspannung stark verschieben würden. Die Höhendifferenz von leitfähigem Kanal bis zur Oberfläche des Chips beträgt nach Ende aller 229 Prozessschritte 1,8  $\mu\text{m}$ . Die Abbildung 4.5 zeigt den Schichtaufbau des Sensors.

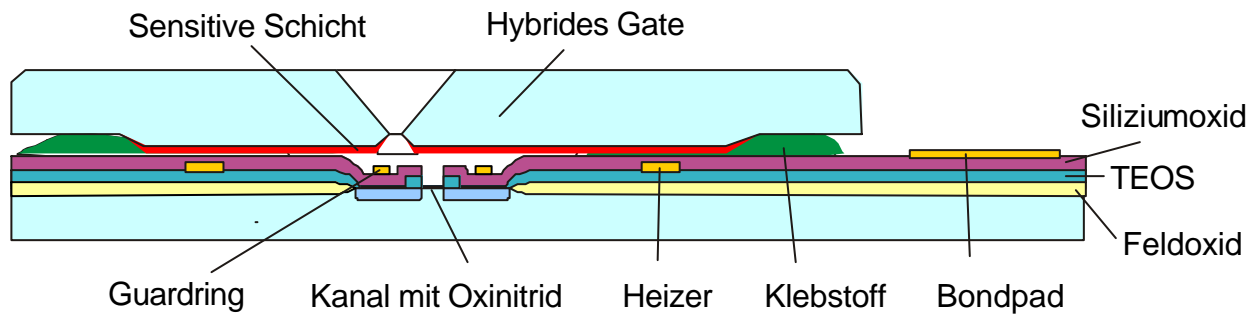


Abb. 4.5: Querschnitt des SGFET mit Schichtaufbau, Schnitt B-B

Eine große Herausforderung beim SGFET ist die Einsatzspannung richtig zu treffen. Er muss normally-on sein, damit er aufgrund der kleinen Gatekapazität im Enhancement-Mode (normally-off) nur über sehr große Spannungen geöffnet werden kann. Dies erfordert eine präzise Einstellung der Dotierimplantation. Um diese Schwellspannung sicher zu treffen wird die Charge gesplittet und mit vier unterschiedlichen Phosphorimplantationsdosen von  $3,5$  bis  $6,5 \cdot 10^{11}$  gefahren. Die höchste Dosis liefert bei  $100$  nm Isolatorstärke und direkt aufliegender Aluminium Gateelektrode eine Schwellspannung von  $-0,4$  Volt. Die Einsatzspannung des aufgebauten Sensors liegt bei etwa  $-40$  Volt.

Der Sensorchip wird außerdem mit einem Widerstandsheizger, der Temperaturen bis max.  $130^\circ\text{C}$  erlaubt ausgestattet. Mit dem Parameter Temperatur können Ansprechzeit, Sensitivität und Selektivität gezielt beeinflusst werden. Wenn nötig können mit einer Heizung auch Feuchteprobleme minimiert oder bei sehr tiefen Temperaturen Adsorptionsvorgänge überhaupt erst ermöglicht werden (Kap. 4.8 und 6.2.5). Als Heizungselement ist eine mäandrierende,  $400$  nm dicke Leiterbahn aus Gold aufgedampft, die einen Widerstand von ca.  $35 \text{ } \Omega$  aufweist [Neu02]. Damit lässt sich bei  $6$  Volt Spannung etwa  $1$  Watt Heizleistung erzeugen. Die Goldschicht ist durch eine  $350$  nm dicke Oxidschicht abgedeckt die den Heizwiderstand vom hybriden Gate isoliert.

Die Funktionsgruppen Kompensationsstruktur mit verschiedenen Schichtkombinationen und der Guardring des hier vorgestellten Sensortyps wurden zum Patent angemeldet [Zim01].

### 4.3 FGFET

Der FGFET hat als wichtigste technologische Änderung im Vergleich zum SGFET zusätzlich eine floatende Gate Platte. Diese leitende und zur Umgebung isolierte Platte ermöglicht die

Verschiebung der Einsatzspannung eines Auslesetransistors wie in einem EEPROM<sup>8</sup>, wenn sich die Ladungsverteilung auf ihr ändert. Als weitere Anschlusselektrode kommt die Kontroll-Elektrode hinzu. Einen Querschnitt zeigt die Abbildung 4.6.

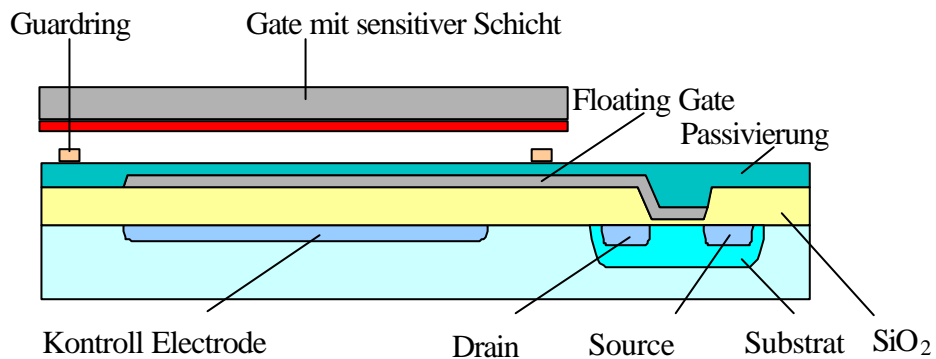


Abb. 4.6: Querschnitt durch den FGFET

Die folgenden Abbildungen 4.7 zeigen die Feldplatte in einem Querschliff, einmal in Aluminium und einmal in Polysilizium ausgeführt.

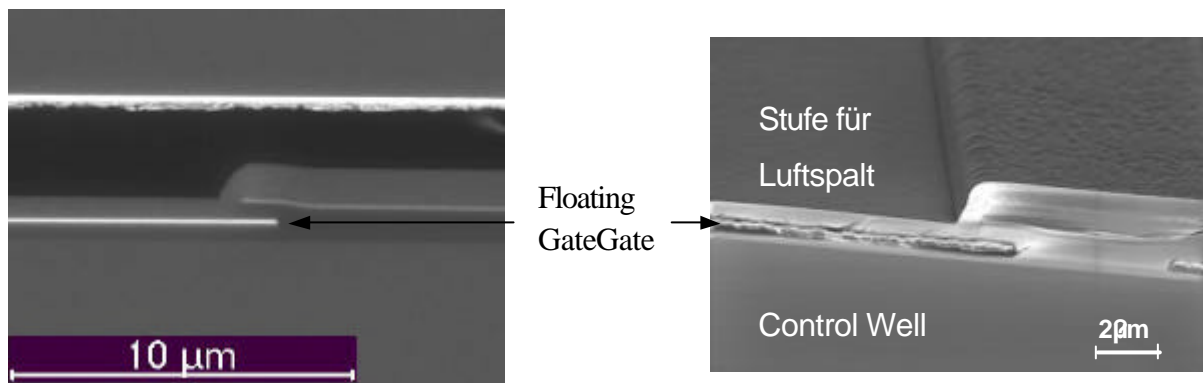


Abb. 4.7: SEM Aufnahmen des Floating Gates. Links mit mikromechanisches Gate, rechts ohne Gate

Der hier verwendete Halbleiterteil weist fünf dieser FGFET auf einem Chip auf. Er wird von der Firma Micronas in einem 0,45 µm Prozess hergestellt. Dabei unterscheiden sich die fünf Einzelkanäle nur in Material und Tiefe, in der sie im Halbleiter vergraben sind. Abbildung 4.8 zeigt die Anordnung der Feldplatten. Ein Auslestransistor ist daneben vergrößert dargestellt.

<sup>8</sup> Beim EEPROM wird das Floating Gate durch kurze Tunnelströme aufgeladen und setzt durch die Einsatzspannungsverschiebung des angeschlossenen Transistors das Bit.

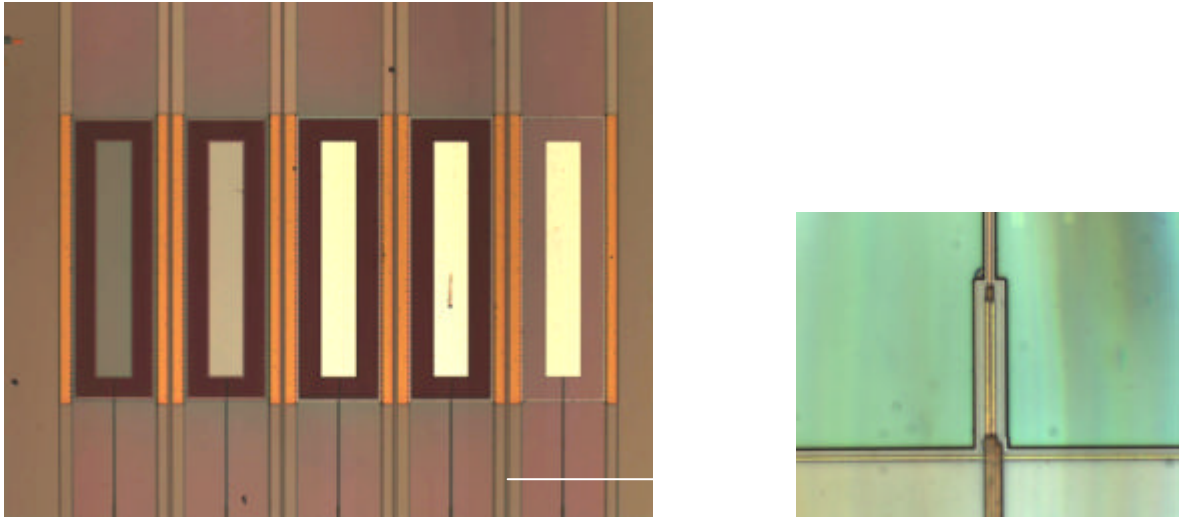


Abb. 4.8: Links: Fünf Feldplatten des FGFET, Oberflächen von links nach rechts: Nitrid auf Polysilizid, Polysilizid, Nitrid auf Al, Al, Nitrid auf Al; rechts: Auslesetransistor (vergrößert) der unter jeder Feldplatten angeordnet ist.

Die interessantesten Varianten sind die mittleren Feldplatten. Die Materialien und Topologien dieser Feldplatten sind:

- Kanal 2: Wolfram-Polysilizid, Luftspalthöhe: 2,9  $\mu\text{m}$
- Kanal 3: PECVD-Nitrid auf Al/Cu, Luftspalthöhe: 1,8  $\mu\text{m}$
- Kanal 4: Al/Cu, Luftspalthöhe: 2,2  $\mu\text{m}$

Mit Vergleichsmessungen dieser drei Passivierungsschichten gegen die gleiche sensitive Schicht bekommt man gute Aussagen über die Eignung der Schichten für spezielle Gasanwendungen (Kap.6.2.6).

#### 4.4 Gate-Deckel

Die zu entwickelnden Gassensoren sollen eine hohe Ansprechempfindlichkeit und eine kurze Ansprechzeit haben. Um die hohe Ansprechempfindlichkeit zu erreichen, muss das Gate direkt auf dem FET aufliegen, sodass die eingestellte Luftspalthöhe von 1,8  $\mu\text{m}$  nicht vergrößert wird.<sup>9</sup> Weitere Voraussetzung ist, dass der Gatedeckel für sich glatt ist. Anstelle von Silizium können auch polierte Keramikplättchen als Gatedeckel verwendet werden [Dae99, Mei01]. Um eine schnelle Ansprechzeit zu erreichen muss die Länge, die das Gas in

<sup>9</sup> Bei grösserem Luftspalt ändert sich die Einkoppelung der Austrittsarbeitsänderung nicht, allerdings wird das Signal-Rausch-Verhältnis schlechter, sodass die Empfindlichkeit insgesamt sinkt.

dem nur 1,8  $\mu\text{m}$  hohen Kanal zwischen FET und Gate zurücklegen, so kurz wie möglich gehalten werden [Fli94.3]. Das heißt der Gaseinlass muss so dicht wie möglich an den Messkanal herangeführt werden. Aus der Montagegenauigkeit des Gates auf dem Chip von 5  $\mu\text{m}$  wird die Gaskanallänge im Layout auf 20  $\mu\text{m}$  festgelegt.

Für die Mikrostrukturierung dieses Gaseinlasses und der Gates kommt sowohl das trockenchemische Plasmaätzen als auch das nasschemische KOH-Ätzen in Frage. Beide Möglichkeiten wurden realisiert.

### **Trockenchemisch geätzte Gates**

Um die relativ kleinen Sensordeckel (ca. 3 x 4  $\text{mm}^2$ ) nicht einzeln bearbeiten zu müssen werden sie an kleinen Stegen nebeneinander aufgehängt und gleichzeitig aus einem 3'' Silizium-Wafer prozessiert. In diesem Wafer sind die Deckel während und nach der Herstellung kompatibel mit den Standardmethoden der Halbleitertechnologie für Reinigung, Prozessierung, Transport und Beschichtung.

Mit der Plasmaätztechnik genügt es eine einseitige Prozessierung der Gates vorzunehmen. Der gesamte Strukturierungsprozess erfordert lediglich ein einmaliges Aufbringen der ätzresistiven Maske. Diese wird dann in zwei Photolithographieschritten an den nötigen Stellen geöffnet und das offenliegende Silizium wird geätzt. Die beiden verwendeten Masken sind in Abbildung 4.9 gezeigt.

In einem ersten Schritt wird der helle Teil von Maske 1 geätzt. Dabei wird zum einen das Gate bis auf den kleinen Haltesteg freigestellt, und außerdem der Gaseinlass geätzt. Dieser Ätzschritt geht durch den ganzen Wafer und setzt eine sehr resistente Hardmask voraus. Es wird vor dem Belichtungsschritt 200  $\mu\text{m}$  dickes Aluminium aufgesputtert und nachfolgend mit PNA strukturiert. Die schwarzen Maskenflächen entsprechen später auf dem Wafer den Aluminiumflächen.

In dem zweiten Schritt wird die Alu-Hardmask unverändert übernommen. Mit Maske 2 wird das verbleibende Aluminium auf dem Wafer erneut strukturiert, sodass in dem folgenden Ätzschritt nur die sensitive Schicht (senkrechte Balken) und die Füßchen als ungeätzte Flächen übrig bleiben. Mit diesen liegt das Gate später auf dem Chip auf. Dieser Ätzschritt wird etwa 50  $\mu\text{m}$  tief ausgeführt und schafft damit genau den Platz, den der Kleber für die Verbindung benötigt.



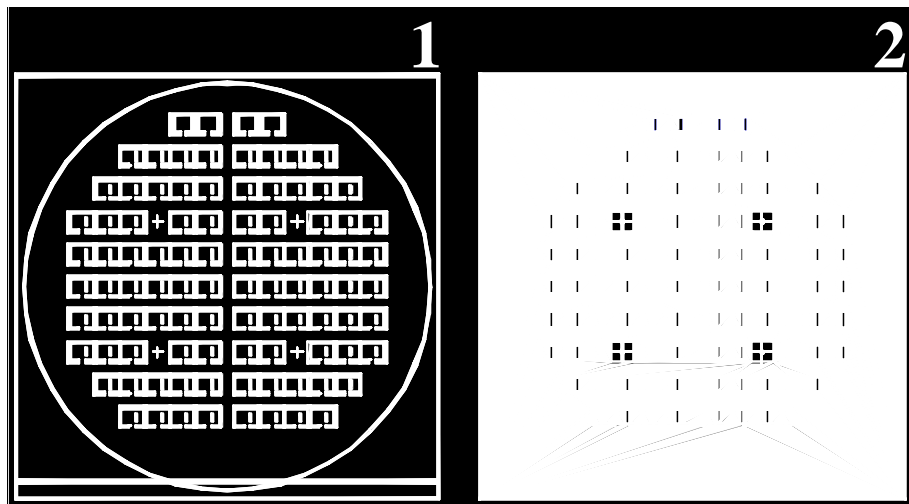


Abb. 4.9: Masken für Gateprozessierung mit trockenchemischen Plasmaätzen, alle Gates mit Luftleinlass außer der erste Reihe

Auf dem Maskenlayout ist noch ein weiterer Gatetyp verwirklicht, der auf den zentral liegenden Gaseinlass verzichtet (erste Reihe). Die Funktion des Gaseinlasses übernimmt hier direkt die Gatekante. Dieser Universaltyp ist speziell für Sensoren anderer Hersteller gedacht, die unterschiedliche Chip und Kanal-Geometrien aufweisen.

Ein prozessierter 3''-Wafer ist in Abbildung 4.10 gezeigt. Darauf wurden 96 Gates, bei einer Ausbeute von nahezu 100 % prozessiert; das heißt fast alle Gates sind mechanisch einwandfrei.

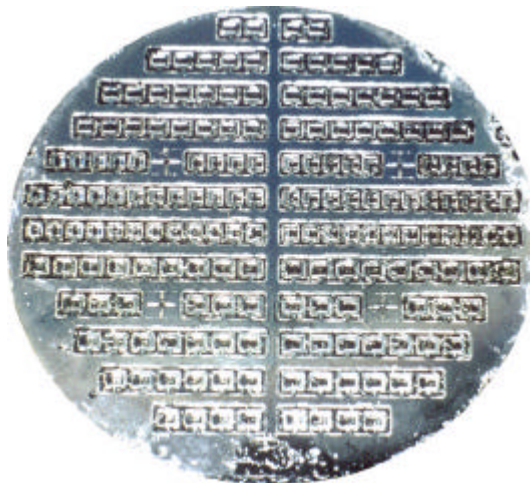
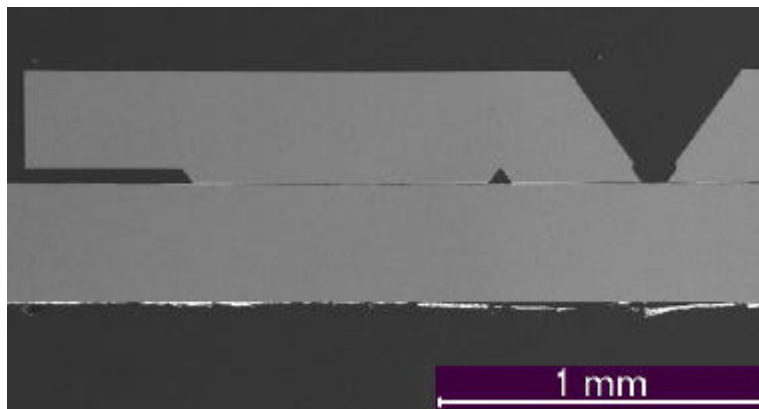


Abb. 4.10: Trockenchemisch prozessierter 3''-Wafer mit verschiedenen Gate-Geometrien, am Rand wurde die Alu-Hardmask von der Ätzlösung angegriffen

### Nasschemisch geätztes Gate

Mit den Erfahrungen aus den trockenchemisch geätzten Gates, wurde zusammen mit dem IMSM ein neues Gatedesign für nasschemisches Ätzen mit KOH-Ätzlösung entworfen.

Aufgrund der zwar anisotropen, aber nicht senkrechten Ätzflanken die mit 45 % KOH-Lauge erzeugt werden<sup>10</sup>, musste der Gaseinlass von beiden Seiten geätzt werden. Ein Ätzvorgang nur von der Unterseite, wie beim trockenchemischen Ätzen würde den Gaseinlass auf der Unterseite zu breit werden lassen. Die minimale Öffnung wäre mindestens  $\sqrt{2} \cdot 380 \mu\text{m}$  (Waferdick  $e$ ) = 540  $\mu\text{m}$  breit. Der Silizium Wafer muss für eine Strukturierung auf Ober- und Unterseite deshalb beidseitig poliert vorliegen. Das Gatelayout wurde speziell für die Zwei-Kanal-Lösung (Mess- und Kompensationstransistor auf einem Chip) entworfen und verfügt deshalb über zwei Gaseinlässe. Eine weitere Änderung betrifft die Auflagefläche zum Transistor. Aufgrund der sehr sauberen Montagebedingungen im Reinraum konnte das Gate so konstruiert werden, dass es größtenteils vollflächig auf dem Transistor aufliegt. Eine gute Wärmeleitung von der integrierten Chip-Heizung auf die sensitive Schicht konnte somit gewährleistet werden. Die geätzten Vertiefungen für die Aufnahme des Klebers und der Gaseinlass sind in Abbildung 4.11 im Querschnitt zu sehen.



*Abb. 4.11: Querschnitt durch den Sensor, links: 50  $\mu\text{m}$  hohe Klebelasche, mitte: Ätzgraben für Temperaturdiode, rechts: Gaseinlass (zum Teil gleichzeitige KOH-Ätzung von beiden Seiten)*

Die Form des unteren Teils des Gaseinlasses ist durch den Prozessablauf bedingt: Der erste Ätzschritt wird 300  $\mu\text{m}$  tief nur von oben geätzt. Die zweite Siliziumätzung erfolgt nach dem Strukturieren der Hardmask auf der Unterseite von beiden Seiten gleichzeitig. Die Ätzzeit wird so gewählt, dass weitere 50  $\mu\text{m}$  Silizium entfernt werden. Der maximale Siliziumabtrag beträgt in Summe 400  $\mu\text{m}$  und garantiert damit ein Durchätzen der Gaseinlasskanäle.

---

<sup>10</sup> Der Ätzwinkel mit KOH beträgt 54,7° in Silizium. Das ist genau der Winkel, den die 100-Ebene (Waferoberfläche) zur 111-Ebene (Ätzstoppebene) einnimmt.

Nach Entfernen von Nitrid- und Oxidschicht werden die Wafer einer oxidativen Reinigung in Caroscher Säure unterzogen und anschließend mit der Wafersäge vereinzelt. Im Ultraschallbad werden sie mit Aceton, Alkohol und Wasser von den Sägepartikeln befreit. Vor dem eigentlichen Aufbringen der Schicht wird die Silizium-Oberfläche noch mit Argon vom „Native-Oxide“ befreit.

## **4.5 Aufbau und Verbindungstechnik**

Die Aufbau- und Verbindungstechnik (AVT) des Gassensors unterliegt einer Reihe spezifischer Anforderungen:

- Staubfreie Umgebungsbedingungen
- Exakte laterale und vertikale Positionierung
- Dauerhafte Fixierung des Gates

Um die notwendige partikelfreie Montage der Verbindung zu gewährleisten findet der Bondvorgang im Reinraum statt (Reinraumklasse 10). Für die exakte Positionierung wird der Silizium-Sensordeckel kopfüber von einem Schwenkarm auf dem Transistor positioniert. Die Abbildung 4.12 zeigt den manuell zu bedienbaren Flip-Chip-Bonder der Fa. Finetech<sup>11</sup>.

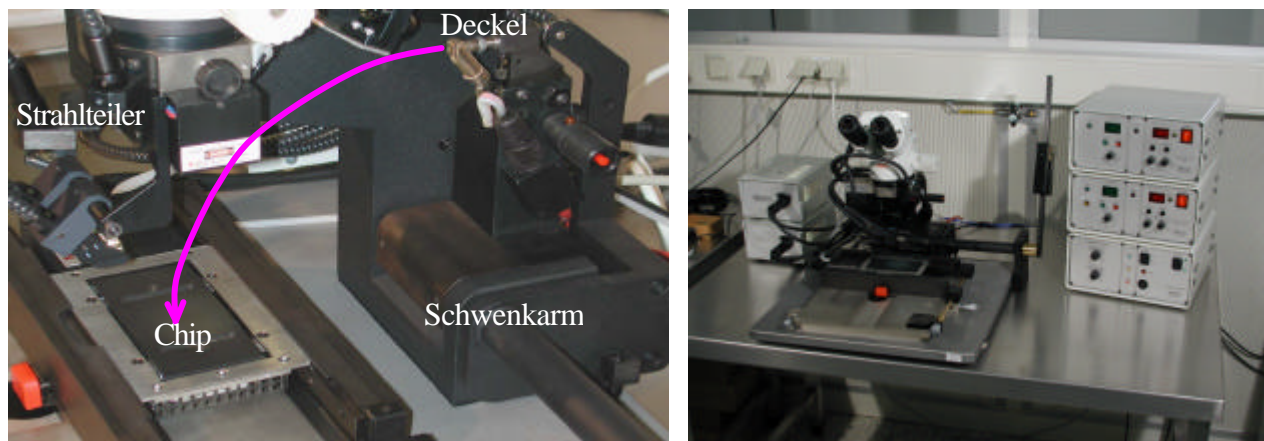


Abb. 4.12: Links Montage von Sensordeckel (Gate) und Transistor (Chip) mittels Strahlteileroptik und Schwenkarm in Flip-Chip-Technik. Rechts: Flip-Chip-Bonder von Finetech: Bondmodul mit Mikroskop (mitte), Lampenmodul (links) und Kontroll- und Heizungsregelung (rechts)

Noch getrennt voneinander, der Deckel am Schwenkarm gehalten und der Chip auf der Heizplatte, werden die beiden Komponenten mittels einer Strahlteileroptik und eines Kreuztisches exakt zueinander positioniert. Ein gebondeter SGFET sieht in der Strahlteileroptik wie in Abbildung 4.13 aus.

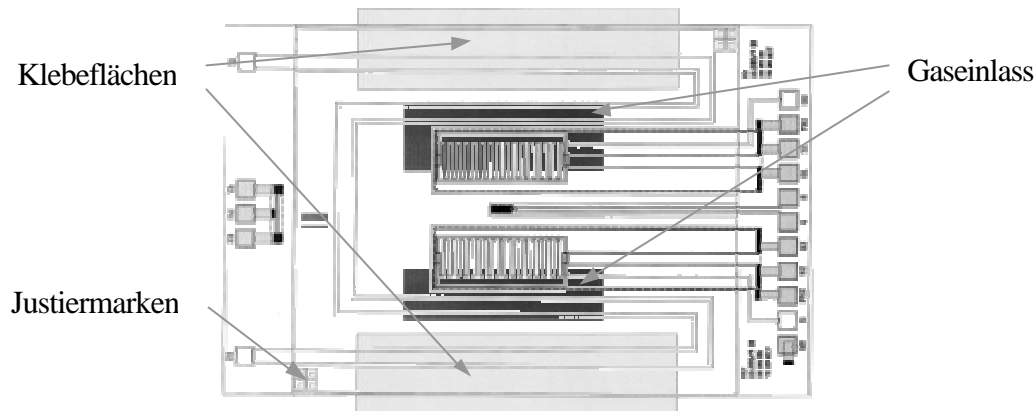


Abb. 4.13: Schematischer Blick durch den transparenten Deckel auf den SGFET

Justiermarken sind jeweils vier Quadrate, die diagonal in die Ecken des Gates und des Chips eingätzt sind. Die großen Lufteinlässe auf der Oberseite laufen kegelförmig zusammen und bilden knapp neben den mäandrierten Kanälen den Einlass für die Gase. Die großen Klebeflächen bieten genügend Platz für vier Klebepunkte. Die Fixierung des Deckels

<sup>11</sup> Der Flip-Chip-Bonder lässt sich für die automatisierte AVT mit Pick-Up-Modul, Videosystem zur automatischen Bildfeldeerkennung, motorisiertem Positioniertisch, Bondkraftautomat und automatischem Dispenser ausstatten [Fin02].

geschieht unter folgender Vorgehensweise: Der Kleber wird mit einem Dispenses oder einer kleinen Nadel am Rand der Klebevertiefungen aufgetragen. Dieser Zwei-Komponenten-Kleber (Epo-Tek H54) ist äußerst stabil gegen thermomechanische Spannungen bis 500 °C. Eine weitere wichtige Eigenschaft ist, dass er bereits bei 80 °C in der vertretbaren Zeit von 15 min aushärtet. Damit können als sensitive Schicht auch Materialien aufgebracht werden, die sehr temperaturempfindlich sind, wie z.B. Kalium Iodid. Danach wird der Arm umgelegt und das Gate liegt wie gewünscht auf dem Chip abgesenkt. Der Deckel wird mit einer Kraft von 100 N auf den Chip gepresst. Durch Heizen der Proben- und der Substrataufnahme auf 80 °C wird der Kleber polymerisiert und ausgehärtet. Der fertige Sensor kann nach 15 min. entnommen werden.

Mit der Flip-Chip-Montage hat man eine sehr gut geeignete Methode für die Herstellung der Sensoren. Sie bietet vor allem mit den speziell entwickelten, mikromechanischen Gatedeckeln hervorragende elektrische Eigenschaften der Sensoren.

## 4.6 Packaging

Für die Montage des Sensorchips wird der 12-polige T0 8-Sockel verwendet, der als Quasi-Standard in der Sensorik und insbesondere Gassensorik weit verbreitet ist. Sockel und Anschlussdrähte sind vergoldet und durch Glasdurchführungen elektrisch isoliert. Die Abbildung 4.14 zeigt diese Sockelform, wobei der linke Sockel aus einer Leiterplatte selbst gebaut ist.



*Abb. 4.14: Fotos von aufgebauten Prototypen: links Ozonsensor mit Sockel-Eigenbau, rechts Wasserstoffsensoren mit Doppelsensoren auf T0-8 Sockel mit zusätzlichem Isolierplättchen und unten mit Filterkappe*

Diese Sockel haben den Vorteil, dass sich die Sensoren einfach darauf befestigen (kleben) und bonden lassen. Für den Feldversuch kann der Sensor noch mit einer Kappe verschlossen

werden. Der Kontakt zur Umwelt erfolgt dann über eine semipermeable Membran, die Umwelteinflüsse wie Staub oder Wasserspritzer vom Sensor abhält. Als Membranmaterial wurden Versapro und Supor der Fa. Pall ausgewählt. Diese Materialien zeichnen sich durch eine kleine Porengröße sowie eine hohe Undurchlässigkeit gegenüber Wasser und Öl aus und wurden speziell für den Einsatz im Automobilbereich entwickelt. Die Membran wird im Innern der Kappe mit einem füllstofffreien Klebstoff eingeklebt. Die Kappe selber kann im Rollenschweißverfahren mit dem Sockel verbunden werden, oder mit einem leitfähigen Kleber aufgeklebt werden. Für den Prototypenaufbau sind diese hochwertigen Gehäuse sehr geeignet. Für eine Serienfertigung ist das Packaging jedoch zu aufwendig und teuer. Als Alternative bieten sich Kunststoff DIL-Gehäuse an, in welche die Membran direkt eingeschweißt werden kann.

## 4.7 Elektrische Charakterisierung

Die elektrische Charakterisierung behandelt die Steilheit und das Signal zu Rausch Verhältnis des Sensors.

### 4.7.1 Transducer Steilheit

Die Transducer-Steilheit oder Empfindlichkeit berechnet sich für die beiden Transistorvarianten wie folgt:

$$S = \frac{e}{V_{Drain}} \frac{\partial I_{Drain}}{\partial U_{Gate}} = \begin{cases} \mu \frac{W}{L} C_{Ges} & \text{SGFET} \\ \mu \frac{W}{L} C_i \frac{C_{Luft}}{C_{Luft} + C_{Iso}} & \text{FGFET} \end{cases}$$

Die Steilheit ist ein Maß dafür, wie stark sich der Strom bei Variation der Spannung bzw. bei Änderung der Austrittsarbeit ändert. Für den SGFET berechnet sich die Flächenkapazität  $C_{Ges}$  mit der Luftspalthöhe von  $d = 1,8 \mu\text{m}$  zu  $C_{Ges} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ pF}/\mu\text{m}^2$ .

Für den von der Firma Micronas realisierten FGFET wird mit der Oxiddicke von 13,5 nm eine Flächenkapazität von  $C_i = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ pF}/\mu\text{m}^2$  angegeben [Fre02]. Das  $W/L$  ergibt sich mit  $50 \mu\text{m}/0,5 \mu\text{m}$  zu 100. Für den FGFET ergibt das mit  $C_{Iso} = 2,76 \cdot 10^{-5} \text{ pF}/\mu\text{m}^2$  (thermisches  $\text{SiO}_2$ ),  $C_{Luft} = 3,42 \cdot 10^{-6} \text{ pF}/\mu\text{m}^2$  (1,75  $\mu\text{m}$  Luftlücke plus 700 nm  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) einen Faktor

$$\frac{C_{Luft}}{C_{Luft} + C_{Iso}} = 0,11$$

Dieser Wert stellt den oberen Grenzwert dar, denn in der Praxis ist durch die Montage der sensitiven Schicht über dem Floating Gate eher mit einer größeren Luftlücke und damit einer kleineren Kapazität  $C_{Luft}$  zu rechnen (Partikelverunreinigungen).

Mit der Beweglichkeit für Elektronen von  $\mu_n = 1 \cdot 10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und für Löcher  $\mu_p = 5 \cdot 10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , mit den beiden W/L-Verhältnissen von 2500 und 100 ergeben sich für beide Typen die gleichen theoretischen Steilheiten:

$$S = \begin{cases} 1250 \mu\text{S}/\text{V} & \text{SGFET (n-Kanal)} \\ 1250 \mu\text{S}/\text{V} & \text{FGFET (p-Kanal)} \end{cases}$$

Als Drainspannung wurde in der Regel 100 mV verwendet, was zu Steilheiten von 125  $\mu\text{S}$  führt. Diese werden in der Praxis vom SGFET allerdings bei weitem nicht erreicht.

Die Ein- und Ausgangskennlinienfelder des n-Kanal SGFET zeigt die Abbildung 4.15 jeweils für den KompFET und den MessFET.

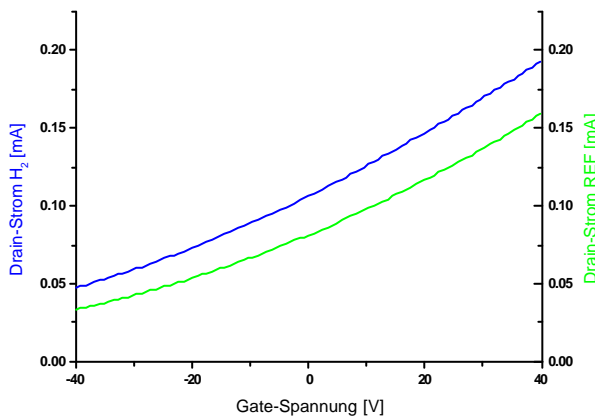
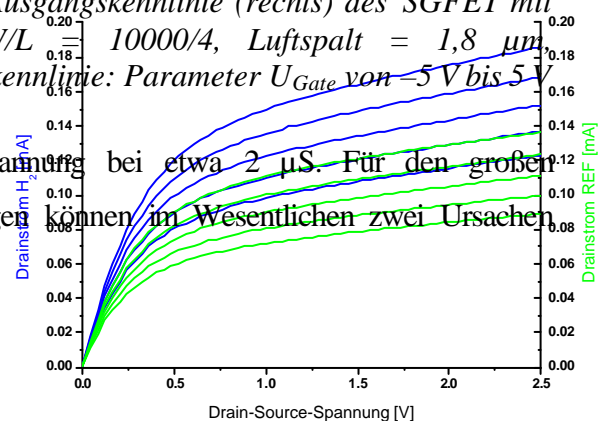


Abb. 4.15: Eingangskennlinie (links) und Ausgangskennlinie (rechts) des SGFET mit Messkanal und Kompensationskanal, W/L 10000/4, Luftspalt = 1,8  $\mu\text{m}$ . Eingangskennlinie:  $U_{DS} = 0,5 \text{ V}$ , Ausgangskennlinie: Parameter  $U_{Gate}$  von -5 V bis 5 V

Die gemessene Steilheit liegt bei 0 Volt Gatespannung bei etwa 2  $\mu\text{S}$ . Für den großen Mismatch im Vergleich zu den obigen Berechnungen können im Wesentlichen zwei Ursachen verantwortlich gemacht werden:



- Die elektrischen Leitungen zu den Source- und Drain-Gebieten sind nicht symmetrisch ausgeführt. Da die Zuleitungen in Poly-Silizium hergestellt sind haben sie einen von Null verschieden spezifischen Widerstand. Der effektive Widerstand für die näher am Pad liegenden Kanalgebiete ist damit geringer, als für die weiter entfernten Gebiete (siehe auch Bild 4.3). Durch diesen zusätzlichen Potentialabfall steht möglicherweise nicht die gesamte Kanalweite  $W$  zur Verfügung was die Steilheit verringert.
- Durch die Mäandrierung des Kanals entstehen durch die vielen spitzen Winkeln höhere Feldstärken, als in den parallelen Regionen. Damit sind Kanalfeldstärke und Kanaldriftstrom über die gesamte Kanalweite nicht homogen verteilt. Das reduziert die effektive Kanalweite ebenso wie die Steilheit.

Das Eingangskennlinienfeld des p-Kanal FGFET zeigt die Abbildung 4.16.

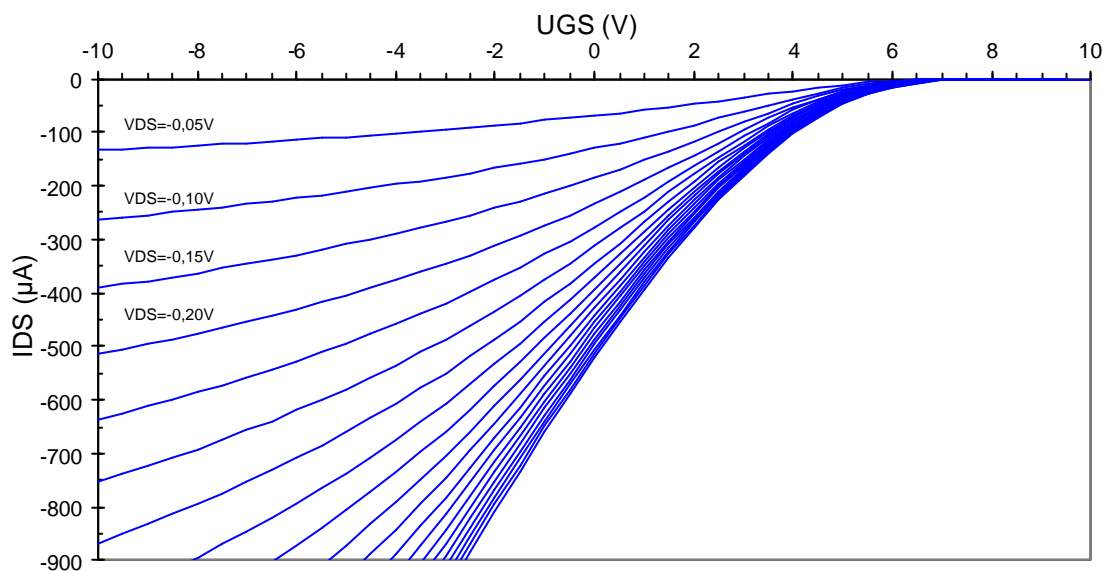


Abb. 4.16: Eingangskennlinienfeld FGFET,  $W/L = 50/0,5$ , Spannungsteiler 1:9, Luftspalt  $1,8 \mu\text{m}$ , Parameter  $U_{SD}$  von  $-0,05 \text{ V}$  bis  $-1,0 \text{ V}$

Für den FGFET werden Steilheiten bis zu  $100 \mu\text{S}$  erreicht. Diese geringeren Abweichungen vom Sollwert können mit dem nicht planen Aufliegen des Gates auf dem Chip erklärt werden. Eine kleine Staubverschmutzung, die den Luftspalt um  $1 \mu\text{m}$  vergrößert verschlechtert die Steilheit schon von  $125 \mu\text{S}$  auf  $85 \mu\text{S}$ .

In der Praxis sind bereits Steilheiten von  $10 \mu\text{S}$  völlig ausreichend, da Austrittsarbeitänderungen von  $10 \text{ mV}$  zu Stromänderungen von  $0,1 \mu\text{A}$  führen. Diese sind



für CMOS-Transistoren hoch und leicht detektierbar. Zudem liegen sie weit über dem Rauschen des Source-Drain-Stromes.

#### 4.7.2 Signal zu Rausch Verhältnis

Für ein hohes Signal zu Rausch Verhältnis S/N ist eine hohe Steilheit notwendig. Je höher die Steilheit, desto größer auch das Signal S und desto höher S/N. Trotz gleicher Steilheiten unterscheiden sich die beiden Transistorvarianten aber im Signal zu Rausch Verhältnis.

Beim SGFET bewirkt eine Austrittsarbeitsänderung  $\Delta F$  an der sensitiven Schicht eine Verschiebung der Einsatzspannung um denselben Betrag ( $\Delta V_T = \Delta F$ ). Beim FGFET bewirkt der kapazitive Spannungsteiler, dass nur ein Bruchteil der Austrittsarbeitsänderung (hier 11 %) am Auslesetransistor anliegt. Der Sensor verliert durch den Spannungsteiler an Empfindlichkeit.

Fügt man beide Informationen zusammen so ergibt sich für die hier aufgebauten Transducer ein um etwa 10-mal besseres Signal zu Rausch Verhältnis des FGFET gegenüber dem SGFET. Das heißt der FGFET kann kleine Signale besser auflösen als der SGFET. Durch den Layoutfehler der Zuleitungen und die dadurch bedingte geringe Steilheit zeigen allerdings beide Transistortypen etwa das gleiche Signal/Rausch Verhältnis bzw. die gleiche Auflösung. Mit gut geschirmten Anschluss- und Signalleitungen sind in der Praxis Auflösungen  $\Delta F/e$  kleiner 1 mV möglich.

### 4.8 Temperatureinfluss

Es werden zwei unterschiedliche Möglichkeiten vorgestellt, um den Temperatureinfluss zu minimieren.

#### 4.8.1 Isothermer Arbeitspunkt

Um den Temperatureinfluss physikalisch beschreiben zu können, betrachtet man den Kanalstrom. Für linearen Teil der Kennlinie eines Transistors gilt:

$$I_{Drain} = \mathbf{m} \frac{W}{L} C_i (V_G - V_T) V_D$$

mit  $C_i$  = Isolator-Kapazität zwischen Kanal und Gate,  $V_D$  = Drainspannung,  $V_G$  = Gate-Spannung<sup>12</sup>. Die Temperatur wirkt nur auf zwei Größen, die Beweglichkeit  $\mu$  und die Einsatzspannung  $V_T$ . Nach der Temperatur abgeleitet ergibt sich rein mathematisch:

$$\frac{dI_{Drain}}{dT} = \underbrace{\frac{W}{L} C_i (V_G - V_T) V_D \frac{d\mathbf{m}}{dT}}_I - \underbrace{\mathbf{m} \frac{W}{L} C_i V_D \frac{dV_T}{dT}}_{II}$$

Der Temperaturgang des Drainstroms  $I_{Drain}$  setzt sich zusammen aus dem Term (I), der die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit  $\mu$  beschreibt und dem Term (II), der den Einfluss auf die Einsatzspannung  $V_T$  wiedergibt.

Zu (I): Die effektive Beweglichkeit  $\mu$  wird ausgedrückt durch den empirischen Zusammenhang:

$$\mathbf{m}(T) = \mathbf{m}(300K) \cdot \left( \frac{T}{300K} \right)^{-a_n} \quad a_n = 1 \text{ bis } 2$$

Der Exponent  $a_n$  variiert dabei je nach Qualität des leitfähigen Kanals an der Grenzfläche Si/SiO<sub>2</sub>. Damit ergibt sich für Term (I) der Zusammenhang:

$$\frac{W}{L} C_i (V_G - V_T) V_D \frac{\partial \mathbf{m}}{\partial T} = \frac{1}{\mathbf{m}} \frac{\partial \mathbf{m}}{\partial T} I_{Drain} = -\frac{a_n}{T} I_{Drain}$$

Zu (II): Die Einsatzspannung  $V_T$  setzt sich vereinfacht aus folgenden Termen zusammen:

$$V_T = \frac{F_{MS}}{q} - \frac{Q_{Ox}}{C_i} + 2\psi_F - \frac{Q_{RI}}{C_i}$$

mit  $F_{MS}$  = Austrittsenergie Gate-Metall und Siliziums,  $q$  = Elementarladung mit Vorzeichen des vorliegenden Ladungsträgertyps,  $Q_{Ox}$  = Oxidladungen,  $\psi_F$  = Fermipotential,  $Q_{RI}$  = Ladung in der Raumladungszone.

Die Temperatur beeinflusst in erster Näherung nur das Fermipotential  $\psi_F$  und die Ladung der Raumladungszone  $Q_{RI}$ .

$$\frac{dV_T}{dT} = \left( 2 - \frac{1}{C_i} \frac{\partial Q_{RI}}{\partial \psi_F} \right) \frac{\partial \psi_F}{\partial T} \quad \text{und} \quad Q_{RI} = q N_{A,D} \sqrt{\frac{4\epsilon_0 \epsilon_{Si}}{N_{A,D}} \left( \frac{\psi_F}{-q} \right)}$$

mit  $N_{A,D}$  = Akzeptor- bzw. Donator-Dotierkonzentration.

Nach Differentiation erhält man:

<sup>12</sup> Sämtliche Spannungen beziehen sich auf das Source-Potential.

$$\frac{dV_T}{dT} = \left( 2 - \frac{1}{C_i} \frac{Q_{Rl}}{2\Psi_F} \right) \frac{\partial\Psi_F}{\partial T}$$

Zusammenfassend ergibt sich für die temperaturabhängige Drainstrom-Änderung:

$$\frac{dI_{Drain}}{dT} = \underbrace{-\frac{a}{T} I_{Drain}}_I - \underbrace{m \frac{W}{L} C_i V_D \left( 2 - \frac{1}{C_i} \frac{Q_D}{2\Psi_F} \right)}_{II} \frac{d\Psi_F}{dT}$$

Unabhängig vom Kanaltyp sind die Terme (I) und (II) immer negativ. Bei gegebener Drainspannung  $V_D$  lässt sich durch Variation des Drain-Stromes  $I_{Drain}$  über die Gate-Spannung  $V_G$  ein Arbeitspunkt finden, bei dem  $dI_{Drain}/dT$  minimal wird: Dieser Punkt heißt Isothermer Arbeitspunkt.

Zur experimentellen Bestimmung dieses ausgezeichneten Punktes wird die Eingangskennlinie des FGFET bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die Abbildung 4.17 zeigt, dass sich alle Eingangskennlinien in einem Punkt schneiden.

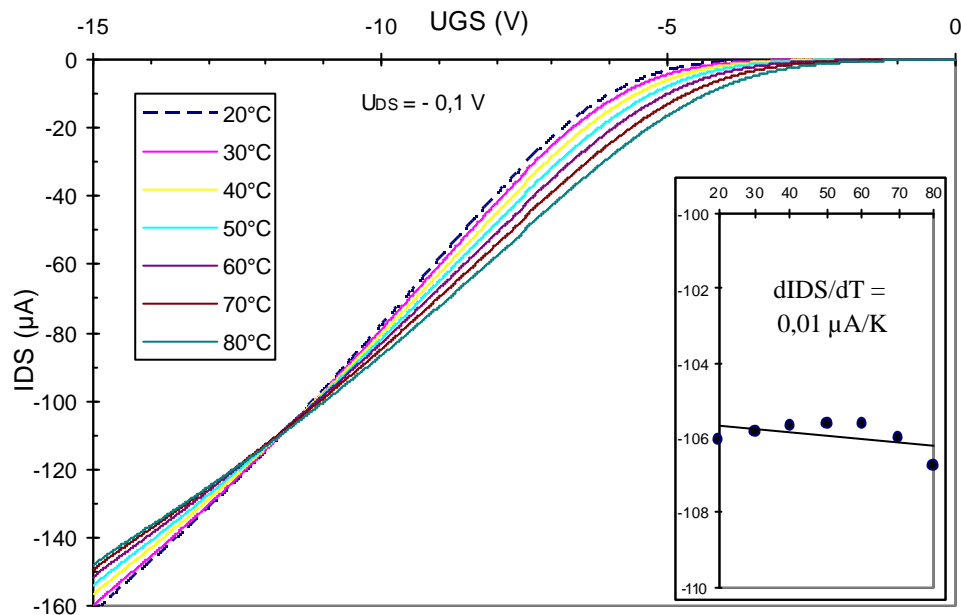


Abb. 4.17: Grosse Graphik: Ermittlung des Isothermen Arbeitspunktes des FGFET. Kleine Graphik:  $I_{DS}$  über der Temperatur bei konstanter  $U_{Gate}$  aufgetragen

Bei genauer Betrachtung erkennt man, dass sich die Kennlinien nicht genau in einem Punkt, sondern auf einer Linie schneiden. Für diese sehr geringen Unterschiede ergibt sich eine obere Abschätzung der Temperaturempfindlichkeit (siehe Abb. 4.18 rechts):

$$E_{Th} = \left. \frac{dI_{DS}}{dT} \right|_{\substack{U_{GS}=konst \\ U_{DS}=konst}} = 0,01 \mu A/K \quad \text{mit } S = 10 mS \quad E_{Th} = \left. \frac{dU_{Gate}}{dT} \right|_{\substack{U_{GS}=konst \\ U_{DS}=konst}} = 1 mV/K$$

Die bauteilspezifische Größe, mit der der isotherme Punkt bestimmt wird ist die Gatespannung. Bei verschiedenen Source-Drain-Spannungen ändert sich der Source-Drain-Strom des isothermen Punkts, die Gatespannung ist immer die gleiche. Die Abbildung 4.18 zeigt eine Messung mit zwei verschiedenen Source-Drain-Spannungen.

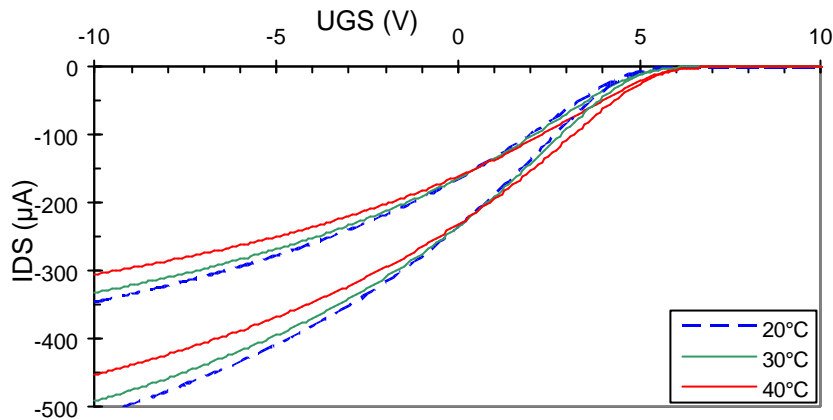


Abb. 4.18: Isothermer Punkt bei verschiedenen Source-Drain-Spannungen  $U_{SD} = -0,2$  V und  $U_{DS} = -0,15$  V

Bei diesem Sensor liegt die Gatespannung sogar nahe 0 Volt, was für die Stabilitätseigenschaften des Transistors günstig ist. Für den SGFET gelten ebenso obige Überlegungen, allerdings ist hier die Transistorkapazität unterschiedlich.

$$1/C_i = 1/C_{Schicht} + 1/C_{Luft} + 1/C_i$$

Aufgrund der hohen Kapazität  $C_i$  sind die einzelnen Terme (I) und (II) geringer. Wegen der hohen Einsatzspannung von etwa  $-40$  Volt ist damit zu rechnen, dass der Isotherme Punkt weit von  $V_G = 0$  entfernt ist. Damit ist die Temperaturempfindlichkeit in den eingesetzten Spannungsbereichen von 0 bis 5 Volt sehr hoch. Die Messungen ergaben für einen einzelnen Messkanal:

$$dU_{Gate}/dT (T=RT) \sim 1 \text{ V/K}$$

Der isotherme Punkt konnte experimentell nicht bestimmt werden. Die hohe Temperaturabhängigkeit ist auch auf die geringe Steilheit  $S$  zurückzuführen. Diese geht direkt proportional in die Temperaturempfindlichkeit ein und verschlechtert sie nochmals, wenn man als Sensorsignal das Gatesignal ausliest und nachregelt (Kap. 4.11).

$$\frac{dU_G}{dT} = \frac{dU_G}{dI_D} \cdot \frac{dI_D}{dT} = S \cdot \frac{dI_D}{dT}$$

Die Temperaturempfindlichkeit der Gatespannung verschlechtert sich nochmals mit dem Faktor der Steilheit  $S$ .

#### 4.8.2 Kompensationstransistor

Mit einer Temperaturabhängigkeit von 1 V/K ist es auch mit einer Heizungsregelung, die auf eine konstante Sensortemperatur regelt, kaum möglich eine stabile Sensorkennlinie einzufahren. Abhilfe schafft hier nur ein baugleicher Transistor, der zur Temperaturkompensation verwendet wird. Die Abbildung 4.19 zeigt die Source-Drain-Ströme  $I_D$  der Einzeltransistoren und zwei verschiedene Differenzströme.

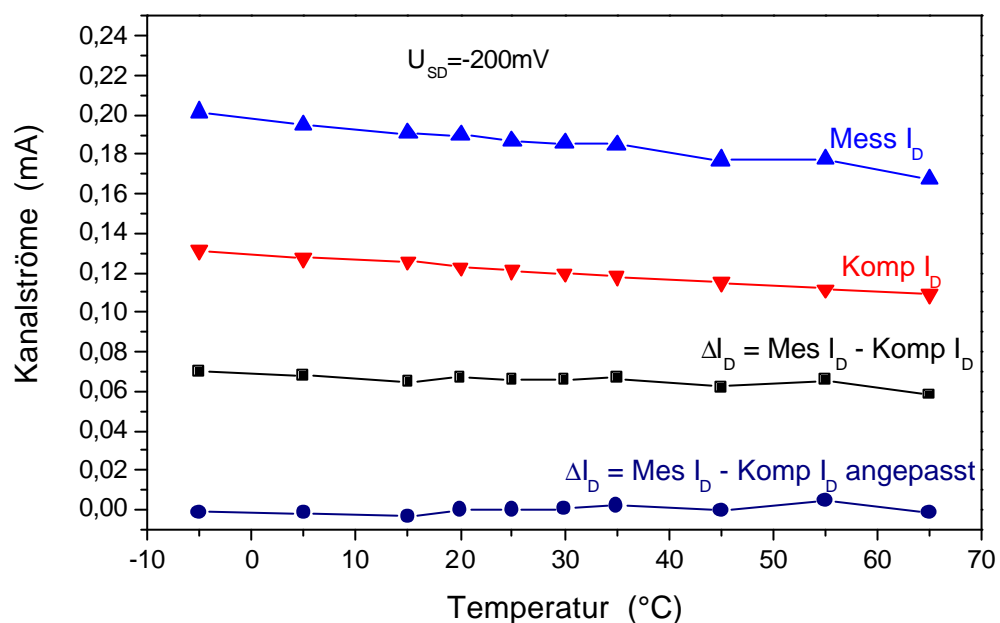


Abb. 4.19: Messströme mit und ohne Kompensation, bei der untersten Kurve wurden die unterschiedlichen Kennlinien durch Einstellen des Stromspiegels angepasst und dann voneinander abgezogen

Das einfache Differenzsignal  $\Delta I_D$  weist schon eine geringere Temperaturempfindlichkeit (Steigung) auf als die Einzelströme auf. Aufgrund technologischer Inhomogenitäten über den Wafer und durch Fertigungstoleranzen beim Aufkleben des hybriden Gates sind die Gleichlaufeschaften der beiden Transistoren allerdings nicht perfekt. Unterscheiden sich die Kennlinien von Mess- und Kompensationstransistor jedoch nur um einen konstanten Faktor, so kann dieser im Stromspiegel der Auswerteschaltung berücksichtigt werden. Abbildung 4.20 zeigt wie durch Skalierung der Drainströme eine Deckungsgleichheit der Kennlinien - im Vergleich zu Abb. 4.15 - erreicht werden kann.

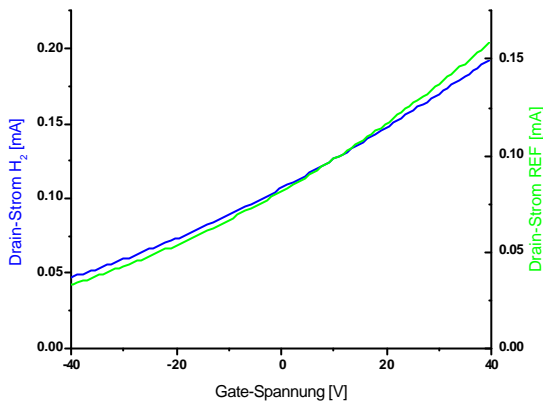
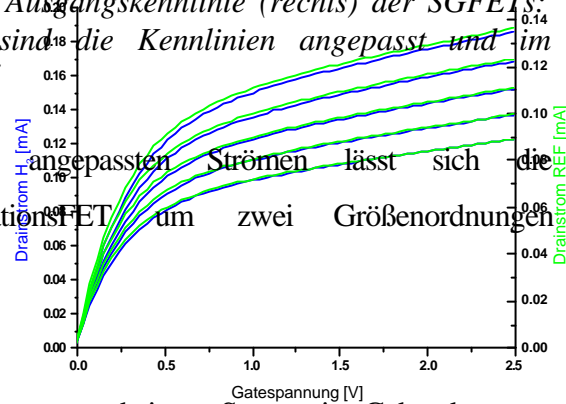


Abb. 4.20: Eingangskennlinie (links) und Ausgangskennlinie (rechts) der SGFETs: Durch Veränderung des Stromspiegels sind die Kennlinien angepasst und im Arbeitspunkt deckungsgleich, vgl. Abb. 4.15

Mit diesen individuell für jeden Transistor angepassten Strömen lässt sich die Temperaturempfindlichkeit mit den KompensationsFET um zwei Größenordnungen verringern und beträgt für  $I_D$  (angepasst) noch:

$$dU_{Gate}/dT (T=RT) \sim 0,01 \text{ V/K}$$

Diese Temperaturempfindlichkeit erlaubt es mit einem ungeheizten Sensor in Gebäuden zu messen werden, mit einer Heizungsregelung auch außerhalb.



## 4.9 Feuchteinfluss

Um den Feuchteinfluss auf den GasFET zu verstehen und zu minimieren, müssen zwei Ursachen unterschieden werden:

- Generische Feuchteinfluss (Transducereffekte)
- Gasspezifische Feuchteinfluss (Schichteffekte)

Der größere und komplexere Einfluss, ist der Feuchteinfluss auf den Transducer. Als Ursache dieser Störung ist zum einen die Veränderung der Leitfähigkeit der Passivierungsoberfläche (dieses Kapitel) zu nennen, kombiniert mit einem nicht im Gleichgewicht befindlichen elektrischen Feld im Luftspalt (Kap. 4.10)<sup>13</sup>. Um eine Abschätzung für die Änderung der

<sup>13</sup> Die Feuchteempfindlichkeit der Passivierungsschicht aufgrund von Adsorptions- und Austrittsarbeitänderung ist in der Praxis für gute Passivierungsschichten gering und wird hier vernachlässigt.

Oberflächenleitfähigkeit in Abhängigkeit der Feuchte und der Sensortemperatur zu bekommen wurde bei konstanter Guardspannung der Guardstrom gemessen (Abbildung 4.21).

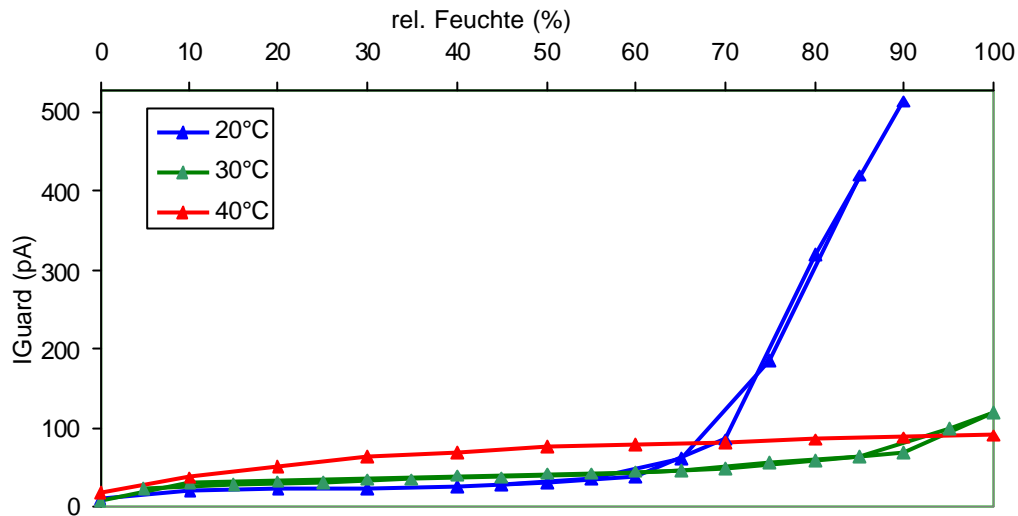


Abb. 4.21: Leitfähigkeitsmessungen der Passivierungsoberfläche durch Messung des Guardstroms,  $U_{Guard} = 1\text{ V}$ , Messbedingungen konstant bei  $20\text{ °C}$ , kaum Hysterese

Der hier aufgezeichnete Guardstrom fließt dabei in andere leitfähige Gebiete des FET, z.B. zu den auf Masse angeschlossenen Bondpads oder zum Suspended Gate. Der genaue Stromfluss konnte aufgrund der Komplexität der FET-Oberfläche nicht bestimmt werden.

Mit dem ungeheizten Sensor ( $20\text{ °C}$ ) steigt der Guardstrom bei etwa  $70\%$  rel. Luftfeuchte stark an. Der gleiche Effekt ist ansatzweise bei  $80\%$  rel. Luftfeuchte für eine Heiztemperatur von  $30\text{ °C}$  beobachten. Bei einer Sensortemperatur von  $40\text{ °C}$  ist keine Leitfähigkeitsänderung bis hin zu  $100\%$  rel. Feuchte feststellbar. Die geringe Leitfähigkeit bei ungeheiztem Sensor und hohen Feuchten ermöglicht Elektronen und Ionen über die Oberfläche zu wandern.

Ziel für den Betrieb des Sensors ist es, die Leitfähigkeit der Passivierungsoberfläche möglichst gering zu halten. Der Guardring sollte idealerweise jeglichen Ladungsfluss vom und ins umschlossene Kanalgebiet verhindern. In der Praxis zeigt sich aber, dass das nicht vollständig gelingt. Der Guardring verbessert die Stabilitätseigenschaften sehr, aber es fließt, unter bestimmten Bedingungen, trotzdem ein kleiner Strom von oder in das Kanalgebiet, der das Sensorsignal erheblich verändert. Eine Oberflächenleitfähigkeit die nahe Null ist unterstützt die abschirmende Wirkung der Guardrings noch einmal zusätzlich und verhindert Ladungsänderungen über dem Kanalgebiet. Detaillierte Untersuchungen über den Einfluss des Guardrings finden sich bei [Bur03].

Mit einer um 20 Kelvin gegenüber Umgebungsbedingungen erhöhten Sensorbetriebstemperatur verhindert man die Leitfähigkeitserhöhung der Passivierungsschicht und bekommt auf der Transducerseite sehr stabile Betriebsbedingungen gegenüber Feuchte<sup>14</sup>.

#### 4.10 Regelung des GasFET

Um ein elektrisches Signal zu erhalten, das mit der Gaskonzentration korreliert, hat man beim GasFET zwei prinzipielle Möglichkeiten:

- Man liest direkt den Source-Drain-Strom aus.
- Man regelt auf konstanten Source-Drain-Strom.

Das Sensorsignal ist im ersten Fall direkt der Strom, bei konstanter Stromregelung ist das Sensorsignal die Spannung, die als Stellgröße eingesetzt wird.

Das Auslesen des Transistors über den Strom hat den Nachteil, dass der Transistor bei hohen Austrittsarbeitdifferenzen oder bei Driften seinen Arbeitspunkt (AP), z.B. den Isothermen Punkt, verlässt. Ebenso können bei der Strommessung hohe Feldänderungen aufgrund von hohen Austrittsarbeitänderungen ein Driften des Sensors initiieren, da die Feldbedingungen im Luftspalt geändert werden und Instabilitäten zur Folge haben.

Günstiger ist es den Transistor immer im gleichen AP zu betreiben. Es bieten sich verschiedene Stellgrößen an, um den Strom konstant zu halten:

- Die Gatespannung  $U_g$  (direkt am hybriden Gate)
- Die Kontroll-Spannung  $U_c$  (nur FGFET)
- Die Substratspannung  $U_{sub}$
- Die Source-Drain-Spannung  $U_{sd}$

Den Einfluss dieser vier Spannungen auf den Source-Drain-Strom am Beispiel des FGFET zeigt die Abbildung 4.22.

---

<sup>14</sup> Für elektrisch isolierende sensitive Schichten gelten ähnliche Überlegungen. In der Arbeit wurden allerdings nur elektrisch leitfähige Schichten verwendet, die aufgrund ihrer Äquipotentialfläche keine Oberflächenströme zulassen.



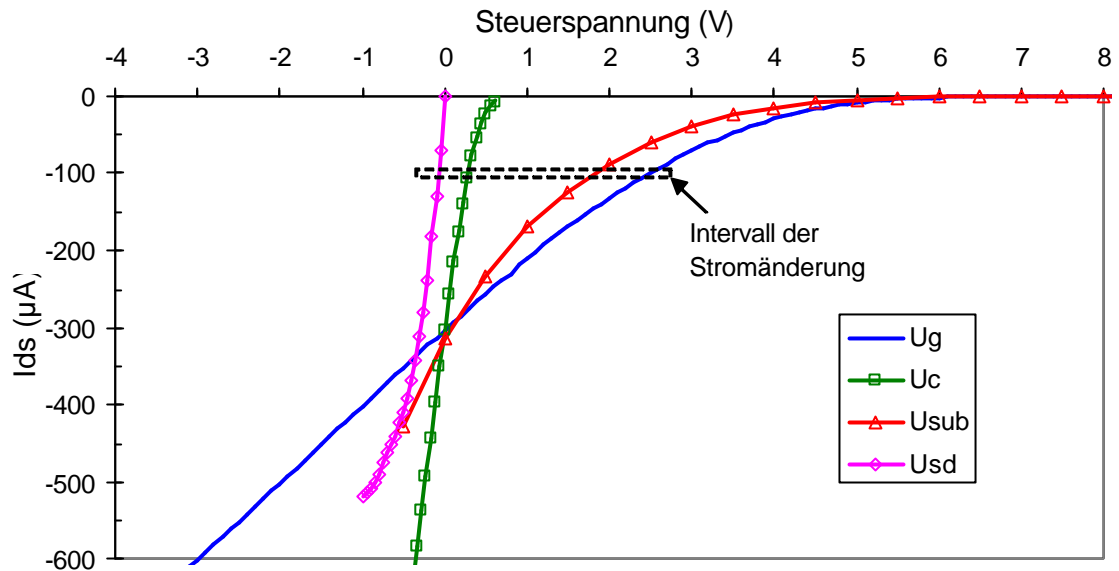


Abb. 4.22: Einfluss der möglichen Steuerspannungen  $U_{gate}$ ,  $U_{control}$ ,  $U_{substrate}$  und  $U_{sd}$  auf den Kanalstrom  $I_{sd}$

Die Regelung des Transistors kann im linearen Bereich durch folgende Zusammenhänge beschrieben werden:

$$\Delta\Phi = \Delta U_g \quad \text{bei Regelung über die Gatespannung}$$

$$\Delta\Phi = \frac{C_{Luft} + C_{Iso}}{C_{Luft}} \Delta U_c \sim \Delta U_c \quad \text{bei Regelung über die Kontroll-Elektrode}$$

$$\Delta\Phi = \frac{C_{Luft} + C_{Iso}}{C_{Luft}} \frac{Q_{RL}}{C_i} \left( \sqrt{1 + \frac{\Delta U_{sub}}{2\Psi_F}} - 1 \right) \sim \sqrt{U_{sub}} \quad \text{bei Regelung über die Substratspannung}$$

$$\Delta\Phi = \frac{I_{DS} \cdot L}{m \cdot C \cdot W \cdot U_{sd}} + U_T \sim \frac{1}{U_{sd}} \quad \text{bei Regel. ü. die Source-Drain-Spannung}$$

Mit dem Nachführen der Gatespannung oder der Substratspannung kann am empfindlichsten geregelt werden. Spannungsänderungen bewirken hier die geringsten Stromänderungen.

Die Gateregelung hat den großen Vorteil, dass sie als einzige Stellgröße die elektrischen Feldverhältnisse im Luftspalt nicht ändert. Damit kann gerade bei Gas-Schichtkombinationen mit hoher Austrittsenergieänderung ein stabiler Betrieb gewährleistet werden. Zudem gibt sie direkt die Austrittsenergie wieder. Das ist ein weiterer großer Vorteil, da dieses Signal

gegenüber jeglichen Fertigungstoleranzen seitens des Transistors oder des hybriden Aufbaus tolerant ist, das heißt das Sensorsignal wird nur von den Schichteigenschaften bestimmt.

Die Substratregelung ermöglicht dagegen mit nur einem mikromechanischen Gate für verschiedene Kanäle diese parallel und individuell auszulesen, wie es sonst nur mit der Strommessung möglich ist. Sie ist daneben auch eine Stellgröße, die bei Driften des FGFET-Sensors den Arbeitspunkt stabil beibehält.

Alle folgenden Messungen wurden mit diesen beiden Regelgrößen durchgeführt; für den SGFET mit Doppeltransistor wurde eine kombinierte Schaltung mit beiden Stellgrößen verwendet [Hag01] für den Floating Gate FET die Substratsteuerung.

## 5 Ozonmessungen

Nachdem in Kapitel 4 nur die generischen Eigenschaften des Gassensors – also seine Transducer Eigenschaften – betrachtet wurden, wird nun das Gesamtsystem für eine spezielle Applikationen beschrieben. Auf reine Schichtuntersuchungen wird hier mit Ausnahme der dotierten Polymere bewusst verzichtet, denn Austrittsarbeitsmessungen alleine, wie z.B. mit der Kelvinsonde, lassen sich nur schwer in den GasFET transferieren. Der GasFET ist zu komplex, als das er sich mit Vergleichsmessungen, vernünftig beschreiben ließe.

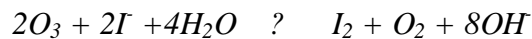
Die Komplexität des Systems GasFET resultiert aus der Wechselwirkung der Gasmoleküle mit der Passivierungsschicht, den Leiterbahnen, dem Guardring und den Klebematerialien, sie wird bestimmt durch die unterschiedlichen Abstände, Geometrien und Diffusionslängen und wird wesentlich beeinflusst von den verschiedenen Potentialen, Kapazitäten festen und beweglichen Ladungsträgern im Kanalbereich. Vergleichbare Methoden beleuchten immer nur Einzeleffekte und sind deshalb nur für allererste Screening Messungen, wie in Kap 5.2, geeignet.

Nachfolgend werden zuerst Sensoren mit ozonsensitiven Schichten vorgestellt. Ozonsensoren wurden nur als SGFET Typen aufgebaut. Als Schaltung kommt ausschließlich die Gatesteuerung zum Einsatz. Die Sensorsignale entsprechen somit direkt den gemessenen Austrittsarbeitsdifferenzen. Im Weiteren wird die Langzeitstabilität der Sensoren präsentiert und eine Demonstratorausführung mit ersten Feldmessungen vorgestellt. Um die Ergebnisse in geeigneter Weise einzuordnen werden nach den GasFET Messungen zwei kommerzielle Ozonsensoren vorgestellt. Am Ende des Kapitels werden die Ergebnisse zusammengefasst und bewertet.

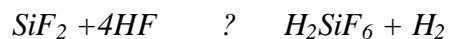
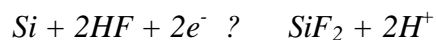
### 5.1 Kalium Iodid auf porösem Silizium

Herausragendes Merkmal der Kalium Iodid Schicht (KI) ist ihre hohe Empfindlichkeit bei Raumtemperatur. Bei Betriebstemperaturen zwischen 10 und 40 °C hat die Schicht bezüglich Ozons ihre besten sensitiven Eigenschaften. Darüber und darunter lässt die Empfindlichkeit nach. Das Material Kalium Iodid ist ein Salz und gehört zu der Gruppe der Halogenide. Es lässt sich direkt auf das Gate aufdampfen, allerdings wird für eine bessere elektrische Ankopplung vorher noch eine Edelmetallschicht auf das Silizium aufgebracht. Verwendet

wurden hierfür Platin und Gold, wobei kein Unterschied dieser beiden Metalle bezüglich der Adsorptionseigenschaften von Ozon festgestellt werden konnte. Die Reaktionsgleichung lautet:



Kalium Iodid ist in dieser Form als sensitive Schicht für kommerzielle Ozonsensoren wegen seiner mangelnden Schichtstabilität nur unter großen Einschränkungen geeignet [Dol95]. Auf glattem Silizium/Platin-Untergrund aufgedampfte Proben verändern sich derart, dass die Kalium Iodid Kristalle bei starker Ozonaussetzung agglomerieren. Die Oberflächenbedeckung schrumpft auf etwa 30 % [Fuc99] und geht mit deutlich verringerten Signalamplituden einher. Eine gute Methode die Schicht zu stabilisieren ist den Untergrund aufzurauen. Das gelingt auf Silizium sehr gut mit einer speziellen Ätztechnik. Auf der Oberfläche werden wurzelförmig fein verästelte Kanäle in die Siliziumoberfläche geätzt [Gös94] und man erhält bis in die Tiefe von einigen µm poröses Silizium. Die Umsetzung des Siliziums erfolgt gemäß der Reaktionsgleichung:



Um dieses poröse Silizium (PoSi) zu erzeugen, wird mit einer Lösung bestehend aus Flusssäure (HF) und Isopropanol gearbeitet. Zusätzlich ist zwischen Wafer und Ätzlösung noch eine Spannung anzulegen und der Ätzvorgang funktioniert nur mit Licht. Die Umsetzung des Siliziums zu PoSi gelingt gut mit n-dotiertem Material. Mit folgenden Ätzparametern gelang es leuchtendes PoSi herzustellen, was besonders fein verästeltes Poren hat:

Ätzlösung:	HF:Isopropanol = 1:1
Ausgangsmaterial:	n <sup>+</sup> (Sb) Silizium
spez. Widerst.:	0,02 bis 0,001 Ocm
Wafergröße:	¼ 3'' Wafer
Spannung, Strom:	U = 10 V, I = 0,7 A
Licht:	12V / 20 W Halogenlampe in 10 cm Abstand
Ätzdauer:	13 min.

Die Sensoren mit porösem Silizium zeigen sehr gute Stabilitätseigenschaften, die in Abbildung 5.1 dargestellt sind. Beide Proben zeigen vergleichbar große Signalthöhen. Der ältere Sensor wurde über ein Jahr periodisch als Vergleichssensor immer wieder vermessen. Wie häufig in der Gassensorik beobachtet, zeigt auch hier der ältere Sensor schnellere Ansprechzeiten. Die  $T_{90}$  Zeit liegt bei etwa 5 Minuten. Desorptionszeiten liegen im Bereich einer Stunde. Der Nachteil der Kalium Iodid Schicht ist, dass sie bereits bei Konzentrationen über 100 ppb kaum mehr eine Signaländerung zeigt, das heißt die Schicht ist gesättigt.

Durch Verwenden von PoSi-Substraten kann demnach bereits die von der normalen Umgebungsfeuchte herrührende Schichtveränderung wirksam verhindert werden.

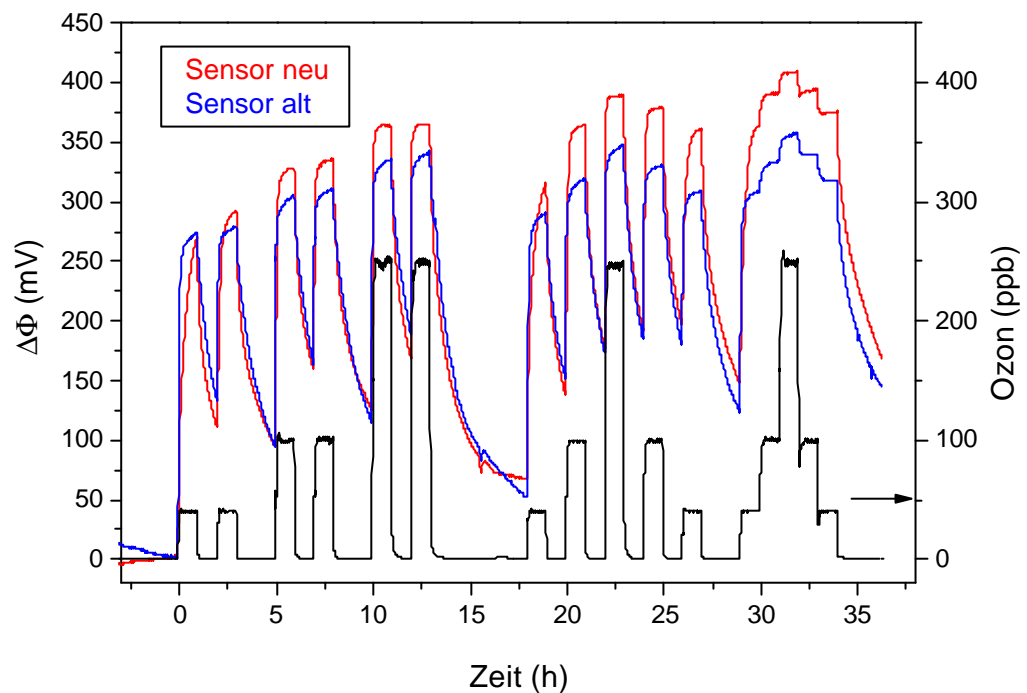


Abb. 5.1: Ozonbeaufschlagung zweier KI-GasFETs auf PoSi, rot: Erstbeaufschlagung, blau: 1 Jahr alt, Feuchte 30 %, Schichtdicke ca. 1  $\mu\text{m}$

Eine chemisch ähnliche Verbindung ist Kalium Chlorid (KCl). Bekannt ist, dass die Signalthöhen durchwegs kleiner sind als bei Kalium Iodid [Fuc99]. Interessant ist aber ein Vergleich der Sensitivitäten von KI und KCl, wie in Abbildung 5.2 gezeigt wird.

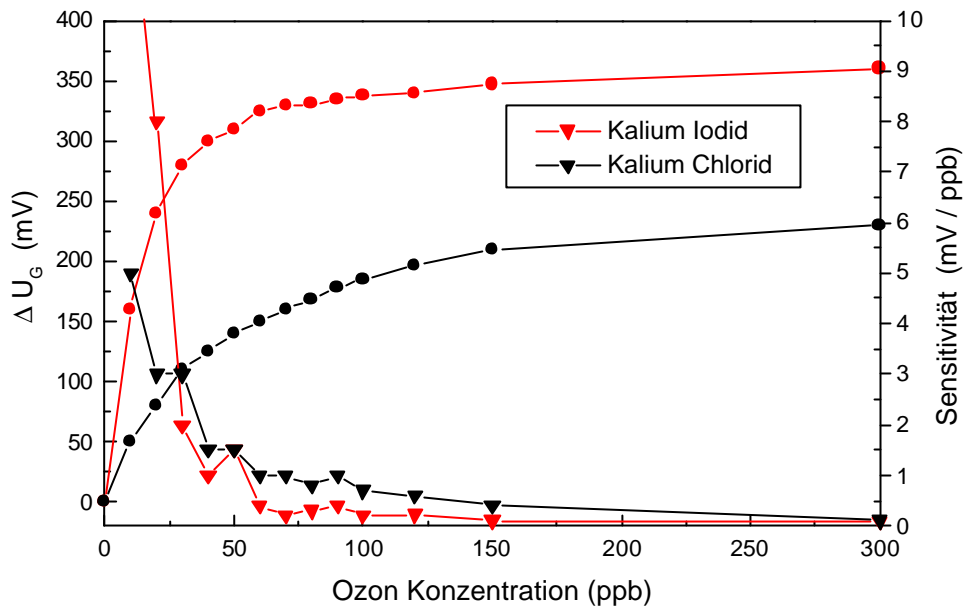


Abb. 5.2: Vergleich der Halogenide Kalium Iodid und Kalium Chlorid: Das Ausgangssignals ist dargestellt auf der rechten Achse (Punkte) und die Sensitivität auf der linken Achse (Dreiecke).

Kalium Chlorid zeigt im Bereich höherer Ozonkonzentration trotz geringerer Signalthöhen durchwegs höhere Sensitivitäten. Es kann Konzentrationen über 30 ppb Ozon bereits empfindlicher messen als KI. Ein bestehender Nachteil beider Schichten ist allerdings noch die hohe Feuchteabhängigkeit. Für eine Ozonmessung ist das Vorhandensein von geringer Feuchtigkeit (min. 10 % rel. Feuchte) absolut notwendig. Darüber hinaus wirken sich auch Feuchteänderungen zwischen 10 und 90 % stark auf das Sensorsignal aus.

## 5.2 Dotierte Polymere

Die sehr guten sensitiven Eigenschaften die Halogenide in Reinstform aufweisen waren der Grund weitere Modifikationen dieser Stoffe zu testen, insbesondere in Hinblick auf verbesserte Schichtstabilität und Feuchteempfindlichkeit. Dazu wurden die Salze in Polymermatrizen eingebaut, das heißt in einem Kunststoffverbund gebunden. Folgende verbesserten Schichteigenschaften werden erwartet:

- Mechanische Stabilisierung der Salze im Matrixverband
- Möglichkeit die Salze in Dickschichttechnik aufzutragen
- Verwendung hoch feuchteempfindlicher Salze, die in Reinform nicht als Schicht abgeschieden werden können, z.B. Kalium Iodat und Natrium Iodid
- Verringerung des Feuchteinflusses gegenüber dem Reinstsalz

Die Herstellung dieser Schichten gelingt relativ einfach, wenn für Salz und Polymer ein geeignetes, gleiches Lösungsmittel gefunden wird. Verwendete Lösungsmittel sind hier Methanol, Pyrolidon und Wasser. Es können dann bis zu 30 % eines Salzes in einem Polymer gebunden werden. Das flüssige Stoffgemenge aus Polymer und Salz wird dabei einfach auf ein Substratmaterial aufgetropft, im Spin-Coating-Verfahren verteilt und ausgedünnt. Eine noch einfachere Möglichkeit ist es, das Lösungsmittel bei leicht erhöhter Temperatur abzukochen. Die Schichten sind je nach Präparation zwischen 1 bis 5 µm dick. Folgende Polymere wurden verwendet:

- Polymethylsilsequioxian
- PI 2732
- Polymethylmethacrylate
- Polyvinylcinnamate
- Polycyclopentylsilsequioxian
- Polyvinylpyrolidon
- Natrosol
- Gelatine

Die gelösten darin Salze sind:

- Kalium Iodid (KI)
- Kalium Chlorid (KCl)
- Kalium Iodat (KIO<sub>3</sub>)
- Natrium Iodid (NaI)
- Jod (I<sub>2</sub>)

Aufgrund von Löslichkeitsbetrachtungen lassen sich nicht alle möglichen Kombinationen von Salz und Polymer realisieren. Die Schichten wurden bei Siemens CT von Frau Dr. Elfriede Simon hergestellt und gemeinsam zum Patent angemeldet [Fle02].

Die besten ozonsensitiven Salzpolymere werden im Folgenden kurz charakterisiert. Die Austrittsarbeitsmessungen wurden hier ausschließlich mit der Kelvinsonde durchgeführt. Alle vorgestellten Messungen sind bei Raumtemperatur durchgeführt worden. Eine Erhöhung der Temperatur bewirkt in allen Fällen eine Verringerung der Austrittsarbeitsdifferenz und ist somit nicht zweckmäßig. Abbildung 5.3 zeigt eine Messung mit 10 % KI eingebaut in Polymethylsilsequioxian.

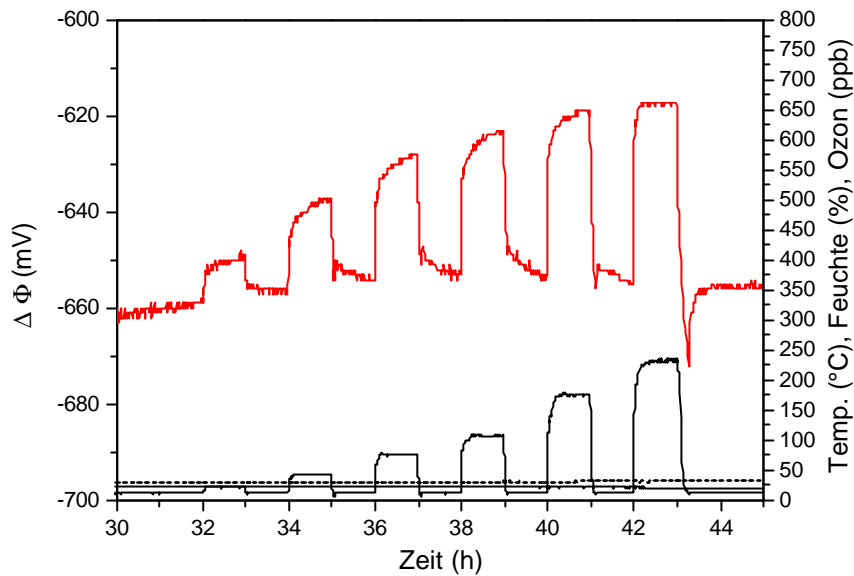


Abb. 5.3: 10 % Kalium Iodid in Polymethylsilsequioxian,  $T = RT$

Das Sensorsignal bildet das Beaufschlagungsprofil gut nach. Die Signalthöhe ist mit 40 mV für 100 ppb Ozon gering, aber noch detektierbar. Bemerkenswert ist die sehr schnelle Reaktionszeit, wie sie häufig bei Messungen beobachtet wurde, die eine eher geringe Austrittsarbeitsänderung hervorriefen.

Natrium Iodid gelöst im gleichen Polymer reagiert ebenfalls gut auf Ozon, wie Abbildung 5.4 zeigt.

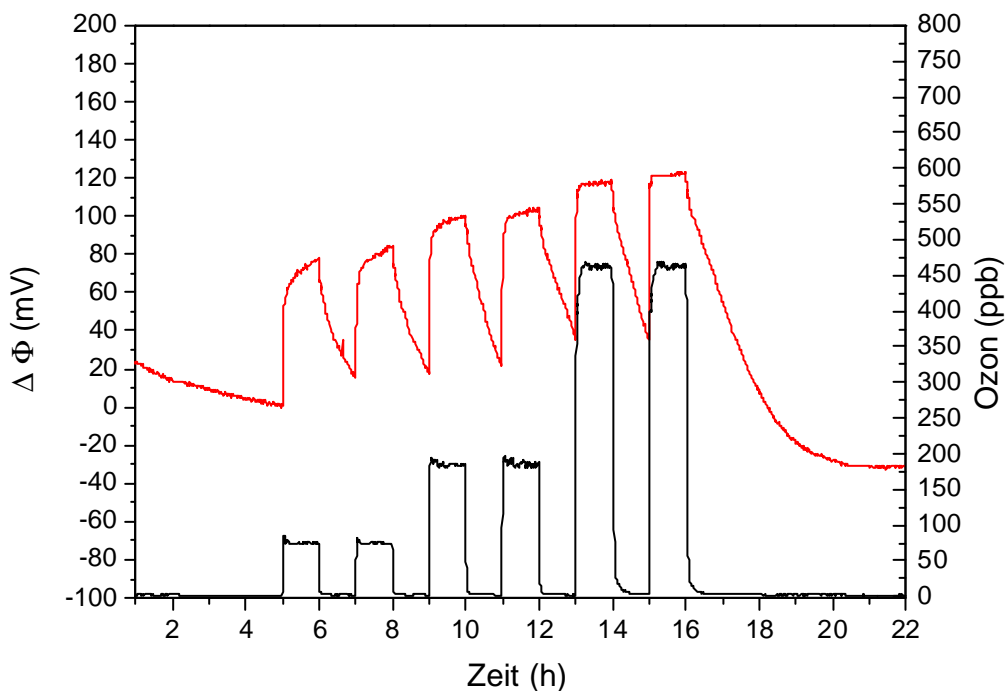


Abb. 5.4: 10 % Natrium Iodid in Polymethylsilsequioxian,  $T = RT$ , 35 % rel. F.



Natrium Iodid ist stark hygroskopisch (wasserbindend) und damit als reines Salz nicht stabil abscheidbar, da es bereits an feuchter Luft sehr schnell zerfließt. Dieser Effekt konnte durch den Einbau in ein Polymer verhindert werden.

Als weiteres Ergebnis hat sich gezeigt, dass bereits geringste Mengen eines Salzes genügen, um eine sehr gute Sensitivität zu erhalten. Abbildung 5.5 zeigt wieder das Polymer Polymethylsilsequioxian in dem nur 1,5 % Kalium Iodid gelöst sind. Die gemessene Austrittsarbeitsänderung entspricht ziemlich genau der des reinen Salzes.

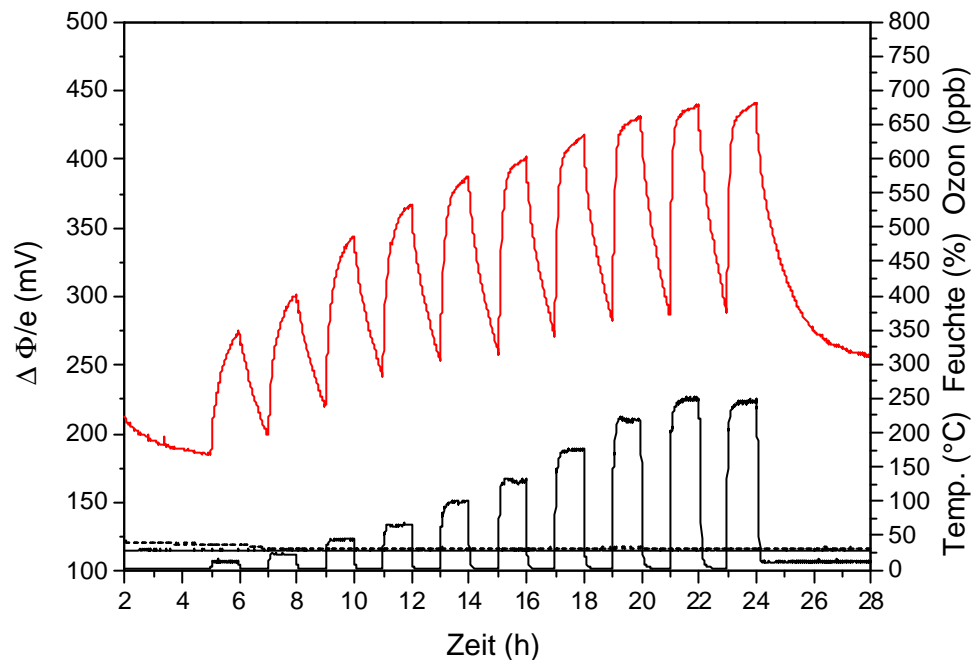


Abb. 5.5: 1,5 % Kalium Iodid in Polymethylsilsequioxian

Für die anderen Materialkombinationen kommt man zu den folgende Ergebnissen:

- Gelatine ist ein gut geeignetes Lösungsmittel. In ihr lassen sich die höchsten Mengen an Salzen einbauen. Die Signalhöhen sind entsprechend groß. Leider hat sich die Vermutung einer hohen Feuchteempfindlichkeit bestätigt, die ein Vielfaches der Signalthöhe beträgt. Zudem sind die Anstiegszeiten sehr lang. Damit scheidet es als potentieller Schichtkandidat aus.
- PI 2732, Polymethylmethacrylate und Polyvinylcinnamate zeigen mit gelösten Salzen keinerlei Ozonempfindlichkeit und sind damit ungeeignet.
- Polyvinylpyrolidon zeigte mit gelöstem Iod keine Ozonempfindlichkeit. Nur in diesem Polymer konnte man elementares Iod lösen.
- Natrosol zeigte mit gelösten Salzen nur eine sehr geringe Empfindlichkeit.

- Polymethylsilsequioxian und Polycyclopentylsilsequioxian mit gelösten Salzen ergaben, wie oben dargestellt, die besten Ozonempfindlichkeiten.

Eine Zusammenfassung aller Messungen zeigt die folgende Tabelle 5.1. Die Schichtkombinationen werden dort bezüglich Signalthöhe und Anstiegszeit für eine Beaufschlagung bei 100 ppb Ozon charakterisiert. In der Tabelle sind auch die Ergebnisse der reinen Materialien aufgenommen. Polymere ohne Salzbeimengung zeigten auf Ozon durchwegs keinerlei Austrittsarbeitsänderungen. Nur die Salz-Polymer-Kombinationen der grau hinterlegten Felder ließen sich gemeinsam vermischen. Insgesamt konnten die hohen Erwartungen, die in die Polymere gesteckt wurden, nicht erfüllt werden.

	Polymet.s.seq	P.c.pentyls seq	Pl.2732, Polm.m.c., Polyvinyl.cn.	Gelatine		Natrosol	P.vinylpyr. + I2	nur das Salz
Ozonempf. nur der Matrix	nicht empfindl.	nicht empfindl.		sehr gering, entgegen				glattes Substrat
Feuchteempfindlichkeit	o/+ (70°C)	o		-	-	-	-	-
Langzeitstabilität				-	-			-/+
Signalthöhe Reaktionszeit	15% r.F. 30%		Schichtdicke	dünn	dick		-	
1% (1,5%) KI	- o - +	o o						
5% KI	- o							
10% KI	o +	- +	-	+ -		- o		+ o
30% KI	- +			- - + -				
5% NaI	o -							
10% NaI	- o o +	- o	-					
10% NaI T=70°C	- +							
10% KCl				- -				
30% KCl				- o				o o
10% KIO3						- o		
30% KIO3				- - + -				o +

Tab. 5.1: Eignung von Halogeniden in Polymermatrizen für die Ozondetektion. Legende: Signalthöhen bei 100 ppb Ozon: + für größer 150 mV, o für 50-150 mV, - für kleiner 50 mV Reaktionszeiten: + für kleiner 1 Std., o für ca. 1 Std., - für größer 1 Std.

### 5.3 Gold

Die Goldschichten wurden mit einer Schichtdicke von 100 nm direkt auf das Silizium-Gate thermisch aufgedampft. In Abbildung 5.6 ist eine erste Sensorreaktion gezeigt.

Die Signale sind reproduzierbar und es gibt keine Baseline-Shift. Die Signalamplitude beträgt 50 mV auf 100 ppb Ozon. Die Reaktionszeiten sind vergleichbar mit denen von Kalium Iodid. Die Abhängigkeit von Signalthöhe und Konzentration ergibt die bekannte Langmuir-Kurve, die für ungeheiztes Gold bei etwa 300 ppb Ozon in Sättigung geht. Die Schicht reagiert auch auf Feuchte, was sich in einer Variation der Signalthöhe um den Faktor zwei äußert, wenn die Feuchte von 15 auf 60 % steigt.

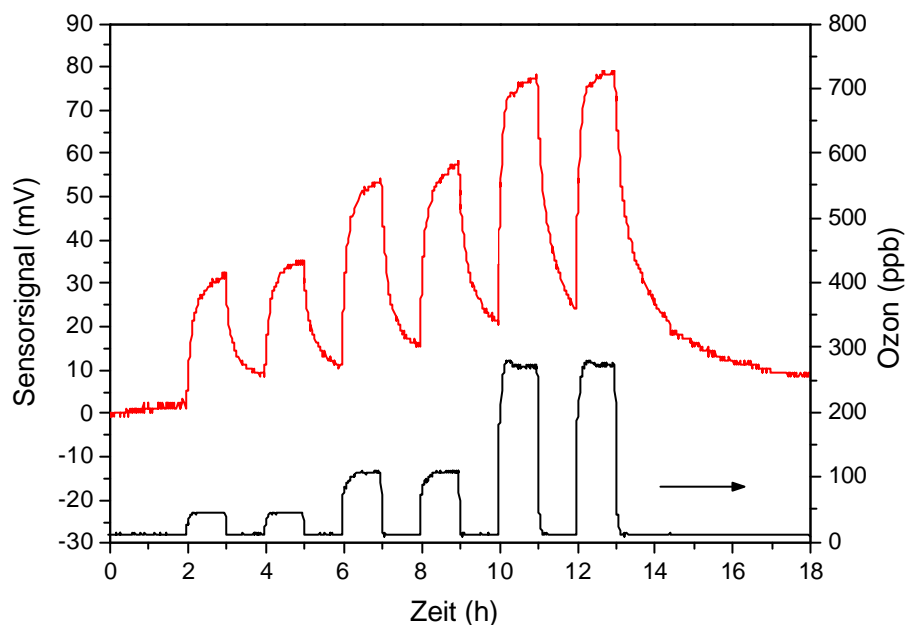


Abb. 5.6: Gold als ozonsensitive Schicht, RT, 30 % rel. Feuchte,

Wird die Sensortemperatur erhöht, dann ändern sich die Verhältnisse grundlegend. Das Signal für 100 ppb Ozon erhöht sich von 50 mV auf über 200 mV bei 130 °C. Das steht im Einklang mit beobachteten Messungen, bei denen die Sauerstoffadsorption bei höherer Goldtemperatur auch größere Austrittsarbeitdifferenzen ergibt [Sac66].

Die Abbildung 5.7 zeigt das Verhältnis von Ozonkonzentration zu Sensorsignal bei 25 und 130 °C; für die hohe Temperatur sind drei verschiedenen Feuchten aufgetragen.

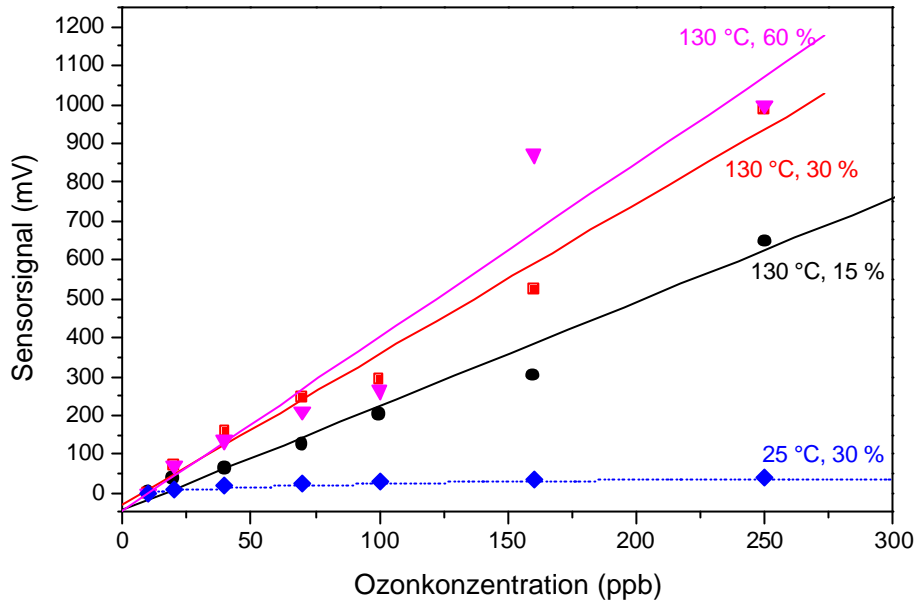


Abb. 5.7: Sensor mit Goldschicht: Konzentrationsabhängigkeit der Signalamplitude von der Temperatur und der Feuchte

Der Graph ist linear aufgetragen, die Kennlinien sind also linear, das heißt es ist bis 300 ppb keine Sättigung der Adsorption zu beobachten. Der Ozonsensor hat über den Bereich von 0 bis 300 ppb die gleiche Empfindlichkeit. Gerade in diesem interessanten Bereich von 10 % MAK<sup>15</sup> bis zum dreifachen MAK-Wert zeigt der Sensor ein nahezu lineares Verhalten mit hohen Signalamplituden. Das sind gute Voraussetzungen um eine einfache und billige Auswerteelektronik verwenden zu können.

Wie sieht die Feuchteabhängigkeit bei geheiztem Sensor aus? Erwartungsgemäß fällt diese erheblich geringer aus als bei Raumtemperatur. Abbildung 5.8 zeigt eine 90 Stunden Messung mit verschiedenen Feuchten.

---

<sup>15</sup> MAK steht für Maximale Arbeitsplatz Konzentration. Das ist die höchstzulässige Konzentration eines Arbeitsstoffes am Arbeitsplatz, die nach dem gegenwärtigen Kenntnisstand auch bei täglich 8stündiger Exposition die Gesundheit noch nicht beeinträchtigt.

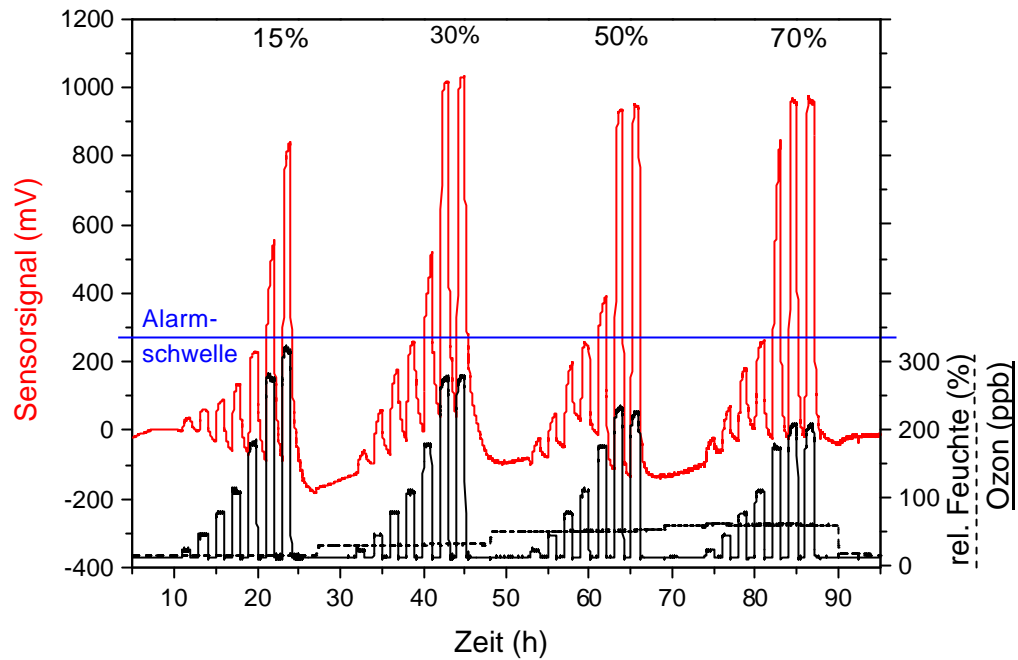


Abb. 5.8: Goldsensor bei  $T=130\text{ }^{\circ}\text{C}$ , die Alarmschwelle könnte man unabhängig von der Feuchte etwa bei 100 ppb Ozon legen

Das Ozonprofil wird unabhängig von der Feuchte gut wiedergegeben. Auch ist eine Baseline-Verschiebung bei den Feuchtwechslen nicht zu beobachten (siehe Umschaltzeit bei 90 Std.). Die Reaktionszeiten haben sich nicht verbessert und liegen im Bereich von 15 Minuten bis einer Stunde.

Gold bietet sich somit als guter Kandidat für eine ozonsensitive Schicht an. Mit obigem Sensor ist ein Schwellwertsensor ohne großen elektronischen Aufwand (Feuchtekorrektur, Linearisierung, Nullpunktanpassung) bereits realisiert.

Die Querempfindlichkeiten der Goldschicht sind in der Abbildung 5.9 dargestellt. Auch hier zeigt die geheizte Variante deutliche Vorteile gegenüber der ungeheizten.

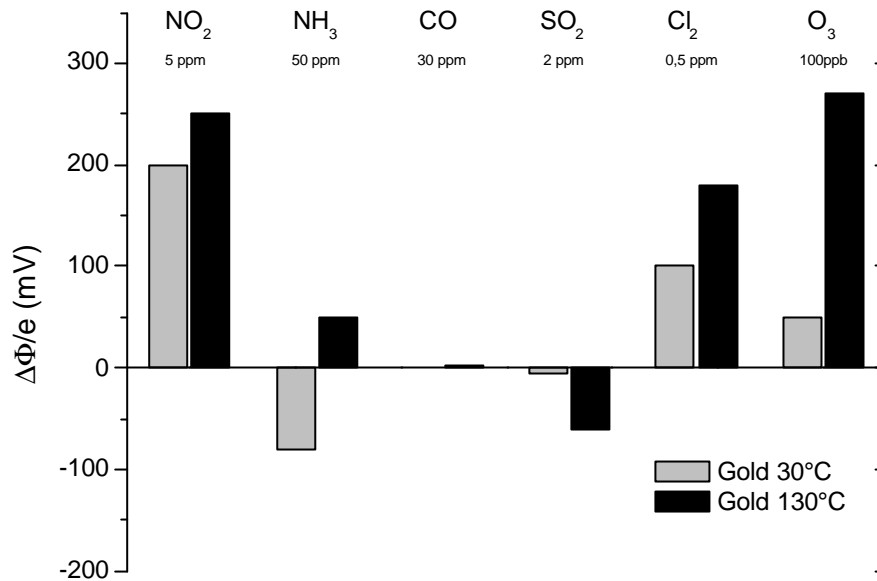


Abb. 5.9: Querempfindlichkeit von Gold bei 30 und 130 °C, alle Konzentrationen MAK Werte

Bei Raumtemperatur sind das NO<sub>2</sub> und das Cl<sub>2</sub> Signal noch deutlich höher als das Ozon Signal. Diese Schichttemperatur scheidet damit aufgrund der schlechten Selektivität als Ozonsensor aus.

Bei 130 °C verschieben sich die Verhältnisse zugunsten Ozons. Der Ozon MAK-Wert gibt das größte Signal. Allerdings betragen die Amplitude des NO<sub>2</sub> Signals noch 90 % und die des Cl<sub>2</sub> Signals noch 70 %. Der Sensor mit der geheizten Goldschicht kann empfohlen werden, wenn das Vorhandensein der Quergase Stickstoffoxid und Chlor ausgeschlossen werden kann.

## 5.4 Platin

Die sensitiven Platinschichten wurden mit Sputtertechnik aufgebracht. Die Dicke der Schicht beträgt 300 nm. Als Haftvermittler für Silizium wurde zuerst eine 20 nm dicke Titanschicht aufgetragen.

Die Abbildung 5.10 zeigt die Signalantwort eines Platinsensors bei Raumtemperatur und einer auf 130 °C geheizten Variante.

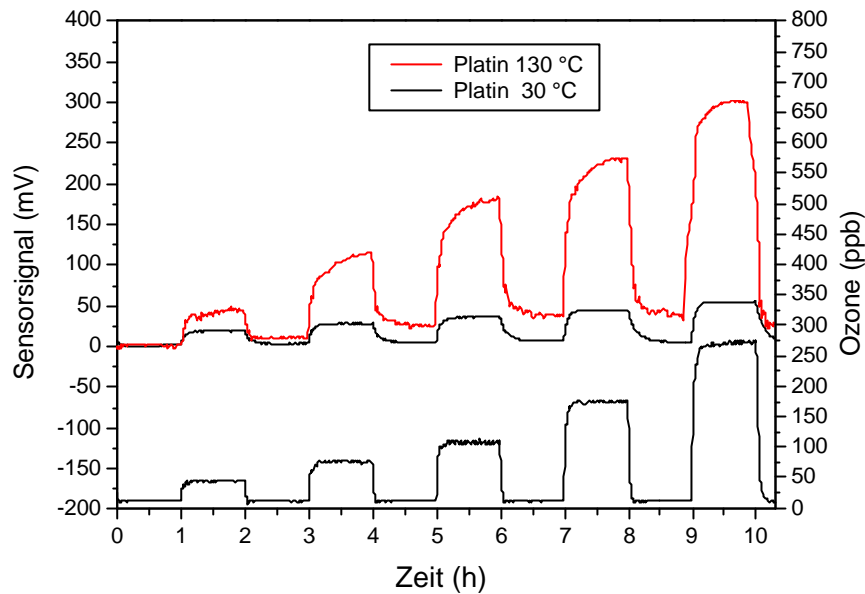


Abb. 5.10: Signalverlauf einer 300 nm dicken Platin Probe bei zwei verschiedenen Temperaturen (30 und 130 °C) auf 40, 70, 100, 160, und 250 ppb Ozon bei 30 % rel. Feuchte

Ebenso wie der Goldsensor zeigt der geheizte Sensor größere Signale als der Raumtemperatursensor. Für 100 ppb Ozon kann man 40 mV bzw. 120 mV auslesen. Im Unterschied zu Gold erreicht man damit eine wesentlich schnellere Ansprechzeit.  $t_{90}$  Zeiten liegen nur bei 5 bis 15 Minuten; interessanterweise für die Desorption eher noch kürzer.

Abbildung 5.11 zeigt Kalibrierkurven für die beiden Temperaturen. Für 130 °C wurde zusätzlich die Sensitivität (Ableitung) aufgetragen.

Die Kalibrierkurven zeigen ein Abflachen bei höheren Konzentrationen, wie es für eine Oberflächenbelegung üblich ist. Die Sensitivität ist für kleine Konzentrationen demnach am höchsten, ist aber im gesamten Bereich von 0 bis 300 ppb Ozon immer über 1 mV/ppb. Mit der elektrischen Auflösung des Transducers besser als 1 mV (Kap. 4.7.2) ist eine theoretische Auflösung von 1 ppb Ozon möglich.

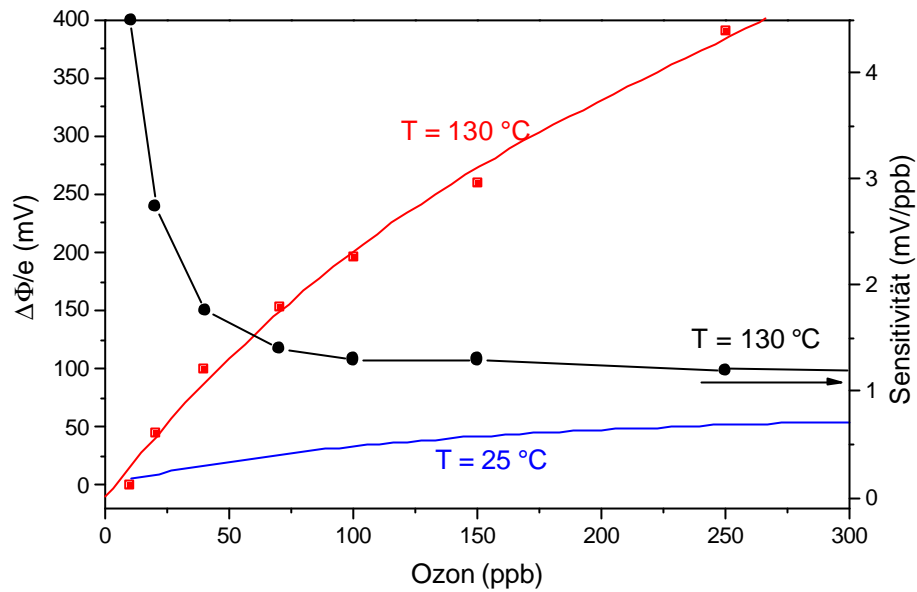


Abb. 5.11: Links: Kalibrierkurven von Platin auf Ozon. Rechts: Sensitivität von Platin 130 °C

Die Empfindlichkeiten des Platinsensors zu den fünf Quergasen zeigt Abbildung 5.12:

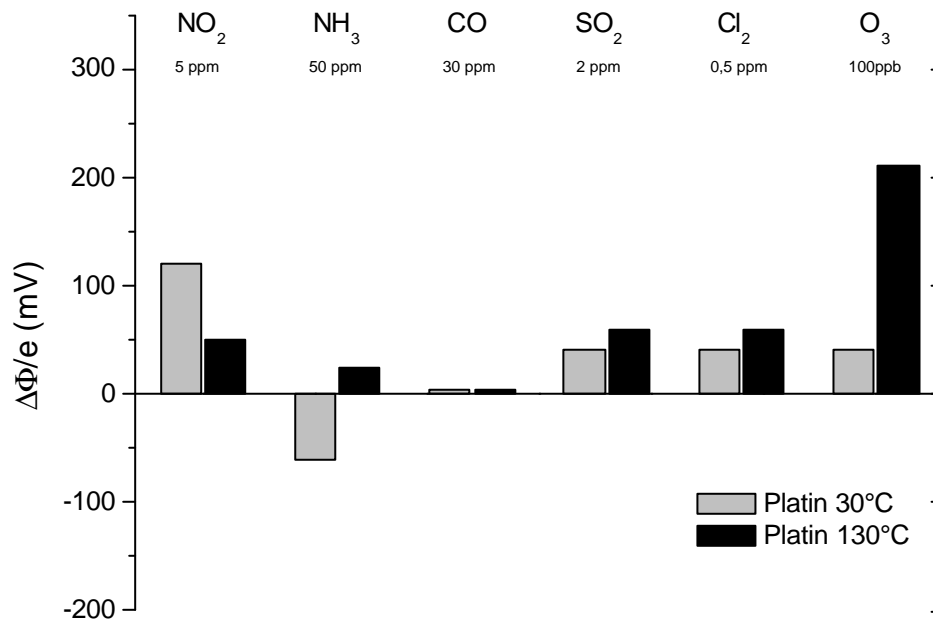


Abb. 5.12: Querempfindlichkeit von Platin bei 30 und 130 °C, alle Konzentrationen MAK Werte

Für die Proben­temperatur von 30 °C ist Platin als Ozonsensor aufgrund der Querempfindlichkeiten uninteressant. Die Quergase zeigen zum Teil erheblich höhere Amplituden als das Ozonsignal.



Bei 130 °C liegen die Verhältnisse viel günstiger. Hier überragt das Messsignal von Ozon alle anderen Werte. Alle gemessenen Quergase liegen mit ihren Signalen unter 30 % des Ozonsignals.

Das Schichtsystem Platin ist ein sehr guter Kandidat für Ozonmessungen. Versuche mit Sensor-Temperaturen von 30 und 70 °C (hier nicht gezeigt) bringen noch keine vollständig überzeugenden Ergebnisse. Erst bei einer Temperatur von 130 °C sind Sensitivität und Selektivität herausragend.

## 5.5 Langzeitstabilität

Die aufgebauten Ozonsensoren werden auf ihre Langzeitstabilität gegenüber Ozon hin untersucht. Eine Vermessung der Kandidaten über mehrere Monate hinweg konnte mit nur einem einzigen Ozonmessplatz nicht durchgeführt werden. Aus diesem Grund wurde ein Zyklus entworfen, der die Sensoren für eine begrenzte Zeitsequenz testet, sie dafür aber unter erschwerten Bedingungen misst. Die Sensoren wurden einem Ozonprofil in sechsstündige Zyklen mit 300 ppb Ozon bei 50 % rel. Feuchte ausgesetzt. Anschließend wurde ein einstündiger Testpuls mit 100 ppb Ozon eingestellt. Der Wert dieses Sensorsignals wurde aufgezeichnet und mit dem ersten gemessenen Wert normiert. Der Zyklus wurde 8-mal durchgeführt, und die Abbildung 5.13 zeigt die Sensorwerte nach jeweils einem Testzyklus.

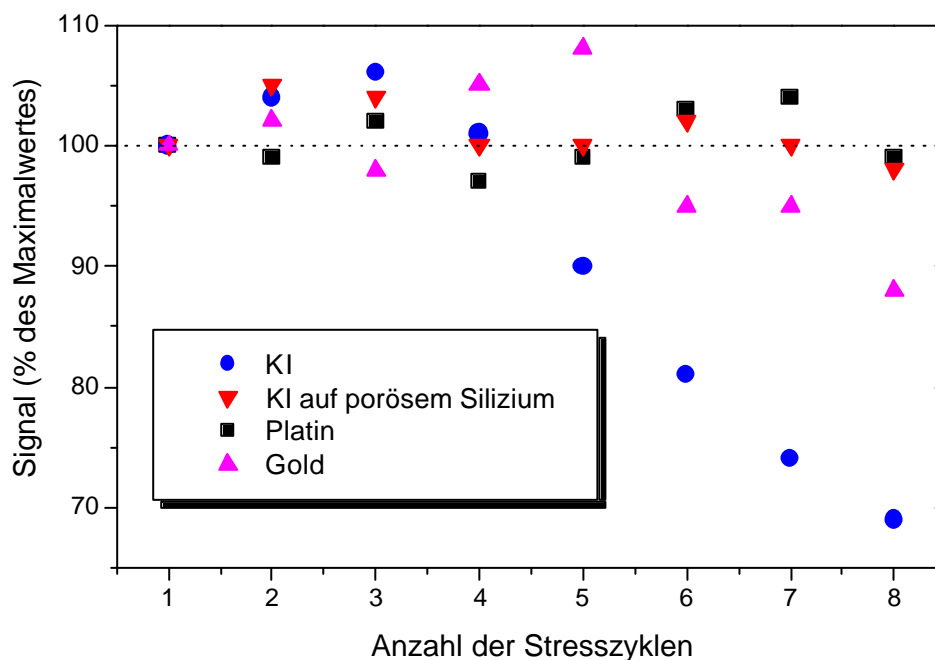


Abb. 5.13: Test der Langzeitstabilität der verschiedenen ozonsensitiven Schichten: Stresszyklen mit je 300 ppb Ozon, 6 Stunden Dauer und 50 % rel. Feuchte

Die Schichten KI und Gold zeigen bezüglich der Ozonstabilität keine zufrieden stellenden Ergebnisse.

Die auf poröses Silizium aufgetragenen KI-Schichten weisen dagegen hervorragende Stabilitätseigenschaften auf. Durch den strukturierten PoSi-Untergrund kann die Schichtagglomeration trotz hoher Ozondosen wirksam verhindert werden. Auch der Platinsensor zeigt nach acht Stresszyklen noch keine nachlassende Empfindlichkeit.

Für einen kommerziellen Sensor bietet sich je nach Anwendungsszenario einer dieser beiden stabilen Schichtaufbauten an.

Für einen präzisen Überwachungssensor z.B. bei der stationären Desinfektion mit Ozon, ist der Platinsensor sehr gut geeignet, da der Energieverbrauch für die Heizung unkritisch ist.

Eine andere denkbare Anwendung wäre ein Schwellwertsensor im Kinderwagen, der im Sommer lokal vor zu hoher Ozonbelastung warnt. Dafür ist der KI-Sensor aufgrund seines geringen Energieverbrauches gut geeignet. Für eine begrenzte Zeit, bei nicht zu stark schwankenden Feuchteverhältnissen, z.B. bei einem Spaziergang, misst der KI-Sensor für eine Schwellwertaussage ausreichend genau.

## 5.6 Demonstratorausführung

Für einen Feldtests wurde das in Abbildung 5.14 gezeigte Sensorsystem aufgebaut und in eine Wettermessstation der Fa. MicKS in Oberstdorf integriert.

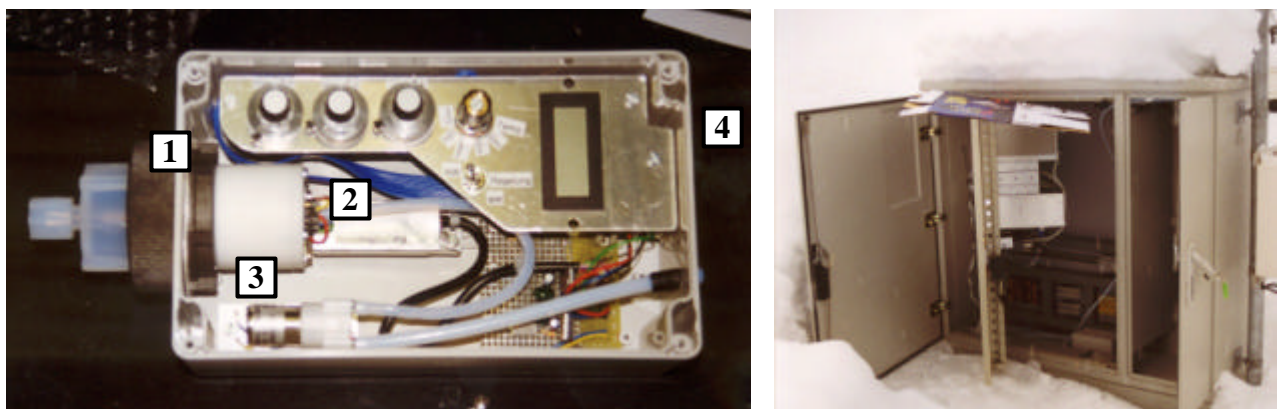


Abb. 5.14: Links: Mobiles Ozonmesssystem: (1) Teflonfilter, (2) Messkopf mit SGFET Sensor, (3) Pumpe, (4) Anpassschaltung; Rechts: Einbauplatz in die Wettermessstation in Oberstdorf (hier bei Austausch des Sensors)

Das Messsystem filtert die Außenluft durch einen großflächigen Teflonfilter (Porengröße 5 µm). Danach trifft sie direkt auf den GasFET (SGFET mit KI) und einen kapazitiven Feuchtesensor. Die Kleinstpumpe zur Anströmung des Sensors sitzt im Abgasbereich um die Ozonkonzentration nicht zu beeinflussen. Der FET kann mit verschiedenen Reglern individuell eingestellt werden. Die Spannungen werden mit einem Wahlschalter auf dem internen Display angezeigt und mit einem Umschalter wird der Feedback-Betrieb eingeschaltet. Die Stellgröße ist hier die Gatespannung.

Das Ergebnis des ersten Feldtests im Herbst 1998 zeigt die Abbildung 5.15. Die Feuchte war über den Tag relativ konstant. Ab Mittag zeigt der Sensor ein Ansteigen des Signals um etwa 300 mV. Die Konzentration fiel wie erwartet am Nachmittag wieder ab. Die Gründe für das hohe Signal am Abend liegen vermutlich in den damals noch nicht stabil eingestellten Arbeitspunkt.

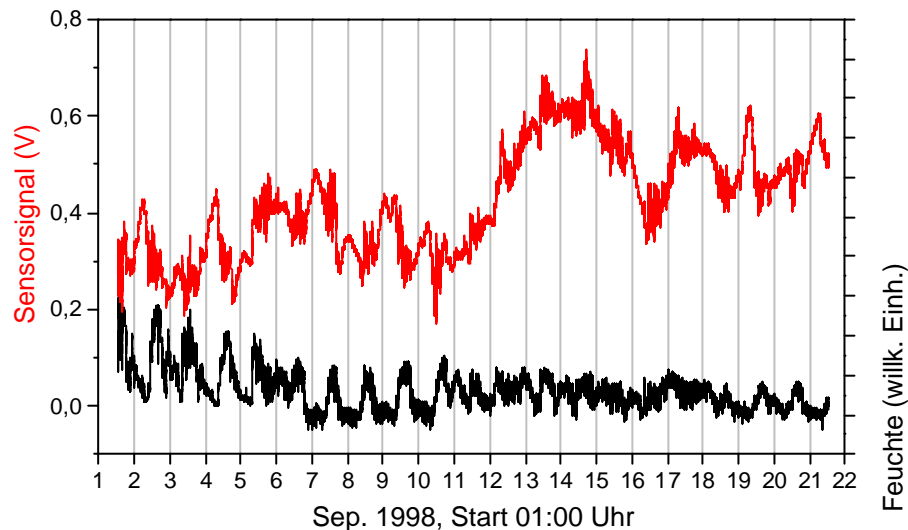


Abb. 5.15: Ozonmessung über einen Tag, Messstation Oberstdorf

## 5.7 Vergleich mit anderen Messprinzipien

Repräsentativ für die derzeit verbreitetsten Gassensor Messprinzipien sollen kurz ein kommerzieller elektrochemischer Ozonsensor und ein Leitfähigkeitssensor vorgestellt werden. Beide Sensoren wurden am Institut für Physik getestet und qualifiziert.

Die Messung zeigt, dass der kommerzielle Sensor nur bei Feuchten kleiner 50 % und Ozonkonzentrationen kleiner 150 ppb gut funktioniert. Werden höhere Feuchten getestet, so geht das Gerät auch ohne Ozon in den Vollausschlag (siehe  $t = 38$  Std.). Ebenso sind Ozonkonzentrationen größer 150 ppb problematisch. Der Sensor schlägt bei hohen

Konzentrationsänderungen nur kurz aus, zeigt aber die über eine Stunde andauernde Ozonisierung nicht an (siehe t = 6 Std.).

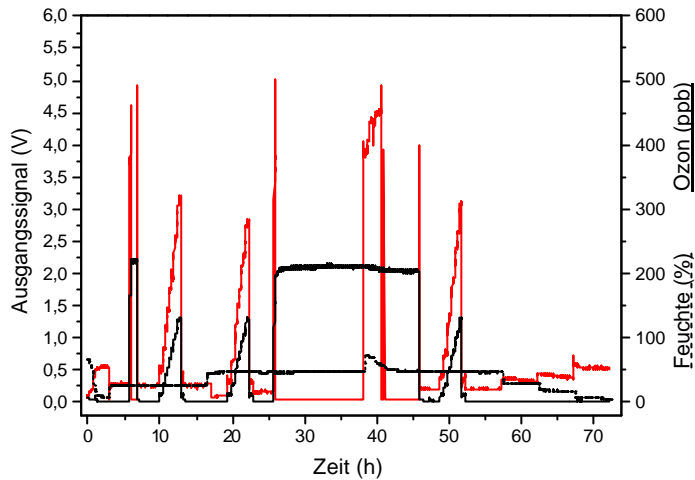


Abb. 5.16: Ozonmessung mit einer kommerziellen elektrochemischen Zelle bei verschiedenen Feuchten (10 bis 70%) und Ozonkonzentrationen von 0 bis 200 ppb

Als zweiter Sensor wird eine Messung eines Leitfähigkeitssensor aus Gallium-Indium-Oxid vorgestellt [Fra00]. Das Sensor-Rohsignal ist wie aus Abbildung 5.17 ersichtlich nicht linear. Die Ansprechzeit ist schnell die Baseline wird über den Testzeitraum hervorragend reproduziert. Es wurde nur eine geringe Feuchteempfindlichkeit festgestellt. Dieser Sensor ist mittlerweile für den Einsatz im Automobil verbessert und weiterentwickelt worden. Der wegen der hohen Arbeitstemperatur hohe Energieverbrauch ist generell ein Nachteil dieses Sensorprinzips.

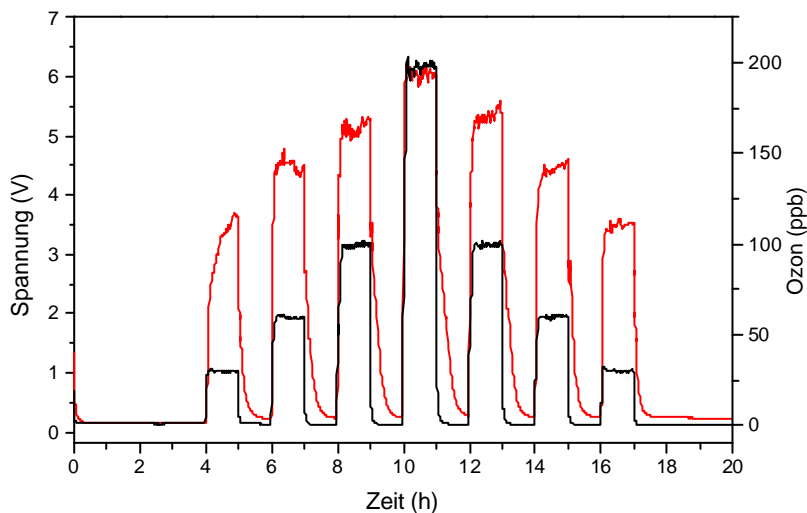


Abb. 5.17: Gallium-Indium-Oxid Leitfähigkeitssensor ( $Ga_2O_3$  mit 300 nm  $In_2O_3$ -Modifikation), Sensortemperatur 600 °C, rel. Feuchte 30 %

## 5.8 Zusammenfassung

Die Tabelle 5.2 zeigt in einer Gegenüberstellung die vier besten Schichtsysteme für die Detektion von Ozon auf FET-Basis:

	KI auf PoSi	KI in PMSS	Gold 130 °C	Platin 130 °C
Sensitivität	+	+	+	+
Selektivität	+		o	+
Feuchtempfindlichkeit	-	o	+	+
Ansprechzeit	+	o	o	+
Ozon Messbereich	o	o	++	++
Langzeitstabilität	+		o	+
Energieverbrauch	++	++	o	o

*Tab. 5.2: Vergleich der Eigenschaften verschiedener sensitiver Schichten für die Detektion von Ozon auf FET-Basis; PMSS: Polymethylsilsequioxian*

Platin weist bei 130 °C die besten Eigenschaften auf und erscheint als der geeignetste Kandidat für eine ozonsensitive Schicht im GasFET. Wenn die Energie für die Heizung der Schicht nicht verfügbar ist, ist Kalium Iodid (KI) auf porösem Silizium (PoSi) die beste Wahl. Gold und Polymere sind Schichten zweiter Wahl.

Zusammenfassen lässt sich feststellen, dass der Ozon-GasFET im Labor gute und viel versprechende Produkteigenschaften zeigt, vor allem, wenn man ihn mit kommerziellen Sensoren vergleicht. Für eine kundengerechte Anwendung müssen allerdings die Spezifikationen am vorgesehenen Einsatzort untersucht und erfüllt werden.

## 6 Wasserstoffsensoren

Für das Projektziel „Aufbau eines neuartigen Wasserstoffsensors“ gab es zwei Gründe:

Zum einen ergibt sich aus der Verwendung von Wasserstoff als transportabler Energiespeicher oder gar als umweltfreundlicher Energieträger (wenn  $H_2$  regenerativ erzeugt wird) die Notwendigkeit, Anlagen auf ihre Sicherheit zu überwachen. Da eine 100 % ige Dichtheit nicht gewährleistet werden kann, wird eine Sensorik und Aktorik benötigt, die die möglichen negativen Folgen eines Lecks begrenzen. Notwendig sind ein  $H_2$ -Sensor und ein Absperrventil. Es gibt derzeit nur wenige kommerzielle  $H_2$ -Sensoren am Markt, die zudem relativ unzuverlässig arbeiten. Ein Ziel dieser Arbeit war es, einen schnellen und stabilen Sensor zu entwickeln, der ein mögliches Wasserstoffleck zuverlässig detektiert.

Zum anderen eignet sich der GasFET mit Luftspalt aufgrund seiner positiven Eigenschaften (geringe Baugröße, geringer Energieverbrauch, kostengünstige Herstellung) besonders gut für den mobilen und kontinuierlichen Messeinsatz.

In den folgenden zwei Unterkapiteln werden zwei verschiedene Prototypen beschrieben, die im Rahmen der Arbeit aufgebaut wurden. Der erste Sensor ist ein SGFET, der zweite Prototyp ein FGFET. Die Sensoren unterscheiden sich nicht nur in der Anordnung der funktionalen Gruppen, sondern auch in der Kompensation von Quereffekten, in der elektrischen Ansteuerung und in der Signalauslesung. Gemein haben sie die gleiche sensitive Schicht, die in beiden Fällen aus Platin besteht. Erste Messungen mit Platin - noch mit einer Kelvinsonde - wurden zu Beginn des Projektes 1998 vom Autor vorgenommen. Die Abbildung 6.1 zeigt den Signalverlauf der Wasserstoffreaktion.

Da es sich bei Wasserstoff um ein reduzierendes Gas handelt, verringert sich bei Wasserstoffbeaufschlagung die Austrittsarbeit. Die Kelvinsonde zeigt auf 100 ppm Wasserstoff etwa 150 mV Signaländerung. Die Reaktionszeit  $T_{90}$  liegt hier bei etwa 3 min. Diese relativ lange Zeitdauer war im Wesentlichen durch den Versuchsaufbau bedingt. Die Baseline wurde nach der Erstbeaufschlagung nicht mehr erreicht, allerdings lassen die Signalhöhe und die Reversibilität der Reaktion nach der Zweitbeaufschlagung bereits eine gute Eignung für Wasserstoff erkennen.

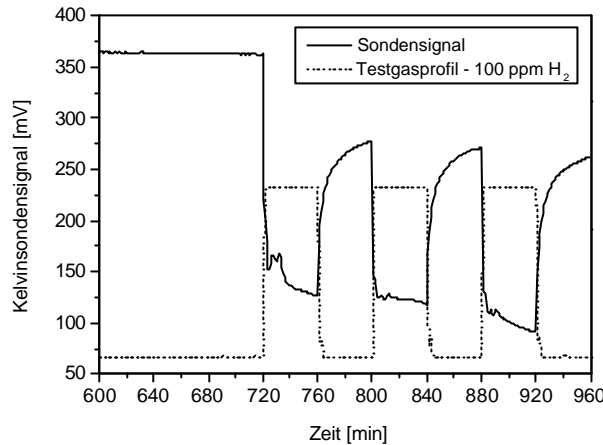


Abb. 6.1: Erste Wasserstoffmessungen des Autors 1998 mit einer Platinschicht, Dicke: 100 nm, Detektionsmethode: Kelvinsonde, Schichttemperatur: 70 °C, Feuchte: 0 %, Fluss: 200 ml/min, H<sub>2</sub>-Konzentration: 100 ppm, Zyklusdauer: 40 min

Weitere sensitive Schichten für die Detektion von Wasserstoff werden in [Sch02] beschrieben. Ein Screening verschiedener Edelmetalle und Legierungen für die Wasserstoffdetektion brachte allerdings keine bessere Schicht als Platin hervor.

## 6.1 Prototyp SGFET Wasserstoffsensor

Bei dem verwendeten SGFET Sensor handelt es sich um einen Doppelsensor mit Mess- und Kompensationskanal, wie er ausführlich in Kap. 4.3 beschrieben ist. In den ersten beiden Unterkapiteln wird nur der Einzelsensor behandelt, der dann wegen unzulänglicher Performance um den Kompensationstransistor ergänzt wurde.

### 6.1.1 Kalibrierfunktion

Als Kalibrierkurve wird jeglicher funktionale Zusammenhang zwischen Sensorsignal und Wasserstoffkonzentration bezeichnet. Da der Detektionsmechanismus für die Gaserkennung eine Adsorption mit einer Reaktion 1. Ordnung ist, erwartet man für die Kalibrierfunktion eine empirische Adsorptionsisotherme, in diesem Fall den Langmuir Typ.

Abbildung 6.2 zeigt die Kalibrierkurve für den H<sub>2</sub>-FGFET. Bemerkung: Das Wasserstoffsignal ist bei Sensormessungen immer positiv, da als Sensorsignal die Stellgröße  $U_{\text{Gate}}$  aufgezeichnet wird, die der Austrittsarbeitänderung entgegen gerichtet ist.

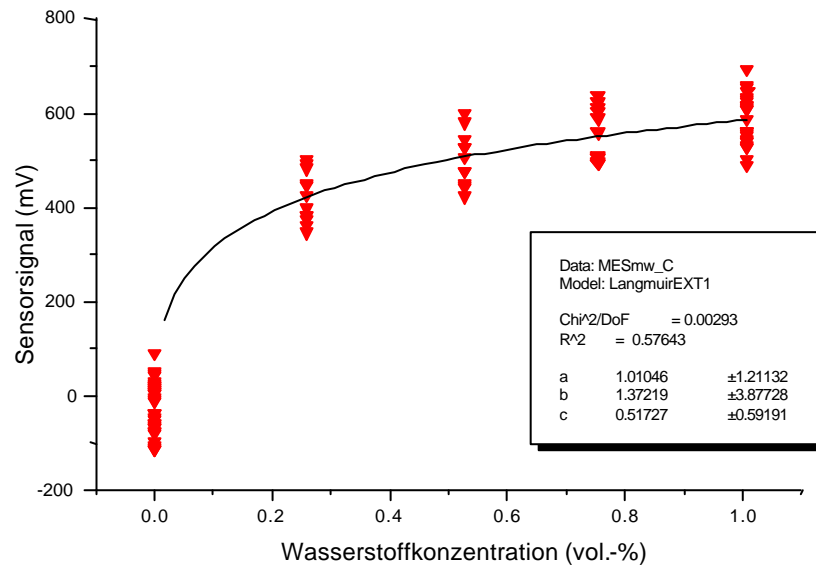


Abb. 6.2: Gefittete Kalibrationskurve des H<sub>2</sub>-GasFET, Konzentrationsabhängigkeit des H<sub>2</sub>-Signals gewonnen aus insgesamt 13 Messungen mit dem Sensor H10

Für den einfachen Ansatz einer empirischen Kalibrierfunktion

$$U_{\text{Sensor}} = \frac{1}{a + bx^{c-1}}$$

mit  $x = \text{H}_2$ -Konzentration, bekommt man für die gefitteten Werte mit Fehlerangabe:

$$a = 1,0 \pm 1,2 \quad b = 1,4 \pm 3,9 \quad c = 0,5 \pm 0,6$$

Die erhaltenen Parameterwerte weisen aufgrund der hohen Streuung der Messwerte noch eine zu große Ungenauigkeit auf, die auf Hystereseeffekte, Quereinflüsse oder auch Fehler des Messplatzes (Gasfluss und Konzentration) zurückzuführen ist. Die Werte genügen nicht, um die Langmuir Funktion in ihrem vollen Umfang zu parametrisieren [Hau74].

Allerdings zeigt eine Anpassung dieser Funktion an die Messwerte (Kurve in Abb. 6.2), dass bei einer Gaskonzentration von etwa 1 % die Kalibrierkurve langsam in Sättigung geht.

Für diesen Bereich maximaler Oberflächenbelegung wird die Ladungsverschiebung, bzw. das Dipolmoment der Bindung Platin-Wasserstoff abgeschätzt. Folgende Randbedingungen werden angenommen:

- Die Physisorption von Wasserstoff an einer Platinoberfläche führt unter Umgebungsbedingungen maximal zu 5 %igen Monolagenbelegung.
- Sauerstoff und Wasser spielen bei der Reaktion keine Rolle, da die größten Austrittsarbeitdifferenzen ohne Feuchte und in reinem Stickstoff beobachtet wurden



[Fli94]. Die Belegung der Oberfläche mit Wasser oder Sauerstoff vermindert die Wasserstoffadsorption. Die hier gemessene maximale Austrittsarbeitdifferenz in synthetischer Luft bei Raumtemperatur von 800 mV wird mit dem Faktor 4 multipliziert [Fli94].

- Die Bindung erfolgt über Physisorption und lässt sich mit der der Van-der-Waals Wechselwirkung beschreiben.

Damit gilt folgender Zusammenhang:

$$\frac{\Delta \Phi}{e} = - \frac{n \cdot \Theta \cdot p}{\epsilon_0}$$

$n$  = Oberflächendichte =  $10^{15}$  1/cm<sup>2</sup>

$T$  = Bedeckungsgrad = 0,05

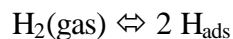
$p$  = Dipolmoment ( $\vec{p} = \vec{x} \cdot Q$ )

$$\frac{\Delta \Phi}{e} = \text{Austrittsarbeitdifferenz} = 1 \text{ V.}$$

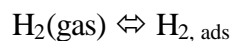
Man erhält aufgelöst für das Dipolmoment:

$$p = 5,7 \cdot 10^{-27} \text{ As cm}$$

Diese sehr hohe Ladungsverschiebung wird von keinem anderen Molekül erreicht. Wasser, als eines der stärksten Dipole hat  $6,16 \cdot 10^{-28}$  As cm. Ob das Wasserstoff Molekül als ganzes chemisorbiert oder ob es dissoziiert und sich atomar an das Platin bindet ist noch unklar. Im Fall einer Dissoziation von Wasserstoff kann das Gleichgewicht an der Oberfläche beschrieben werden zu



während das Gleichgewicht bei nicht dissoziierten Wasserstoff Molekülen lautet:



Es gibt bisher keine experimentellen Beweise, die die Natur der schwachen Wasserstoffbindung an Platin aufzeigt [Oud02].

Die Auflösung des Sensors kann ebenfalls aus der Kalibrierkurve gewonnen werden. In der Tabelle 6.1 ist exemplarisch die erreichbare Auflösung für drei Konzentrationen über zwei Dekaden aufgezeigt.

H <sub>2</sub> -Konzentration	200 ppm	2.000 ppm	20.000 ppm
Auflösung	2 ppm/mV	15 ppm/mV	100 ppm/mV

Tab. 6.1: Auflösung des Wasserstoffsensors bei verschiedenen Konzentrationen

Die Sensorschaltung löst 1 mV auf, das heißt, die Auflösung von 2 bis 100 ppm ist hervorragend. Für niedrige Konzentrationen ist sie so gut, dass z.B. die Regelung einer Brennstoffzelle über den Wasserstoffgehalt im Abgasstrom möglich ist. Für hohe Konzentrationen ist sie für die Detektion verschiedener Alarmschwellen völlig ausreichend.

Um die Kalibrierfunktion darzustellen muss der Sensor verschiedenen Wasserstoffkonzentrationen ausgesetzt werden. Abbildung 6.3 zeigt eine zeitaufgelöste Messung mit einer Wasserstofframpe und drei Einzelpulsen.

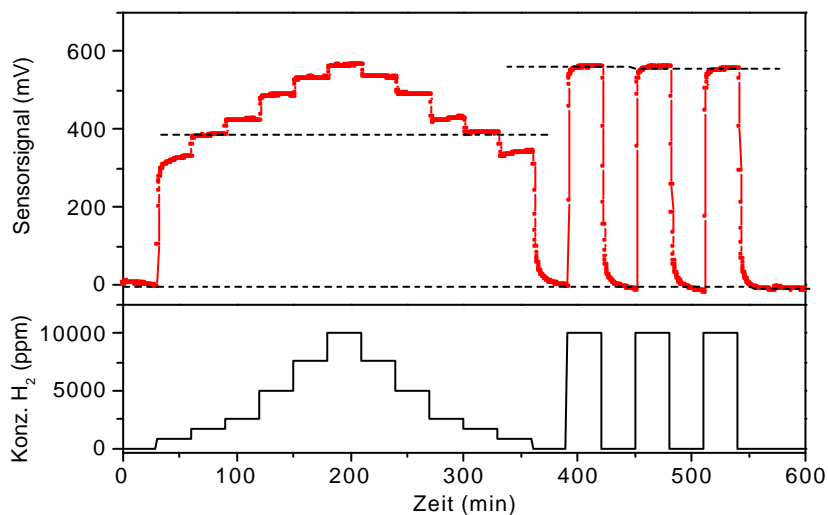


Abb. 6.3: Wasserstoffmessung mit SGFET, Einzelsensor ohne Kompensation, Abtastrate 10 sec., Betrieb bei 30 °C ± 0,1°C, 30 % r.F., Rampe: 0.04, 0.08, 0.16, 0.25, 0.50, 0.75, 1 vol% H<sub>2</sub>

Auf den ersten Blick fällt sofort die hervorragende Korrelation des Sensorsignals mit der Wasserstoffkonzentration auf. Der nichtlineare Zusammenhang stört als einziges die nahezu

perfekte Wiedergabe. Die Baseline wird während der Messung wiederholt erreicht. Auch bei Wasserstoffbeaufschlagung werden schnell stabile Signalniveaus erreicht. Lediglich im abfallenden Ast der Rampe kommt es bei den Konzentrationen 2.500 und 800 ppm zu leichten Driften. Hystereseeffekte sind im Rahmen der Messgenauigkeit weder in der Rampe noch in den drei Einzelpulsen zu beobachten. Die Ansprech- und Abfallzeiten sind für die 30 Minuten dauernden Gaswechselzeiten ausreichend schnell. Die Obergrenze der  $T_{90}$  Adsorptionszeit für den Sprung von 0 auf 1 vol% Wasserstoff kann mit kleiner 30 sec. abgelesen werden<sup>16</sup>. Die Desorptionszeit ist interessanterweise nur geringfügig länger. Das spricht unter anderem dafür, dass diese gemessenen Zeiten mit der wesentlich größeren Gaswechselzeit des Messplatzes gefaltet sind, sodass eine Auflösung der Ad- und Desorptionszeiten hier noch nicht möglich ist.

### 6.1.2 Temperatureinfluss

Als erster Quereinfluss wurde die Temperaturempfindlichkeit des Sensors getestet. Sehr schnell wurde klar, dass bei der Entwicklung des Sensors ein gravierender Fehler unterlaufen ist, denn der Sensor ist extrem temperaturempfindlich. Abbildung 6.4 zeigt erste Messungen mit einer Temperaturänderung von 5 K. Der bisher verwendete Einzelsensor H10 zeigt bei einer Temperaturänderung von 2,5 K bereits eine Signaländerung von über 3000 mV. Das ergibt eine völlig inakzeptable Temperaturempfindlichkeit von über 1 V/K.

---

<sup>16</sup> Der grösste Zeitanteil ist hier auf die Gaswechselzeiten des Messplatzes zurückzuführen. In Kap 6.2.3 werden mit einem speziell für Reaktionszeittests entwickelten Aufbau die Anstiegszeiten gemessen.

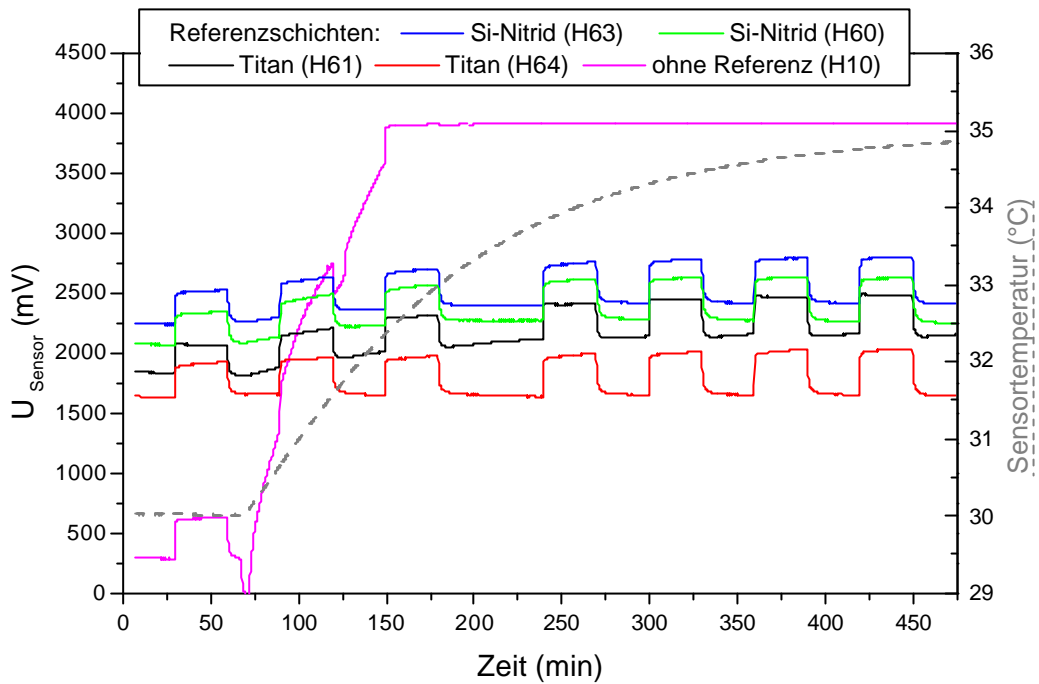


Abb. 6.4: Temperaturvariation um 5 K, Kompensation der Temperatur mit KompFET um den Faktor 400 (6000 mV zu 15 mV)

Die Verwendung eines KompensationsFET (siehe auch Kap. 4.8.2) verringert den Effekt augenfällig. Der Sensor H64 verändert sein Ausgangssignal nur um 15 mV bei 5 K Temperaturänderung. Das sind 3 mV/K und entspricht einer Reduktion um den Faktor 400.

Der zweite Sensor wird in der Literatur auch häufig als Referenzsensor bezeichnet, was nicht ganz korrekt ist, da er kein Temperaturnormal darstellt auf das referenziert werden könnte. Gelegentlich wird in der Arbeit von Referenzschicht gesprochen. Damit wird die Schicht über dem KompensationsFET benannt, die idealerweise inert gegenüber jeglichen Quergasen ist, und somit einen Referenzcharakter hat.

### 6.1.3 Feuchteinfluss

Die Querempfindlichkeit gegenüber Feuchte ist ein erhebliches Problem für alle Arten von Gassensoren, da Wasserdampf in Konzentrationen von 1 bis 2 vol % Bestandteil der Luft ist, der nicht vernachlässigt werden kann. Wassermoleküle adsorbieren bevorzugt in Form von OH-Gruppen an Oberflächen und machen z.B. in der UHV-Technik den größten Partialdruckanteil aus. Dazu kommt noch das hohe Dipolmoment von Wasser, das gerade auf Austrittsarbeitsmessungen grossen Einfluss hat.

Wenn die relative Luftfeuchte nahezu 100 % beträgt, dann kommt noch die direkte Benetzung der Oberfläche mit Wasser dazu. Diese hat im Allgemeinen noch größere und negativere Auswirkungen auf den Sensor als Wasser im gasförmigen Aggregatzustand (siehe Kap. 4.9).

Für die genaue Erklärung der verschiedenen Feuchtebegriffe wie Feuchtegrad, absolute Feuchte und relative Feuchte, sei auf den Anhang verwiesen. Im Folgenden wird immer von relativer Feuchte gesprochen.

Die Messung der Querempfindlichkeit Feuchte stellt auch den Messplatz vor Probleme, da die höchste Flaschenkonzentration von Wasserstoff 2 vol % beträgt und eine Mischung mit Feuchte diese maximale Konzentration immer absenkt. Bei 90 % Feuchte kann Wasserstoff nur noch mit 2.000 ppm erzeugt werden. Eine Heizung der Messkammer erniedrigt nochmals die relative Feuchte in der Messkammer und am Sensor, da die Zumischung der Feuchte außerhalb bei geringer Temperatur erfolgt.

Wie in vorigen Kapitel gezeigt wurde ist für den vorliegenden Chip wegen der hohen Temperaturempfindlichkeit des Sensors eine Kompensation nötig. Erste Feuchtemessungen mit dieser Doppelstruktur offenbarten allerdings eine unerwartet hohe Feuchteabhängigkeit. Die Abbildung 6.5 zeigt wieder den Einzelsensor H10 und zwei Sensoren mit KompensationsFETs. Diese haben keine Beschichtung und das blanke Silizium bildet die Abschlussfläche. Die Temperatur wurde während des gesamten Testzyklus konstant gehalten, sodass hier keine Temperatureffekte überlagert sind.

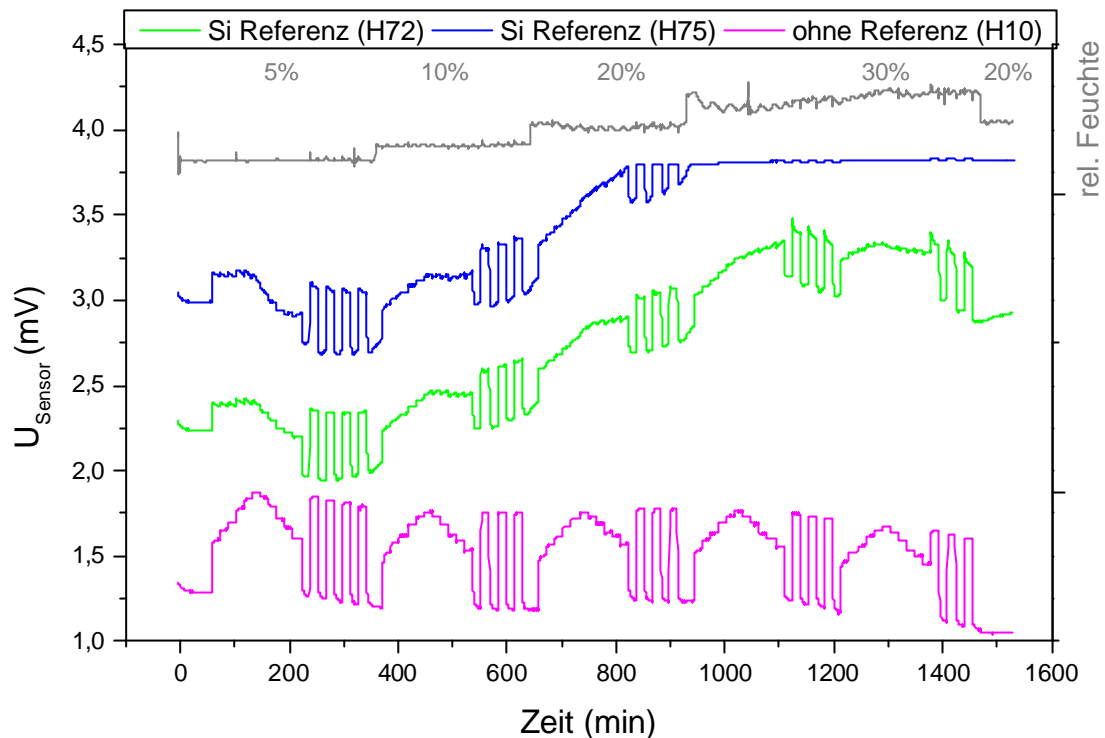


Abb. 6.5: Starke Feuchte-Drift des kompensierten GasFET (mit Silizium als Vergleichsschicht) 1,1 V bei 25% rel. Feuchteänderung,  $T=30^{\circ}\text{C}$

Aus den Messkurven ist für den kompensierten Sensor ein Signalhub bei 25 % relativer Feuchteänderung von 1,1 V festzustellen. Da die höchste Spannung der Schaltung knapp 4 V beträgt, läuft einer der beiden Sensoren in den Anschlag. Der Einzel-Sensor H10 zeigt nahezu keinen Feuchteeinfluss. Der Effekt rührt also von dem KompensationsFET. Die offen liegende Silizium-Oberfläche ist also eine denkbar ungeeignete Schicht.

Da der Versuch mit blankem Silizium Gate nicht erfolgreich war wurde 100 nm LPCVD-Siliziumnitrid als Vergleichsschicht für den KompFET abgeschieden. Die Verhältnisse scheinen nun ideal. Der KompFET misst LPVCD-Nitrid gegen LPCVD-Nitrid und der MessFET Platin gegen LPCVD-Nitrid.

Außer dieser Schicht wurde als weitere Vergleichsschicht noch Titan aufgebaut und getestet. Vorausgegangene Messungen hatten nur eine geringe Empfindlichkeit von Titan auf Gase und Feuchte gezeigt. Die Abbildung 6.6 zeigt je zwei Sensoren mit Siliziumnitrid Referenz und zwei mit Titan Referenz. Als Vergleich lief der Einzelsensor H10 wieder mit.

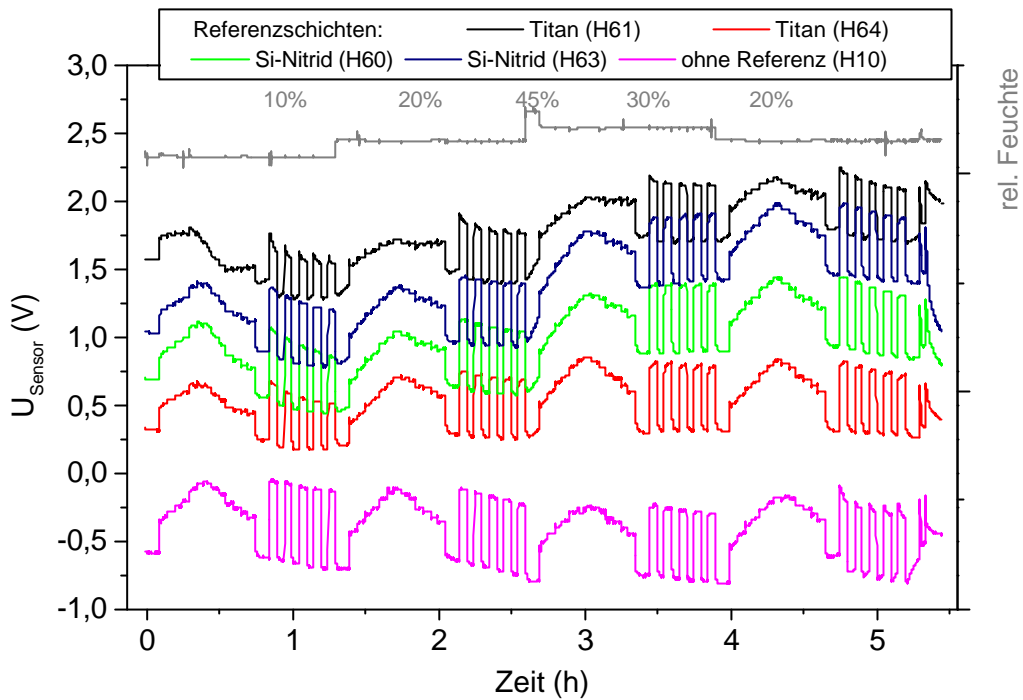


Abb. 6.6: Gleichzeitige Vermessung von fünf Sensoren (3 verschieden Referenzschichten) bei verschiedenen Feuchten, Temperatur 30°C, H<sub>2</sub>-Profil: 400, 800, 1.600, 2.500, 5.000, 7.500, 10.000 ppm

Die Messung zeigt eine wesentliche bessere Feuchteunempfindlichkeit für die mit Titan und Siliziumnitrid kompensierten Sensoren. Ein Unterschied zwischen Titan und Nitrid kann nicht konstatiert werden. Es gibt jeweils einen Silizium-Nitrid und einen Titan Sensor der nahezu feuchteunempfindlich ist aber auch jeweils einen Sensor mit einem geringen Baseline-Shift.

Eine weitere Messmöglichkeit zeigt die Abbildung 6.7. Hier wurde bei Wasserstoffbeaufschlagung die Feuchte geändert.

Die Signalamplitude mit Wasserstoff zeigt bei Feuchte eine geringe Abnahme. Dieser Test zeigt, dass Feuchte die an der Platinschicht desorbierten Wasserstoffatome verdrängt oder bindet. Es stehen weniger Oberflächenplätze für die Wechselwirkung von Wasserstoffmolekülen mit Platin zur Verfügung. Gleiches kann man bei dem gegenteiligen Versuch beobachten, wenn nämlich Wasserstoff anstatt in synthetischer Luft in reinem Stickstoff auf eine Platinoberfläche geleitet wird. Es gibt kaum ein Vorbelegung durch OH-Gruppen aufgrund des fehlenden Sauerstoffs und das Wasserstoff-Signal in Stickstoff ist ungefähr viermal so groß wie in normaler Luft [Fli94].

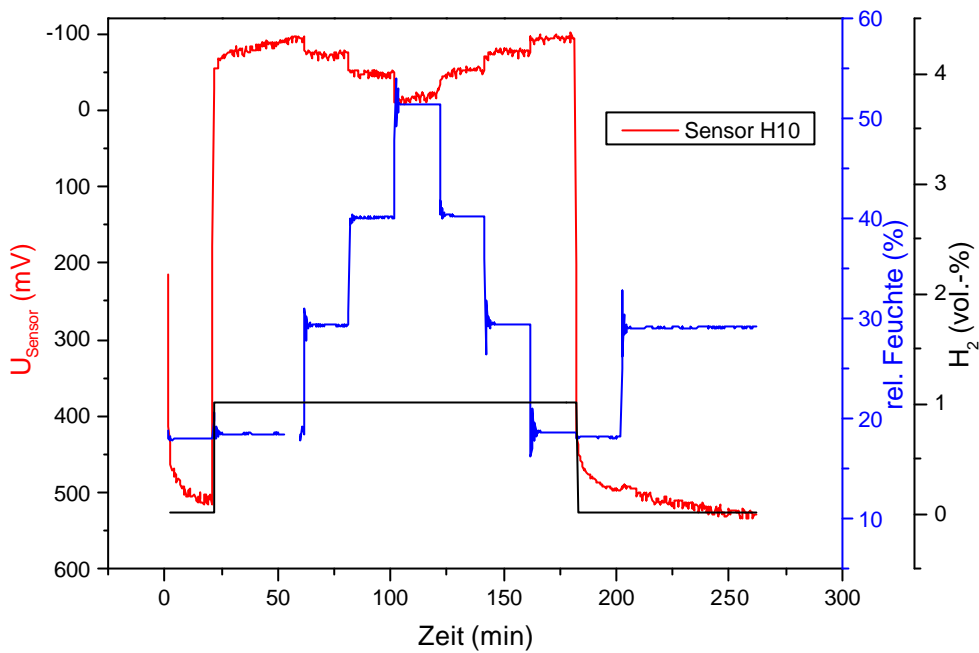


Abb. 6.7: Einfluss der Feuchte bei konstanter Wasserstoffkonzentration,  $T = 30^{\circ}\text{C}$ , Beaufschlagungszeiten 20 min.

#### 6.1.4 Feldtests

Für erste Messungen außerhalb der Laborbedingungen wurden die Sensoren in einem Heizungskeller eines Bürogebäudes getestet. Dazu wurden sie stationär an einer Wand in etwa 1 m Höhe befestigt. Dieses Szenario spiegelt den möglichen Einsatz von kombinierten Heizungs- und Brennstoffzellenanlagen in der Zukunft wieder, die aus Sicherheitsgründen mit einer Wasserstoffsensoren ausgestattet sein müssen. Jeder Sensor hatte eine eigene Gaszuführung und eine eigene Gasabluft ins Freie. Der Sensor wurde während der einmonatigen Testdauer mehrmals mit 2 %igem Wasserstoff angeströmt. Um eine genügend hohe Luftfeuchtigkeit des feuchtelosen Flaschentestgases zu gewährleisten, wurde das Gas zunächst durch einen Wäscher mit Eiswasser geleitet und dann durch ein Wasserbad wieder auf Zimmertemperatur aufgeheizt. Damit wurde gewährleistet, dass sich die Feuchte bei Gasbeaufschlagung nicht maßgeblich ändert.

Die Temperatur schwankt im Versuchsraum um etwa  $2^{\circ}\text{C}$ , was bei einem ungeheizten Sensor etwa 100 mV Signaländerung ergibt. Die Abbildung 6.8 zeigt die gesamte Messung mit den beiden Gassensorsignalen, den Sensortemperaturen und der Umgebungstemperatur- und Feuchte. Die Signalausfälle sind auf Softwareausfälle und einmal auf einen Stromausfall zurückzuführen. Interessant ist die stetige Fortsetzung des Sensorsignals trotz Abschalten aller Spannungen. Insbesondere das Abschalten der kritischen Gatespannung von ca. 2 auf 0 Volt



über mehrere Stunden zeigte keine Basislinienverschiebung. Eine Korrelation der schwankenden Feuchte mit dem Sensorsignal ist nicht zu erkennen.

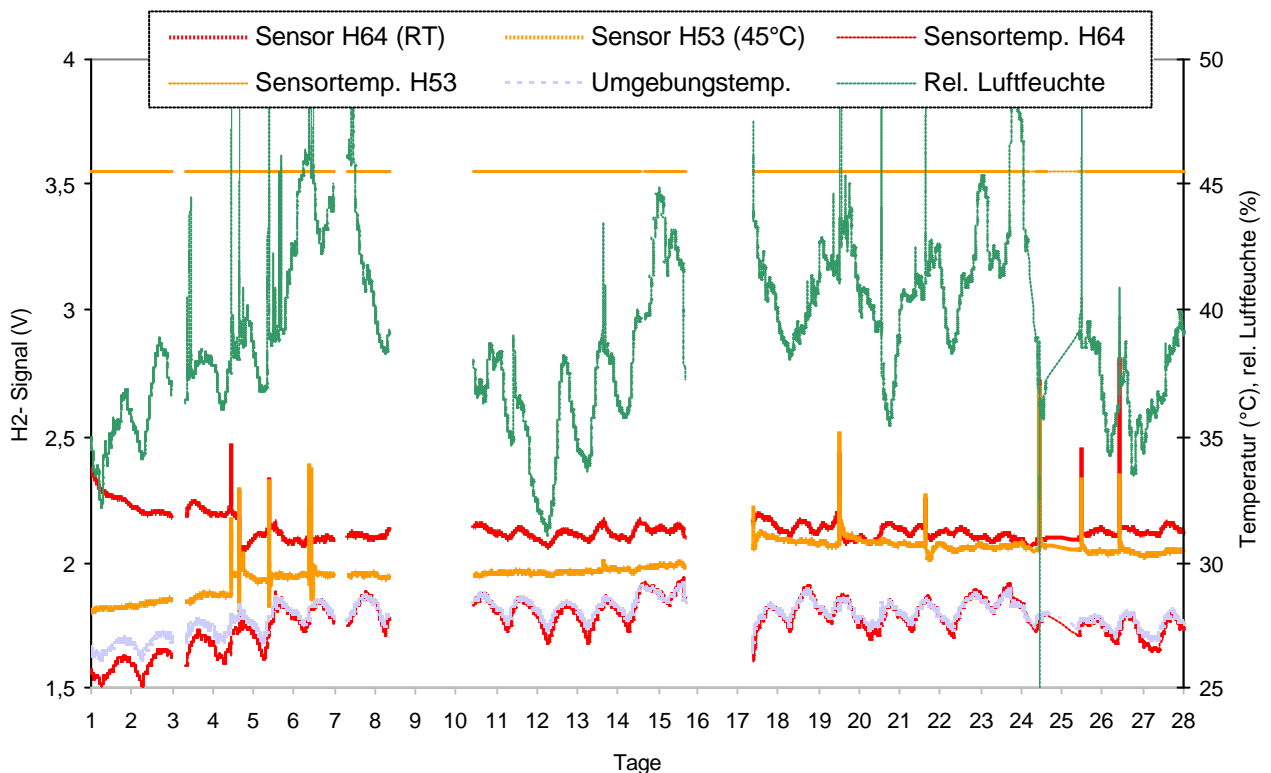


Abb. 6.8: Langzeittest von ungeheiztem (H64 mit Ti-Ref.) und geheiztem (H53, 45°C mit Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Ref.) SGFET mit aufgezeichneten Sensortemperaturen, Feuchte und Umgebungstemperatur. Mehrmalige Beaufschlagung mit 2% Wasserstoff. Dreimaliger Ausfall der Stromversorgung.

Einen vierminütigen Wasserstofftest zeigt die Abbildung 6.9. Die Feuchte sinkt mit der Wasserstoffkonzentration aufgrund der geringen Zwangsbefeuchtung mit Eiswasser<sup>17</sup>. Der Sensor reagiert sehr schnell auf Wasserstoff, trifft allerdings nicht ganz die Basislinie. Die Wasserstoffkonzentration von 2 % gibt er mit einem Signalhub von 700 mV richtig wieder. Feuchtschwankungen beeinflussen sein Signal nicht.

<sup>17</sup> Luft durch Eiswasser geleitet (T = 0 °C) kann max. 4,9 g/m<sup>3</sup> an Wasserdampf aufnehmen. Bei 30 °C entspricht das etwa 15 % rel. Feuchte (siehe Anhang).

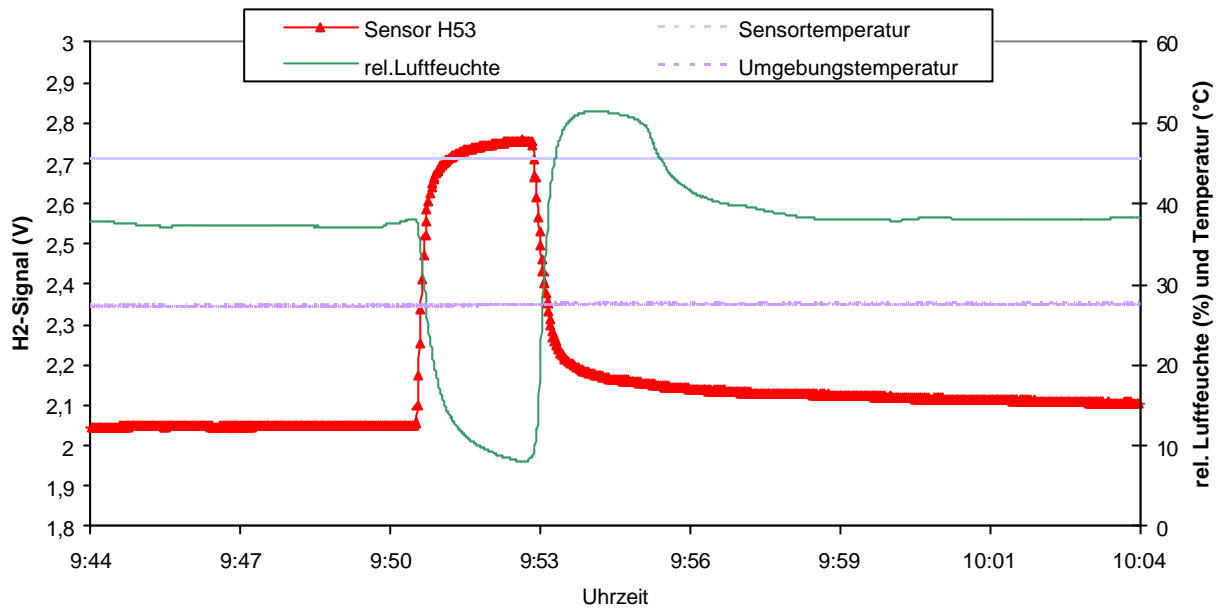


Abb. 6.9: Geheizter H2 Sensor, Konzentration H2 ca. 2 % Sensorsignal 700 mV, Abtastrate 1 sec.

### 6.1.5 Querempfindlichkeiten

Der Sensor wurde auf eine Reihe von verschiedenen Quergasen getestet. Als Prüfgase wurden die Gase ausgewählt, die primär in Zusammenhang mit Verbrennungsprozessen und Motoren auftreten und üblicherweise auch in vielen Umweltmessstationen gemessen werden. In der folgenden Übersicht werden die gemessenen Gaskonzentrationen und der dazugehörige MAK-Wert dargestellt:

- |                    |                               |                  |                |
|--------------------|-------------------------------|------------------|----------------|
| • Kohlenmonoxid    | CO                            | 30 bis 2.500 ppm | MAK: 30 ppm    |
| • Kohlendioxid     | CO <sub>2</sub>               | 5 vol%           | MAK: 5.000 ppm |
| • Methan           | CH <sub>4</sub>               | 2 vol%           | MAK: 1 vol%    |
| • Ethan            | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | 900 ppm          | MAK: 1 vol%    |
| • Stickstoffdioxid | NO <sub>2</sub>               | 5 bis 40 ppm     | MAK: 5 ppm     |
| • Schwefeldioxid   | SO <sub>2</sub>               | 2 bis 50 ppm     | MAK: 2 ppm     |
| • Ammoniak         | NH <sub>3</sub>               | 30 bis 500 ppm   | MAK: 50 ppm    |

Methan und Ethan (leichter brennbar als Methan) dienen als Modellgase für Kohlenwasserstoffe, die oft unerwünschte Querempfindlichkeiten bei Gassensoren hervorrufen.

Abbildung 6.10 zeigt eine typische Messung zur Selektivität des Sensors. Nach einem 10.000 ppm Wasserstoffpuls werden in Intervallen von 30 Minuten die Quergase eingeleitet.

Zwischen den Quergasen wird jeweils 30 Minuten mit synthetischer Luft gespült. Am Ende werden noch einmal verschiedene Wasserstoffkonzentrationen eingestellt.

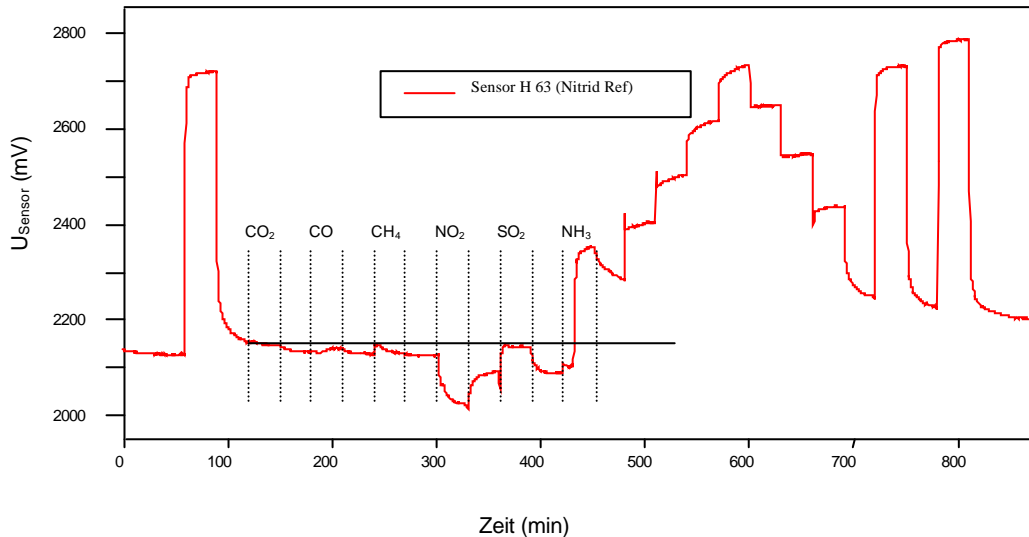


Abb. 6.10: Kompensierter Sensor H63, Nitrid-Referenz, Quergase:  $\text{CO}_2$  5.000 ppm,  $\text{CO}$  300 ppm,  $\text{CH}_4$  15.000 ppm,  $\text{NO}_2$  30 ppm,  $\text{SO}_2$  30 ppm,  $\text{NH}_3$  30 ppm,  $T = 30^\circ\text{C}$ , rel. Feuchte = 30 %

Die Quergase liegen alle im Bereich der MAK-Konzentration. Die Hauptquerempfindlichkeit liegt bei Stickstoffdioxid, Schwefeldioxid und Ammoniak. Die nachfolgenden Wasserstoffreaktionen fallen zudem geringer aus als erwartet, erholen sich allerdings nach einigen Stunden wieder. Der letzte 1 % Puls hat bereits wieder 90 % der Anfangssignalhöhe. Nachdem alle Quergase bis auf Ammoniak geringe und nahezu reversible Gasreaktion zeigen, wurde Ammoniak noch einmal näher untersucht. Abbildung 6.11 zeigt drei unterschiedliche Sensoren bei abwechselnder Wasserstoff- und Ammoniakbeaufschlagung.

Dabei zeigt sich, dass 500 ppm Ammoniak ein Signal in der Höhe von 30 % des Wasserstoffsignals (10.000 ppm) hervorruft und dass die dauerhafte Beaufschlagung mit dieser hohen Ammoniakkonzentration den Sensor leicht vergiftet. Es ist dann für Wasserstoff- und auch für Ammoniak- nicht mehr so empfindlich.

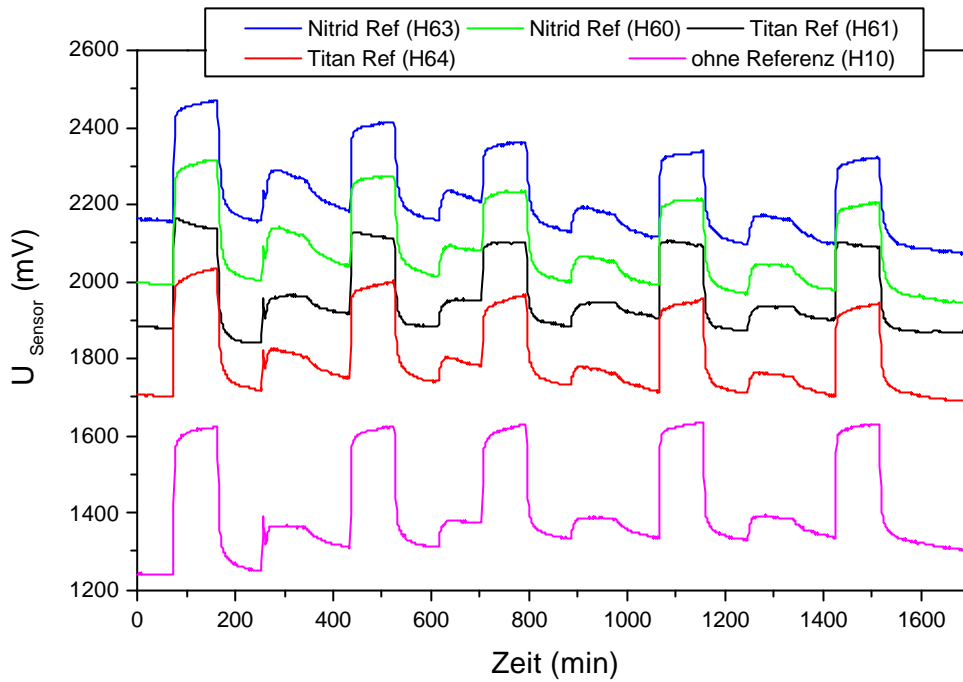


Abb. 6.11: Abwechselnde Beaufschlagung 10.000 ppm Wasserstoff (große Signale) und 500 ppm Ammoniak (10-facher MAK-Wert, kleine Signale), nach Ammoniak wird das Wasserstoffsignal um 30 % reduziert, T: 30 °C, r.F.: 20 %

Die Abbildung 6.12 zeigt eine Zusammenfassung der Querempfindlichkeitssignale.

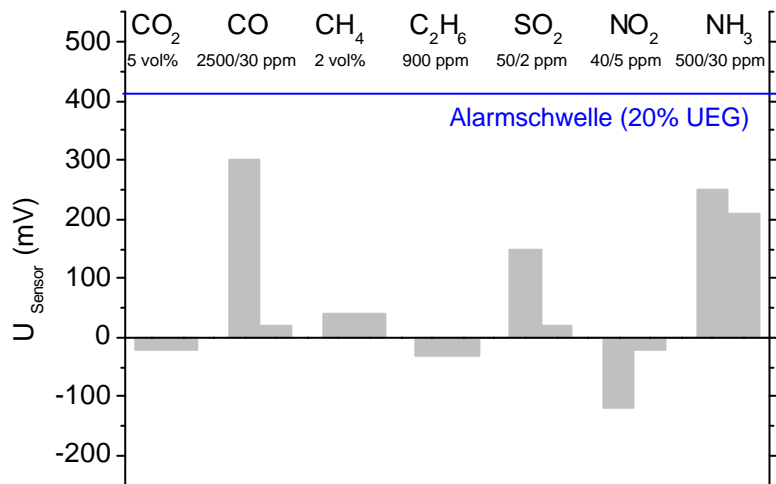


Abb. 6.12: Querempfindlichkeiten verschiedener Gase, teilweise mit sehr hohen Konzentrationen, eingezeichnet Alarmschwelle von Wasserstoff bei 8.000 ppm = 20 % UEG

Grosse Signale zeigt der Sensor bei nur bei Quergasen in höchsten Konzentration. Kohlenmonoxid, Stickoxide, Schwefeloxide und Ammoniak sind die stärksten Störgase für den Wasserstoffsensoren. Allerdings treten in der Realität derartige Konzentrationen, die ein Vielfaches über den MAK-Werten liegen, nur bei Störfällen auf. Der Abstand zu einer

etwaigen Alarmschwelle (20 % UEG) beträgt in diesem Fall immer noch einige 100 mV. Bezogen auf die MAK-Werte der Prüfgase ergibt sich ein günstigeres Bild. In diesem Fall ist der Abstand zur Alarmschwelle noch deutlich ausgeprägter.

Zum Abschluss der Querempfindlichkeiten sollen noch zwei qualitative Störeinflüsse betrachtet werden. Die Abbildung 6.13 zeigt den Einfluss von Ausatemluft nach einem kräftigen Zigarettenzug, die Abbildung 6.14 zeigt die ebenfalls nicht detektierbare Störgröße „Putzfrau“, die für 20 Minuten besonders intensiv mit Putzmitteln im Bereich des Sensors zu Gange war.

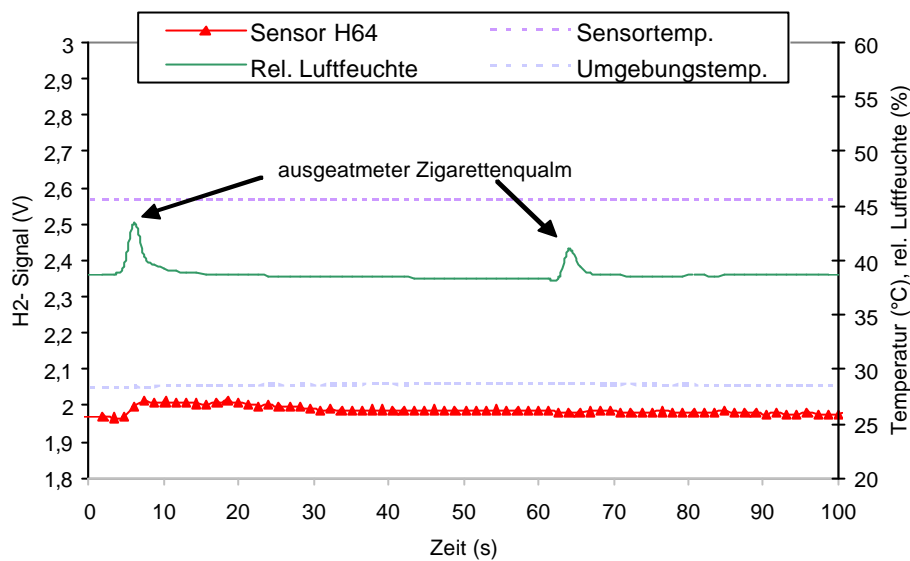


Abb. 6.13: Direkte Beaufschlagung des Sensors mit Zigarettenrauch

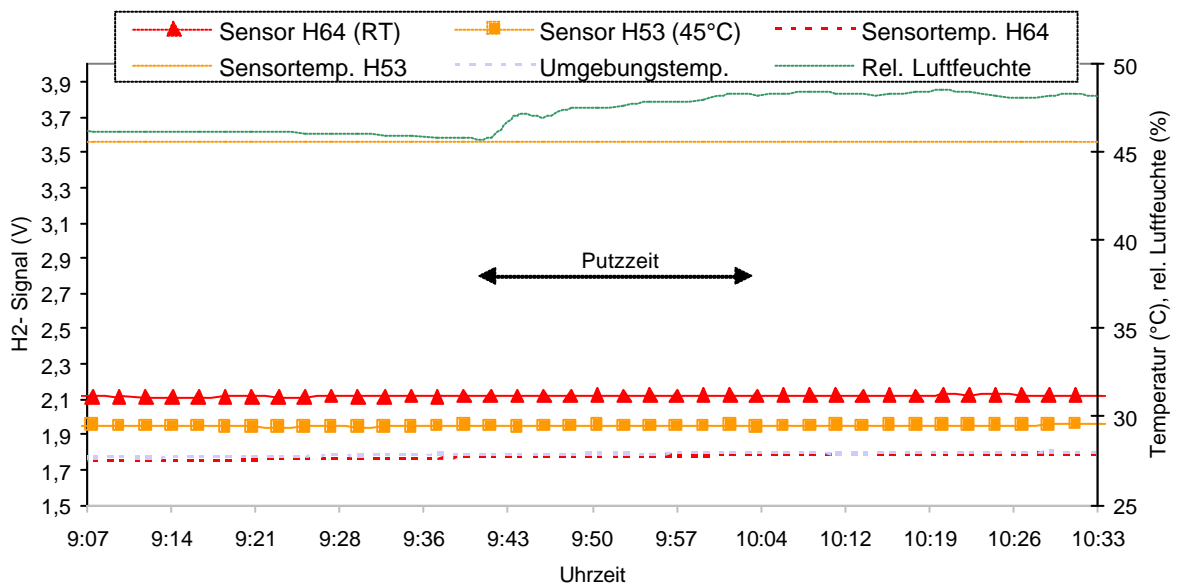


Abb. 6.14: Störgröße Putzfrau

### 6.1.6 Langzeitmessung

Für Langzeitmessungen wurden die Sensoren vor Umwelteinflüssen mit der einer Filterkappe geschützt (siehe Kap. 4.6). Ansonsten entspricht die Testanordnung der des Feldtests.

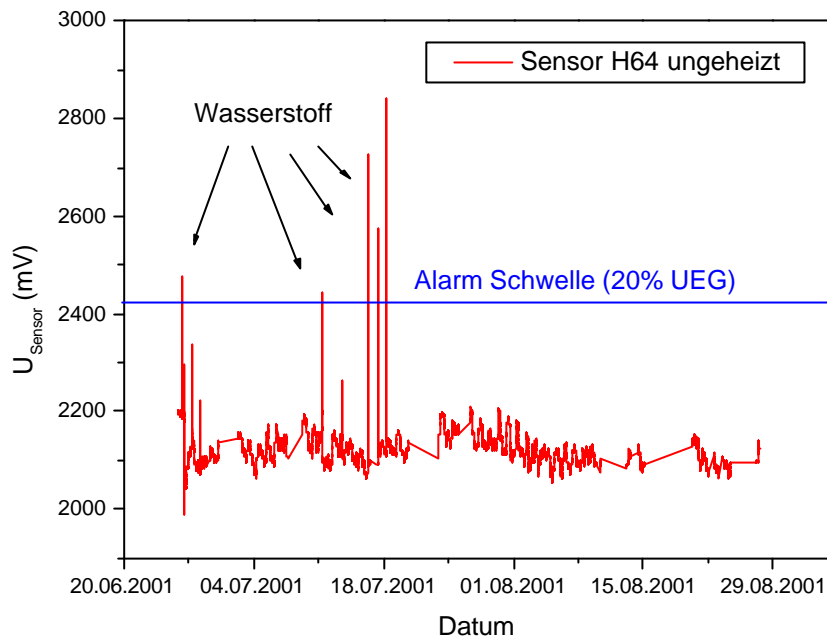


Abb. 6.15: Langzeitmessung des Sensors H64 mit KompensationsFET, nicht beheizt; eine mögliche Alarmschwelle kann bereits mit dem Rohsignal eingestellt werden z.B. 0,2% UEG

Erstmals überhaupt wurde mit einem GasFET mit Luftspalt eine Langzeitmessung erfolgreich durchgeführt. Bisher sind keine Messungen bekannt, die über einen längeren Zeitraum als wenige Tage gingen, und das auch nur unter Laborbedingungen.

Die bisher vollkommen offene Frage, ob ein an seiner empfindlichsten Stelle (Gate-Isolator-Grenzfläche) aufgetrennter MOSFET unter normalen Umweltbedingungen seinen Arbeitspunkt stabil beibehalten würde, war bis dahin von keiner Gruppe gezeigt.

Die hier aufgebauten Sensoren zeigen, dass mit einer stabilen Baseline auch ein absolut messender Sensor realisierbar ist<sup>18</sup>. Wie zwei weitere stabile Sensormessungen in Abbildung 6.16 zeigen, sind die Ergebnisse auch reproduzierbar. Lediglich die beheizten Sensoren zeigten größere Drift<sup>19</sup>.

<sup>18</sup> Absolut messende Sensoren geben die Gaskonzentration in vol% an, z.B.  $C_{H_2} = 3.000$  ppm, relativ messende Sensoren können nur größere Konzentrations-Unterschied über kurze Zeiträume angeben, z.B.  $?C_{H_2} (1h) = 8.000$  ppm. Letzteres genügt in der Regel für die Leckageüberwachung.

<sup>19</sup> Die Oberflächenheizung injiziert möglicherweise Ladungen, die die Stabilität dieser Sensoren beeinträchtigt.

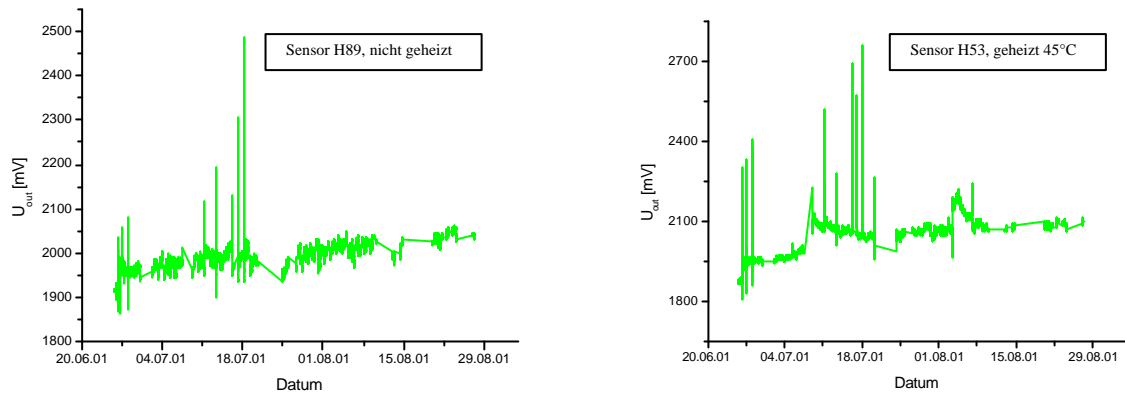


Abb. 6.16: Langzeitmessungen weiterer Sensoren

Abbildung 6.17. zeigt die Umgebungseinflüsse während des Langzeittests. Die regelmäßigen Schwankungen des Sensorsignals sind auf die, mit der Tageszeit im 24-stündigen Rhythmus schwankende Raumtemperatur zurückzuführen. Dies ist auf unvermeidbare Unsymmetrien zwischen Mess- und KompensationsFET zurückzuführen. Der Einfluss der Feuchte ist sehr gering und kaum messbar.

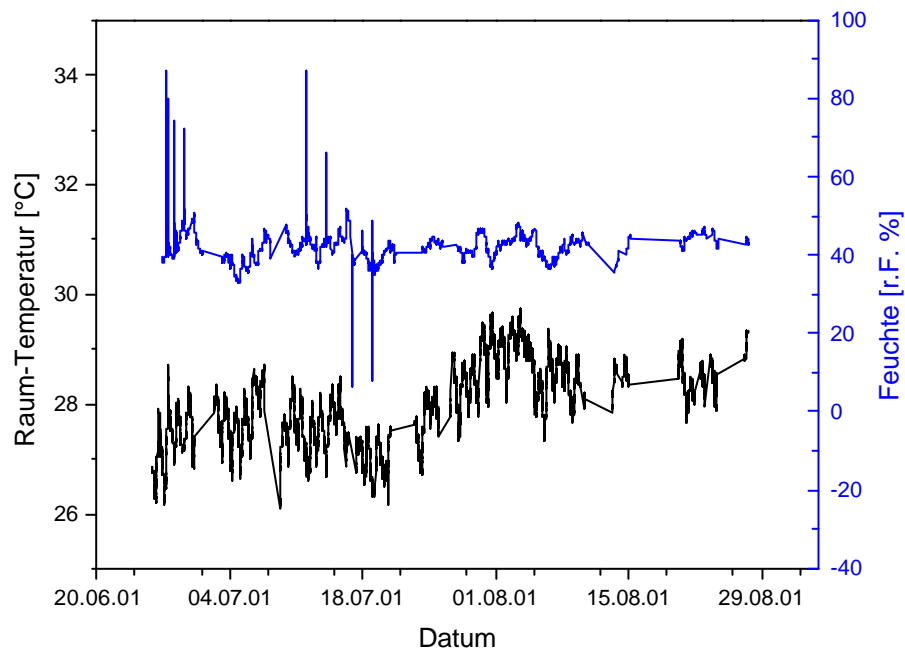


Abb. 6.17: Randbedingungen des Langzeittests: Temperatur und Feuchte

Vor und nach dem Langzeittest wurden die Sensoren im Gasmessplatz geprüft. Ein Unterschied konnte im Rahmen der Messgenauigkeit nicht festgestellt werden [Neu02]. Der Sensor H64 wurde nach zwei Jahren erneut vermessen und die Abbildung 6.18 zeigt das Sensorsignal. Der Sensor ist noch voll funktionstüchtig, zeigt gleiche Signalhöhen und

gleiche Ansprechzeiten. Eine untere Grenze für die Lebensdauer von Transducer im Allgemeinen und für den Wasserstoff GasFET im speziellen kann somit mit 2 Jahren angegeben werden. Es gibt keine objektiven Gründe, die einer höheren Lebenserwartung auch von mehreren Jahren entgegenstünden.

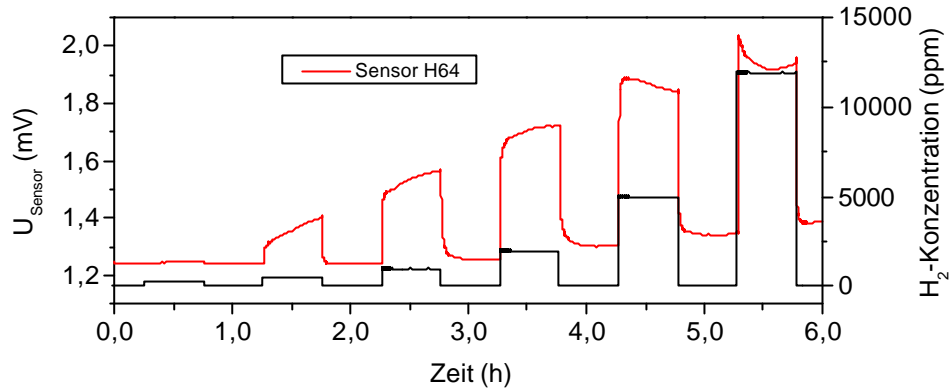


Abb. 6.18: Vermessung von Sensor (H 64) nach zwei Jahren bei  $T = RT$  und 40% r.F., H<sub>2</sub>-Konzentrationen: 0,2 bis 12 kppm

### 6.1.7 Demonstrator-Modul

Aufgrund der sehr positiven Ergebnisse wurde für die Präsentation des Sensors ein spezielles Vorführsystem aufgebaut. Der Anspruch war, den Sensor live vor den Augen der Interessenten in Aktion zeigen zu können. Dazu wurde die Auswerte-Elektronik inklusive der Stromversorgung (9 Volt Batterieblock) in ein kompaktes, attraktives Gehäuse eingebaut. Die Abbildung 6.19 zeigt das Gehäuse mit Energieversorgung und Anpass-Schaltung.



Abb. 6.19: Demonstrator-Modul von außen und von innen

Als einzige Schnittstelle nach außen dienen zwei Messbuchsen an denen das Sensorsignal (1 bis 4 V) anliegt. Daneben gibt es noch einen Einschalter mit der zusätzlichen Möglichkeit das



Sensormodul auf externe Spannungsversorgung umzuschalten. Für den individuellen Abgleich von Mess- und Kompensations-Transistor befindet sich auf der Rückseite ein Potentiometer mit dem das Stromspiegelverhältnis (Mismatch der beiden Einzelsensoren) für jeden Sensor individuell eingestellt wird. Mit einer kleinen Formiergasflasche mit 2 % Wasserstoff und einem Speichermultimeter war ein Wasserstoffmesssystem zusammengestellt, das auf der Hannover Messe 2001 (Abbildung 6.20) und der Analytica 2002 zum Einsatz kam.



Abb. 6.20: Demonstratoraufbau des Sensors für Messeauftritte und Vorführungen. Rechts: Screenshots nach einer Begasung

Die Sensorsignale können mit dem Speichermultimeter auch über einen längeren Zeitraum dargestellt werden. Die Zeitachse passt sich automatisch der Messdauer an. Neben interessierten Anwendern und potentiellen Kunden hat man mit diesen Tests weitere Eigenschaften des Sensors kennen gelernt.

- Stark erhöhte Desorptionszeiten aufgrund des verwendeten Filters
- Nach wie vor kurze Anstiegszeiten
- Einschwingdauer jeden Morgen beim Einschalten etwa 45 Minuten
- Keine Empfindlichkeit gegenüber Umgebungsbedingungen (Licht, Feuchte, Staub, etc.)
- Ausfall eines Sensors nach Anhauchen durch einen Besucher

### **6.1.8 Bewertung des Prototyps**

Mit den SGFET Sensoren konnte gezeigt werden, dass eine stabile und zuverlässige Messung von Wasserstoff über einen großen Messbereich von 100 ppm bis 2 % mit absoluter Konzentrationsausgabe möglich ist. Feuchte und Quergaseffekte treten kaum in Erscheinung. Der Sensor funktioniert im Temperaturbereich von 10 bis 45 °C ausgezeichnet ohne Heizung. In einem anwendungsnahen Szenario (Feldtest) hat sich der Sensor bestens bewährt und simulierte Gasleckagen zuverlässig detektiert. Die Langzeitstabilität der ersten Muster ist für Gassensoren hervorragend. Die Inbetriebnahme des Messsystems konnte soweit vereinfacht werden, dass der Sensor problemlos vorgeführt werden kann.

Allerdings weist der Sensor in diesem Entwicklungsstand noch Verbesserungsmöglichkeiten auf. Die geringe Steilheit und damit auch die hohe Temperaturempfindlichkeit sollten mit dem nächsten Halbleiterchip verbessert werden. Die langen Einlaufzeiten von bis zu einer Stunde bedürfen einer überarbeiteten Einstellung der Potentialverhältnisse im Luftspalt.

## 6.2 Prototyp FGFET Wasserstoffsensoren

Folgende Unterschiede gegenüber dem SGFET existieren über den technologisch unterschiedlichen Aufbau hinaus:

- Feedbackschaltung über das Substrat anstatt über das Hybride Gate. Die Signalhöhen können somit absolut nicht mit denen des SGFET verglichen werden. Der kapazitive Teiler von etwa 1 zu 9 gibt genau den Faktor wieder, um den das Signal beim FGFET kleiner ist.
- Der FGFET wurde nur als Einzelsensor ohne KompensationsFET aufgebaut.
- Unterschiedliche Passivierungsschichten: Die Floatende Platte ist mit den Passivierungsmaterialien Wolfram-Silizid, Aluminium und PECVD-Silizium-Nitrid<sup>20</sup> beschichtet. Dieser Einfluss insbesondere der, der unterschiedlichen Nitrid Präparation wird zu Beginn kurz vorgestellt.

Im Folgenden werden die Sensoren in einem speziell für die Anforderungen der Automobilindustrie [Gri02, Hac02] entwickelten Testverfahren für die Eignung im Kfz spezifiziert. Das Testprogramm umfasst folgende Einzeltests:

- H-Test: Aufnahme der Kalibrierkurve, Messung der Konzentrationen 200, 500, 1.000, 2.000, 5.000 und 12.000 ppm
- R-Test: Spezieller Messaufbau mit sehr kurzen Gaswechselzeiten. Bestimmung der Ansprechzeiten  $T_{90}$  und  $T_{50}$  für obige Wasserstoffkonzentrationen
- F-Test: Feuchtetest von 10, 40 und 90 % rel. Feuchte mit Wasserstoffpeaks von 2.000 ppm.
- T-Test: Temperaturvariation von 3 bis 85 °C mit konstant 40 % rel. Feuchte. Außentemperaturen -35, -15, 3 85 und 125 °C bei 0% rel. Feuchte. Wasserstoffpeaks von 2.000 ppm.
- Q-Test: Messung der Querempfindlichkeiten  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$ . Dazwischen jeweils Wasserstoffpeaks von 2.000 ppm.

---

<sup>20</sup> PEVCD-Nitrid steht für Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition. Dieses Nitrid kann bei wesentlich geringen Temperaturen als das LPCVD-Nitrid abgeschieden werden, und kann somit variabler im Prozessflow eingesetzt werden.

Um die verschiedenen Tests miteinander vergleichen zu können wurden zwei Normwerte definiert, die in jedem Test angefahren wurden:

- |      |                               |                     |                                 |
|------|-------------------------------|---------------------|---------------------------------|
| (I)  | $C_{H_2} = 0 \text{ ppm}$     | rel. Feuchte = 40 % | $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ |
| (II) | $C_{H_2} = 2.000 \text{ ppm}$ | rel. Feuchte = 40 % | $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ |

### 6.2.1 Einfluss der PECVD-Nitrid Passivierung

Die folgende Messung 6.21 zeigt die Erstbeaufschlagung eines Sensors mit Wasserstoff. Der Sensor wurde etwa drei Monate nach Beendigung des letzten Halbleiterprozesses aufgebaut und vermessen.

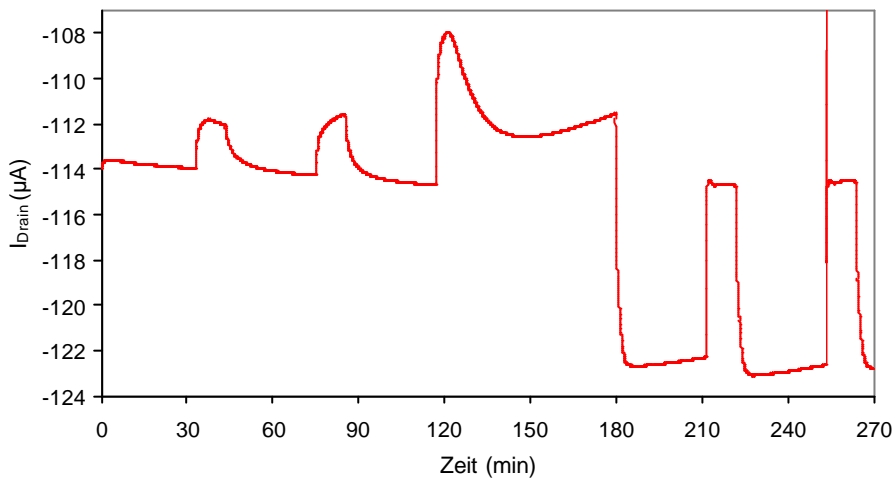


Abb. 6.21: Erstbeaufschlagung des FGFET mit Wasserstoff, Passivierung PECVD-Nitrid,  $H_2$ -Konzentrationen 2.000, 2.000, 10.000, 2.000, 2.000 ppm

Das Sensorsignal kann mit Hilfe von Abbildung 6.22 anschaulich erklärt werden.

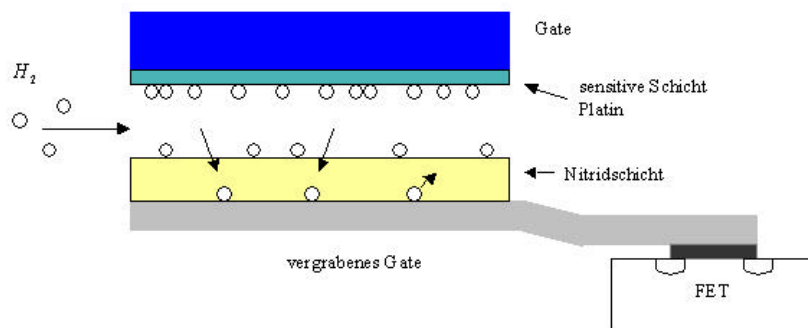


Abb. 6.22: Erklärung für Baseline-Drift und die Signalform bei Erstbeaufschlagung des PECVD-Nitrid FGFET-Sensors

Die ersten beiden Sensorpulse sind sehr klein, weil bei dieser geringen Konzentration der Wasserstoff auch an der Nitridschicht anlagert und das resultierende Feld abschwächt. Bei der folgenden zweistündigen hohen Konzentration findet an der Nitrid-Passivierungsschicht eine Diffusion des Wasserstoffes in die Grenzschicht statt. Diese hat eine wesentlich höhere Zeitkonstante als der reine Physisorptions-Prozess. Die in das Nitrid eingebauten Wasserstoffmoleküle sind dort wesentlich stärker gebunden als an der Oberfläche und bewirken eine dauerhafte Einsatzspannungsverschiebung, die sich in einer Baseline-Verschiebung offenbart. Nach der Sättigung des PECVD-Nitrids<sup>21</sup> mit Wasserstoff zeigen die nachfolgenden kleinen Wasserstoffkonzentrationen die erwarteten Signalhöhen.

### 6.2.2 H-Test

Die Kalibrierkurve wurde mit der Kombination Schicht/Passivierungsschicht Platin/Aluminium aufgenommen. Das Floating Gate ist hier also elektrisch nicht isoliert und zeigt trotzdem gute Stabilitätseigenschaften.

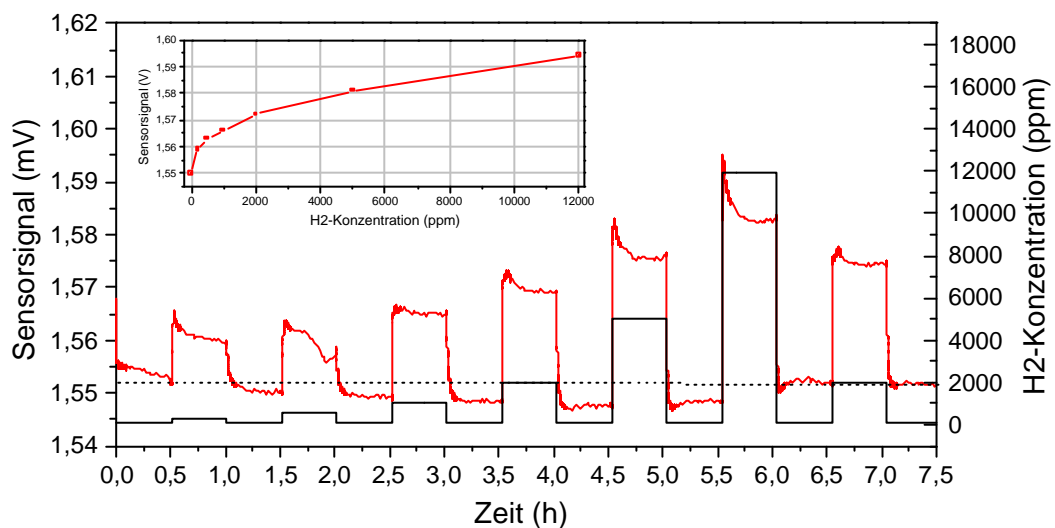


Abb. 6.23: Kalibriermessung mit offenem Aluminium Floating Gate

### 6.2.3 R-Test

Um die Reaktionszeiten des Sensors genauer zu bestimmen wurde der Gasmessplatz speziell für den R-Test umgebaut. Ein elektrisches Dreiwegeventil wurde direkt vor dem Sensor installiert. Damit konnte eine vorher eingestellte und im Gleichgewicht befindliche

<sup>21</sup> PECVD-Nitrid ist aufgrund seiner wasserstoffhaltigen Ausgangssubstanzen, wie SiH<sub>4</sub> und NH<sub>3</sub> und der geringen Prozesstemperatur bereits bei der Herstellung mit Wasserstoff verunreinigt.

Gaskonzentration durch Umschalten des Ventils direkt auf den Sensor gegeben werden [Wic02]. Totzeiten durch die Leitungen und Einschwingzeiten der Massenflussregler werden auf diese Weise umgangen. Abbildung 6.24 zeigt eine exemplarische Messung für den Sprung von 0 auf 2000 ppm. Die  $T_{90}$  Zeiten liegen bei höheren Konzentrationen bei hervorragenden 5 bis 7 Sekunden.

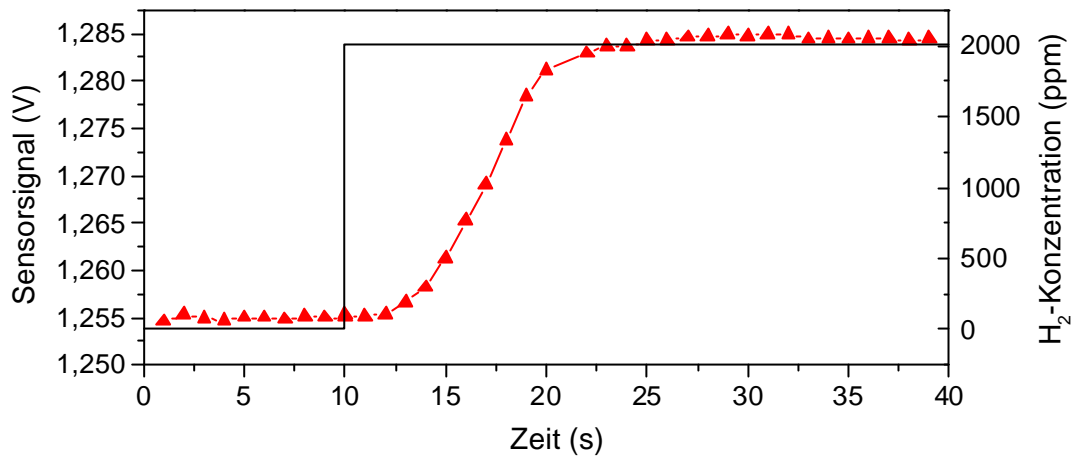


Abb. 6.24: Zeitaufgelöstes Sensorsignal auf einen 2000 ppm Wasserstoffpuls

Wasserstoff [ppm]	200	500	1000	2000	5000	12000	2000
Ansprechverzögerung Sensor [s]	7	5	4	3	2	2	4
T90-Zeit [s]	38	33	12	8	7	5	7
T50-Zeit [s]	10	13	6	4	3	2	4

Tab. 6.2: Ansprechzeiten des Sensors auf  $H_2$

#### 6.2.4 F-Test

Um eine gleich bleibende Konzentration von Wasserstoff für unterschiedliche Feuchte zu testen, konnte aus messtechnischen Gründen maximal 2000 ppm eingestellt werden. Der Sensor hier mit einer Passivierungsschicht aus PECVD-Nitrid ist wie in den vorhergehenden Tests nicht geheizt. Insgesamt zeigt der Sensor in Abbildung 6.25 einen deutlich sichtbaren Feuchteeinfluss, der sich aus einer Basislinienverschiebung (z.B. Signaländerung bei  $t = 2h$ ) und einer Schichtempfindlichkeit (unterschiedliche Signalamplituden) zusammensetzt. Die Basislinie ist jedoch insgesamt stabil, der Sensor driftet nicht weg. Das ist auf die gute Funktion des Guardrings zurückzuführen.

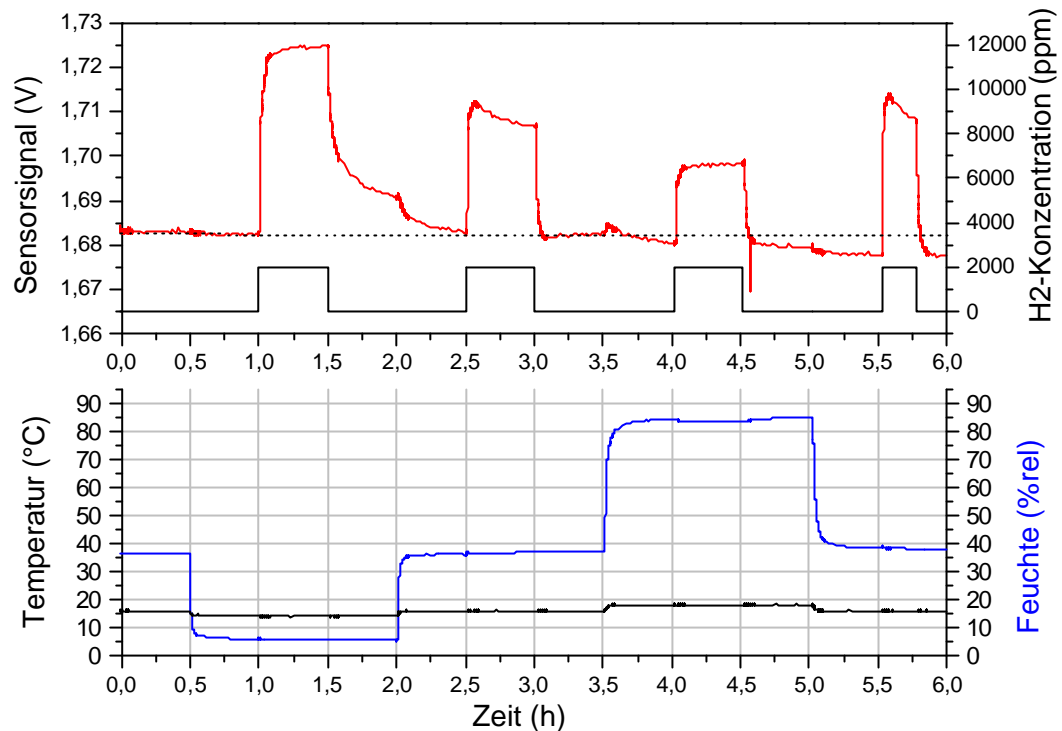


Abb. 6.25: Feuchtetest bei 40, 10, 40, 90 und 40 % rel. F. mit Wasserstoffpeaks von 2000 ppm

### 6.2.5 T-Test

Die einzelnen Tests wurden so konzipiert, dass nach Möglichkeit immer nur die Testgröße verändert wird. Alle anderen Messbedingungen sollen konstant bleiben, um den Messeffekt möglichst zu isolieren. Im diesem Test wurde die Messung deshalb bewusst mit konstanter relativer Feuchte durchgeführt. Die Befeuchtung wurde zu diesem Zweck in die Messkammer eingebaut.

Den Temperaturunterschied in Abbildung 6.26 von 85 bis 3 °C verkraftet der Sensor, der ohne Heizung, ohne Kompensation und nicht im Isothermen Punkt lief, recht gut. Lediglich ein nicht erklärbarer Signaleinbruch bei 85 °C und ein relativ großer Baseline-Shift über den Temperaturbereich trüben das Bild.

Der Temperaturtest für Temperaturen bis – 40 °C bei einem nicht geheizten Sensor zeigt die Grenzen der Adsorption auf. Ab -15 °C ist ein Sensorsignal und damit eine Oberflächenreaktion von Wasserstoff auf Platin nicht mehr zu beobachten. Mit einer Heizung des Sensors um etwa 20 °C, wie in Kapitel 4.9 vorgeschlagen, lässt sich dieses Problem lösen.

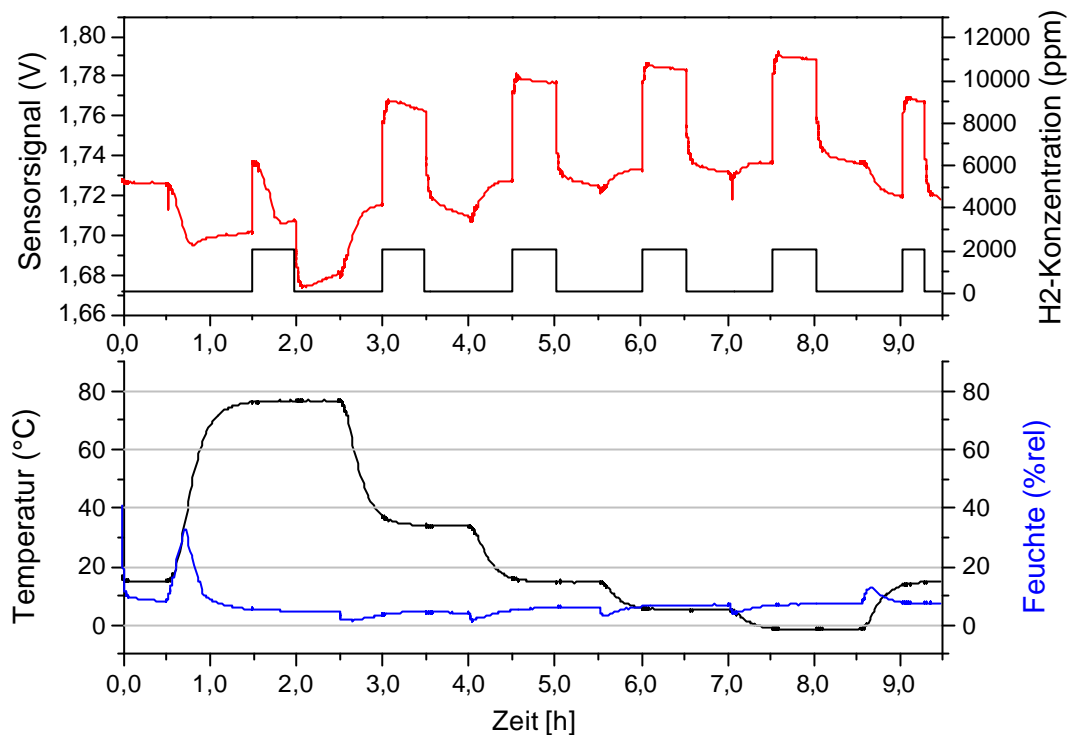


Abb. 6.26: Temperaturtest mit  $T = 85, 40, 20, 10, 3, 20 \text{ } ^\circ\text{C}$

### 6.2.6 Q-Test

Die Quergase wurden bereits ausführlich mit dem SGFET vermessen. Interessant an diesem FGFET war die Option, verschiedene Passivierungsschichten parallel zu vermessen und zu vergleichen. Bei dem ungeheizten Sensor konnte keine Schicht bezüglich den Quergasen überzeugen. Insbesondere die Drift bei Ammoniak betrug ein Vielfaches des Wasserstoffsignals. Erst durch Heizen konnte die zusammen mit Feuchte auftretende Drift reduziert werden. Die beiden Sensoren mit den offenen FG-Platten aus Wolfram-Silizid und Aluminium waren trotz Heizung extrem quergasempfindlich. Das PECVD-Passivierungsnitrid zeigt noch die geringsten Quergaseinflüsse, wenngleich es deutlich empfindlicher als das LPCVD-Nitrid des SGFET ist.



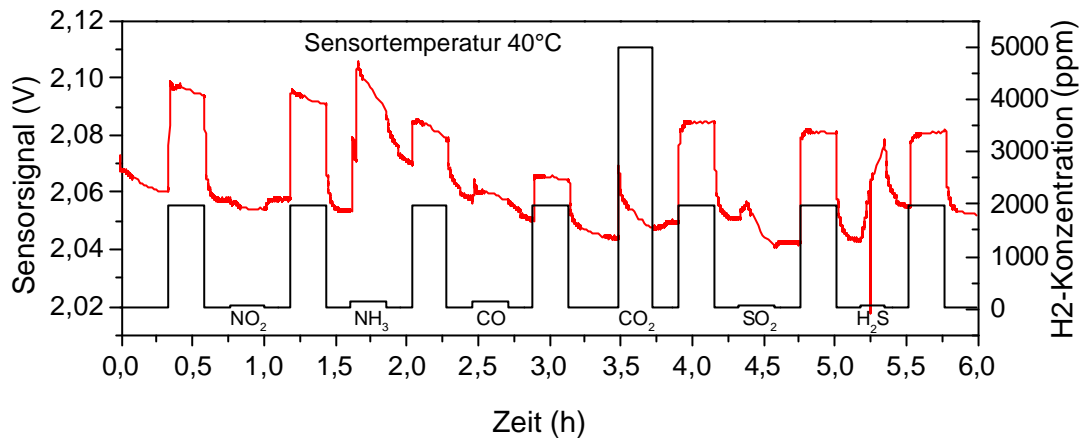


Abb. 6.27: FGFET mit PECVD-Nitrid-Passivierung. Randbedingungen: 40 % rel. Feuchte, Umgebungstemperatur 20 °C, Querempfindlichkeit auf NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S besonders groß

### 6.3 Vergleich mit Lundström FET

Die elektrische Ansteuerung des Lundström FET (LFET) unterscheidet sich etwas von der des SGFET. Es wird wieder auf konstanten Source-Drain-Strom geregelt, wobei Gate und Drain hier miteinander verbunden sind. Diese Stellgröße Drain/Gate dient als Messsignal. Der Betrieb des Feldeffekt-Sensors erfolgt ebenso im linearen Teil der Kennlinie. Der FGFET wird hier über das hybride Gate nachgeführt; damit liefern beide Sensoren das gleiche Signal „Austrittsarbeitsänderung“ und sind somit direkt vergleichbar. Beide Sensoren haben als sensitive Schicht Platin und sind auf 90 °C geheizt.

Aus Darstellungsgründen sind die Sensorsignale in Abbildung 6.28 zu Beginn einheitlich auf Null Volt gesetzt.

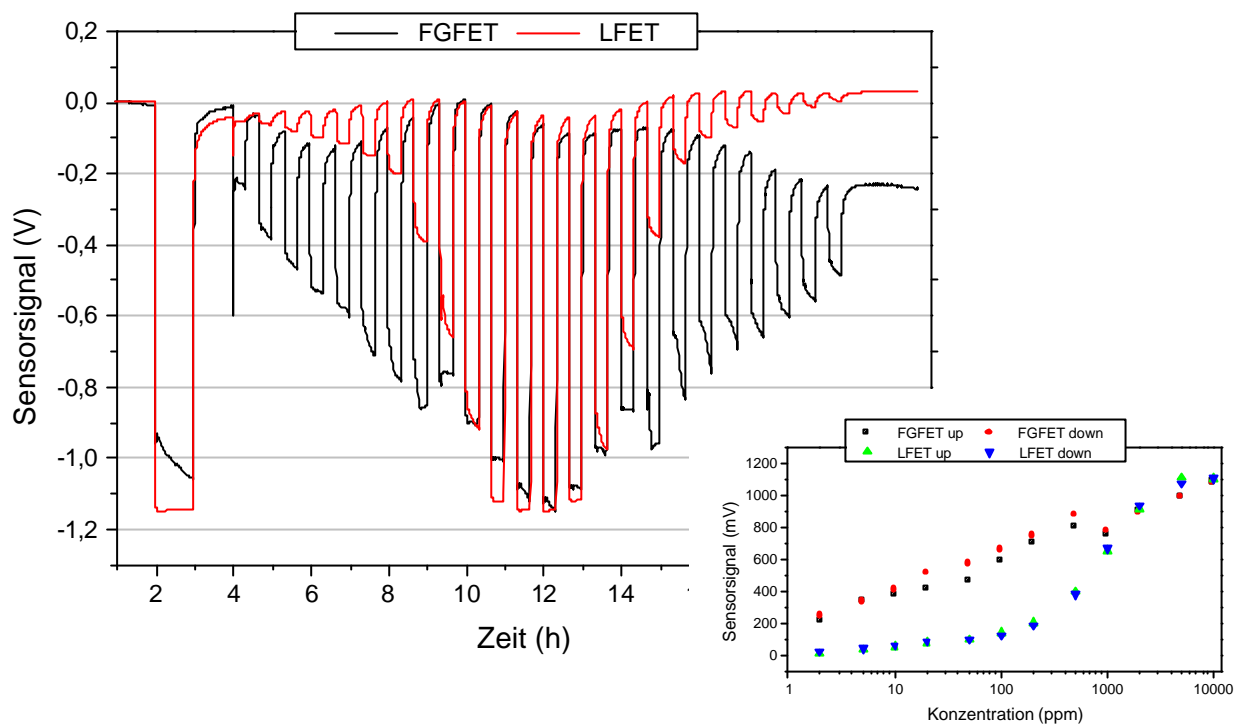


Abb. 6.28: Vergleich Lundström FET mit FGFET: Detektionsbereich, Kinetik, Detektionslimit, Stabilität und Kalibrationskurve. Wasserstoffkonzentration von 2 bis 10000 ppm, Sensortemperaturen 90 °C, Feuchte 0 %

Die unterschiedliche Kalibrationskurve (Abb. 6.32 rechts) fällt ins Auge. Der LFET ist für kleine Konzentrationen wenig empfindlich. Der Sensor hat einen klar vorgegebenen Detektionsbereich von 100 bis 10.000 ppm. Darüber und darunter ist die Kennlinie flach und die Empfindlichkeit gering. Der FGFET ist in der auf 90 °C geheizten Variante sehr sensitiv für kleinste Wasserstoffkonzentrationen. Den 2 ppm Puls löst er deutlich besser auf und zeigt bei 1 vol % auch über 1000 mV Austrittsleistungsänderung. Der Detektionsbereich für den FGFET kann von 1 ppm bis 10.000 ppm angegeben werden.

Der Unterschied des Feuchteinflusses auf die beiden GasFETs soll kurz skizziert werden. Abbildung 6.29 zeigt eine höhere Feuchte-Abhängigkeit des FGFET.

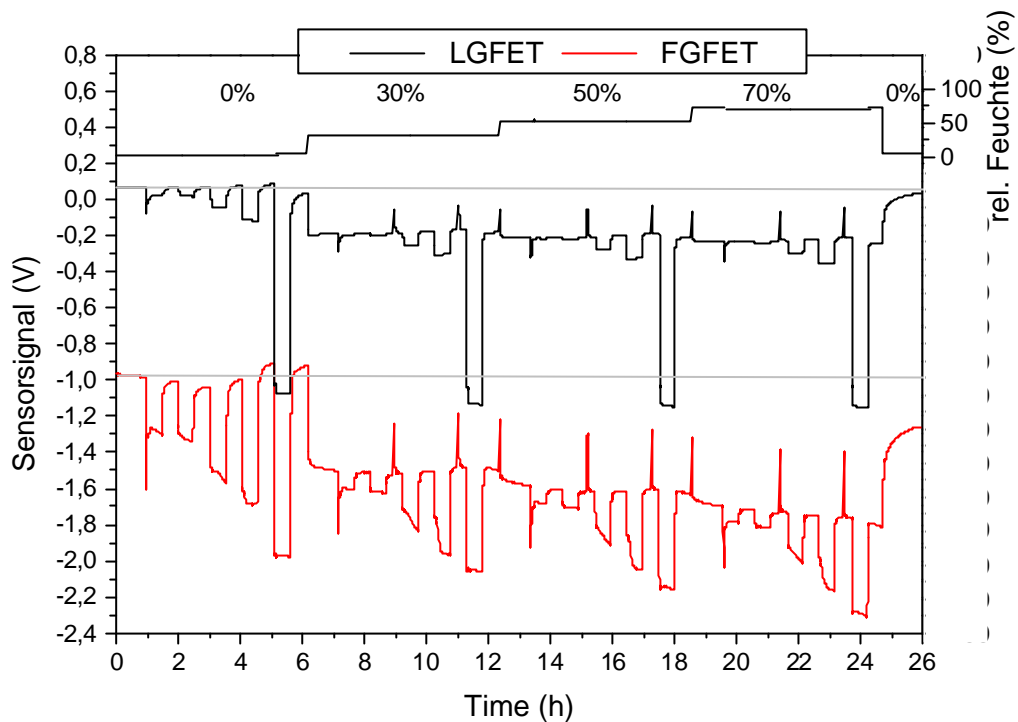


Abb. 6.29: Feuchteabhängigkeit von SGFET und LFET, H<sub>2</sub> Konzentration 5, 5, 50, 200, 5.000 ppm, die kurzen wiederkehrenden Signalpeaks bei synthetischer Luft resultieren aus dem kurzen Feuchterückgang aufgrund des Umschaltens der Testgas-Flaschen

Beide Sensoren verhalten sich qualitativ ähnlich. Der Feuchtesprung von 0 auf 30 % bewirkt die größte Baseline-Verschiebung. Die Richtung ist ebenso gleich, nämlich entgegen der Wasserstoffadsorption. Weitere Feuchtezunahme sieht der LFET nicht mehr, und der FGFET nur noch in geringem Maße.

Folgerungen:

- Heizen auf 90 °C genügt bei beiden Messprinzipien nicht, um die Feuchtequerempfindlichkeit vollständig zu unterdrücken.
- Beim FGFET ist die Feuchteempfindlichkeit höher als bisher gemessen. Das liegt zum einen an der LPCVD Passivierungsschicht, die relativ feuchtempfindlich ist. Zum anderen driftet der Sensor durch Ladungsänderung leicht in eine Richtung. Diese Baseline-Shift von 300mV nach nur 26 Stunden lässt den Schluss zu, dass der Sensor zu Beginn nicht im elektrisch stabilen Zustand war. Die hohe Feuchte ermöglicht einen Ladungsausgleich auf der Oberfläche, die die Potenziale und Felder im GasFET in ein Gleichgewicht bringen.
- Wasser in Gasform kann auch im LFET an die Grenzfläche Platin-Isolator gelangen und bewirkt dort eine Austrittsleistungsänderung.

## 6.4 Vergleich mit anderen Messprinzipien

Der Wasserstoff Prototyp FGFET wurde im Rahmen einer Studie mit verschiedenen anderen Messprinzipien zur Wasserstoffdetektion verglichen. Dabei wurden die insgesamt 14 Sensoren von 9 Herstellern alle mit obigen Tests charakterisiert. Folgende Messprinzipien wurden untersucht:

- Elektrochemische Zellen
- Leitfähigkeitssensoren
- Pellistoren (Katalytische Sensoren)
- Festelektrolyth Sensoren (modifizierter Lambda-Sensor)
- Wärmeleitfähigkeitssensoren

Trotz herstellerspezifischer Unterschiede konnten den Sensoren mit dem gleichen Transducer-Prinzip ähnliche Eigenschaften nachgewiesen werden.

- Die **elektrochemischen Zellen** zeigen keinerlei Feuchteempfindlichkeit und zeichnen sich durch einen sehr niedrigen Energieverbrauch aus. Sie sind aber selbst im angegebenen Spezifikationsbereich (5 bis 55 °C) temperaturempfindlich. Als kleinste Wasserstoffkonzentrationen sind mit diesem Sensortyp nur 500 ppm aufzulösen. Allgemein sind elektrochemische Zellen aber gute Allround-Sensoren.
- Die **Leitfähigkeitssensoren (Metalloxid-Sensoren)** sind empfindlich bezüglich Feuchteänderungen und entgegen den Erwartungen auch temperaturempfindlich. Sie haben lange Ansprechzeiten und einen hohen Energieverbrauch.
- Der **Festkörperelektrolyth Sensor** (Typ Lambda-Sensor) zeigt durchwegs gute Ergebnisse. Er hat zusammen mit dem FGFET die kürzesten Ansprechzeiten. Die Feuchteempfindlichkeit und Temperaturempfindlichkeit sind gering. Allerdings spricht der Sensor auf alle getesteten Quergase an und hat einen sehr hohen Energieverbrauch.
- Die **Pellistoren** sind mäßig feuchteempfindlich und relativ temperaturempfindlich. Die geringe Quergasempfindlichkeit und die hohe Auflösung sind die Vorteile dieser Sensoren. Die Sensoren sind stossempfindlich und der hohe Stromverbrauch ist nachteilig.
- Die **Wärmeleitfähigkeitssensoren** haben eine hohe Auflösung und eine niedrige Quergasempfindlichkeit. Eine geeignete Feuchtekompensation ist notwendig um die

prinzipbedingte sehr hohe Feuchteempfindlichkeit zu unterdrücken. Ein Testkandidat hatte allerdings trotz Feuchtekompensation nicht überzeugt. Vorteilhaft sind der geringe Energieverbrauch und die zu erwartende lange Lebensdauer.

- Die **GasFETs ohne Luftspalt (LFET)** reagieren sowohl auf Feuchte- als auch auf Temperaturschwankungen. Sie lösen auch niedrigste Wasserstoffkonzentrationen zuverlässig auf. Die Ansprechzeiten sind aufgrund der Diffusionsschicht relativ lang. Moderate Sensortemperaturen garantieren einen geringen Stromverbrauch.
- Die **GasFETs mit Luftspalt (SGFET und FGFET)** reagieren relativ stark auf Feuchte- und auch auf Temperaturschwankungen. Sie haben die höchste Auflösung für niedrigste Wasserstoffkonzentrationen. Die Ansprechzeiten dieses Sensortyps sind sehr kurz. Eine hohe Querempfindlichkeit insbesondere zu NH<sub>3</sub> ist zu beobachten. Sehr moderate Heiztemperaturen garantieren einen sehr geringen Energieverbrauch.

Eine qualitative Übersicht über die Stärken und Schwächen verschiedener Transducer-Prinzipien für Wasserstoffsensoren gibt die Tabelle 7.3:

Testkriterium	Sensorprinzip	Elektrochemische Zelle	Leitfähigkeits-Sensor (MeOx)	Festkörperelektrolyth	Pellistor	Wärmeleitfähigkeit S.	Feldeffekt S. ohne Luftspalt	Feldeffekt S. mit Luftspalt
<b>H-Test (Auflösung)</b>	bei 2.000 ppm	500 ppm	20 ppm	20 ppm	20 ppm	50 ppm	20 ppm	10 ppm
	bei 12.000 ppm	500 ppm	200 ppm	100 ppm	20 ppm	50 ppm	60 ppm	100 ppm
<b>R-Test (12.000 ppm)</b>	T90	15 s	25 s	5 s	12 s	16 s	> 40 s	5 s
	T90	7 s	12 s	2 s	4 s	3 s	> 10 s	2 s
<b>F-Test (10 - 90 %)</b>	Signalshift	0%	0%	20%	10%	80%	70%	80%
	Baselineshift	0%	10%	0%	20%	10%	30%	20%
<b>T1-Test (3 - 85°C)</b>	Signalshift	200%	20%	20%	20%	20%	30%	60%
	Baselineshift	40%	20%	10%	150%	50%	50%	100%
<b>T2-Test (Shift)</b>	-35°C	-80%	100%	10%	-50%	100%	50%	70%
	+125°C	600%	200%	-20%	80%	400%	90%	-300%
<b>Q-Test</b>	höchste Empf.	CO: 20%	CO2: 30%	CO: 100%	CO2: 20%	CO2: 10%	CO2: 10%	NH3: 50%
<b>Sensortemp.</b>		RT	700°C	550°C	500°C	RT+40K	90°C	RT+20K

Tab. 6.3: Vergleich verschiedener Sensorprinzipien bezüglich ihrer Eignung als Wasserstoffleckagesensor im Kfz

## 6.5 Bewertung

Für den Einsatz eines Wasserstoffsensoren in einem Brennstoffzellen Fahrzeug sehen die Hersteller derzeit zwei Anwendungen:

- **Sicherheitssensor:** Er überwacht alle Wasserstoff führenden Komponenten und geschlossene Räume, wie den Innenraum, Motorraum oder Kofferraum auf Leckage. Er kann Undichtigkeiten, die einen Konzentrationsanstieg auf ca. 2.000 ppm verursachen registrieren und soll bei Konzentrationen die zwischen 20 und 50 % UEG (8.000 bis 20.000 ppm) liegen die Anlage abschalten.
- **Konzentrationssensor:** Er misst den Wasserstoffgehalt im Abgas einer Brennstoffzelle. Der Sensor soll bereits geringe Konzentrationen von wenigen ppm auflösen. Das Umfeld ist hier gut definiert allerdings sind ein hoher Wassergehalt und ggf. hohe CO Konzentrationen unabdingbare Randbedingungen.

Am Ende der Arbeit soll der hier entwickelte Sensor anhand der Spezifikationen der Automobilindustrie beurteilt werden. Die Tabelle 6.2 zeigt, dass der GasFET mit Luftspalt die hohen Anforderungen der Automobilindustrie in den meisten Punkten erfüllt.

<b>Spezifikation Sicherheitssensor</b>		
Temperatur	- 40°C bis 85°C (Motorraum 125°C)	+ (o)
Luftfeuchte	10 bis 95% rel. Feuchte	+
Messbereich	0 bis 15.000 ppm (2 Grenzwerte einstellbar)	+
Genauigkeit	± 2.000 ppm	+
Ansprechzeit	$t_{90} < 5$ sec. (kein Sensor ist schneller als 5 sec.)	++
Rel. Störgase	H <sub>2</sub> O, CO, CH <sub>3</sub> OH, CO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub>	+
Druck	0,5 bis 1,5 bar	+
Leistungsaufnahme	< 5 mW	++
Lebenszeit		
Betriebszeit	6.000h	?
Kalendarische Lebenszeit	min. 2 Jahre	++
Kalibrierintervall	min 2 Jahre	++
Abmessungen	max. 70x40x30 mm <sup>3</sup>	++
<b>Spezifikation Konzentrationssensor</b>		
Messbereich	0 bis 1.000 ppm	++
Genauigkeit	10 ppm Wasserstoff	++
Querempfindlichkeit	H <sub>2</sub> O (0 bis 95%r.F.), CO (0 bis 50 ppm)	+
Druck	0,5 bis 3,5 bar	?

*Tab. 6.4: Abgleich Eigenschaften Wasserstoff GasFET mit Spezifikationen der Kfz-Industrie [Gri02, Hac02]. + erfüllt, ++ besser erfüllt als die Mitbewerber, o noch nicht erfüllt, aber technisch machbar, ? die Druckfestigkeit des Sensors wurde noch nicht untersucht.*

## 7 Fazit und Ausblick

"A sensor is as accurate as it is precise." Dieses Zitat hatte Art Zias („Mister Piezo of America“) bereits vor 30 Jahren in Bezug auf Drucksensoren formuliert. Es gilt auch heute noch für Gassensoren.

Mit Accuracy oder Genauigkeit wird das Ergebnis der inhärenten Eigenschaften einer Technologie beschrieben. Alles, was bei gleichen Bedingungen wiederholbar ist, lässt sich kompensieren. Ein Temperatur- oder Linearitätsfehler von 5 % lässt sich heute mit digitalen Schaltungen leicht ausgleichen. Was sich nicht kompensieren lässt sind die Unstabilitäten, wie die Hysteresen von Quergasen, Feuchte und Einsatzspannung und die Alterungserscheinungen. Das sind die Fehler, die unter dem Begriff "Precision" zusammengefasst werden<sup>22</sup>.

„Ein Sensor ist so genau, wie er stabil ist“ ist das Kriterium, das auch auf den GasFET angewendet werden sollte.

Mit der Arbeit konnte ein Prototyp des GasFET mit Luftspalt realisiert werden. Die allgemeinen, den Transducer betreffenden prinzipiellen Fragen der Baselinestabilität, der Reproduzierbarkeit, der AVT des hybriden Gates, der Robustheit, des Signal zu Rausch-Verhältnisses der Langzeitstabilität konnten erfüllt werden. Diese Eigenschaften gelten auch für weitere Anwendungen als erfüllt. Die speziellen Anforderungen der Applikation an Feuchtestabilität, an Querempfindlichkeiten, an Schichtstabilität konnten für die Applikation Wasserstoff gezeigt werden. Die hier verwendeten offenliegenden Schichten (Platin und LPCVD-Nitrid) sind sehr stabile Materialien.

Für die Realisierung weiterer hochwertiger Anwendungen des GasFET werden die Schichteigenschaften von entscheidender Bedeutung sein. Es gelten uneingeschränkt die bekannten Anforderungen, Sensitivität, Selektivität und Stabilität. Speziell für den GasFET sollte es sich bei der Schicht um ein einfach herstellbares Material handeln, das in Bezug auf seine Stöchiometrie, Morphologie und Präparationsmethode möglichst genau spezifiziert ist. Zudem kommt der Passivierungsschicht eine zentrale Bedeutung zu, denn eine grundsätzliche

---

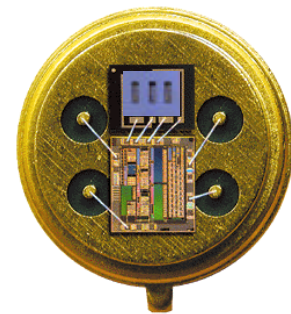
<sup>22</sup> Im Deutschen werden die Begriffe "Stabilität" und "Hysterese" noch getrennt betrachtet, weil man auch die Hysteresen teilweise noch in die Kompensationsberechnungen einbeziehen kann.

Schwierigkeit der Mikrosensoren auf Transistor-Basis besteht darin, das adsorptionsbedingte Austrittsarbeitsänderungen nicht absolut, sondern stets relativ in Bezug auf die Passivierungsschicht gemessen werden. Die Arbeit hat gezeigt, dass die Qualität der Gasmessung ganz entscheidend von der Passivität der Schicht in Bezug auf Zielgas, Quergas und Feuchte abhängt.

Für die wirtschaftliche Herstellung von chemischen Sensoren ist vor allem die Stückzahlenproblematik von Bedeutung, da diese Sensoren für eine Vielzahl von Analyten unter unterschiedlichsten Bedingungen geschaffen sein müssen. Insbesondere ist für ein Halbleiterprodukt ein ausreichend großer Absatz nötig. Mit der Plattformtechnologie, wie sie der GasFET mit Luftspalt bietet, können für applikationsspezifische Anwendungen allerdings auch kleine Losgrößen zugelassen werden. Für den kommerziellen Erfolg des GasFET ist es von entscheidender Bedeutung, zu den vorgestellten Anwendungen Ozon und Wasserstoff weitere hochvolumige Applikationen zu entwickeln.

Je nach Stückzahlen können für das Sensorsystem verschiedene Integrationsstufen, beginnend beim diskreten Aufbau mit Einzelbauelementen bis hin zur monolithischen Integration des Sensorsystems auf einem Chip realisiert werden. Für den GasFET wird bei anvisierten Stückzahlen von 100.000 Stück p.a. und den breit gefächerten Anforderungen der Anwender der hybride Aufbau mit einem ASIC<sup>23</sup> vorgeschlagen.

Eine Vision kann wie die nebenstehende Abbildung aussehen: Der Sensor besteht aus zwei MessFETs mit unterschiedlichen sensitiven Schichten und einem KompensationsFET. Er verfügt über vier Anschlüsse, zwei zur Spannungsversorgung, einen Signalausgang und einen Programmierpin. In einer Kalibrieranlage werden nacheinander Zielgas, Quergas, Feuchte und Temperatur eingestellt, abgeglichen und im Mikroprozessor (ASIC) abgelegt. Der Mikroprozessor linearisiert das Messsignal und kompensiert die Temperatur- und Quereinflüsse. Bei paralleler Kalibrierung von mehreren Sensoren ist dieser Qualifizierungszyklus für den Einzelsensor kostengünstig.



---

<sup>23</sup> ASIC: Application Specific Integrated Design





# Anhang

## Absolute Feuchte:

Verhältnis der Masse des in der Luft enthaltenen Wassers  $m_w$  und dem Rauminhalt dieser feuchten Luft  $V_L$ .

$$X = \frac{m_w}{V_L}$$

Temp. °C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
-30...-35	0,5	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	-	-	-	-
-20...-29	1,1	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7	0,6	0,6	0,5	0,5
-10...-19	2,4	2,2	2,0	1,9	1,7	1,6	1,5	4,4	1,3	1,2
0...-9	4,9	4,5	4,2	3,9	3,7	3,4	3,2	3,0	2,7	2,5
0...+9	4,9	5,2	5,6	6,0	6,4	6,8	7,3	7,8	8,3	8,8
10...19	9,4	10,0	10,7	11,4	12,1	12,9	13,7	14,5	15,4	16,3
20...29	17,3	18,4	19,5	20,6	21,8	23,1	24,4	25,8	27,2	28,8
30...39	30,4	32,1	33,8	35,7	37,6	39,6	41,7	43,9	46,2	48,6
40...49	51,1	53,7	56,5	59,4	62,3	65,4	68,7	72,0	75,5	79,1
50...59	83,0	86,9	91,0	95,2	99,6	104,2	108,9	114,0	119,1	124,4
60...69	130,0	135,6	141,5	147,6	153,9	160,5	167,3	174,2	181,6	189,0
70...79	197,0	204,9	213,4	222,1	231,1	240,2	249,6	259,4	269,7	280,0
80...89	290,8	301,7	313,3	325,3	337,2	349,9	362,5	375,9	389,7	404,9
90...99	420,1	433,6	448,5	464,3	480,8	496,6	514,3	532,0	550,3	569,7

Absolute Feuchtigkeit von gesättigter Luft in  $\text{g/m}^3$

## Feuchtegrad, Feuchtegehalt:

Verhältnis des Gewichtes des in der Luft gelösten Wassers  $m_w$  zum Gewicht der trockenen Luft  $m_L$ .

$$x = \frac{m_w}{m_L}$$

## Relative Feuchte:

Verhältnis der momentanen und der bei der gleichen Temperatur größtmöglichen absoluten Feuchtigkeit oder Verhältnis aus Dampfdruck  $p_D$  und Sättigungsdampfdruck  $p_S$ .

$$j = \frac{p_D}{p_S}$$

## Literatur

- [Arc70] R. J. D'Arcy, N.A. Surplice, *The effect of stray capacitance on the Kelvin method for measuring contact potential difference*, J. Phys. D., 482, 1970
- [Ass84] J. Assa, P. Müller, F. Granzer, *The effect of temperature, chemical treatment and illumination on the surface potential of evaporated AgBr films*, Photographic Science and Engineering, 43, 1984
- [Bec85] M.F. Becker, J.A. Kardach, A.F. Stewart, A.H. Guenther, *Surface potential as a laser damage diagnostic*, Spie Int. Soc. Opt. Eng., 427, 1985
- [Ber70] P. Bergfeld, *Development of an ino-sensitive solid stat device for neurophysiological measurements*, IEEE Transducers Biomed. Eng., BME, 70, 1970
- [Bes76] K. Besocke, S. Berger, *Piezoelectrically Driven Kelvin Probe for Contact Potential Difference Studies*, Rev. Sci. Instr. 47 No. 7, 840, 1976
- [Bög98] M. Bögner, *Low-Power-Halbleiter-Gassensoren aur Metalloxidbasis*, Dissertation der Universität der Bundeswehr München, 1998
- [Bur03] M. Burgmair, *Einsatz von Metalloxiden in Gas-Sensoren*, Dissertation der Universität der Bundeswehr München, 2003
- [Dae99] F. Daeche, H. Meixner, R. Strzoda, M. Fleischer, O. Ostrick, *Gassensor nach dem Prinzip der Austrittsarbeit*, Patentschrift DE 19981014857, 1999
- [Dol95] T. Doll, *Aufbau und Einsatz von hybriden Suspended Gate Feldeffekt-Transistoren (HSGFET)*, Dissertation der Universität der Bundeswehr München, 1995
- [Dol98] T. Doll, *Mikrosensoren auf der Basis der Austrittsarbetsmessung*, Habilitationsschrift der Universität der Bundeswehr München, 1998
- [Eis93] I. Eisele, B. Flietner, K. Doll, *Hybrid manufacture of air gap an gate of Suspended Gate FET without using spacers producing gate separately from base structure, with air gap height based on height difference of channel and field isolators*, Patentschrift DE 4239319, 1993

- [Fig02] Figaro, *Figaro Gas Sensors*, Prospekt Unitronic Düsseldorf, 2002
- [Fin02] Finetech, *Automatic Fineplacer, Flexible Bonding Platform*, Produktkatalog Finetech GmbH, 2002
- [Fle00] M. Fleischer, R. Pohle, B. Ostrich, H. Meixner, *Gassensor using the principle of workfunction*, Patentschrift Siemens EP 1059528, 2000
- [Fli94.1] B. Flietner, T. Doll, J. Lechner, M. Leu, I. Eisele, *Reliable hybrid GasFETs for work-function measurements with arbitrary materials*, Sensors and Actuators B, 109, 1994
- [Fli94.2] B. Flietner, T. Doll, J. Lechner, M. Leu, I. Eisele, *Fabrication of a hybrid field-effect structure for gas detection with diverse sensitive materials*, Sensors and Actuators B, 632, 1994
- [Fli94.3] B. Flietner, *Gassensoren auf der Basis von Feldeffekttransistoren mit Luftspalt*, Dissertation Universität der Bundeswehr München, 1994
- [Fra00] J. Frank, H. Meixner, T. Schweblel, M. Fleischer, *Ozone sensor has indium oxide layer on gallium oxide layer comining low cost with scontinual and reproducible results*, Patentanmeldung Siemens AG, DE 19924083, 2000
- [Fre02] H. Frerichs, *Dokumentation zu Gassensoren*, Miconas, 2002
- [Fuc99] Alexander Fuchs, *Ozonsensorik mit Feldeffekttransistoren*, Dissertation Universität der Bundeswehr München, 1999
- [Gei02] W. Geiger, *Datenblatt zum DAVED Drehratensensor*, Anwendungsbericht SE 027V des HSG-IMIT, Villingen-Schwenningen, 2002
- [Gei96] H. Geistlinger, *The influence of chemisorption on the defect equilibrium of metal oxide thin films*, Journal of Applied Physics, 1370, 1996
- [Ger93] Z. Gergintschew, D. Schipanski, P. Kornetzky, I. Eisele, B. Flietner, *Simulation of the lateral electrical field for the analysis of threshold voltage instabilities of suspended-gate field-effect transistors*, Sensors and Actuators B, 231, 1993
- [Ger95] Z. Gergintschew, D. Schipanski, P. Kornetzky, *Semiconductor gas sensor based on a capacitive controlled field effect transistor (CCFET)*, Patentschrift DE 4333875, 1995
- [Gös94] U. Gösele, V. Lehmann, *Leuchtendes poröses Silizium*, Physikalische Blätter 50, 241, 1994

- [Gri02] K. Grimm, *Spezifikationen H<sub>2</sub>-Sensoren: Sicherheitssensor und Konzentrationssensor*, Pierburg AG Düsseldorf, 2002
- [Hac02] M. Hackenberg, *Spezifikation für H<sub>2</sub>-Sensor in Clean-Energy-Fahrzeugen*, vorläufige Anforderungsliste, BMW AG München, 2002
- [Hag01] R. Hagler, *Schaltungsbeschreibung und Inbetriebnahme der Elektronik FE-52*, Grimm Aerosol Technik, 2001
- [Ham91] E. Hammerl, F. Wittmann, J. Messarosch, I. Eisele, V. Huber, H. Oppholzer, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 220*, 27, 1991
- [Han94] W.N. Hansen, K.B. Johnson, *Work function measurement in gas ambient*, Surface Science, 373, 1994
- [Hau74] K. Hauße, S. R. Morricon, *Adsorption*, de Gruyter Berlind, 1974
- [Hon03] Honeywell, *PH-Messonden und Amaturen*, Produktbereich Prozessinstrumente, www.honeywell.de, 2003
- [Hop64] B. J. Hopkins, J.C. Rivière, *Work function values from contact potential difference measurements*, Brit. Jour. Appl. Phys., 941, 1964
- [Jan83] J. Janata, *Apparatus and method for measuring the concentration of components in fluids*, US Patent 4411741, 1983
- [Jan91] J. Janata, *Chemical modulation of the electron work function*, Anal. Chem., 2546, 1991
- [Kel98] Lord Kelvin, Phil Mag. 5th Series, 46, 1898
- [Kre82] D. Krey, K. Dobos, G. Zimmer, *An integrated CO-sensitive MOS transistor*, Sensors and Actuators, 169, 1982
- [Leu94] M. Leu, T. Doll, B. Flietner, J. Lechner, I. Eisele, *Evalutaion of gas mixtures with different sensitive layers incorporated in hybrid FET structures*, Sensors and Actuators B, 678, 1994
- [Lor90] H. Lorenz, M. Peschke, H. Ries, J. Janata, I. Eisele, *New Suspended Gate FET Technology for Physical Deposition of Chemically Sensitive Layers*, Sensors and Actuators B, 1023, 1990
- [Lun75] I. Lundström, S. Shivaraman, C. Svensson, L. Lundkvist, *A hydrogen-sensitive MOS field-effect transistor*, Appl. Phys. Lett. 26, 55, 1975

- [Lun76] I. Lundström, T. Distefonao, *Hydrogen induced interfacial polarization at Pd-SiO<sub>2</sub> interfaces*, Surface Science, 59, 1976
- [Mad91] M. J. Madou, S. R. Morrison, *High-Field Operation of Submicrometer Chemical Sensing Devices at Atmospheric Pressure*, Transducers '91 Proc. San Francisco, IEEE 91CH2817-5, 1991
- [Mei01] H. Meixner, M. Fleischer, B. Ostrick, *Gas sensor and method for its manufacturing*, Patentschrift EP 1103808, 2001
- [Oud02] M. K. Oudenhuijzen, *Support Effects in Heterogeneous Catalysis*, Dissertation an der Universität Utrecht, Niederlande, 2002
- [Pes91] M. Peschke, W. Hansch, J. Lechner, H. Lorenz, H. Riess, I. Eisele, *Optimization of Sputtered SnO<sub>2</sub> Films as Gas-sensitive Layers for Suspended-gate FETs*, Sensors and Actuators B, 157, 1991
- [Pet02] A. Petig, *Analyse von Feldeffekt-Gasmessensoren mit vergrabener Spannungsteiler*, Diplomarbeit der Universität der Bundeswehr München, 2002
- [Sac66] W. M. Sachtler, G. J. Dorgelo, A. A. Holscher, *The work-function of gold*, Surf. Sci. 5, 221, 1966
- [Sch02] K. Scharnagl, *Feldeffekttransistoren mit Luftspalt für den Nachweis von Wasserstoff*, Dissertation Universität der Bundeswehr München, 2002
- [Sim02] I. Simon, M. Arndt, *Thermal and gas-sensing properties of a micromachined conductivity sensor for the detection of hydrogen in automotive applications*, Sensors and Actuators A, 3212, 2002
- [Sze81] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, New York, 1981
- [Tob99] P. Tobias, *Silicon carbide field-effect devices studied as gas sensors for exhaust gas monitoring*, Dissertation Linköping University, 1999
- [Wic03] M. Wichmann, *Analyse von Wasserstoffsensoren für den Einsatz im Automotive-Bereich*, Diplomarbeit Universität der Bundeswehr München, 2003
- [Wol69] M. Wolf, A. E. Guile, D. J. Bell, *Measurements of localized surface potential differences*, J. Sci. Instrum. 886, 1989

## Publikationen, Patente

- [Eis02] I. Eisele, M. Zimmer, *Hybrid-gate suspended field-effect transistors for gas-sensing*, Proceedings DRC Santa Barbara, 2002
- [Fle02] M. Fleischer, H. Meixner, B. Ostrick, R. Pohle, E. Simon, M. Zimmer, *Ozone sensor operating according to the work function measurement principle*, Patentanmeldung DE 2002P06869, 2002
- [Kar01] A. Karthigeyan, R. P. Gupta, K. Scharnagl, M. Burgmair, M. Zimmer, S. K. Sharma, I. Eisele, *Low temperature NO<sub>2</sub> sensitivity of nano-particulate SnO<sub>2</sub> films for work function sensors*, Sensors and Actuators B 78, 69, 2001
- [Neu02] K. Neumeier, H. E. Endres, S. Drost, M. Zimmer, K. Scharnagl, M. Burgmair, I. Eisele, U. Bünger, R. , Hagler, D. Ewald, F. Keidel, H. Grimm, *Abschlussbericht Miniaturisierte H<sub>2</sub>-Sensorik*, Bayerisches Staatsministerium für Wirtschaft, Technologie und Verkehr
- [Sch01] K. Scharnagl, A. Karthigeyan, M. Burgmair, M. Zimmer, T. Doll, I. Eisele, *Low temperature hydrogen detection at high concentrations: comparison of platinum and iridium*, Sensors and Actuators B 80, 163, 2001
- [SZ02] *Münchner entwickeln "Schnüffel"-Sensoren*, Süddeutsche Zeitung vom 24./25./26. Dez. 2002
- [Zim01] M. Zimmer, I. Eisele, M. Burgmair, W. Voigt, *Gassensensor und Verfahren zur Detektion von Substanzen nach dem Prinzip der Austrittsarbeitsmessung*, Patentanmeldung E 2320-001, 2001
- [Zim01] M. Zimmer, I. Eisele, W. Voigt, *Gassensensor und Verfahren zur Detektion von Wasserstoff nach dem Prinzip der Austrittsarbeitsmessung sowie ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Gassensors*, Patentanmeldung E 2320-002, 2001
- [Zim01] M. Zimmer, M. Burgmair, K. Scharnagl, A. Karthigeyan, T. Doll, I. Eisele, *Gold and platinum as ozone sensitive layer in work-function gas sensors*, Sensors and Actuators B 80, 174, 2001
- [Zim02] M. Zimmer, I. Eisele, K. Neumeier, H.-E. Endres, R. Hagler, H. Grimm, *High-Tech Hydrogen Gas Sensor*, Book of Abstracts Eurosensors 16th, 637, 2002
- [Zim03] M. Zimmer, *Mikrosensor misst kleinste Mengen Gas*, Verfahrenstechnik 37, 60, 2003

## Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Ignaz Eisele für das interessante Forschungsthema, verbunden mit den reichhaltigen technologischen Möglichkeiten, um es an seinem Institut zu realisieren. Insbesondere bedanke ich mich für die Unterstützung bei allen Aspekten dieses vielfältigen Themas, die ich in jeder Phase genießen durfte.

Mein Dank gilt Dr. Theodor Doll, der die Pilotfinanzierung dieser Arbeit ermöglicht hat.

Bei Herrn Karl Neumeier bedanke ich mich für die ausgesprochen konstruktive und unterhaltsame Zusammenarbeit bei der Entwicklung des Sensors. Er hat zum Gelingen der Arbeit in hohem Maße beigetragen.

Herrn Dr. Hanns-Erik Endres danke ich für die sorgfältigen Gasmessungen und die erfolgreiche Projektarbeit.

Ich möchte mich bei Herrn Roland Hagler für die Betreuung der Feldtests bedanken und für die stets gut funktionierende Anpass-Schaltung.

Ich danke meinen Diplomanten Andreas Petigk und Michael Wichmann für ihre selbständige und kreative Art, sich in dieses komplexe Thema einzuarbeiten.

Dr. Elfriede Simon möchte ich für die Schichtpräparationen danken und für die gute Zusammenarbeit bei der Spin-Off Planung.

An Torsten Sulima geht ein herzliches Dankeschön für die Unterstützung bei Rechner- und EDV-Problemen jeglicher Art.

Stephan Hofmann danke ich für die redaktionelle Betreuung vieler Vorträge und Veröffentlichungen.

Meinen Mitstreitern in der Sensorik-Gruppe, Markus Burgmair und Klaus Scharnagl danke ich für die interessante Zusammenarbeit.

Ich danke Frau Elena Grüner und Karin Bächle für die freundliche Atmosphäre und die nette Unterstützung in allen organisatorischen Fragen.



