

# Stabilisierung von Gassensoren auf FET-Basis

**Dipl.-Phys. Thorsten Knittel**

Der Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik  
der Universität der Bundeswehr München  
zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieur  
(Dr.-Ing.)

vorgelegte Dissertation

23. Mai 2005



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Austrittsarbeit und Gasdetektion</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>Der Feldeffekttransistor (FET) als Transducer</b>	<b>17</b>
2.1	MIS- und MAIS-Strukturen . . . . .	17
2.2	FETs mit porösem Gate . . . . .	19
2.3	FETs mit monolytischem Suspendend-Gate (SGFET) . . . . .	21
2.4	FETs mit hybridem Suspended-Gate (HSGFET) . . . . .	23
2.5	FETs mit kapazitiver Spannungsteilung (CCFET und FGFET)	24
2.6	FETs auf isolierenden Substraten (SOIFGFET) . . . . .	26
2.6.1	Messungen am SOIFGFET . . . . .	29
<b>3</b>	<b>Sensortechnologie</b>	<b>33</b>
3.1	Die verwendeten FGFETs . . . . .	33
3.1.1	Micronas Rev. 1 . . . . .	34
3.1.2	Micronas Rev. 2 . . . . .	36
3.2	Aufbau der Sensoren . . . . .	38

3.2.1	Flip-Chip-Bonden . . . . .	38
3.2.2	Thermisch-isolierter Aufbau . . . . .	39
3.2.3	Elektrische Kontaktierung . . . . .	39
3.2.4	Gehäuse des Sensors . . . . .	40
3.3	Messaufbau für GasFETs . . . . .	41
<b>4</b>	<b>Verwendete sensitive Materialien</b>	<b>45</b>
4.1	Schichtabscheidung und Charakterisierung . . . . .	45
4.1.1	Schichtabscheidung . . . . .	45
4.1.2	Screening mit Kelvin-Sonden . . . . .	46
4.1.3	Analyse der Schichtsysteme . . . . .	47
4.2	Schichtsysteme und Materialien . . . . .	48
4.2.1	Platin und Palladium als Referenz . . . . .	48
4.2.2	Silberverbindungen . . . . .	48
4.2.3	Chromoxid . . . . .	51
4.2.4	Gold . . . . .	52
4.2.5	Germanium . . . . .	57
4.2.6	Organische Schichten . . . . .	58
4.3	Design eines angepassten hybriden Gates für Gassensor-Arrays .	59
<b>5</b>	<b>Minimierung von Umwelteinflüssen auf den GasFET</b>	<b>61</b>
5.1	Signal-Rausch-Abstand . . . . .	61

5.2	Temperatureinflüsse auf den Gassensor . . . . .	63
5.2.1	Externe Stabilisierung durch eine geregelte Heizung . . . . .	65
5.2.2	Betrieb im isothermen Punkt . . . . .	65
5.2.3	Stabilisierung durch einen Referenztransistor . . . . .	66
5.2.4	Ausblick . . . . .	66
5.3	Feuchteinflüsse . . . . .	67
5.3.1	Feuchtereduzierung durch konstante Heizleistung . . . . .	68
5.3.2	Oberflächenpassivierung . . . . .	69
5.4	Querempfindlichkeiten . . . . .	72
5.4.1	Passive Membranen . . . . .	73
5.4.2	Minimierung durch Wahl eines geeigneten Temperaturfensters . . . . .	74
5.4.3	Aktive Detektion von Quergasen durch zusätzliche Gassensoren . . . . .	75
5.5	Lebensdauer . . . . .	76
5.5.1	Electrostatic Discharge (ESD) . . . . .	77
5.5.2	Schutz gegen korrosive Gase . . . . .	77
<b>6</b>	<b>Ansteuerungskonzepte</b>	<b>81</b>
6.1	Betrieb mit konstanten Potenzialen . . . . .	81
6.2	Betrieb im Feedback . . . . .	83
6.2.1	Gate-Feedback über das hybride Gate . . . . .	84
6.2.2	Feedback über die Drain-Source-Spannung . . . . .	86

6.2.3	Feedback über den Transistorwell . . . . .	86
6.3	Elektronik für das Transistorwell-Feedback . . . . .	89
6.3.1	Spannungs- und Stromversorgung . . . . .	91
6.3.2	Ansteuerung von fünf parallel messenden FGFETs . . . . .	91
6.3.3	Integration der Differenzbildung für vier Mess- und einen Referenztransistor . . . . .	93
6.3.4	Signalverstärkung und -optimierung . . . . .	93
6.3.5	Stabilisierung der Elektronik gegen Feuchte und Tempe- ratureinflüsse . . . . .	95
6.3.6	Integration einer Heizungssteuerung . . . . .	96
6.4	Signalverarbeitung . . . . .	97
<b>7</b>	<b>Feldstudien</b>	<b>101</b>
7.1	Feldstudie der Fa. Grimm an Wasserstoffsensoren . . . . .	101
7.2	Feldstudie an Wasserstoffsensoren bei hohen Luftfeuchten und Gaskonzentrationen . . . . .	104
7.3	Feldstudie der Fa. Bernt an Schwefelwasserstoffsensoren . . . . .	105
	<b>Anhang</b>	<b>109</b>
	<b>Publikationen</b>	<b>133</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>135</b>

# Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Stabilisierung von Gassensoren auf Feldeffekt-Transistor<sup>1</sup>-Basis. Schwerpunkt ist die Reduzierung von Umwelteinflüssen durch Feuchte, Temperatur und Quergase. Erreicht wird dies durch den Einsatz von chemischen Passivierungen und einer speziell entwickelten Analogelektronik, die durch ihr Steuerungskonzept viele Störgrößen bereits im Ansatz unterbindet und verbleibende Einflüsse durch eine geeignete Referenzierung unterdrückt.

Als chemische Oberflächenpassivierung wurden n-Octadecyltrichlorsilane verwendet. Sie bilden eine selbstorganisierende, säureresistente und feuchteabweisende Monolage aus und bilden somit auf jeder siliziumhaltigen Oberfläche eine äußerst stabile Passivierung. Um auch für die Aluminiummetallisierung einen säurefesten Schutz zu ermöglichen, wird diese mit Kieselsäure vorbehandelt. Die resultierende Aluminiumsilikat-Monolage stellt eine ideale Basis für eine anschließende Behandlung mit n-Octadecyltrichlorsilan dar. Dies ermöglicht einen effektiven Korrosionsschutz gegen aggressive Gase. Durch die hydrophobe Eigenschaft der Passivierung wird die Bildung eines leitfähigen Feuchtefilms effektiv unterbunden. Selbst bei hohen Luftfeuchten von über 90% wird durch die entwickelte Passivierung eine feuchteinduzierte Drift verhindert. Die Einflüsse von Feuchte und korrosiven Gasen konnten somit nahezu vollständig eliminiert werden.

Um den Sensor über einen großen Temperaturbereich einsetzen zu können, wurde parallel zum bisher verwendeten lateralen GasFET ein neuer vertikaler Transistor auf SOI-Substraten von Herrn Dr. Gunter Freitag entwickelt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden diese Transistoren aufgebaut und charakterisiert. In ersten Versuchen gelang es, den verfügbaren Temperaturbereich, in dem die montierten Sensoren stabil arbeiten, mehr als zu verdoppeln. Des Weiteren konnte das verwendete hybride Gate, das die sensitiven Schichten

---

<sup>1</sup>FET

trägt, ohne Signaleinbußen in seiner Herstellung deutlich vereinfacht werden. Die Anzahl der sensitiven Schichten wurde dabei von zwei auf fünf erhöht. Möglich wurde dies durch den Einsatz von Lithographie und einem Folienmaskensatz, der die Strukturierung mittels Lift-Off erlaubte.

Die entwickelte Analogelektronik ermöglicht durch eine spezielle Wahl der Potenziale und einen angepassten Regelkreis den temperatur- und feuchte-stabilen Betrieb. Darüber hinaus konnte das Einschaltverhalten des Sensors deutlich verbessert werden. Es können wahlweise bis zu fünf verschiedene sensitive Schichten oder alternativ aus Redundanzgründen auch mehrere gleiche parallel eingesetzt werden. Es ist ebenso möglich, die Signale optional zu referenzieren. Um die nur wenige Millivolt kleinen Signale auch mit einfachen Messinstrumenten auflösen zu können, wurden die Signale, nachdem sie durch einen Tiefpass von störendem Rauschen befreit wurden, Nullpunkt korrigiert und verstärkt. Letzteres ist ebenso wie alle optionalen Elemente über Steckbrücken einstellbar.

Als weiterer Schwerpunkt wurden zusätzliche gassensitive Schichten mit dem Ziel evaluiert, die Anwendungsgebiete des Sensorsystems zu erweitern. Hier wurde auf ein neues Konzept gesetzt, bei dem als sensitive Schicht Edelmetalle eingesetzt werden, die während der Gasadsorption mit dem Adsorbat reagieren und auf Grund dieser kompletten chemischen Umwandlung sehr große Signale liefern. Durch den Edelmetallcharakter wird sichergestellt, dass nur minimale und bekannte Querempfindlichkeiten auftreten. Die resultierenden Signale sind um ein Vielfaches größer als die von physisorbierten Gasmolekülen und können daher leicht von Störeinflüssen unterschieden werden. Bei der Suche nach solchen chemischen Reaktionen wurde stets darauf Wert gelegt, vollständig reversible Prozesse zu finden, um die Lebensdauer der Sensoren möglichst hoch und den Anwendungsbereich möglichst groß zu halten.

In anschließenden Feldstudien wurden die hergestellten Sensoren ausgiebig getestet. Schwerpunkte der Tests waren die Stabilität der Systeme unter unkontrollierten Umweltbedingungen und ein Vergleich zu kommerziellen Sensorsystemen. Hierzu wurden diese Wasserstoffsensoren durch die Fa. Grimm in einer mehrere Wochen dauernden Langzeitmessung ausgiebig getestet. Die während des Testzeitraumes auftretenden Temperatur- und Feuchteinflüsse wirkten sich zu keiner Zeit auf das Sensorsignal aus. Es konnten lediglich schwache Querempfindlichkeiten auf Quergase festgestellt werden, die aber während der gesamten Messzeit deutlich unter 10% des Wasserstoffsignals blieben. Ein weiterer Wasserstoffsensor wurde an das Institut für Botanik in Kiel geschickt, an dem mit wasserstoffproduzierenden Algen experimentiert wird. Die dort herrschenden Bedingungen sind mit über 90% Luftfeuchte und nahezu un-



verdünntem Wasserstoff äußerst kritisch. Das Ziel war es, festzustellen, ob ein ungeheizter Sensor in der Lage ist, in dieser Umgebung kleine Schwankungen der Wasserstoffkonzentration zu messen, was in der Praxis leider nicht immer gelang. Des Weiteren wurde ein Schwefelwasserstoffsensor durch die Fa. Bernt Messtechnik untersucht und mit zwei kommerziellen Schwefelwasserstoffsensoren verglichen. Dabei lieferte der neu entwickelte Sensor gute Ergebnisse und erwies sich in den meisten Tests den kommerziellen Systemen ebenbürtig.

Durch die vorgestellten Entwicklungen wurde eine feuchte- und temperaturstabile Sensorplattform realisiert, mit der es möglich ist, optional auch mehrere Gase gleichzeitig zu messen. Darüber hinaus wurden mehrere sensitive Schichtsysteme entwickelt, die auf Grund ihres Reaktionsmechanismus hohe Signale bei kleinen Querempfindlichkeiten liefern.



# Einleitung

Ein modernes, elektronisches Sensorsystem besteht im Wesentlichen aus mehreren Elementen: Dem sensitiven Bereich, der physikalisch oder chemisch auf eine Umweltgröße reagiert, sowie einem Transducer, der diese Reaktion in eine leichter messbare Größe (z.B. Spannung oder Strom) umsetzt. Eine Ansteuerelektronik zeichnet die Rohsignale des Transducers auf und steuert alle notwendigen Parameter. Diese Signale können dann von einer optionalen Signalverarbeitung interpretiert und optimiert werden.

Bei denen dieser Arbeit zu Grunde liegenden Gassensoren ist der Transducer ein Feldeffekt-Transistor (FET), der die Änderung des Oberflächenpotenzials einer gassensitiven Schicht misst. Lagern sich an der sensitiven Schicht Gasmoleküle an, so führt dies zu einer Änderung der Oberflächenpotenziale, was wiederum vom Transducer in eine proportionale Stromänderung übersetzt wird, die gemessen werden kann. Dieser Transducer wurde im Laufe mehrerer Doktorarbeiten erarbeitet und immer weiter entwickelt. Er liefert unter Laborbedingungen und in Verbindung mit aufwändiger Messelektronik (HP-Parameteranalyser), die nötig ist, um die kleinen Signale zu messen, bereits sehr vielversprechende Ergebnisse. Das aktuelle Modell wird von der Halbleiterfirma Micronas im Rahmen eines BMBF-Verbundprojektes hergestellt und wurde im Laufe dieser Arbeit fortwährend verbessert.

Die beste Möglichkeit, die Qualität und Zuverlässigkeit eines Sensorsystems zu testen, besteht in unabhängigen Feldstudien. Diese haben jedoch in der Vergangenheit gezeigt, dass die Sensorsignale leicht von Umwelteinflüssen überlagert werden können, was eine zuverlässige Gasmessung erschwert. Besonders Feuchte und Temperatur haben einen großen Einfluss auf die Signale des Sensors. Im ungünstigsten Fall können sie die möglichen Gassignale um ein Vielfaches übertreffen. Ebenso kann die Funktion des Sensors durch etwaige Querempfindlichkeiten auf vorhandene Umweltgase eingeschränkt werden. Hier setzt nun diese Arbeit an. Ziel ist es, die Auswirkungen von Umwelteinflüssen zu verhindern oder zumindest zu minimieren und die Gassignale durch bessere

Schichtsysteme weiter zu optimieren. Hierzu ist neben der Entwicklung von neuen sensitiven Schichten auch die Suche nach geeigneten Transducerpassivierungen notwendig. Letztere sind besonders wichtig, um den Transducer vor ungewollten Umwelteinflüssen zu schützen. Die Qualität der Sensoren soll zum Abschluss der Arbeit in ausgiebigen Feldstudien überprüft und belegt werden. Um dies zu ermöglichen, ist neben einem angepassten Gehäuse und Aufbau auch eine neue Ansteuerelektronik zu entwickeln, die in größeren Stückzahlen hergestellt werden kann und zuverlässig stabile Signale liefert. Darüber hinaus muss auch ein mobiler, batteriegestützter Betrieb mit mehreren Sensoren gleichzeitig möglich sein.

Kapitel 1 erklärt den Begriff der Austrittsarbeit und zeigt im Weiteren das Funktionsprinzip der auf Austrittsarbeit basierenden Gassensoren. Darüber hinaus werden die möglichen Reaktionsmechanismen an der sensitiven Schicht erklärt.

Kapitel 2 zeigt, wie sich der Feldeffekt-Transistor als Transducer für Gassensoren einsetzen lässt. Des Weiteren werden die bisher realisierten Konzepte in chronologischer Reihenfolge vorgestellt. Zum Abschluss wird der von Herrn Dr. Gunter Freitag parallel zu dieser Arbeit entwickelte Floating-Gate-FET auf einem SOI-Substrat (SOIFGFET) vorgestellt, der im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls vermessen wurde. Er ist besonders auf Grund des möglichen Temperaturbudgets und der hohen Temperaturstabilität für die Zukunft der FET-basierten Gassensorik besonders interessant.

Kapitel 3 befasst sich mit der Sensortechnologie. Es werden die verwendeten Transducer vorgestellt und die zum Aufbau notwendigen Prozessschritte erläutert. Im Anschluss wird der verwendete Messaufbau erläutert.

Kapitel 4 behandelt die Herstellung und Analyse der verwendeten und untersuchten sensitiven Schichten. Darüber hinaus werden die Reaktionsmechanismen und die erzielten Signalhöhen der neu entwickelten Schichten ebenso vorgestellt wie die beobachteten Querempfindlichkeiten. Im einzelnen wurden Platin, Chromoxid, Silber, Gold und Germanium im Bereich der anorganischen Schichten untersucht. Im Bereich der organischen Schichten wurden erste Versuche mit menschlichen Blutkörperchen vorgenommen. Abschließend wird die Herstellung eines neuen hybriden Gates erläutert, das als Träger der bis zu fünf verschiedenen sensitiven Materialien, die mittels Photolithographie strukturiert wurden, zum Einsatz kam.

Kapitel 5 beschreibt die Störgrößen Rauschen, Temperatur, Feuchte und Querempfindlichkeiten und setzt sich mit den verschiedensten Möglichkeiten zu ihrer Beseitigung auseinander. Des Weiteren werden Überlegungen zur Optimierung der Lebensdauer der Sensoren angestellt.

Kapitel 6 evaluiert die an eine Ansteuerungselektronik gestellten Anforderungen. Die Vor- und Nachteile der möglichen Ansteuerungskonzepte werden ge-

nau diskutiert. Im Anschluss wird die am besten geeignete Schaltung vorgestellt. Sie ermöglicht den stabilen Betrieb von bis zu fünf Sensoren. Sie verfügt bereits über mehrere Möglichkeiten der Signaloptimierung inklusive Referenzbildung und Verstärkung. Die notwendigen Baugruppen werden detailliert vorgestellt und schließlich zu der fertigen Schaltung zusammengeführt. Die zugehörigen Schaltpläne, Bestückungspläne und Layouts befinden sich im Anhang dieser Arbeit. Am Ende folgt ein kurzer Ausblick zum Thema Signalverarbeitung; hier gilt der Ableitung des Signals ein besonderer Augenmerk. Kapitel 7 stellt die durchgeführten Feldstudien bei den Unternehmen Grimm, Bernt Messtechnik und dem Institut für Botanik in Kiel vor und diskutiert die erzielten Ergebnisse.



# Kapitel 1

## Austrittsarbeit und Gasdetektion

Um das Funktionsprinzip der auf Austrittsarbeit basierenden Gassensoren erklären zu können, ist es zuerst notwendig, das Prinzip der Austrittsarbeit in Festkörpern näher zu betrachten. Die Austrittsarbeit  $W_S$  ist definiert als Differenz der Fermienergie  $W_F$  und der lokalen Vakuum-Energie  $W_l^{Vac}$ . Sie steht für die Energie, die nötig ist, um ein Elektron aus dem Festkörper zu entfernen. Dies lässt sich am besten mit Hilfe von Bänderdiagrammen erklären. Die Abb. 1.1 zeigt das Bändermodell für einen Übergang von halbleitendem Bulkmaterial zur Oberfläche.

Hier ändert sich, z.B. durch ein natürliches Oxid, das Oberflächenpotenzial  $V_S$ . Dies hat eine Verschiebung der Ladungsträger im Bulkmaterial zur Folge und führt somit zur Bildung einer Raumladungszone und der typischen Verbiegung der Bänder an der Festkörperoberfläche. Die maximale Bandverbiegung wird durch  $eV_S$  repräsentiert und geht als Materialeigenschaft direkt in die Austrittsarbeit  $W_S$  ein. Abhängig von den beteiligten Materialeigenschaften kann  $eV_S$  dabei sowohl negative als auch positive Werte annehmen. Die räumliche Ausdehnung dieser Bandverbiegung, die stark von der Ladungsträgerkonzentration abhängt, bezeichnet man als „Depletion Zone“. Für Metalle, bei denen die Anzahl der freien Ladungsträger typisch größer als  $10^{22} \text{ cm}^{-3}$  ist, kann dieser Effekt jedoch vernachlässigt werden. Im Halbleiter kann die „Depletion Zone“ mehrere Mikrometer betragen, im idealen Isolator ist ihre Ausdehnung unendlich.

Die Elektronenaffinität  $\chi$  ist definiert als die Differenz der lokalen Vakuumenergie  $W_l^{Vac}$  und der Leitungsband-Energie  $W_C$ :

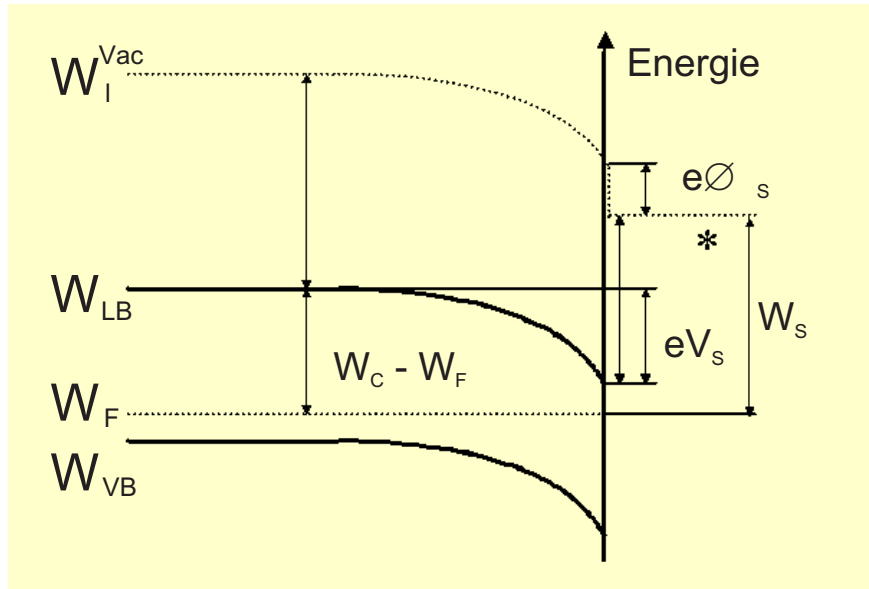


Abbildung 1.1: Bändermodell für Halbleiter-Oberflächen

$$\chi = W_I^{Vac} - W_{LB} \quad (1.1)$$

An der Oberfläche adsorbierte Dipole verursachen eine zusätzliche Potentialverschiebung  $\Delta\Phi_S$ , die zu einer Energieverschiebung  $e\Delta\Phi_S$  führt. Somit erhält man für die Austrittsarbeit an der Oberfläche  $W_S$  folgenden Ausdruck:

$$W_S = -e\Phi = (W_{LB} - W_F)_{bulk} - eV_S + (\chi - e\Delta\Phi) \quad (1.2)$$

Betrachtet man nun mögliche Wechselwirkungen zwischen dem Festkörper und Gasen, so sind mehrere Reaktionen möglich. Im Wesentlichen sind dies: Katalyse, Physisorption, Chemisorption und chemische Umwandlungen. All diese Reaktionen verändern den Oberflächenzustand des Festkörpers und führen somit, jedoch auf unterschiedliche Weise, zu einer Änderung der Austrittsarbeit. Die hieraus resultierenden Signale variieren je nach Wechselwirkungsmechanismus zwischen einigen Millivolt und wenigen Volt. Da Störeinflüsse von außen durchaus einige hundert Millivolt erreichen können, ist es wichtig, bereits bei der Auswahl der sensitiven Schicht auf möglichst große Signale Wert zu legen, um so eine größtmögliche Stabilität gegen Umwelteinflüsse zu



gewährleisten. Ebenso wichtig sind die Querempfindlichkeiten der verwendeten sensitiven Materialien gegenüber anderen Gasen, da ggf. die resultierenden Signale nicht mehr von denen des eigentlichen Zielgases unterschieden werden können.

### **Katalyse**

Bei der Katalyse werden an einer katalytischen Oberfläche Moleküle in ihre Bestandteile zerlegt, indem sie am sog. Katalysator andocken. Dort existiert ein für die einzelnen Bestandteile günstigerer Energiezustand als für das ganze Molekül, was zur Auflösung des Moleküls führt. Katalytische Prozesse sind gut reversibel und liefern hohe Oberflächenpotenzialänderungen  $\Delta\Phi$ . Leider adsorbieren auf diesen katalytischen Oberflächen sehr viele Gasarten, was zu einer sehr großen Querempfindlichkeit führt.

### **Physisorbtion**

Unter Physisorbtion versteht man das Anlagern von neutralen Gasmolekülen an einer Oberfläche, ohne diese in ihrer chemischen Struktur zu ändern. Durch die physische Bindung an die Oberfläche entstehen somit Dipolmomente, die wiederum zu einer Änderung der Austrittsarbeit führen. Eine Monolage perfekt ausgerichteter Dipolmomente würde zu sehr hohen Signalen führen; leider richten sich die Dipole auf der Oberfläche auf Grund von Oberflächenrauigkeiten nur bedingt aus. Daher sind die ideal reversiblen Signale in der Praxis deutlich kleiner und auch nur bedingt von Querempfindlichkeiten zu trennen.

### **Chemisorbtion**

Auch bei der Chemisorbtion lagern sich neutrale Gasmoleküle an der sensitiven Oberfläche an. Im Gegensatz zur Physisorbtion gehen diese dort aber eine chemische Bindung ein, was mit dem Austausch von Ladungsträgern einhergeht [1], [2]. Bedingt durch diesen Ladungstransfer kann sich bei der Chemisorbtion auch abhängig von den elektrischen Eigenschaften des sensitiven Materials eine Änderung der Bandstruktur ergeben. Somit sind die resultierenden Signale meist mehrere  $100mV$  groß und können somit leichter von Umwelteinflüssen unterschieden werden. Den energetischen Unterschied zwischen Physi- und Chemisorbtion kann man gut aus Abb. 1.2 ersehen: Um einen reversiblen Prozess zu erhalten, muss die chemische Bindung jedoch wieder aufgebrochen werden, was meist nur mit Heizen oder langen Zeitkonstanten erreicht werden kann.

### **Chemische Umwandlung**

Die chemische Umwandlung ist eine Steigerung der Chemisorbtion. Bei ihr wird mit Hilfe des adsorbierenden Gases die gesamte Oberfläche in ein neu-

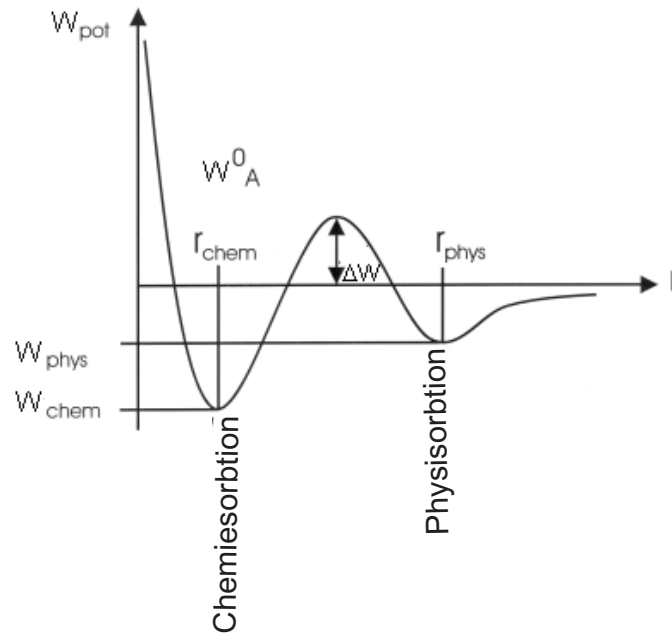


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung der Bindungsenergie bei Physis- und Chemisorbtion

es Material mit vollständig anderen elektrischen Eigenschaften umgewandelt. Diese bis zu mehrere Nanometer in den Festkörper reichende Schicht führt zu großen Veränderungen der Bandstruktur an der Oberfläche. Sie beeinflusst somit  $eV_S$ , was wiederum zu einer Änderung der Austrittsarbeit  $W_S$  führt. Die stärksten Signale von mehreren Volt erhält man, wenn man z. B. ein Metall in ein Metalloxid oder in ein halb- bzw. nichtleitendes Salz umwandelt. Aufgrund der vielen bekannten chemischen Reaktionen ist es hier besonders einfach, sensitive Schichten mit niedriger bzw. bekannter Querempfindlichkeit zu finden. Reversible Prozesse sind meistens jedoch nur bei sehr hohen Temperaturen zu finden. Liefert die gewählte chemische Reaktion ein flüchtiges Endprodukt, so sind auch hier bei Raumtemperatur reversible Sensoren möglich. Da die sensitive Schicht hierbei aber atomlagenweise abgetragen wird, führt dies zu einer eingeschränkten Lebensdauer. Für Gefahrensensoren, die nach einmaligem Alarm getauscht werden können, ist dieser Mechanismus jedoch eine gute Wahl.

Um einen reversiblen Sensor zu erhalten, ist es wichtig, eine im erlaubten thermischen Budget vollständig reversible Reaktion zu finden. Beispielhaft sei dies am System O/ZnO in Abb. 1.3 gezeigt.

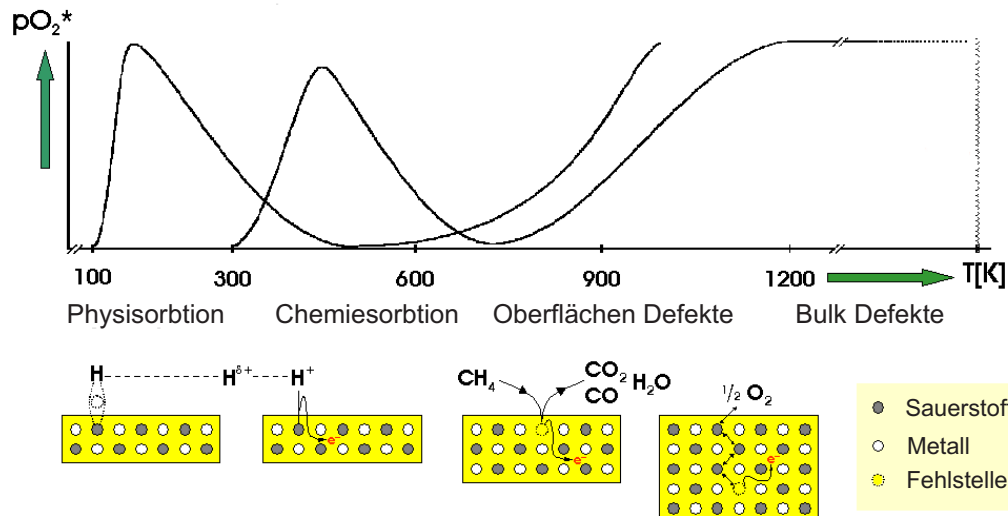


Abbildung 1.3: Thermische Desorption von Sauerstoff auf ZnO als Funktion der Temperatur [3]

Die größte Empfindlichkeit erhält man im Maximum jeder Kurve. Bei zu niedrigen Temperaturen findet der Rückprozess nur sehr langsam oder gar nicht mehr statt. Wählt man die Betriebstemperatur zu hoch, so nimmt das Signal immer weiter ab, bis es schließlich auf Grund des dominierenden Rückprozesses verschwindet. Auf der anderen Seite führt eine Erhöhung der Temperatur immer zu einer kürzeren Verweildauer der Gasmoleküle auf der sensitiven Oberfläche. Dadurch erhält man wiederum eine Beschleunigung des Ansprechverhaltens. Somit ist es notwendig, je nach Applikation einen geeigneten Kompromiss aus Signalhöhe und Ansprechverhalten zu finden. Leider muss bei der Suche nach geeigneten Schichten und Temperaturen die maximal zulässige Betriebstemperatur für den Transducer beachtet werden.

Die Bestimmung des absoluten Wertes der Austrittsarbeit erfordert einen nicht unerheblichen experimentellen Aufwand. Eine Möglichkeit stellt die Photonen-Emissions-Spektroskopie dar. Mit Röntgen- oder UV-Strahlung werden hierbei im Ultrahochvakuum (UHV) Elektronen aus dem Festkörper geschlagen. Ihre verbleibende kinetische Energie erlaubt mit der bekannten Anregungsenergie die Berechnung der Bindungsenergien.

Für Metalle gibt es außerdem die Methode der thermischen Emission von Elektronen. Durch Heizen und gleichzeitiges Anlegen einer negativen Spannung am Metall erhält man die Emissionsstromdichte  $j$ . Es gilt

$$j(T) = j_0 \exp\left(-\frac{W_T}{k_B T}\right) \quad (1.3)$$

Trägt man die Temperaturabhängigkeit der Stromdichte  $j = j(T)$  in Arrhenius-Darstellung  $\ln j(T)$  gegen  $\frac{1}{T}$  auf, erhält man aus der Steigung der sich ergebenden Geraden  $W_A$ . Hauptnachteil dieser Methode sind die extrem hohen Temperaturen, die benötigt werden. Diese führen unmittelbar zur Desorption der Gasmoleküle.

Feldemission stellt ebenso eine Methode dar, um die Austrittsarbeit direkt zu messen. Leider ist man auch hier auf Metalle beschränkt. Durch das Anlegen einer Spannung an äußerst kleinen und scharfen Nanospitzen wird schon bei bereits kleinen Spannungen an der Spitze der Nadeln eine Feldstärke erreicht, die den Elektronen das Tunneln durch den Potenzialwall erlaubt. Um gute Ergebnisse zu erhalten, sind jedoch reproduzierbar gleiche Nanospitzen mit gleicher Ausrichtung erforderlich. Anderenfalls erhält man nur einen Mittelwert für die Austrittsarbeit. Dennoch ist die Bestimmung von Austrittsarbeiten mit Hilfe von Nanospitzen vielversprechend [4]-[8].

Deutlich einfacher ist die Messung der sog. Kontakt-Spannungs-Differenz (CPD)<sup>1</sup> zwischen zwei verschiedenen Materialien. Die verbreitetste Methode zur CPD-Bestimmung basiert auf einer Idee, die von Lord Kelvin vor über einhundert Jahren entwickelt wurde [9]. Dies kann in einer rückblickenden Publikation von J. Janata und M. Josowicz [10] nachgelesen werden. Hierbei werden zwei verschiedene Materialien mit den jeweiligen Austrittsarbeiten  $W_S$  und  $W_K$  als Elektroden eines Plattenkondensators benutzt. Zwischen den Austrittsarbeiten und der Kontakt-Spannungs-Differenz  $\Phi_{CPD}$  ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$e\Phi_{CPD} = W_S - W_K \quad (1.4)$$

Ändert sich, z. B. durch Gasadsorption, eine der beiden Austrittsarbeiten um  $\Delta W$ , so führt dies zu einer proportionalen Änderung von  $\Phi_{CPD}$  um  $\Delta\Phi_{CPD}$  (Im Weiteren kurz  $\Delta\Phi$ ).

Da sich die Potenziale in einem solchen statischen System nur schwer bestimmen lassen, publizierte W.A. Zisman seine Idee eines dynamischen Versuchsaufbaus [11]. Eine wie in Abb. 1.4 gezeigte Referenzelektrode schwingt hierbei permanent auf und ab und ändert somit fortwährend die Kapazität des Kondensators, was zu einem oszillierenden Ladestrom  $I$  des Kondensators führt. Für diesen gilt:

<sup>1</sup>engl.: Contact Potential Difference

$$I = \frac{dQ}{dt} = \frac{dC}{dt} \Phi_{CPD} \quad (1.5)$$

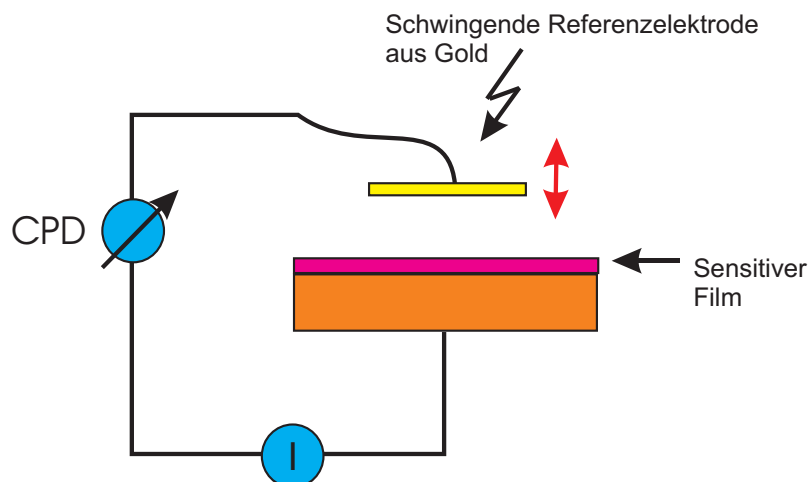


Abbildung 1.4: Prinzip zur Messung der Kontaktspannungen mittels eines schwingenden Kondensators (Kelvin-Sonde)

Bei der Kelvin-Sonde wird der Ladestrom des Kondensators gemessen und mit Hilfe einer geregelten Spannungsquelle kompensiert. Treten nun gasbedingte Potenzialänderungen auf, so wird die Spannungsquelle durch einen Regelkreis nachgeführt. Die hierfür notwendige Spannung ist proportional zu  $\frac{W_S - W_K}{e}$  und steht somit als stabiles Signal zur Verfügung. Nachteil des Messverfahrens ist, dass man mangels eines vollständig inerten Referenzmaterials immer nur die Austrittsarbeit-Differenz erhält.

Abb. 1.5 zeigt eine Messung mit einer Kelvin-Sonde: Platin mit 1% Wasserstoff in trockener synthetischer Luft (SL) bei Raumtemperatur. Die Referenzelektrode bestand hierbei aus Gold. Die Signale sind stabil und reproduzierbar, sie beruhen auf der katalytischen Zerlegung von  $H_2$  [12].

Der Vorteil der Kelvin-Sonde liegt in der einfachen Integration der zu untersuchenden Materialien. Hier gibt es keinerlei Einschränkungen bezüglich Herstellungsmethoden oder Substratmaterial. Somit wird eine schnelle und unkomplizierte Untersuchung von potenziell sensitiven Materialien ermöglicht. Leider ist der Aufbau auf Grund der schwingenden Mechanik sehr anfällig gegen

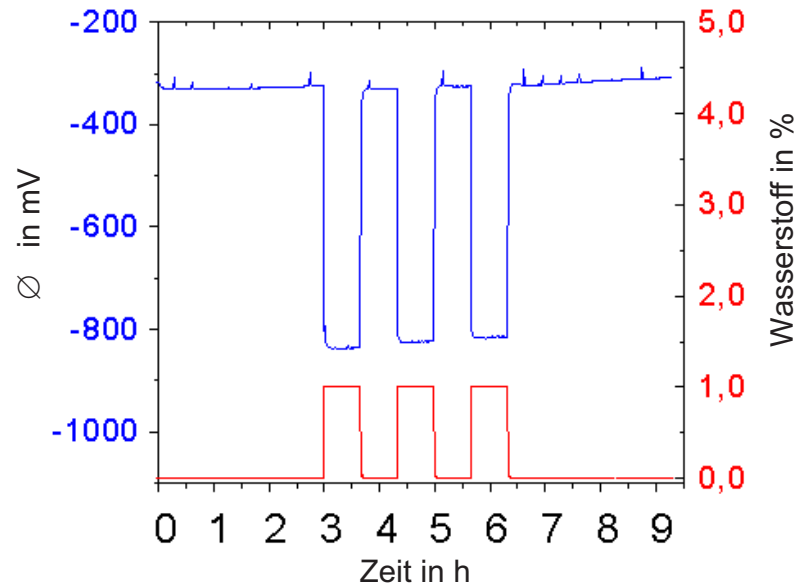


Abbildung 1.5: Wasserstoff-Messung mit einer Kelvin-Sonde bei Raumtemperatur. Sensitives Material: Platin; Referenzelektrode: Gold

Störungen. Eine Weiterentwicklung der Kelvin-Sonde ist das sog. Scanning-Kelvin-Microscope [13], das jedoch nur sehr schwierig zu miniaturisieren ist.

# Kapitel 2

## Der Feldeffekttransistor (FET) als Transducer

### 2.1 MIS- und MAIS-Strukturen

Ein weiterer Ansatz zur Bestimmung der Austrittsarbeit sind Halbleiter-basierte Bauteile. Hier wurden hauptsächlich Schottky-Dioden und Feldeffekt-Transistoren (FET) verwendet. Sie liefern prinzipiell dasselbe Ergebnis wie Kelvin-Sonden, jedoch wurde das dynamische Messprinzip wieder durch ein statisches ersetzt. Durch die Verwendung von geeigneten Halbleiterbauteilen ist nun jedoch eine integrierte Signalverstärkung möglich, die ebenso zuverlässige Messungen ohne mechanische Bauteile erlaubt. Ein solcher GasFET wurde erstmals von I. Lundström et al. 1975 entwickelt [14]. Dieses Konzept wurde in den 1980er [15] und auch in den 1990er Jahren [16] erneut aufgegriffen. Feldeffekt-Transistoren basieren hauptsächlich auf Metall-Isolator-Halbleiter (MIS)<sup>1</sup>-Kapazitäten. Sie können wie in Abb. 2.1 als kapazitiver Spannungsteiler fungieren.

Im Gegensatz zum gewöhnlichen Metall-Isolator-Metall(MIM)-Kondensator kann die Depletion-Kapazität  $C_D$  im Halbleiter nicht vernachlässigt werden. Jedoch ist diese jenseits der Einsatzspannung<sup>2</sup>  $V_T$  nahezu konstant [18]. Daher wirkt ein Spannungsabfall zwischen dem Fermi-niveau  $W_F$  des Halbleiters und dem Leitungsband des Metalls  $W_L$  nur auf die Kapazität des Isolators  $C_I$ . Dies

---

<sup>1</sup>engl: Metal Insulator Semiconductor

<sup>2</sup>engl.: Threshold Voltage: Als Einsatzspannung bezeichnet man die Spannung, ab der die MOS-Kapazitäten am Halbleiter-Isolator-Übergang in starke Inversion übergeht.

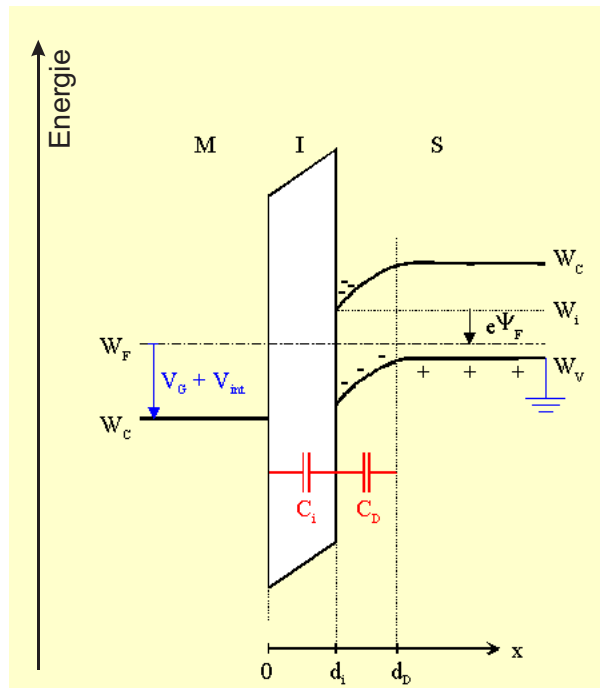


Abbildung 2.1: Bänderdiagramm eines spannungslosen MIS-Kondensators [17]

wiederum ändert die Anzahl der freien Ladungsträger in der Inversionsschicht des Halbleiters. Die Einsatzspannung  $V_T$ , die notwendig ist, um die Bänder an der Halbleiteroberfläche um  $2\Psi_F$  zu biegen (dies ist der Beginn der starken Inversion), erhält man bei Vernachlässigung der Grenzflächenzustände aus [18]:

$$V_T = 2\Psi_F + \Phi_{MS} - \frac{1}{Cd_i} \int_0^{d_i} x\rho(x)dx - \frac{Q_D}{C} \quad (2.1)$$

Mit:

$\Psi_F$ : Potenzialdifferenz zwischen dem intrinsischen Niveau und dem Fermi-niveau im Halbleiter

$\Phi_{MS}$ : Austrittsarbeitdifferenz zwischen dem Metall und dem Halbleiter ( $\Phi_M - \Phi_S$ )

$Q_D$ : Ladung der Depletion-Zone im Halbleiter

$C$ : Gesamtkapazität zwischen Metall und Halbleiter

$d_i$ : Dicke des Isolators

$\rho$ : Ladungsträgerkonzentration im Isolator

Für MIS-Strukturen gilt:  $C = C_i$



Tritt zwischen dem Halbleiter und dem Metall ein Gas ein, z. B. durch Diffusion durch das Metall an die Grenzfläche, so kann sich die Austrittsarbeit  $\Phi_{MS}$  auf Grund einer chemischen Reaktion an der Grenzfläche ändern und somit eine Verschiebung der Einsatzspannung  $\Delta\Phi_{MS} = \Delta V_T$  bewirken. Im Falle eines MIS-Transistors, der im linearen Bereich ( $V_G - V_T \gg V_D$ ) betrieben wird, würde dies direkt den Drain-Strom beeinflussen:

$$I_D = \mu C_i \frac{W_{eff}}{L_{eff}} (V_G - V_T) V_D \quad (2.2)$$

Mit:

$\mu$ : Beweglichkeit der Ladungsträger

$W_{eff}$  und  $L_{eff}$ : Effektive Kanalweite und -länge

$V_G$ : Gatespannung

$V_D$ : Drainspannung

Die so resultierende Stromänderung  $\Delta I_D$  kann auf geeignete Weise gemessen werden. Die einzige Schwierigkeit besteht darin, dem Gas den Zugang zur Metall-Isolator-Grenzfläche zu ermöglichen. Dies kann durch permeable Gates geschehen, oder besser durch die Integration eines Luftspalts.

Solche so genannten MAIS<sup>3</sup>-Strukturen sind auf Grund ihres für alle Gase durchlässigen Aufbaus deutlich vielseitiger, da die Beschränkung auf permeable Materialien als Gatematerial entfällt. Elektrisch gesehen verhält sich ein MAIS genau wie ein MIS-Transistor, wie man aus Abb. 2.2 entnehmen kann. Lediglich die Kapazität  $C$  ergibt sich aus der Summe der Einzelkapazitäten  $C_i$ ,  $C_D$  und  $C_A$ :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_i} + \frac{1}{C_A} + \frac{1}{C_D} \quad (2.3)$$

Oberhalb der Einsatzspannung kann  $C_D$  wieder vernachlässigt werden.

Da im MAIS immer zwei Oberflächen mit dem Gas in Kontakt kommen, muss man hier immer zwei Gasreaktionen berücksichtigen.

## 2.2 FETs mit porösem Gate

Der erste Gassensor auf FET-Basis wurde von I. Lundström entwickelt [14]. Dieser sog. Lundstöm-Sensor basiert auf dem MIS-Prinzip und benutzt eine

<sup>3</sup>Metal Airgap Insulator Semiconductor

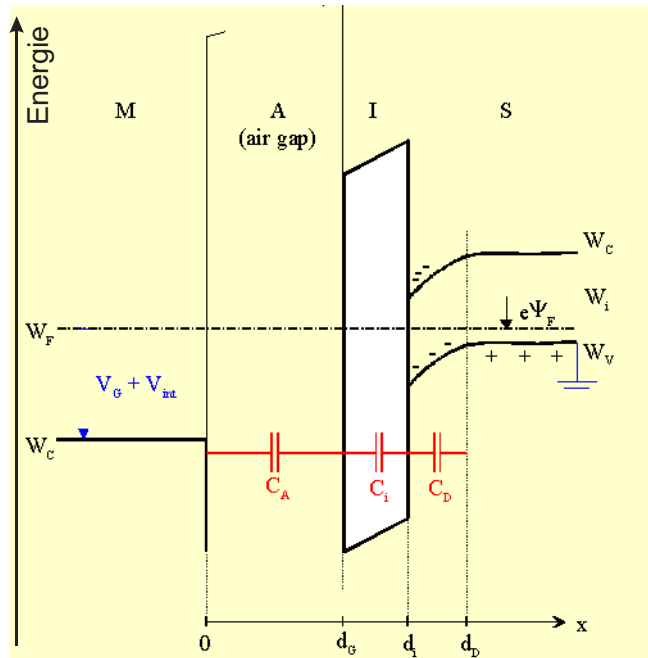


Abbildung 2.2: Bänderdiagramm eines spannungslosen MAIS [17]

durchlässige Palladium-Elektrode als Gate. Dort werden  $H_2$ -Moleküle absorbiert und in  $2H$  zerlegt. Einige dieser dissoziierten Atome gelangen durch das poröse Palladiumgate bis zur  $Pd-SiO_2$ -Grenzfläche, wo sie die Austrittsarbeit des Gates auf Grund ihrer Dipole ändern (Abb. 2.3).

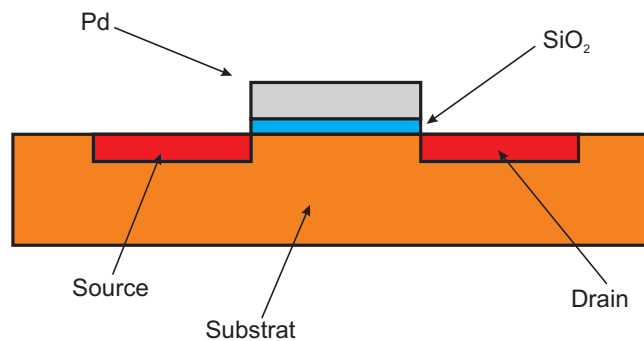


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des sog. Lundström-Sensors

Der Transistor kann wie ein herkömmlicher MOSFET betrieben werden und liefert im linearen Bereich eine Stromänderung, die zu der Änderung der Aus-

trittsarbeit am Palladium proportional ist. Der Hauptnachteil dieses Sensorprinzips ist die Beschränkung der sensitiven Schichten auf poröse Materialien. Ähnliche Transistoren mit durchlässigen Gates wurden auch schon für Polymergates realisiert [19][20]. Da die Polymere für ihre Verwendung als Transistorgate jedoch zwingend leitfähig sein müssen, schränkt dies die Anzahl der möglichen Schichten stark ein.

## 2.3 FETs mit monolytischem Suspended-Gate (SGFET)

Um die Anzahl der verwendbaren Schichten zu erhöhen, wurde zwischen dem Transistorkanal und dem Transistorgate ein kleiner Luftspalt realisiert (siehe Abb. 2.4), der es dem eindringenden Gas ermöglicht, an die sensitive Fläche vorzudringen. Der erste FET mit einem solchen abgehobenen Gate (SGFET<sup>4</sup>) basiert auf einem Patent von Janata [21] und einer Publikation von M. Stenberg und B.I. Dahlenbeck [22].

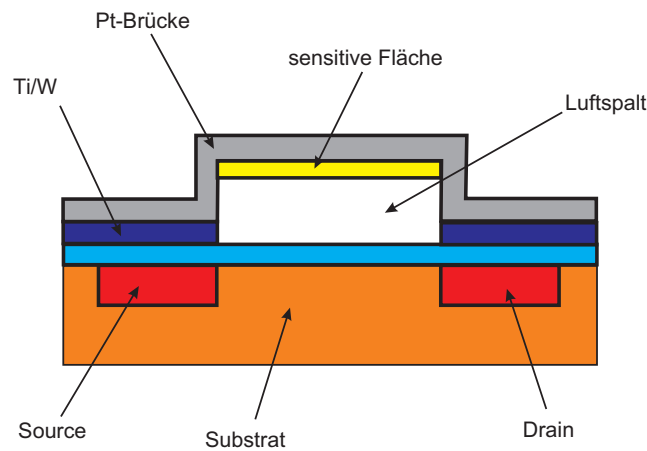


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des SGFET nach Janata

Bei dieser monolytischen Herstellung wurde zwischen dem Gateoxid und dem Platingate eine Opferschicht aus Siliziumdioxid oder Aluminium aufgebracht, bei deren nachträglicher Herauslösung der gewünschte Luftspalt entsteht. Ein

<sup>4</sup>engl.: Suspended Gate FET

REM-Bild einer so hergestellten Gate-Brücke kann man in Abb. 2.5 sehen, der Luftspalt hat hier ein Höhe von ca.  $1\mu m$ .

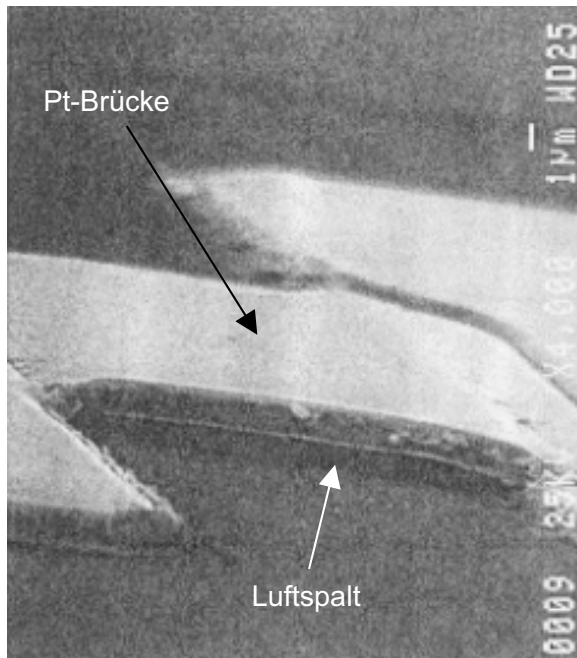


Abbildung 2.5: REM-Bild des monolytischen SGFET mit integriertem Luftspalt [23]

Mittels elektrochemischer Abscheidung können auch alle weiteren leitenden Schichtsysteme integriert werden. Für den SGFET kommen leider nur Normally-on-Transistoren<sup>5</sup> in Frage, da bedingt durch die kleine Kapazität  $C_A$  und der damit verbundenen schwachen Einkopplung (siehe Abb.2.2) sehr hohe Spannungen (größer 100V) notwendig sind, um einen Normally-off-Transistor einzuschalten. Oberhalb der Einsatzspannung ist die Depletion-Kapazität nahezu konstant und ein auftretendes Gassignal beeinflusst direkt die Gatespannung des Transistors.

---

<sup>5</sup>Transistoren, die bereits bei einer Gatespannung von 0V in eingeschaltetem Zustand und in Sättigung sind.

## 2.4 FETs mit hybridem Suspended-Gate (HSGFET)

Wesentlich flexibler sind die von I. Eisele et al. [24] entwickelten hybriden SGFETs, die sog. HSGFETs. Bei ihnen kommen aus hochleitendem Silizium gefertigte Gates zum Einsatz, auf denen jede beliebige Schicht mittels Sputtern oder Aufdampfen abgeschieden werden kann. Ein zusätzlicher Luftspalt, der mittels KOH-Ätztechnik in die Gates geätzt wird, ermöglicht dem Gas einen noch schnelleren Zugang zur sensitiven Schicht. Das Gate wird mittels Flipchip-Technologie direkt auf den Transducer aufgebracht. Die gewünschte Luftspalthöhe wird über Abstandshalter auf dem Transducer oder dem Gate eingestellt und beträgt je nach Modell zwischen  $0,5\mu\text{m}$  und  $1,5\mu\text{m}$ .

Abb. 2.6 zeigt den schematischen Aufbau des HSGFET.

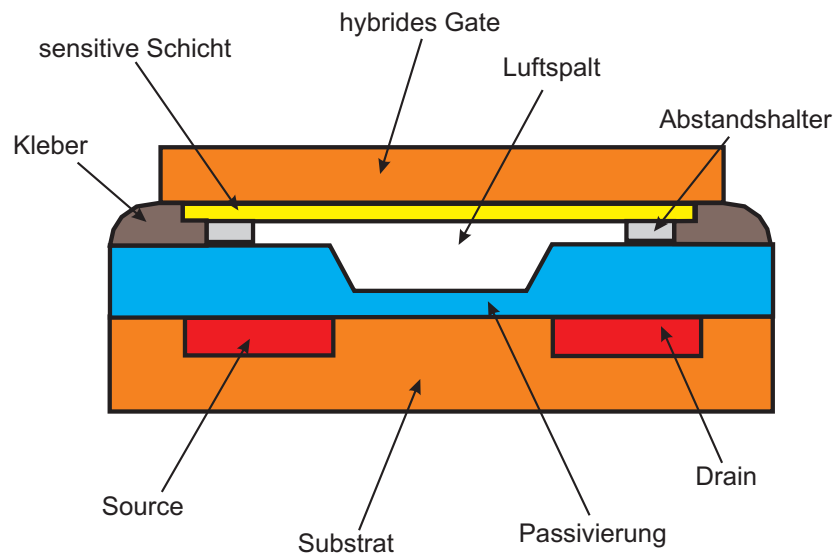


Abbildung 2.6: Schematischer Aufbau des HSGFET mit integriertem Gaseinlass

Der gut reproduzierbare Luftspalt erlaubt eine gute Signaleinkopplung und somit reproduzierbar gute Ergebnisse. Wie beim SGFET ist auch hier nur ein Normally-on-Transistor möglich.

## 2.5 FETs mit kapazitiver Spannungsteilung (CC-FET und FGFET)

Die Vorteile des HSGFET wurden von Dr. Schipanski et al. [25] [26] und J.S. Chung [27] im sog. CCFET<sup>6</sup> mit denen der konventionellen MOSFET-Technologie verknüpft. Eine Weiterentwicklung stellt der FGFET<sup>7</sup> dar, der von M. Burgmair, H.P. Frerichs, M. Zimmer, M. Lehmann und I.Eisele entwickelt wurde [28]. Der FGFET (siehe Abb. 2.7) besteht aus zwei Teilen: Dem kapazitiven Spannungsteiler mit der chemisch sensitiven Schicht und einem konventionellen MOSFET-Transistor. Beide sind elektrisch über das sog. Floating-Gate verbunden.

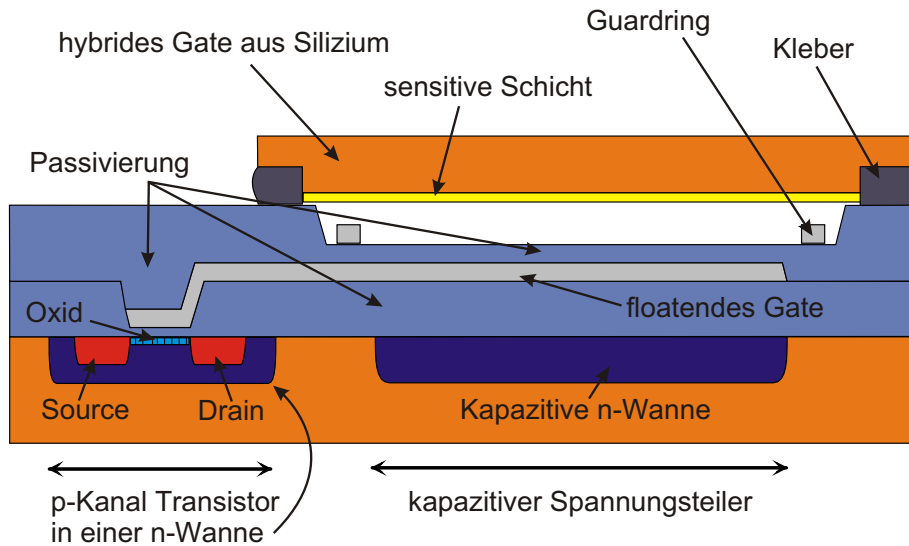


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung des FGFETs

Durch die Trennung von sensitivem Teil und dem Auslesetransistor kann letzterer nahezu beliebig angesteuert werden. So ist es z. B. auch möglich, einen Normally-off-Transistor über die Wanne zusammen mit Drain und Source einzuschalten. Da das Potenzial des Gates maßgeblich (99%) über den sensitiven

<sup>6</sup>engl.: Capacitively Controlled FET

<sup>7</sup>engl.: Floating Gate FET

Teil bestimmt wird, koppelt eine solche Vorspannung über die Wanne direkt in  $V_{DG}$  ein, was eine sehr freie Wahl des Arbeitspunktes ermöglicht. Dies wiederum garantiert einen Betrieb bei hoher Steilheit und wirkt sich somit positiv auf das Signal-Rauschverhältnis aus.

Der FGFET ist Schwerpunkt der Forschung an der Universität der Bundeswehr und bildet somit Gegenstand dieser Arbeit. Die Abb. 2.8 zeigt das Ersatzschaltbild zum FGFET. Der Transistor verhält sich ähnlich wie in Gl. 6.3 beschrieben, jedoch muss die Spannung am Gate  $V_G$  durch die des floatenden Gates  $V_{FG}$  ersetzt werden. Letztere hängt von dem dem Transistor vorgeschal-

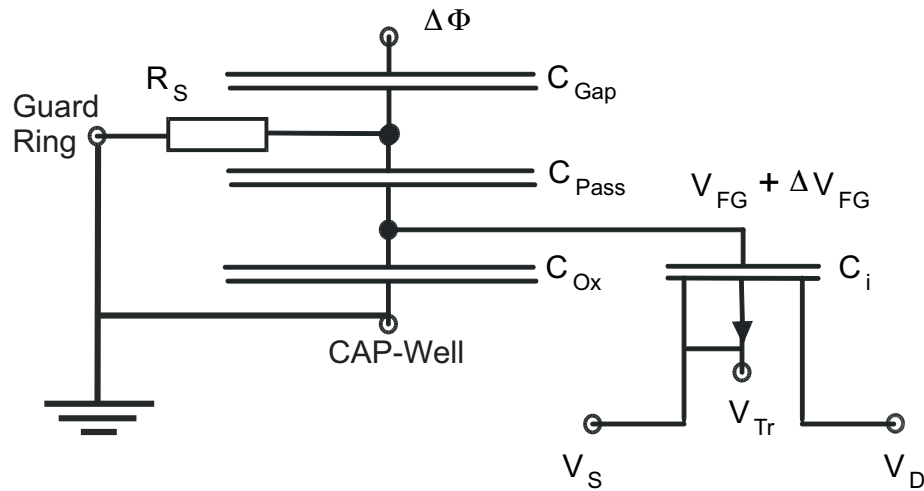


Abbildung 2.8: Ersatzschaltbild für den FGFET

teten kapazitiven Spannungsteiler und dem dort anliegenden Potenzial ab, in den das floatende Gate eingebettet ist. Tritt an der sensitiven Schicht eine Potenzialänderung  $\Delta\phi$  auf, so ergibt sich für  $\Delta V_{FG}$ :

$$\Delta V_{FG} = -\frac{C_1}{C_1 + C_{Ox}} \Delta\phi \quad (2.4)$$

mit:

$$\frac{1}{C_1} = \frac{1}{C_{Pass}} + \frac{1}{C_A} \quad (2.5)$$

Somit erhält man für den Drain-Source-Strom  $I_{DS}$  im FGFET:

$$I_{DS} = \mu \frac{W}{L} C_i \left( \frac{C_1 V_{Schicht} + C_{Ox} V_{CAP}}{C_1 + C_{Ox}} \right) V_{DS} \quad (2.6)$$

Jede Potenzialänderung am hybriden Gate führt somit zu einer proportionalen Stromänderung im Transistor.

## 2.6 FETs auf isolierenden Substraten (SOIFGFET)

Parallel zum Micronas FGFET wurde im Reinraum der Universität der Bundeswehr ein eigener GasFET entwickelt [29], [30]. Dabei sollten die bereits gewonnen Erkenntnisse mit den Vorteilen des vertikalen Transistorkonzepts auf SOI<sup>8</sup>-Substraten kombiniert werden. Die Prozessierung und das Layout wurde maßgeblich von Hr. Gunter Freitag während seiner Dissertation entwickelt. Die von ihm zur Verfügung gestellten Transistoren konnten im Rahmen dieser Arbeit charakterisiert und getestet werden. Diese jüngste Generation von Gasensoren beruht ebenfalls auf dem FGFET-Prinzip. Das vertikale Transistorkonzept erlaubt die gut reproduzierbare Prozessierung von sehr kurzkanaligen Transistoren, da hier die Kanallänge über das epitaktische Schichtwachstum eingestellt wird. Des Weiteren ist die Kanalweite nur durch die Defektdichte begrenzt. Auf Grund des daraus resultierenden, sehr großen W/L-Verhältnisses liefert die vertikale Technologie ausgezeichnete Steilheiten [31](siehe auch Gl.: 6.3).

Betrachtet man den Leckstrom eines herkömmlichen Transistors in Abb. 2.9(a), so erkennt man, dass sich dieser aus primär zwei Teilströmen zusammensetzt.

Der erste fließt zwischen Drain und Source parallel zum eigentlichen Kanal durch das Bulkmaterial des Transistors. Der zweite fließt direkt von Source bzw. Drain über die Transistorwanne ins Substrat. Durch die Verwendung der oben genannten SOI-Substrate tritt die letztere Leckstromkomponente bei den SOIFGFETs nicht mehr auf (b). Kombiniert man nun zusätzlich noch die SOI-Substrate mit der vertikalen Technologie (c), so kann man durch das Einbringen von zusätzlichen intrinsischen Schichten einen deutlich höheren Dotierunterschied realisieren. Ohne diese Zwischenschichten würden sehr hohe Dotierunterschiede zwar zu hohen Barrieren führen, jedoch wären diese so dünn, dass Tunneln möglich wird. Durch die intrinsischen Schichten wird die

---

<sup>8</sup>engl.: Silicon On Insulator



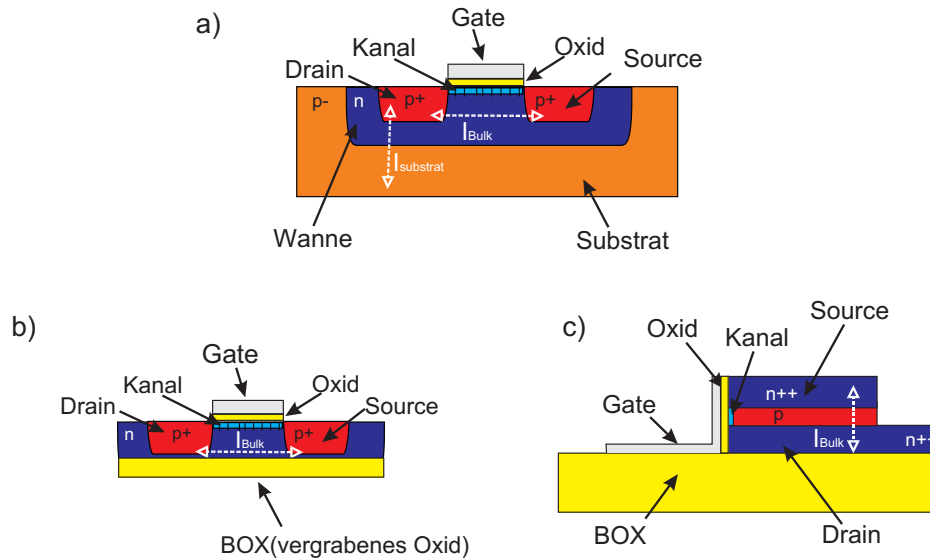


Abbildung 2.9: Leckströme im Transistor: a) lateral auf Silizium-Substrat; b) lateral auf SOI; c) vertikal auf SOI

Barrierendicke künstlich erhöht, ohne die Höhe der Barriere zu verringern. Dies hohe Barriere führt ebenfalls zu einem geringeren Leckstrom. Dies wiederum ermöglicht deutlich höhere Arbeitstemperaturen. Da näherungsweise  $V_{Barriere} \sim T_{max}$  gilt.

Die folgende Abb. 2.10 zeigt schematisch den Aufbau des von Herrn Dr. Gunter Freitag auf SOI-Substraten hergestellten GasFETs. Die unterste n-Siliziumschicht stammt vom Substrat und wird mit Ausnahme des kapazitiven Spannungsteilers und des Sourcekontaktes weggeätzt. Anschließend wird der restliche Transistor mittels MBE<sup>9</sup> gewachsen. Eine Siliziumdioxidschicht trennt das aus Polysilizium abgeschiedene floatende Gate elektrisch vom Transistor und dem kapazitiven Spannungsteiler.

Das folgende REM<sup>10</sup>-Bild in Abb. 2.11 zeigt den fertig prozessierten Transistor.

Ebenso wie beim Micronas Transducer wird auch hier ein hybrides Gate aus Silizium mit Hilfe eines Flip-Chip-Prozesses aufgeklebt. Anschließend wird der fertige Chip auf einen TO16-Sockel geklebt. Die Kontaktierung erfolgt hier

<sup>9</sup>engl.: Molecular Beam Epitaxy

<sup>10</sup>Rasterelektronenmikroskop

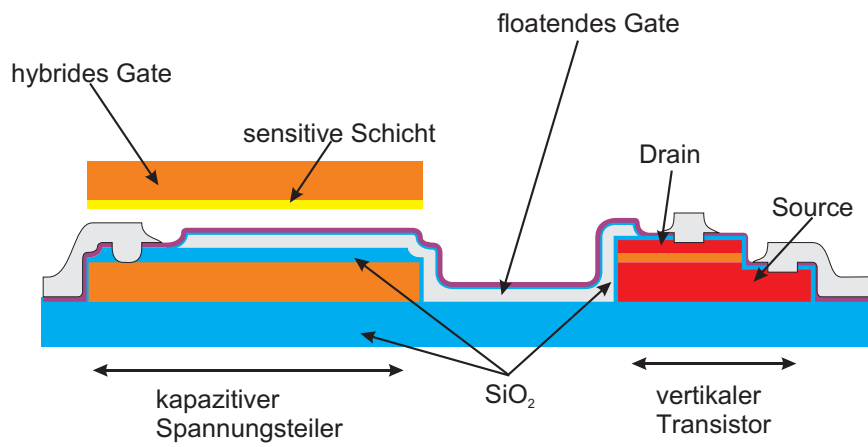


Abbildung 2.10: Schematischer Aufbau des SOIFGFET

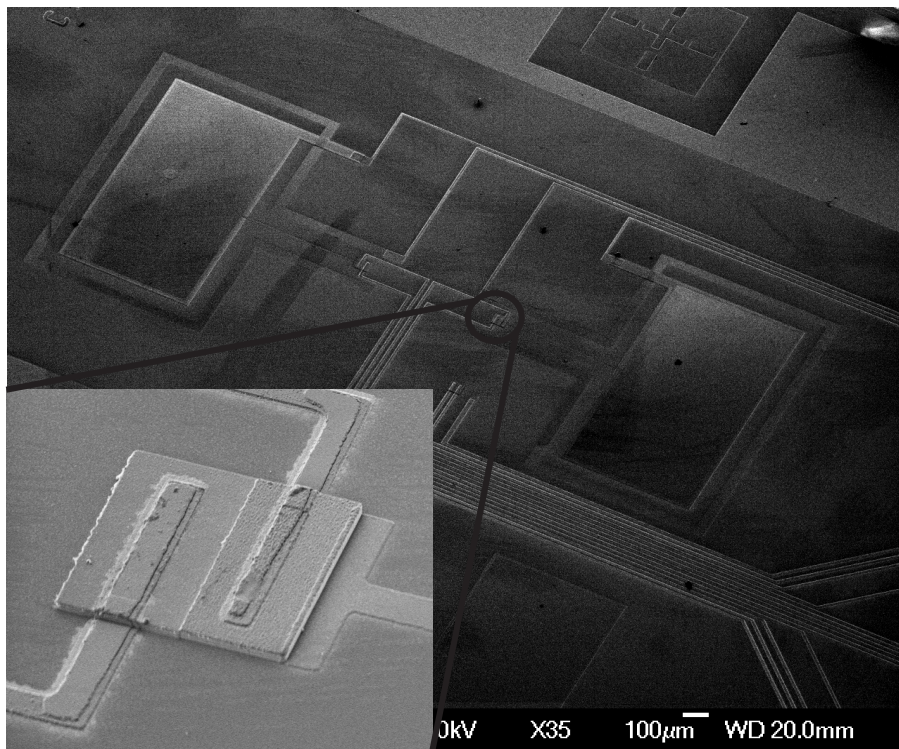


Abbildung 2.11: REM-Aufnahme des vertikalen Transistors auf einem SOI-Substrat

ebenso wie beim Sensor auf Basis der Micronas-Transducer durch Dünndrahtbonden. Die Abb. 2.12 zeigt den fertigen Sensor mit dem hybriden Gate aus Silizium auf einem TO16-Sockel.

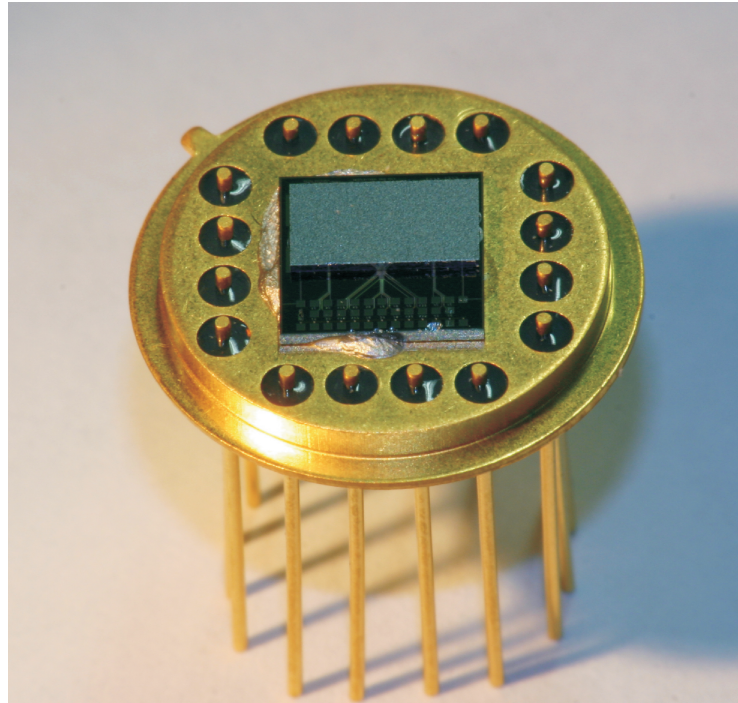


Abbildung 2.12: Foto des SOIFGFET, hergestellt im Reinraum der Universität der Bundeswehr; fertig montiert mit hybridem Gate auf TO16-Sockel.

### 2.6.1 Messungen am SOIFGFET

Die in der folgenden Abb. 2.13 gezeigte Transferkennlinienschar stammt von einem fertig aufgebauten SOIFGFET. Die Gatepotenziale lagen dabei am hybriden Gate an. Die beobachteten Steilheiten sind durchaus mit denen des Micronas-Transducers vergleichbar, zumal der hier benutzte Aufbau auf Grund eines ungünstigeren Einkoppelverhältnisses von 1:30 noch optimierbar ist. Bedingt wurde der ungünstige Spannungsteiler durch einen zu großen Luftspalt, der hier über gateseitig aufgebrachte Aluminiumspacer eingestellt wird.

Da sowohl der Spannungsteiler als auch das hier verwendete W/L-Verhältnis noch nicht ausgereizt sind, verspricht dieser Transducer weiteres Optimierungspotenzial.

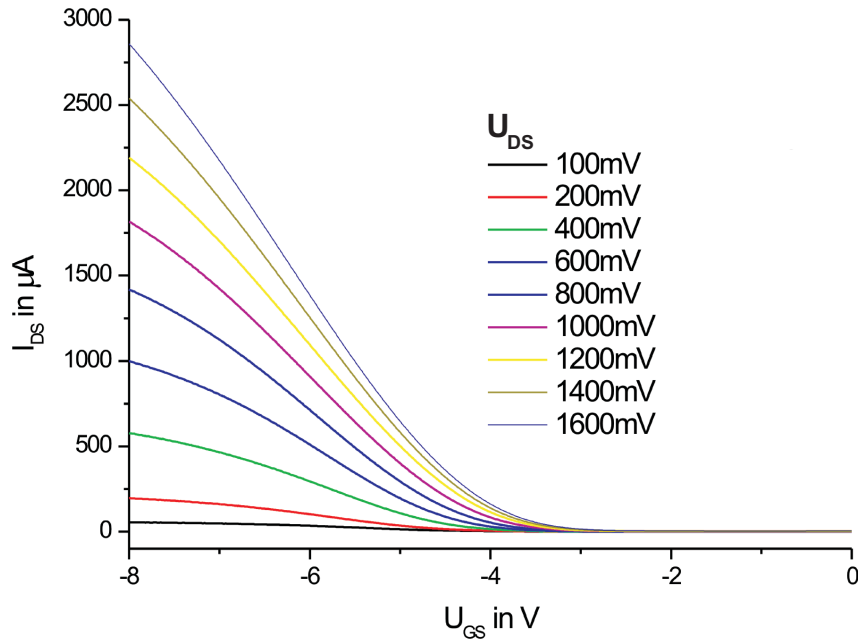


Abbildung 2.13: Transferkennlinienschar des hybriden SOIFGFETs. Er liefert, verglichen mit dem Micronas-Transducer, gleichwertige Steilheiten bei einem ungünstigeren Spannungsteiler von 1:30.

Um das Temperaturverhalten des SOIFGFETs zu bestimmen, wurde der Sensor mit Messkammer auf einer Heizplatte montiert. Die Temperatur wurde mittels eines Thermometers bestimmt, das parallel zum Sensor und auf selber Höhe in der Messkammer montiert wurde. Während des Heizens wurden Transferkennlinien bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Im Laufe des ersten Heizzyklus konnte noch eine Verschiebung der Kennlinie beobachtet werden. Grund hierfür ist die Änderung der Einsatzspannung des Transistors. Da die Transistoren während ihrer Prozessierung nicht getempert wurden, wirkt dieser erste Zyklus wie ein Temperschnitt. Durch die erhöhte Temperatur werden die Grenzflächen und Übergänge im Halbleiter verändert; dies führt zu einer Änderung der Einsatzspannung und somit zu einer Verschiebung der Kennlinie. Dieser Effekt konnte jedoch nur beim ersten Zyklus beobachtet werden. Ein weiteres Tempern führte zu keiner Veränderung mehr am Transistor. Insgesamt wurde der Transistor dreimal auf über 400°C geheizt und hatte dabei stets eine reproduzierbar gute Kennlinie. Selbst bei Temperaturen von über 400°C war die Kennlinie akzeptabel; jedoch lösten sich bei diesen Temperaturen bereits die Lötstellen an den Zuleitungen des Sensors, sodass auf höhere Temperaturen verzichtet wurde.

Nimmt man nun mit dem einmal getemperten Sensor die Transferkennlinien

bei verschiedenen Temperaturen auf, wie sie in der Abb. 2.14 zu sehen sind, so stellt man fest, dass diese in einem Temperaturbereich von 20-360°C durch den sog. isothermen Punkt laufen.

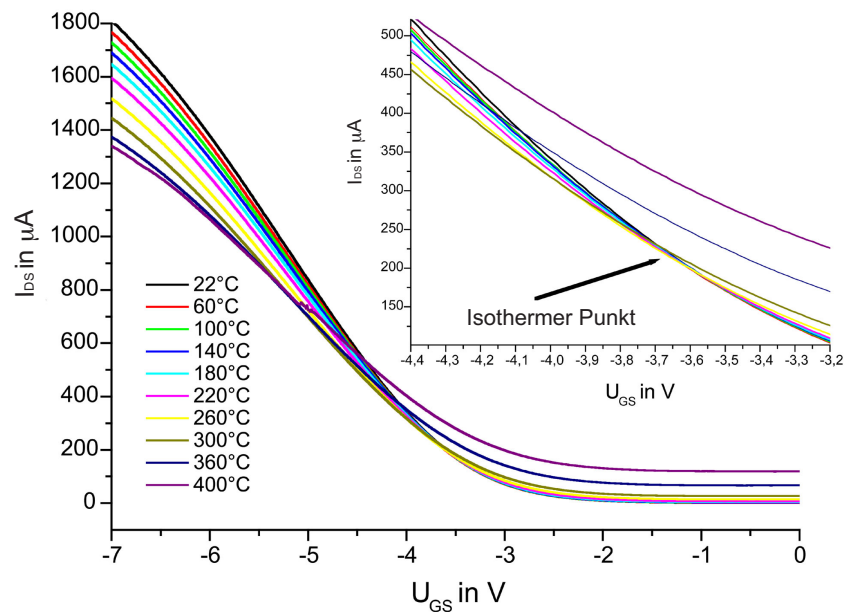


Abbildung 2.14: Der isotherme Punkt ist beim SOIFGFET über einen deutlich größeren Temperaturbereich nutzbar als dies beim Micronas-Transducer der Fall ist.

Dies stellt einen enormen Fortschritt gegenüber dem Micronas-Transducer dar. Die maximale Temperatur, die dort erlaubt ist, beträgt lediglich ca. 160-180°C. Der isotherme Punkt konnte auf Grund der hohen Leckströme nur in einem Bereich von wenigen Grad Celsius gehalten werden. Bereits Temperaturhübe von 10°C mussten extern über die Elektronik kompensiert werden.

Da der ungewünschte Leckstrom beim SOIFGFET lediglich aus einer Komponente parallel zum Kanal besteht, lässt sich der nutzbare Temperaturbereich noch erweitern. Korrigiert man den Strom durch Subtraktion des Sperrstroms bei 0V Gatespannung, so laufen auch die Transferkennlinien bei höheren Temperaturen durch den isothermen Punkt. Somit wäre mit einem zusätzlichen Referenztransistor der gesamte Temperaturbereich nutzbar.

Eine solche Kompensation ist beim Micronas-Transducer nur bedingt für einen kleinen Temperaturbereich von ca. 50-70°C möglich. Der Temperaturbereich des SOIFGFETs ist sowohl was die Stabilität betrifft, als auch bezüglich der absolut möglichen Temperatur um ein Vielfaches größer als der des Micronas-Transducers.



# Kapitel 3

## Sensortechnologie

### 3.1 Die verwendeten FGFETs

Die Fa. Micronas lieferte im Rahmen einer Kooperation im BMBF-Verbundprojekt KOBRA<sup>1</sup> die Transducer, die nach dem Wissensstand der Universität der Bundeswehr hergestellt wurden. Während der Kooperation wurde ein komplettes Redesign durchgeführt, in welchem die Erkenntnisse aus der ersten Revision berücksichtigt wurden. Dabei wurden immer fünf verschiedene Konzepte parallel verfolgt, die über die verschiedenen Versionen hinweg weiter verbessert wurden. Um die vielen Variationen abarbeiten zu können, wurden die Schwerpunkte der Projektpartner auf einzelne Konzepte festgelegt.

Hierbei beschäftigte sich die Fa. Siemens im Schwerpunkt mit den Sensoren 2, 3, 5 und 12, die Fa. Micronas mit den Sensoren 4, 5, 14 und 15 und die UniBw mit den Sensoren 1, 2, 11 und 12. Bedingt durch die Fertigungskapazitäten standen während des ganzen Zeitraums genügend Sensoren in reproduzierbar guter Qualität zur Verfügung. Diese wurden auf 4-Zoll-Wafern, wie in Abb. 3.1 gezeigt, gefertigt und wahlweise gesägt oder im Stück geliefert. Hauptnachteil der Micronas-Transducer war die Beschränkung auf bereits bestehende Standardprozesse. So waren jeweils nur kleine Variationen von Schichtdicken möglich. Die Beeinflussung von Prozessparametern war leider ebenso wenig möglich wie die volle Einsichtnahme in Prozessdetails. Gerade im Bereich der Oberflächenpassivierung ist man mit CMOS-kompatiblen Prozessen zu stark eingeschränkt.

---

<sup>1</sup>Kostengünstige Brandgassensoren

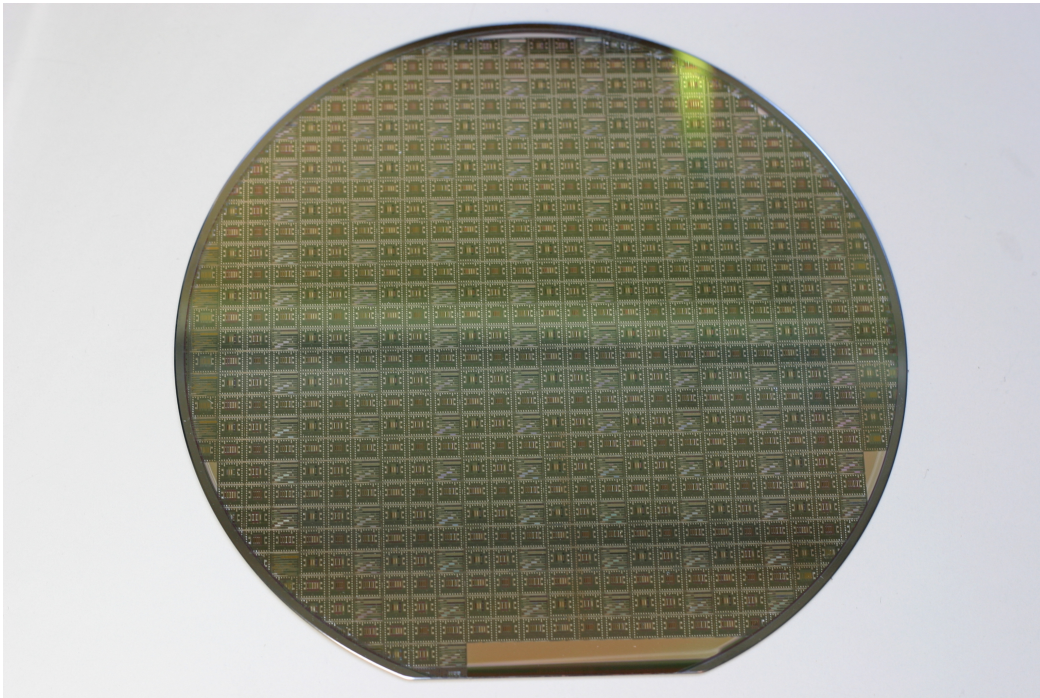


Abbildung 3.1: 4-Zoll-Wafer der Fa. Micronas

### 3.1.1 Micronas Rev. 1

Ziel des ersten Runs war herauszufinden, welche Materialien und welche Geometrie sich am besten für einen Gassensor eignet. Dazu waren auf jedem Chip immer mehrere Materialien mit verschiedenen Konzepten kombiniert:

#### **Sensor 1:**

Fünf FGFETs mit drei verschiedenen Floating-Gate-Passivierungen (Aluminium, Polysilizium, PECVD-Siliziumnitrid) bei Einkopplungsverhältnis von 1:50 bzw. 1:10 über den kapazitiven Spannungsteiler:

Transistor 1: Elektrode aus Polysilizium mit Wolfram-Beimengung<sup>2</sup>. Einkopplung 1:50.

Transistor 2: Elektrode aus Polysilizium mit PECVD-Siliziumnitrid-Passivierung. Einkopplung 1:50.

Transistor 3: Elektrode aus Aluminium mit PECVD-Siliziumnitrid-Passivierung. Einkopplung 1:10.

Transistor 4: Elektrode aus Aluminium. Einkopplung 1:10.

---

<sup>2</sup>Das zusätzliche Wolfram wird benötigt, um die Leitfähigkeit des Polysilizium zu erhöhen.



Transistor 5: Elektrode aus Aluminium mit PECVD-Siliziumnitrid-Passivierung.  
Einkopplung 1:10.

**Sensor 2:**

Fünf SGFETs mit verschiedenen Gate-Passivierungen ohne Spannungsteiler:

Transistor 1: Elektrode aus Polysilizium mit Wolfram-Beimengung.

Transistor 2: Elektrode aus Polysilizium mit PECVD-Siliziumnitrid-Passivierung.

Transistor 3: Elektrode aus Aluminium mit PECVD-Siliziumnitrid-Passivierung.

Transistor 4: Elektrode aus Aluminium. Einkopplung 1:10.

Transistor 5: Elektrode aus Aluminium mit PECVD-Siliziumnitrid-Passivierung.

**Sensor 3:**

Vier FGFETs mit verschiedenen floating-Gate-Passivierungen und Gate-Geometrien bei einem Einkoppelverhältnis von 1:10 über den kapazitiven Spannungsteiler, jeweils mit Referenztransistor ohne Elektronik.

Transistor 1: Elektrode aus Aluminium. Kleine Gate-Abmessung.

Transistor 2: Elektrode aus Aluminium mit PECVD-Siliziumnitrid-Passivierung.  
Kleine Gate-Abmessungen.

Transistor 3: Elektrode aus Aluminium. Große Gate-Abmessung.

Transistor 4: Elektrode aus Aluminium, mit PECVD-Siliziumnitrid-Passivierung.  
Große Gate-Abmessung.

**Sensor 4:**

Ein SGFET und drei FGFETs mit verschiedenen floating-Gate-Passivierungen:

Transistor 1: SGFET mit Palladium-Gate.

Transistor 2: FGFET ohne Luftspalt. Mit PECVD-Siliziumnitrid-Passivierung und ohne Guardring.

Transistor 3: FGFET ohne Luftspalt. Mit Aluminium-Gate und ohne Guardring.

Transistor 4: FGFET mit Polysilizium-Gate.

**Sensor 5:**

Drei FGFETs mit verschiedenen floating-Gate-Passivierungen mit jeweils einem Referenztransistor und Differenzverstärker.

Transistor 1: Elektrode aus Aluminium mit PECVD-Siliziumnitrid-Passivierung.

Transistor 2: Elektrode aus Aluminium.

Transistor 3: Elektrode aus Aluminium ohne Luftspalt.

Im Schwerpunkt der Untersuchungen an der Rev. 1 stand der in Abb. 3.2

gezeigte Sensor 3 mit seinen verschiedenen Passivierungen.

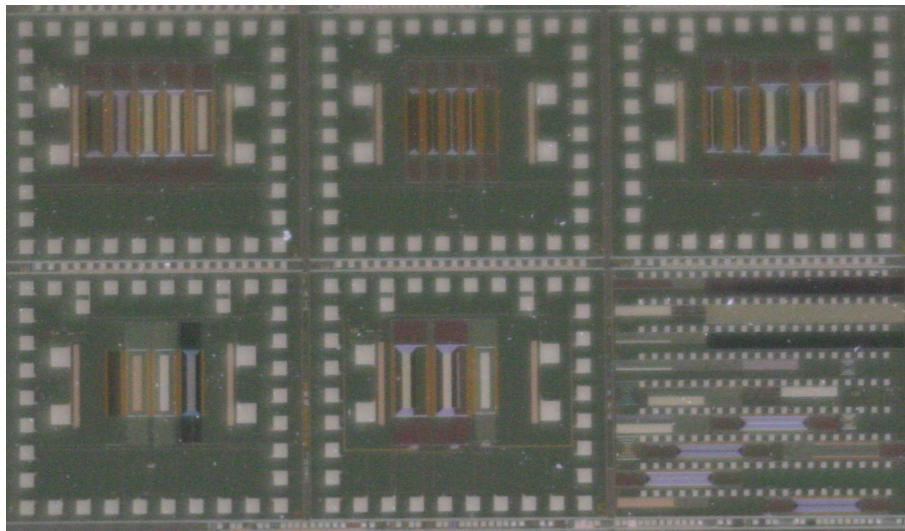


Abbildung 3.2: Sensoren 1-5 mit zusätzlichen Teststrukturen der Rev. 1.

Mit Hilfe der drei Passivierungen konnten passivierungsbedingte Unterschiede im Signalverhalten evaluiert werden. Dabei stellte sich heraus, dass Siliziumnitrid die besten Eigenschaften in Bezug auf Feuchte und Querempfindlichkeiten bietet.

### 3.1.2 Micronas Rev. 2

Ziel des zweiten Runs war es, die gewonnen Erkenntnisse zu integrieren und Chips herzustellen, die als Prototypen in Feldstudien eingesetzt werden können. Hauptneuerungen waren der ESD<sup>3</sup>-Schutz und die Integration einer Heizung mit Temperatursensor.

**Sensor 11:**

Fünf identische FGFETs mit Polysilizium-Gate und PECVD-Siliziumnitrid-Passivierung. Einkoppelverhältnis 1:50 .

**Sensor 12:**

Fünf identische FGFETs mit Aluminium-Gate und PECVD-Siliziumnitrid-Passivierung. Einkoppelverhältnis 1:10 .

**Sensor 13:**

---

<sup>3</sup>engl.: Electrostatic Discharge: Elektrostatische Entladung, z. B. bei Berührung, die den Transducer zerstört

Drei SGFETs mit verschiedenen Passivierungen und je einem Referenztransistor mit Differenzverstärker:

Transistor 1: Elektrode aus Aluminium mit Siliziumnitrid. Einkopplung 1:10.

Transistor 2: Elektrode aus Polysilizium. Einkopplung 1:50.

Transistor 3: Elektrode aus Aluminium. Einkopplung 1:10.

**Sensor 14:**

Vier FGFETs mit Referenztransistor und Differenzverstärker:

Transistor 1: Elektrode aus Aluminium mit Siliziumnitrid-Passivierung.

Transistor 2: Elektrode aus Aluminium.

Transistor 3 und 4: p- und n-Kanal Transistor an einem gemeinsamen floatenden Gate aus Aluminium mit Siliziumnitrid-Passivierung.

**Sensor 15:**

Drei FGFETs mit Referenztransistor und Differenzverstärker:

Transistor 1: Elektrode aus Polysilizium mit Siliziumnitrid-Passivierung.

Transistor 2: Elektrode aus Polysilizium.

Transistor 3: Elektrode aus Palladium.

Der ESD-Schutz funktionierte in allen getesteten Transducern einwandfrei und erhöhte die Ausbeute beim Aufbau und Betrieb erheblich. Mit Hilfe der integrierten Polyheizung war es nun erstmals auch möglich, den gesamten Sensor auf ca. 200°C zu heizen, was in der Praxis vollkommen ausreichend ist, da der Transistor bei höheren Temperaturen auf Grund der auftretenden Leckströme nicht mehr zuverlässig arbeitet. Die zur Temperaturmessung vorgesehene Diode zeigte in den getesteten Chips eine Reaktion auf den Heizstrom der Polyheizung. Verursacht wird dies durch den ESD-Schutz, der sich an allen Kontaktpads (Sensor, Temperaturdiode, Heizung, Betriebsspannung) befindet. Über diese Anschlüsse koppelt die zugeführte Heizspannung ab ca. 3-4V in die Diode ein, was zur Anzeige einer zu hohen Temperatur führt. Erkennbar wird dies, wenn man in Abb. 6.13 die von der Diode gemessene Temperatur mit der eines externen Sensors vergleicht.

Dieser Umstand macht eine geregelte Heizungssteuerung unmöglich, da jede Steuerung durch das von der Heizspannung beeinflusste Temperatursignal zwangsweise zu schwingen beginnt. Dieser Umstand sollte sich jedoch leicht mit der nächsten Revision beheben lassen, da der ESD-Schutz an der Polyheizung überflüssig ist und somit entfernt werden kann.

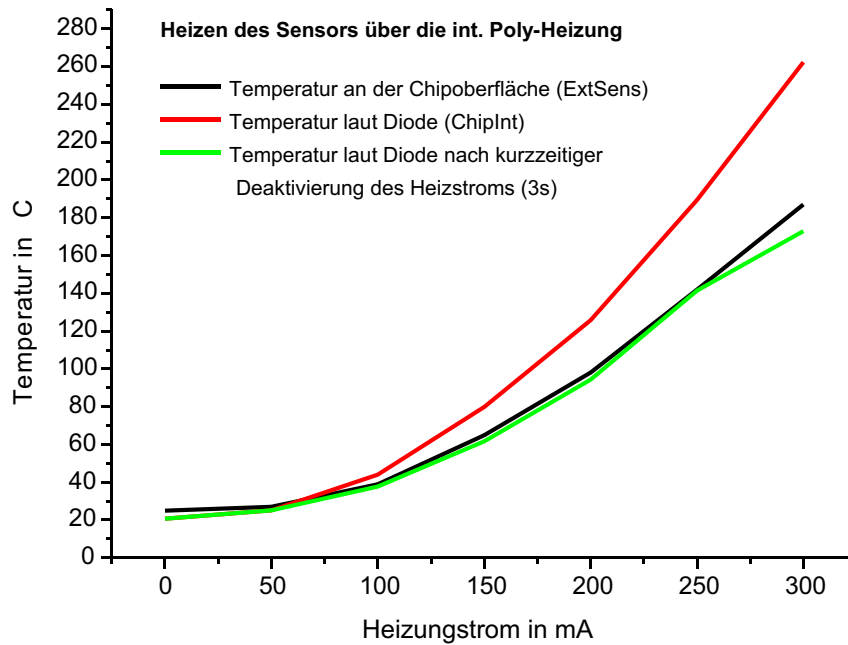


Abbildung 3.3: Mit zunehmender Heizspannung an der internen Polyheizung weicht die intern gemessene Temperatur immer weiter von der realen ab.

## 3.2 Aufbau der Sensoren

### 3.2.1 Flip-Chip-Bonden

Beim Flip-Chip-Bonden wird das hybride Gate mit der sensitiven Seite nach unten auf den Transducer geklebt. Hierzu werden auf den dafür vorgesehenen Alupads auf dem Transducer kleine Klebepunkte mit Hilfe einer feinen Nadel aufgebracht. Ein Mikroskop, in dem beide Bauteile gleichzeitig übereinander betrachtet werden können, ermöglicht die exakte Ausrichtung zwischen beiden Teilen. Anschließend wird das Gate auf den Transducer aufgelegt und die Klebepunkte bei einer Temperatur von  $150^{\circ}\text{C}$  und einer Andruckkraft von  $10\text{N}$  für fünf Minuten ausgehärtet. Der notwendige Abstand von  $1,6\mu\text{m}$  wird durch Abstandshalter aus Aluminium gewährleistet, die zwischen den Transistoren auf dem Transducer eingelassen sind [33].

### 3.2.2 Thermisch-isolierter Aufbau

Um den Sensor geheizt betreiben zu können, ist es wichtig, den Aufbau so zu gestalten, dass die zugeführte Heizleistung nicht an die Umgebung abgeführt wird. Am besten erreicht man dies, indem man zwischen Sensor und Sockel eine Zwischenplatte einbringt. Hierfür wurden mehrere Varianten aus verschiedenen Materialien getestet. Die besten Resultate lieferten hierbei Glas und Epoxydharz. Da sich Epoxydharzplatten sehr gut bearbeiten lassen, konnten damit kleine Stege gefertigt werden, auf denen der Sensor wie eine Brücke aufgeklebt wurde. Die somit reduzierte Auflagefläche wirkte sich positiv auf die thermische Isolation aus. Die folgende Abb. 3.4 zeigt einen so montierten Sensor.

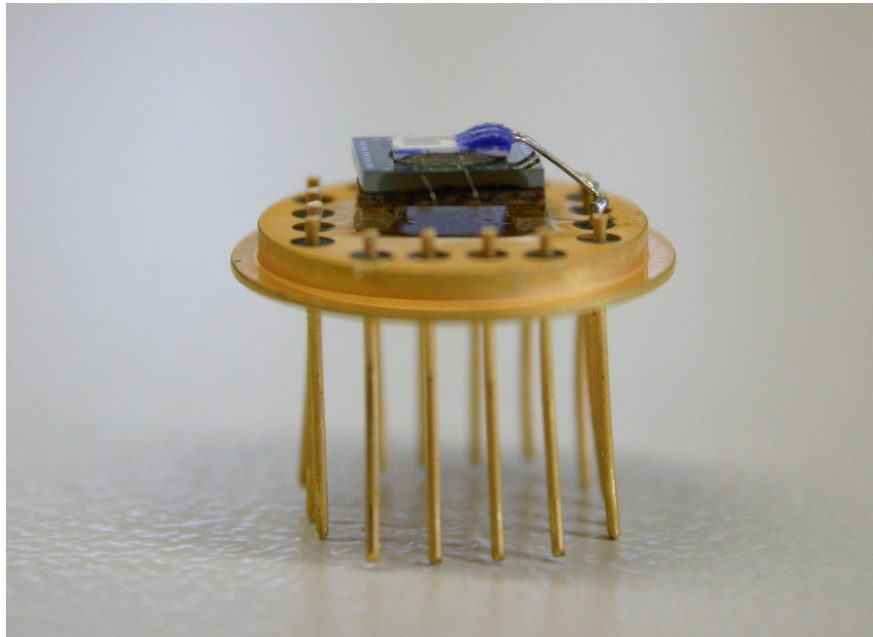


Abbildung 3.4: Die dünnen Stege aus Epoxydharzplatten stellen eine ideale thermische Isolation zur Minimierung der Heizleistung dar.

### 3.2.3 Elektrische Kontaktierung

Nachdem der Sensor mit den Epoxydharzplatten auf den Sockel geklebt wurde, werden die elektrischen Verbindungen zwischen Sockel und Sensor mittels Dünndrahtbonden nach einem vorgegebenen Bondplan hergestellt. Der Anschluss an die Elektronik erfolgt über ein 25-poliges Kabel an einen Sub-D-

Stecker. Die Pinbelegungen hierfür befinden sich im Anhang. Abb. 3.5 zeigt einen fertig gebondeten Sensor auf dem TO16-Sockel.

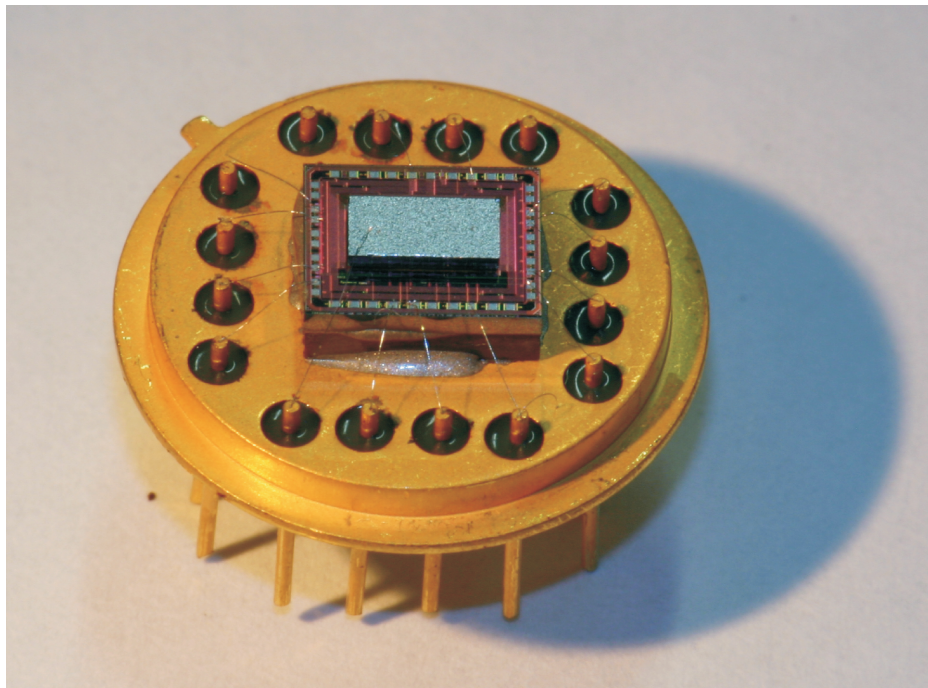


Abbildung 3.5: Mittels Dünndrahtbonden wird der Sensor mit dem TO16-Sockel verbunden.

### 3.2.4 Gehäuse des Sensors

Um die empfindlichen Bonddrähte zu schützen, wird der TO16-Sockel mit einer Blechkappe verschlossen und verklebt. In der Oberseite der Kappe befindet sich als Gaseinlass ein ca. 4mm großes Loch, das mit einer Teflonmembran abgedeckt ist, um den Sensor vor Staub zu schützen.

Der so geschützte Sensor kann entweder direkt in die Messkammern gesteckt oder für Umgebungsluftmessungen oder Feldstudien in ein massives Aluminiumgehäuse montiert werden. Die folgende Abb. 3.6 zeigt den geschützten Sensor sowie das Aluminiumgehäuse mit Messleitung.

Die Kontakte werden über eine Teflondurchführung mit Goldstiften hergestellt und ermöglichen im Bedarfsfall den Wechsel des Sensors in nur wenigen Sekunden.

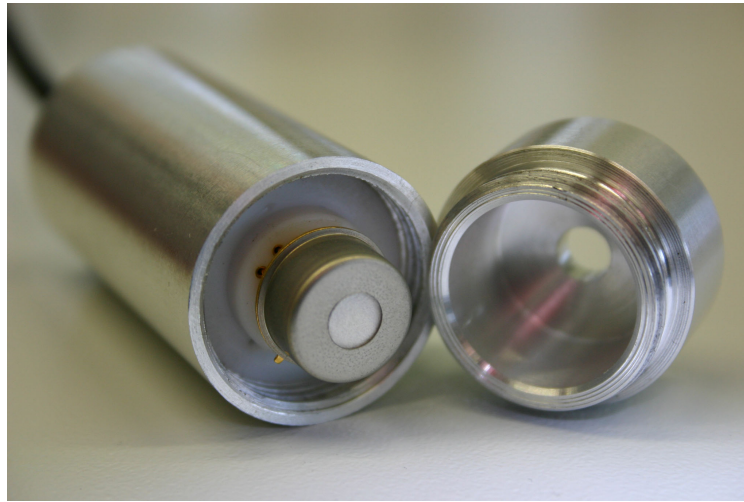


Abbildung 3.6: Sensor auf dem TO16-Sockel mit passender Schutzkappe und Aluminiumgehäuse mit Teflondurchführungen.

### 3.3 Messaufbau für GasFETs

Zum Testen der Gassensoren wurden die bestehenden vier Messplätze, die von Dr. Markus Burgmair [34] aufgebaut wurden, gründlich überarbeitet und mit zusätzlichen Funktionen ausgestattet. Zum Ersten wurde die Anzahl der möglichen Gase von sechs auf dreizehn erhöht. Des Weiteren wurde jede Anlage mit einem hochwertigen Temperatur-Feuchtesensor der Fa. Vaisala ausgestattet, der permanent den Feuchtegehalt und die Temperatur im Gasstrom misst. Zusätzlich zu der vollständig automatisierten Klimakammer wurden noch Keithley-SMUs<sup>4</sup> 2400 in die Software integriert. Mit ihnen ist es möglich, automatisiert beliebige Spannungen und Ströme bereitzustellen. Dadurch war es möglich, auch die Sensortemperaturen über die Messsoftware zu steuern. Die angeschlossenen Gase sind:

---

<sup>4</sup>engl.: Source Measurement Unit

<b>Gas</b>	<b>Konzentrationen</b>
$H_2$	1ppm - 20000ppm
$CO_2$	0,1% - 10%
$CO$	10ppm - 100000ppm
$NH_3$	2ppm - 500ppm
$NO_2$	0,1ppm - 2000ppm
$H_2S$	2ppm - 500ppm
$SO_2$	0,5ppm - 100ppm
$O_2$	1% - 100%
$Cl_2$	0,5ppm - 100ppm
Methan	500ppm - 10000ppm
Ethanol	0,1% - 10%
$H_2O$	0%-100%
$SL$ bzw. $N_2$	0% - 100%

Darüber hinaus verfügt der Messplatz über eine Klimakammer die Temperaturen von  $-20^\circ\text{C}$  bis  $180^\circ\text{C}$  bereitstellen kann. In dieser Klimakammer befindet sich die eigentliche Messkammer, die bis zu zwei Sensoren aufnehmen kann. Abb. 3.7 zeigt die geöffnete Klimakammer mit der integrierten Messkammer. Die Signale der maximal zehn Transistoren (2 Sensoren je 5 Transistoren) werden über eine 10-Kanal Multiplexerkarte des Keithley 2000 Multimeters erfasst, nachdem sie von der sensoreigenen Elektronik verstärkt wurden. Die Abtastrate beträgt dabei maximal zehn Messungen pro Sekunde. Eine Meilhaus A/D-Karte zeichnet alle analogen Umweltgrößen, wie Temperatur, Gasmenngen, Feuchte, etc. auf. Mit der Doppelmesskammer ist es somit auch möglich, zwei unterschiedliche Sensoren oder Schichten direkt in einer Messung zu vergleichen.



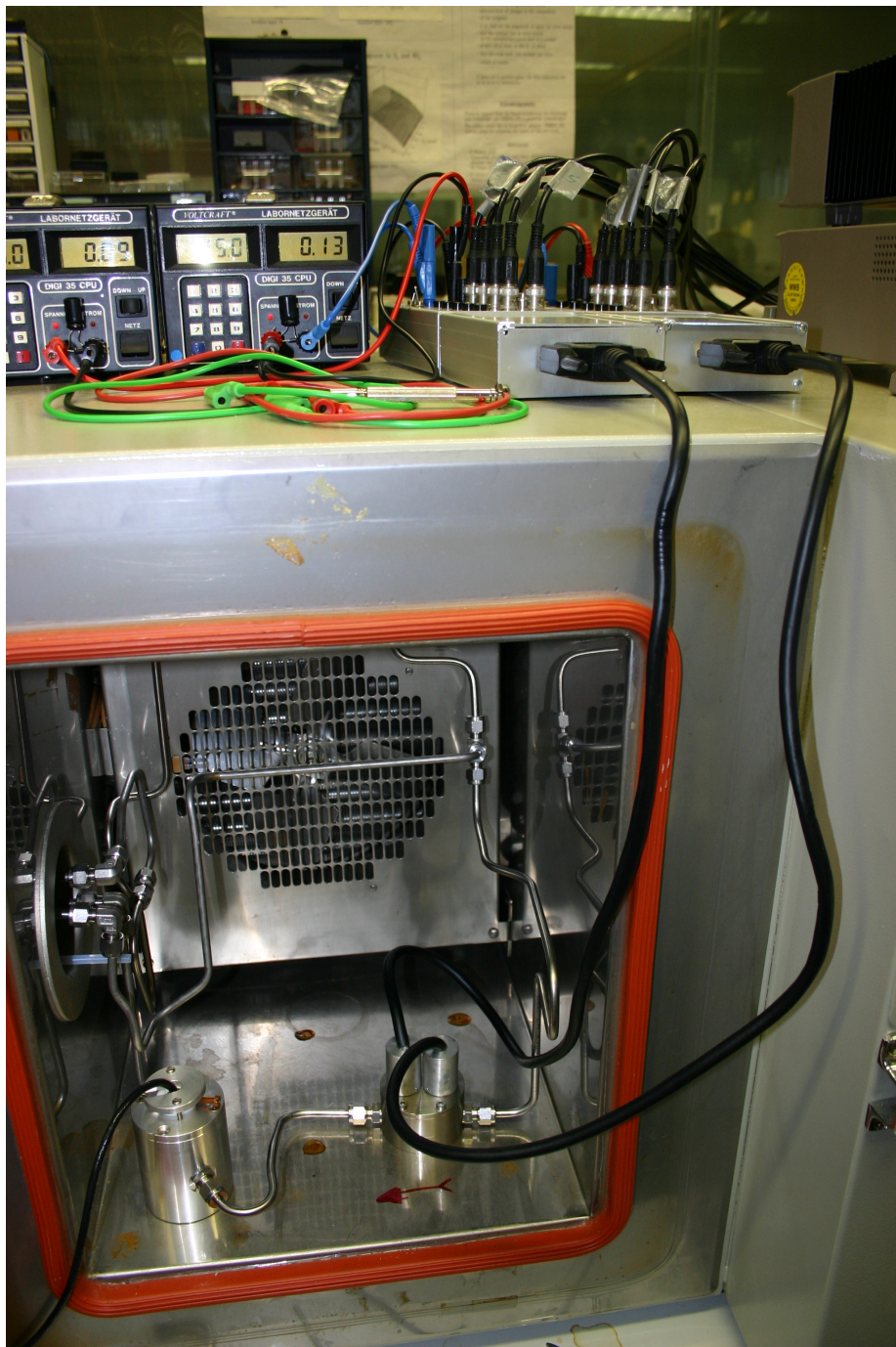


Abbildung 3.7: GasFET-Messplatz: Die Messkammer befindet sich in einer Klimakammer. Die Messwertaufnahme erfolgt über eine 10-Kanal-Multiplexerkarte.



# Kapitel 4

## Verwendete sensitive Materialien

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den in dieser Arbeit verwendeten und neu entwickelten Schichtsystemen. Zielsetzung war es, neben den bereits bekannten sensitiven Materialien TiN [35], Kupferphthalocyanin [36]-[38], Bariumtitanat [39][40], Kaliumjodid [41], sowie mehreren Metalloxiden [42]-[44], [34] die Anzahl der bekannten sensitiven Schichten mit großen Signalen zu erhöhen und den Reaktionsmechanismus auf der Oberfläche zu beschreiben.

### 4.1 Schichtabscheidung und Charakterisierung

#### 4.1.1 Schichtabscheidung

Dank des hybriden Aufbaus kann man auf dem Gate aus Silizium nahezu jede denkbare Schicht abscheiden. Neben verschiedenen Dickschichten, die bei der Siemens AG mittels Siebdruckverfahren hergestellt werden, lassen sich auch alle möglichen Dünnschichten auf dem Gate abscheiden. Hierbei kamen neben aufwändigen Prozessen, wie reaktives Sputtern oder Dampfen, auch sehr einfache Methoden, wie Eintrocknen oder Aufschleudern, zum Einsatz. Hauptproblem bei der Abscheidung war die Realisierung einer stabilen Haftung. So benötigt man für die verschiedenen sensitiven Materialien die unterschiedlichsten Haftvermittler als Zwischenschicht, um einen ausreichenden Halt auf dem Halbleiter zu garantieren.

### 4.1.2 Screening mit Kelvin-Sonden

Um möglichst viele neue Schichtsysteme parallel untersuchen zu können, wurde ein eigens dafür ausgelegter Kelvin-Sonden-Messplatz aufgebaut. Die Versorgung ist dabei identisch mit der des Gassensorenmessplatzes. Durch die Verwendung von drei Kelvin-Sonden war es möglich, gleichzeitig mit drei verschiedene Temperaturen zu messen. Sämtliche Materialien wurden mit allen relevanten Gasen bei 22, 80 und 130°C getestet. Die Proben in der Kelvin-Sonde waren so dimensioniert, dass sie nach erfolgter Gasmessung problemlos in die XPS<sup>1</sup>-Analyse eingeschleust werden konnten, um die gemessenen Signale bzw. Reaktionen zu verifizieren. Die folgende Abb. 4.1 zeigt den verwendeten Kelvin-Sonden-Messplatz mit der zugehörigen Gasversorgung.

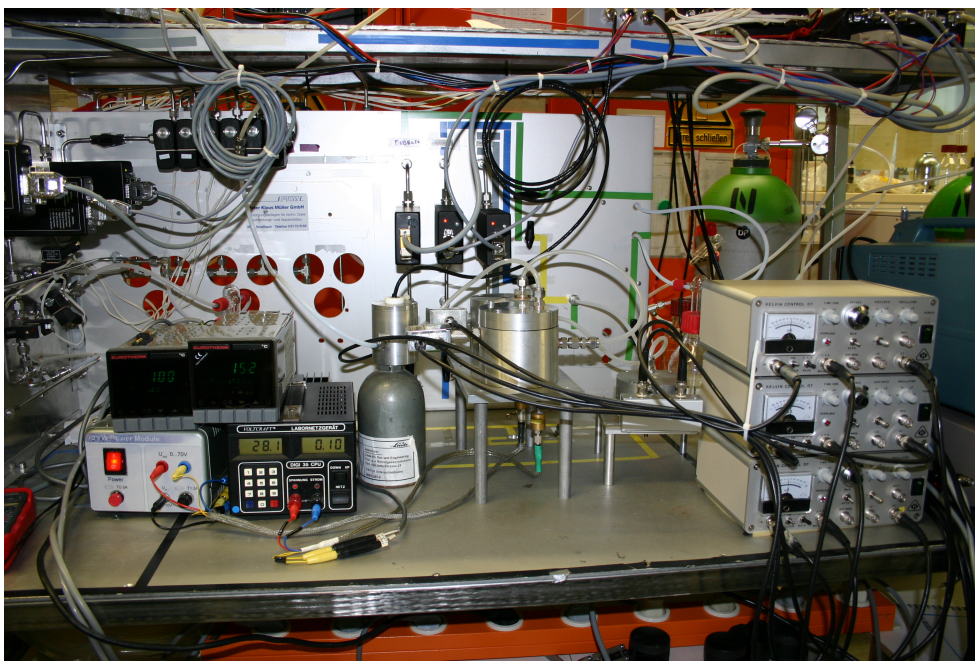


Abbildung 4.1: Kelvin-Sonden-Messplatz mit drei Kelvin-Sonden und der Gasversorgung.

<sup>1</sup>engl.: X-Ray Photoelectron Spectroscopy

### 4.1.3 Analyse der Schichtsysteme

Um die gebildeten Reaktionsmodelle zu überprüfen, sind XPS-Analysen am besten geeignet, da mit ihnen Reaktionsprodukte und chemische Bindungen an der Oberfläche des sensitiven Materials gut nachgewiesen werden können. Dies ist besonders wichtig, da an der Wechselwirkung mit den Gasen nur die obersten wenigen Atomlagen beteiligt sind. Dies ist auch der Grund, warum schon wenige Nanometer Material ausreichend sind. Bei der Analyse wird die Probe mit Röntgenstrahlung beschossen, die Elektronen aus den oberflächennahen Atomen schlägt und deren Energie mittels eines Analysators bestimmt, der in einem sehr flachen Winkel zur Probe angebracht ist. Befinden sich nun Atome eines Elementes auf der Oberfläche, so lassen sich diese über die charakteristische Energie ihrer Elektronen finden. Somit ist es möglich theoretisch vorhergesagte Reaktionsprodukte nachzuweisen. Die Abb. 4.2 zeigt schematisch

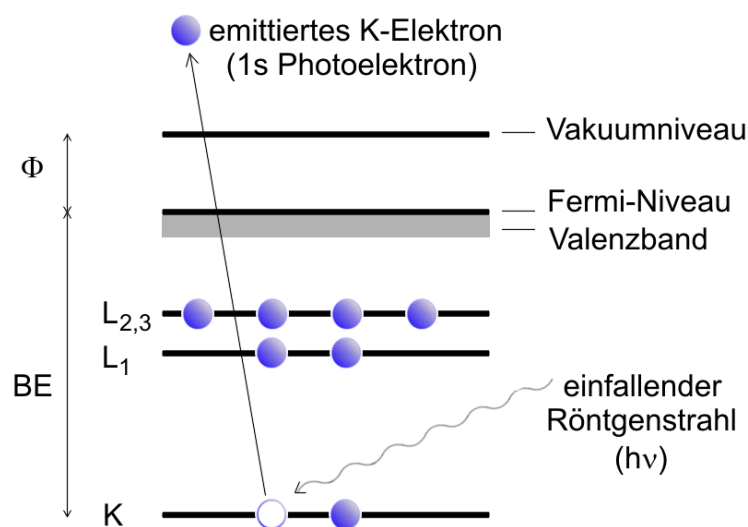


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der Röntgen-Elektronen-Wechselwirkung des XPS-Analyseverfahrens.

tisch die Funktionsweise des XPS-Analyseverfahrens. Darüber hinaus ist es in der zur Verfügung stehenden Anlage ebenso möglich, den Probenhalter bis auf 300°C zu heizen. Dadurch kann auch untersucht werden, ab welcher Temperatur entstandene chemische Verbindungen wieder in ihre Ursprungsformen zerfallen. Dies ist besonders bei der Suche nach reversiblen Prozessen wichtig. Auf Grund des Vakuums in der Analyse kammer ist jedoch der Nachweis von leicht flüchtigen Substanzen nicht möglich, da diese unmittelbar nach dem

Einschleusen abdampfen würden. Dies gilt auch für nur physisorbierte Gase. Erst wenn die Ergebnisse der Kelvin-Sonde und der Analyse vielversprechend sind, wird das sensitive Material für weitere Messungen in den Sensor eingebaut.

## 4.2 Schichtsysteme und Materialien

### 4.2.1 Platin und Palladium als Referenz

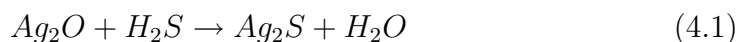
Die gassensitiven Eigenschaften der katalytischen Edelmetalle Platin und Palladium sind schon seit langer Zeit bekannt und ausführlich untersucht worden [45]-[49]. Gerade deswegen sind sie für die Entwicklung des Transducers und der Elektronik interessant. Somit lässt sich mit diesen sensitiven Materialien sehr gut die Qualität des Transducers und der Elektronik beurteilen.

Die größten Signale von bis zu einem Volt resultieren aus der katalytischen Zerlegung von  $H_2$ -Molekülen. Die Ansprechzeiten liegen selbst bei Raumtemperatur im Bereich weniger Sekunden. Auf Grund des hohen Signals können sogar Konzentrationen bis zu 1ppm Wasserstoff aufgelöst werden. Leider adsorbieren die meisten reaktiven Gase an Katalysatoren. Daher existieren sehr viele Querempfindlichkeiten ( $H_2S$ ,  $CO$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $NH_3$ ,  $Cl_2$ ...), die eine Erkennung von kleinsten Wasserstoffkonzentrationen stark erschweren. Für den Konzentrationsbereich über 1000ppm sind die Signale jedoch groß genug, um sie zuverlässig von Querempfindlichkeiten unterscheiden zu können.

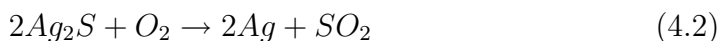
Hergestellt werden die verwendeten Platinschichten in der institutseigenen Sputteranlage. Um die ca. 60nm dicke Platinschicht auf Silizium abscheiden zu können, ist eine dünne Titanschicht als Haftvermittler notwendig, die ebenfalls gesputtert wird. Die Strukturierung ist mittels Lift-off oder mit Königswasser möglich.

### 4.2.2 Silberverbindungen

Silber ist als Edelmetall besonders reaktionsträge. Dennoch bildet es ein natürliches Oxid, das bei hohen Temperaturen wieder in Silber und Sauerstoff zerfällt. Dieses natürliche Silberoxid reagiert mit Schwefelwasserstoff zu Silbersulfid:



Bei 150°C an Sauerstoff ohne Schwefelwasserstoff kehrt sich dieser Prozess wieder um:



und anschließend:



Bei über 200°C zerfällt Silberoxid wieder in Sauerstoff und Silber:



Wie aus der folgenden Abb. 4.3 ersichtlich, konnten diese Reaktionsprodukte im XPS nachgewiesen werden.

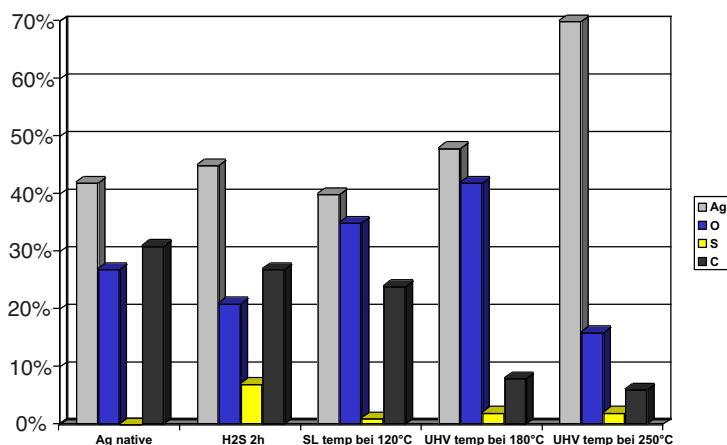


Abbildung 4.3: Ergebnisse der XPS-Analyse der untersuchten Silberschichten: Bei Raumtemperatur bis 150°C reagiert Silberoxid mit Schwefelwasserstoff zu Silbersulfid; oberhalb dieser Temperatur dreht sich der Prozess um und über 200°C zerfällt Silberoxid in Silber und Sauerstoff.

Bei Temperaturen zwischen 20°C und 150°C hängt somit die Oberflächenbedeckung mit Silbersulfid von dem Konzentrationsverhältnis von Schwefelwasserstoff zu Sauerstoff ab. In diesem Bereich arbeitet Silberoxid somit als voll reversibler Schwefelwasserstoff-Gassensor [50]. Dies zeigt sich auch bei den Messungen in der Kelvin-Sonde in Abb. 4.4. Man kann gut erkennen, dass die Signale mit steigender Temperatur ebenso kleiner werden wie die Desorptionszeiten. Dies wird durch die bei höheren Temperaturen reduzierte Silbersulfidbedeckung verursacht und passt somit zu den XPS-Ergebnissen.

Für kleine Konzentrationen von bis zu 10ppm hat sich eine Temperatur von ca.

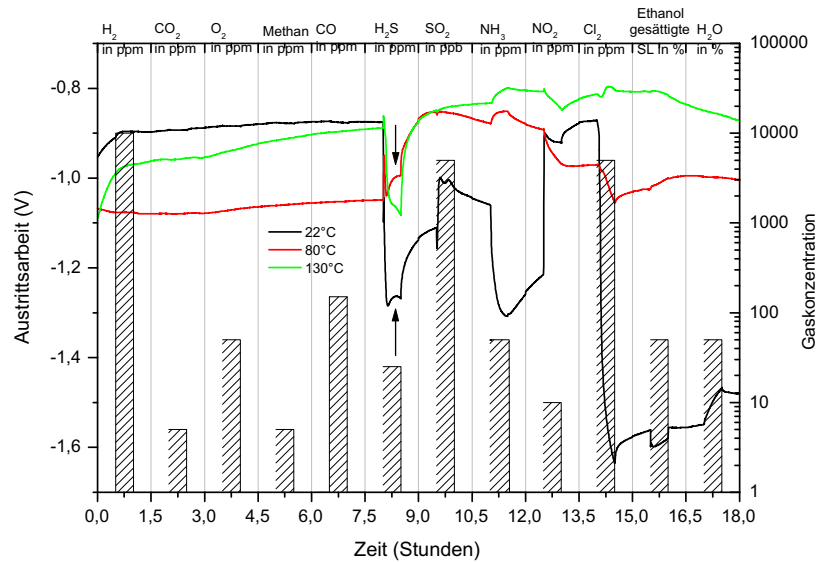


Abbildung 4.4: Messungen mit Schwefelwasserstoff auf Silberoxid in der Kelvin-Sonde bei verschiedenen Temperaturen

80°C als idealer Kompromiss erwiesen. Die folgende Messung in Abb. 4.5 zeigt die Signale des FGFETs mit Silberoxid als sensitiver Schicht bei einer Temperatur von ca. 80°C und Schwefelwasserstoffkonzentrationen von 1-10ppm.

Auf Grund des Edelmetallcharakters von Silber existieren nur wenige Querempfindlichkeiten. Nur Chlor und Stickstoffdioxid reagieren chemisch mit Silber und Silberoxid zu Silberchlorid und Silbernitrat. Beide Reaktionen sind aber irreversibel und führen somit zu einer Vergiftung des Sensors. Vermeidet man jedoch größere Chlor- und Stickoxidkonzentrationen, so existieren keine bekannten Reaktionen, die die Funktion des Sensors beeinträchtigen können. Dies gilt natürlich nicht für physisorbierte Gase; deren Signale sind aber in der Regel deutlich kleiner als die von Schwefelwasserstoff und stellen somit kein Problem dar. Hergestellt wurden die ca. 100nm dicken Schichten mittels thermischer Verdampfung von Silbergranulat. Da Silber weder auf Silizium noch auf Titan haftet, musste ein Schichtsystem aus Silizium, Titan, Platin und Silber aufgebracht werden, um eine gute Haftung zu gewährleisten.



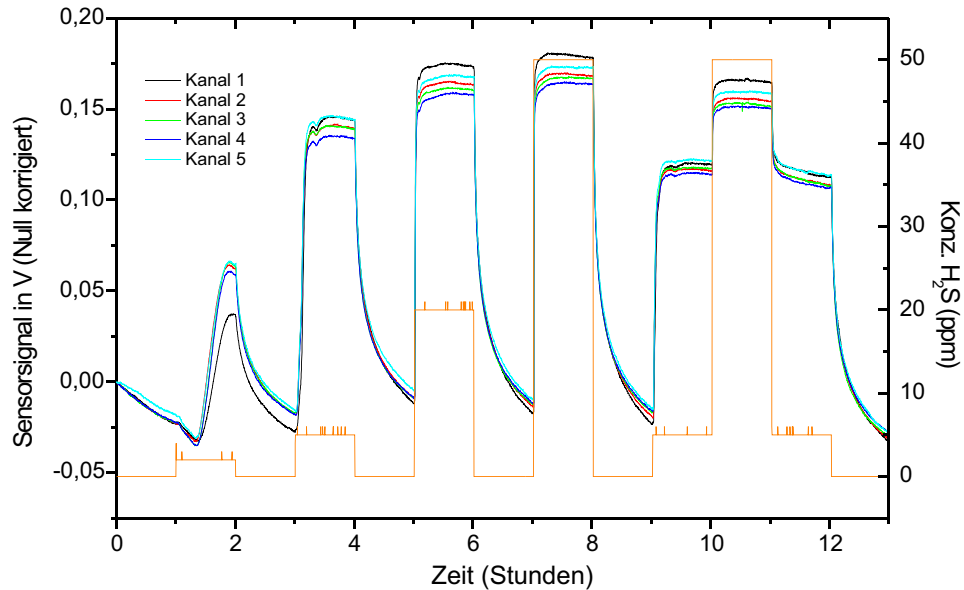


Abbildung 4.5: Schwefelwasserstoffmessung mit dem FGFET und Silberoxid als sensitive Schicht bei ca. 80°C

### 4.2.3 Chromoxid

Chromoxid zeigt in der Kelvin-Sonde Signale von ca. 100-200mV auf 50ppm Schwefelwasserstoff. Wie man aus Abb. 4.6 ersehen kann, existieren neben  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{Cl}_2$  keine Querempfindlichkeiten. Hergestellt wurden die mehreren hundert Nanometer dicken Schichten mittels reaktivem Sputtern von Chrom unter Sauerstoffatmosphäre.

Da die Signale relativ klein sind und nach Gasbeaufschlagung an der Oberfläche im XPS kein Schwefel nachgewiesen wurde, handelt es sich bei dem Reaktionsmechanismus um Physisorption. Für die Verwendung als Schwefelwasserstoffsensoren eignet sich Chromoxid nur bedingt. Da Silberverbindungen deutlich bessere Ergebnisse zeigten, wurde Chromoxid nicht weiter untersucht.

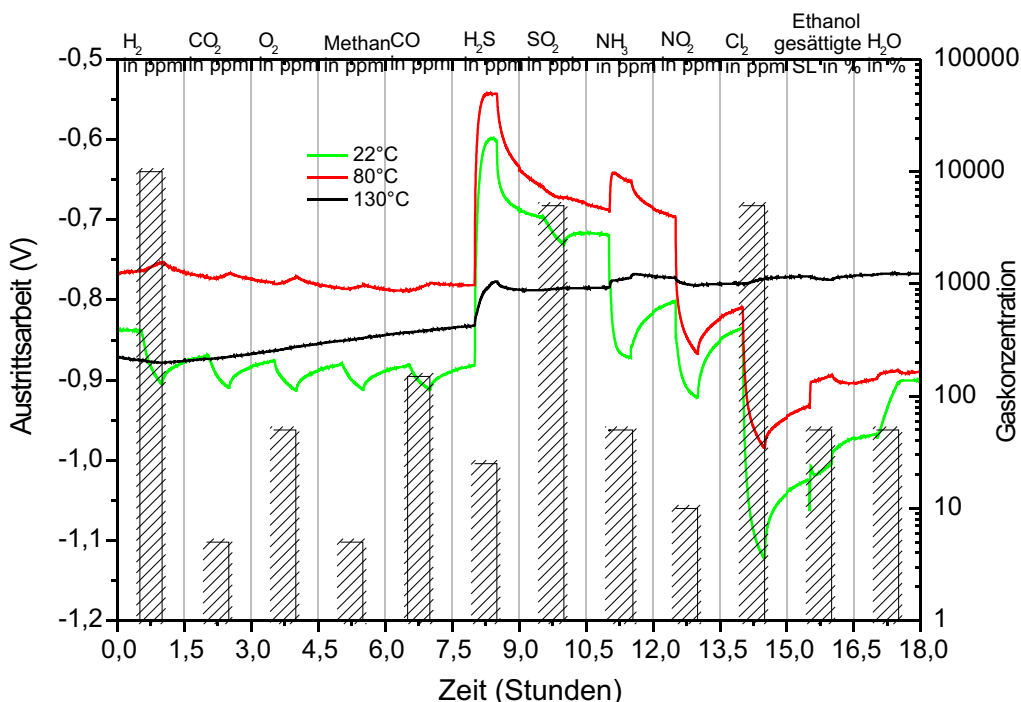


Abbildung 4.6: Gasmessung mit Chromoxid als sensibles Material in der Kelvin-Sonde bei verschiedenen Temperaturen

#### 4.2.4 Gold

Das Edelmetall Gold bildet im Gegensatz zu Silber kein natürliches Oxid und ist extrem reaktionsträge. Jedoch bildet es bei Raumtemperatur im Kontakt mit Chlor Goldchlorid.



Dieses wasserunlösliche Salz zerfällt bei Temperaturen von ca. 200°C wieder in Gold und Chlor. Dieser reversible Prozess verspricht eine gute Eignung des Goldes als Chlorsensor [53].



Die XPS-Messungen in Abb. 4.7 zeigen Gold direkt nach Kontakt mit Chlor. Die selbe Schicht wurde daraufhin im UHV bei 200°C getempert und noch einmal analysiert. Die Messung in Abb. 4.8 zeigt keine Anzeichen mehr für Chlor. Des Weiteren wurde während des Temperns ab ca. 180°C ein starker Druckanstieg um zwei Größenordnungen bemerkt, der vom abdämpfenden Chlor

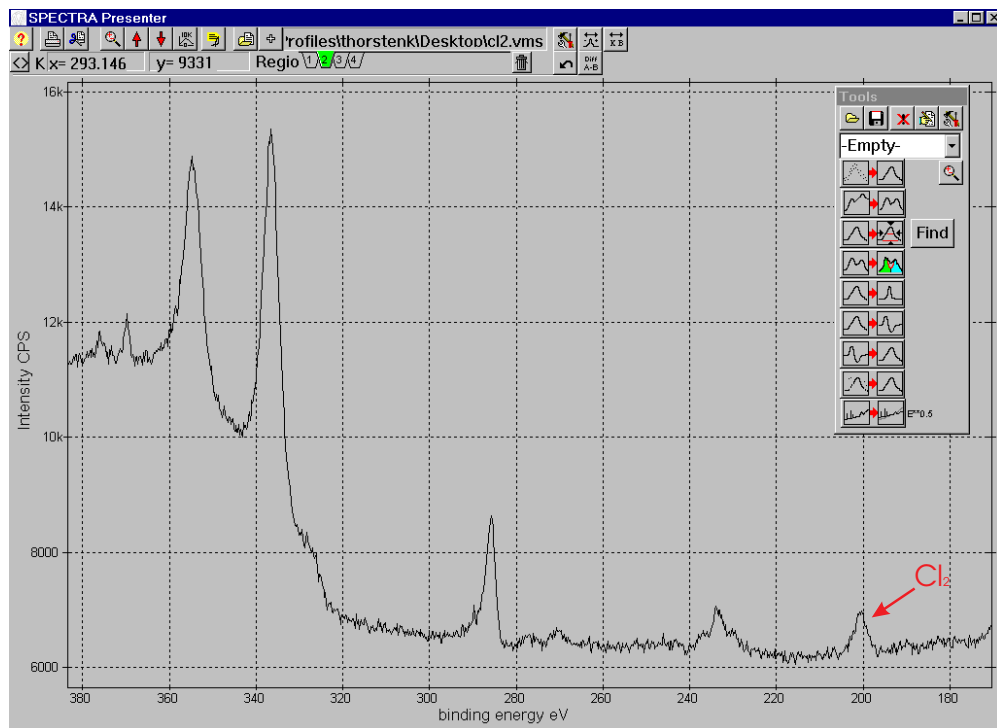


Abbildung 4.7: Da mit XPS im UHV noch Chlor auf der Oberfläche nachgewiesen werden kann, ist dies der direkte Nachweis des Goldchlorids, das sich beim Kontakt von Gold mit Chlor bildet.

stammt.

Da die Gegenelektrode der Kelvin-Sonde ebenfalls aus einer Goldlegierung besteht, ist eine aussagekräftige Messung in der Kelvin-Sonde leider nicht möglich. Es wurden aber bei allen anderen Schichtsystemen stets Signale auf Chlor gemessen, die anschließend im GasFET nicht mehr nachweisbar waren. Dies kann als weiteres Indiz für die Reaktion von Gold mit Chlor gewertet werden. Aus diesem Grund wurde das Gold direkt in den GasFET eingebaut. Die ersten Messungen in Abb. 4.9 zeigen bereits auf kleinste Chlorkonzentrationen deutliche Signale, die jedoch scheinbar bei Raumtemperatur irreversibel sind.

Erhöht man die Temperatur schrittweise auf bis zu  $190^{\circ}\text{C}$ , so erkennt man in Abb. 4.10, dass mit steigender Temperatur der Prozess zunehmend reversibel wird. Erst bei  $190^{\circ}\text{C}$  ist das Signal voll reversibel; bei dieser Temperatur lässt sich der FET jedoch nicht mehr dauerhaft stabil betreiben, da die Leckströme im Transducer überhand nehmen. Die Verwendung eines SOIFGFETs wäre

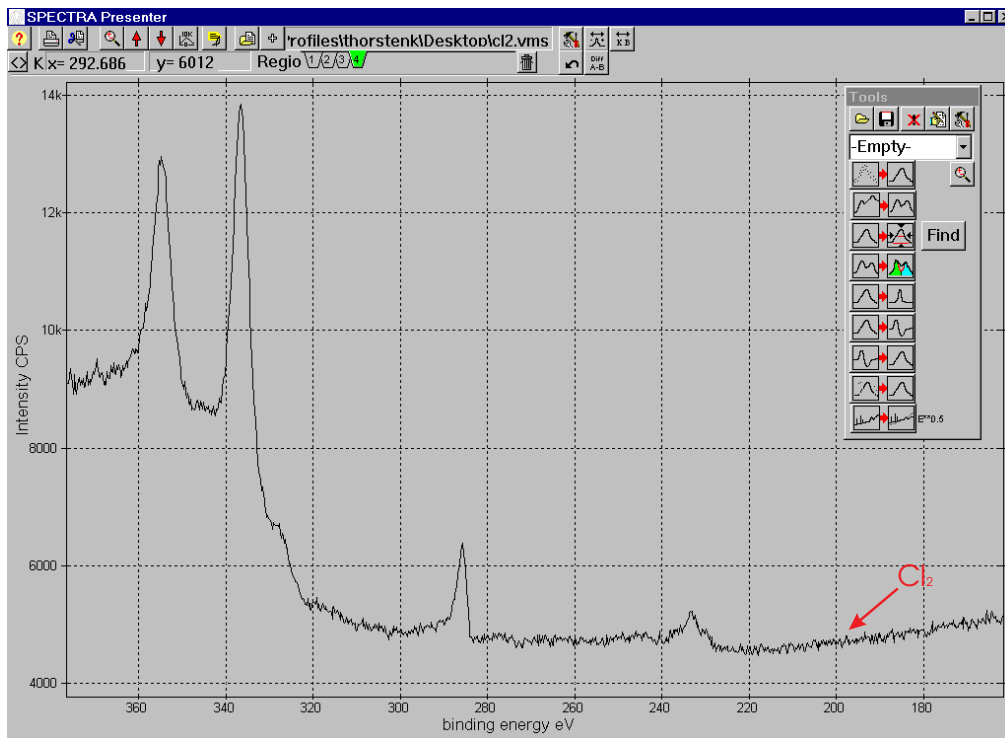


Abbildung 4.8: Nach Tempern bei ca. 200°C befindet sich kein Chlor mehr auf der Oberfläche.

hier von Vorteil.

Es ist jedoch möglich, einen FET bei ca. 180°C für mehrere Stunden stabil zu betreiben. Die resultierende Messung in Abb. 4.11 zeigt einen nahezu reversiblen Signalverlauf, der die verschiedenen Konzentrationen gut auflöst. Für einen stabileren Transducer wären die Ergebnisse sicherlich noch besser. Die im XPS gesehenen 200°C ließen sich mit dem FGFET leider nicht realisieren.

Die ca. 100nm dicke Goldschicht wurde auf einem dünnen Titan-Platin-System mittels thermischer Verdampfung aufgebracht. Die Zwischenschicht aus Titan und Platin ist als Haftvermittler notwendig und wurde in der institutseigenen Sputteranlage hergestellt.

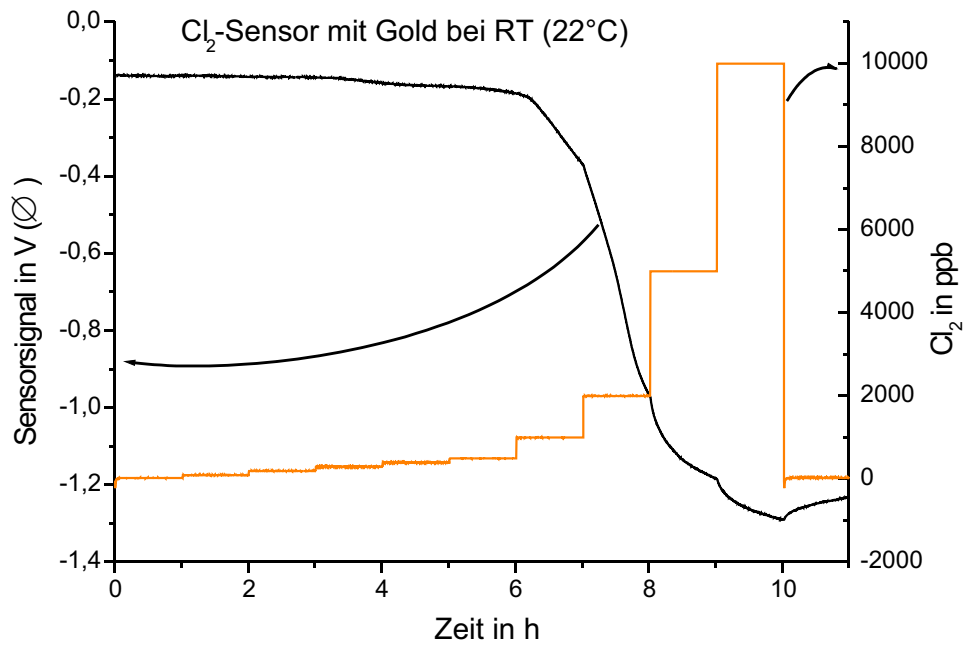


Abbildung 4.9: Selbst auf kleinste Chlorkonzentrationen reagiert der GasFET mit Gold als sensitiver Schicht deutlich. Allerdings ist der Prozess bei Raumtemperatur irreversibel.

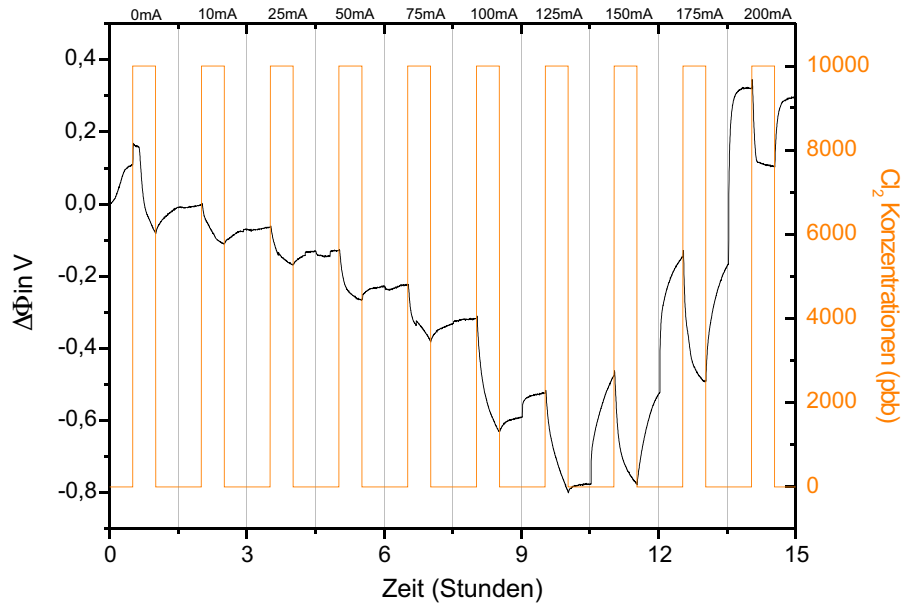


Abbildung 4.10: Mit steigender Temperatur lässt sich die Reaktion des Goldes auf Chlor umkehren. Man erhält einen reversiblen Chlorsensor.

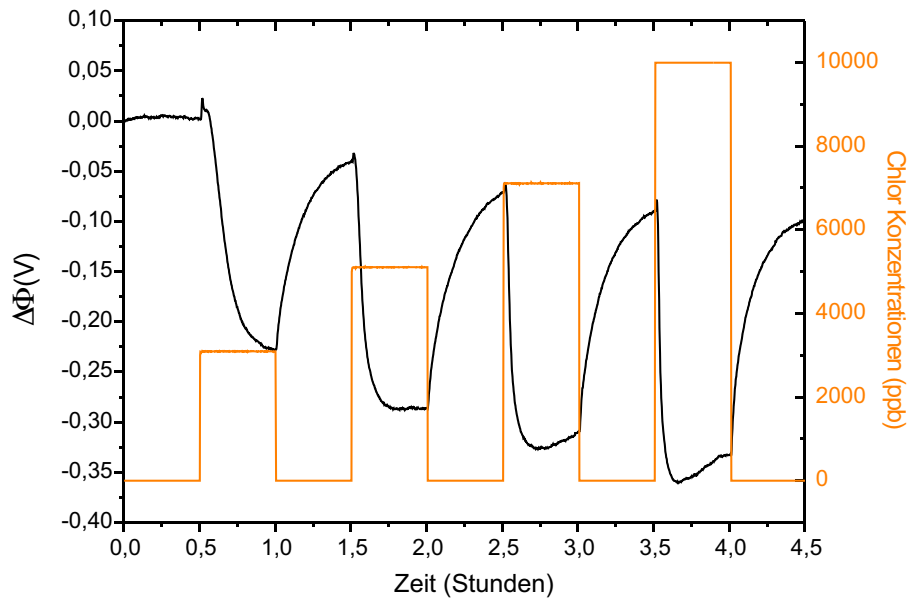


Abbildung 4.11: Reversible Chlormessung mit dem FGFET und Au als sensiti-  
ver Schicht bei ca. 180°C.

### 4.2.5 Germanium

Germanium besitzt ebenso wie Gold kein stabiles natürliches Oxid. Darüber hinaus lässt es sich monokristallin abscheiden. Es ist eines der wenigen Materialien, die auch an Luft eine perfekt orientierte Oberfläche besitzen. Daher eignet es sich, sofern Physisorption stattfindet, gut, um die Anlagerungsmechanismen besser zu untersuchen. Bei Kelvin-Sonden-Messungen in Abb. 4.12 erkennt man eine Reaktion auf Ethanol.

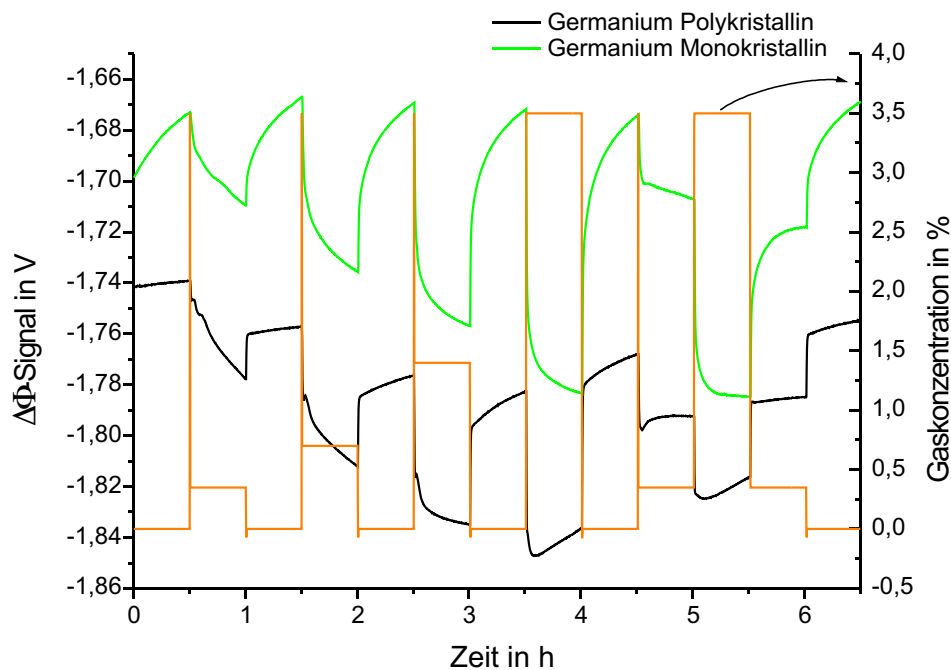


Abbildung 4.12: Germanium mono- und polykristallin auf Ethanol in der Kelvin-Sonde.

Man kann gut erkennen, dass die Signale des monokristallinen Germaniums um ca. 50% größer sind. Vergleicht man REM<sup>2</sup>-Aufnahmen der beiden Schichten, so kann man deutlich den Unterschied zwischen dem poly- und dem monokristallinen Material erkennen.

Die Ethanolmoleküle können sich auf dem monokristallinen Germanium geordneter anordnen. Da sich die Dipolmomente an der Oberfläche addieren, führt diese gezielte Ausrichtung in der Summe zu deutlich größeren Signalen. Die nur 5nm dicke, monokristalline Schicht wurde mittels Molekularstrahlepitaxie

<sup>2</sup>Raster-Elektronen-Mikroskop

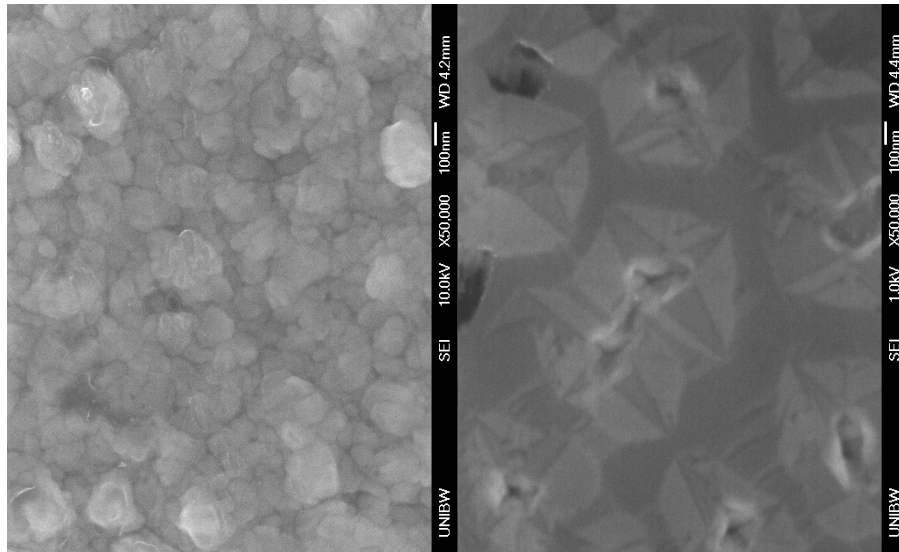


Abbildung 4.13: REM-Aufnahmen des poly- und monokristallinen Germaniums.

abgeschieden. Das dickere, polykristalline Material wurde mit einem CVD<sup>3</sup>-Verfahren auf SiO<sub>2</sub> hergestellt. Für beide Systeme wurde ein Si-100- $\mu$ -Wafer als Substrat verwendet.

#### 4.2.6 Organische Schichten

Eine äußerst interessante Materialgruppe für die Gassensorik sind die organischen Schichten. Wäre es z. B. möglich, die Detektionsmechanismen einer Hundsnase für Sprengstoff in einen Gassensor zu integrieren, so würde dies einen Durchbruch in der Sicherheitstechnik bedeuten. Bisher wurde auf diesem interessanten Gebiet nur wenig erarbeitet, so dass mit grundlegenden Fragen begonnen werden muß. Ziel war es zu testen, ob eine organische Schicht prinzipiell als Gassensor funktioniert und ob ihre Funktion über einen längeren Zeitraum erhalten bleibt.

Zu diesem Zweck wurden Blutkörperchen des menschlichen Blutes in der Kelvin-Sonde untersucht. Da diese ja bekannterweise im Organismus den Transport von Sauerstoff und Kohlendioxid übernehmen, ist anzunehmen, dass eine Adsorption dieser beiden Gase stattfindet. Die folgende Abb. 4.14 zeigt eine dieser Kelvin-Sonden-Messungen.

<sup>3</sup>engl.: Chemical Vapor Deposition



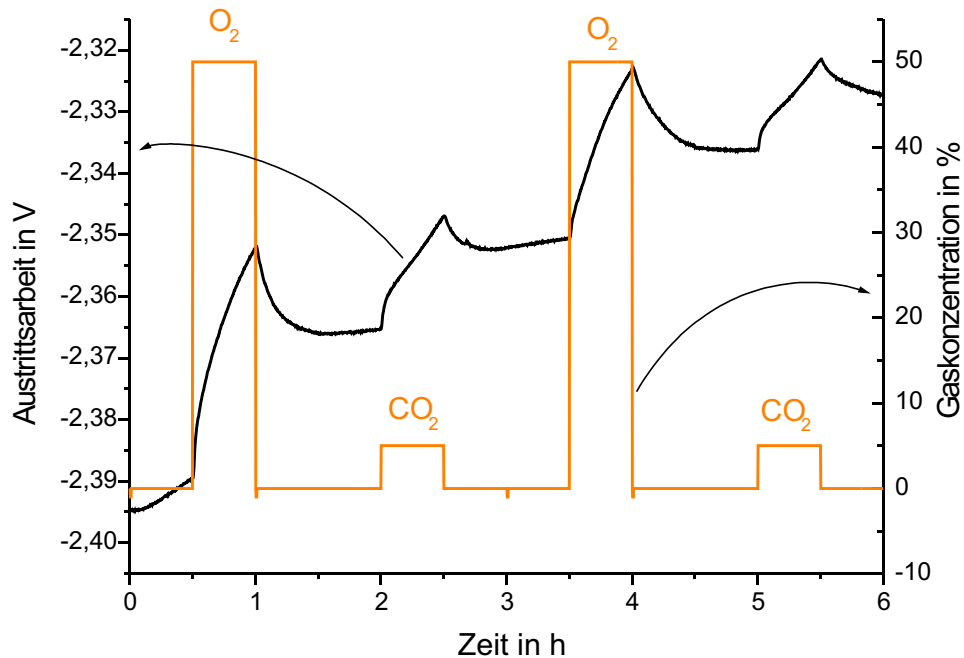


Abbildung 4.14: Die Gasreaktion auf Sauerstoff und Kohlendioxid von Blut in der Kelvin-Sonde.

Die resultierenden Signale sind zwar nur sehr klein, blieben aber auch über mehrere Tage stabil. Dies zeigt, dass die Integration von organischem Material ohne weiteres möglich und vielversprechend ist. Hergestellt wurden diese Blutschichten durch Eintrocknen von Blut auf Siliziumwafern. Dieser wurde nachträglich gebrochen und in die Kelvin-Sonde eingebaut.

### 4.3 Design eines angepassten hybriden Gates für Gassensor-Arrays

Durch die geänderten Geometrien des neuen Micronas-Transducers war auch eine Neuentwicklung des hybriden Gates notwendig. Im Gegensatz zu dem Vorgängermodell der FHG konnte bei diesem Gate auf die Gaseinlässe verzichtet werden, da das Gas hier seitlich zwischen Transducer und Gate eindringen kann. Die Wegstrecke, die es zurücklegen muss, um in den sensitiven Bereich vorzudringen, ist bedingt durch die neue Geometrie nur unwesentlich länger, als dies bei einem Gate mit KOH-geätzten Gaseinlässen der Fall

wäre. Zur Aufnahme des für den Flip-Chip-Prozess benötigten Klebers wurden auch hier seitliche Klebelaschen mit einer Tiefe von ca.  $50\mu\text{m}$  integriert. Dies wurde mit Hilfe einer RIE<sup>4</sup>-Anlage und eines 20-minütigen SF<sub>6</sub>-Prozesses bei  $-100^\circ\text{C}$  erreicht. Mit insgesamt vier zusätzlichen Maskensätzen ist auch eine Strukturierung der sensitiven Materialien möglich. Somit ist es möglich, mittels Fotolithografie bis zu fünf verschiedene Schichten auf das Gate aufzubringen. Die folgende Abb. 4.15 zeigt ein hybrides Gate mit den sensitiven Materialien Gold, Silber, Platin, CuPhtc und Titanitrid.

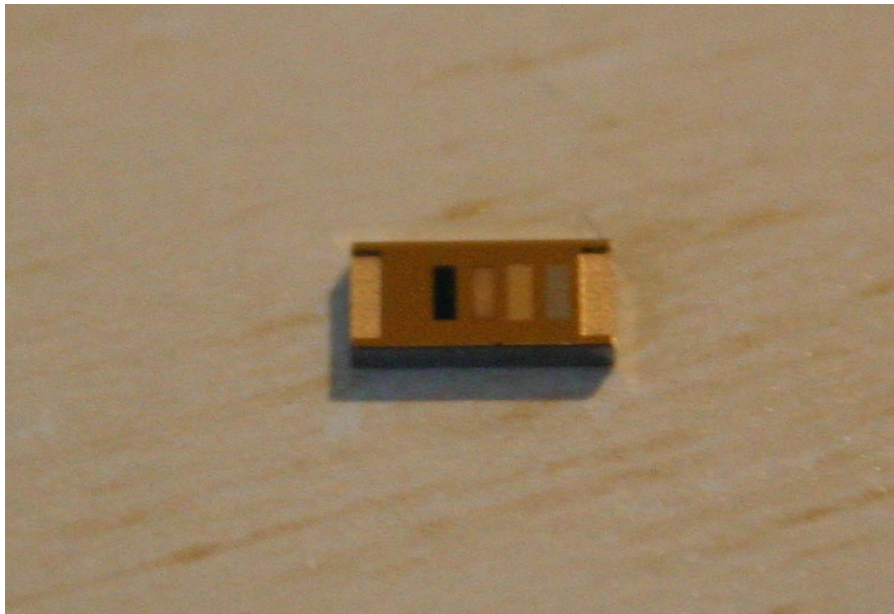


Abbildung 4.15: Hybrides Gate aus Silizium. Die Klebelaschen am Rand sind jeweils  $50\mu\text{m}$  tief geätzt. Die fünf sensitiven Materialien (Platin, Gold, Silber, CuPhtc, Titanitrid) wurden mittels Fotolithografie und Lift-off strukturiert.

Ebenso ist möglich gezielte Vertiefungen für Dickschichten zu ätzen. Ein für die Siemens AG so hergestelltes Gate hatte z.B. neben der planaren Schicht TiN noch drei tiefe Gräben für Bariumtitanat und Zinnoxid. Da sämtliche Prozessierung für 100mm-Wafer ausgelegt sind, können erstmals auch professionelle Anlagen wie die Centura (CVD) oder die MUM (MBE) zur Abscheidung von Schichten eingesetzt werden, da dort auf Grund des verwendeten Transportsystems nur ganze Wafer verwendet werden können. Dies ist besonders für anspruchsvolle Materialien, wie z.B. monokristallines Germanium wichtig.

---

<sup>4</sup>engl.: Reactive Ione Etching

# Kapitel 5

## Minimierung von Umwelteinflüssen auf den GasFET

Das Thema Gassensorik wird an der Universität der Bundeswehr schon seit über 10 Jahren behandelt. In mehreren Dissertationen [34], [49], [54], [55] und einer Habilitation [56] wurde bereits gezeigt, dass das Konzept des GasFETs praktisch realisierbar ist und unter Laborbedingungen sehr gute Ergebnisse liefert. Der Entwicklungsstand erlaubte auch schon erste Feldstudien, bei denen jedoch die Gassignale durch äußere Bedingungen wie Rauschen, Feuchte, Querempfindlichkeiten und Temperaturschwankungen oft um ein Vielfaches überlagert wurden [57][58]. Um erfolgreiche Feldstudien zu ermöglichen, ist es daher notwendig, die zuvor genannten Schwierigkeiten durch technologische Weiterentwicklung zu eliminieren.

### 5.1 Signal-Rausch-Abstand

Um ein möglichst gutes Signal zu Rauschverhältnis zu erhalten, müssen einerseits die Signale maximiert und andererseits die Wirkung von Störeinflüssen minimiert werden. Bei letzteren muss zwischen echtem Rauschen mit einer Frequenz größer 1Hz und deutlich langsameren, periodischen Ausschlägen unterschieden werden. Bei diesen Störsignalen handelt es sich um Effekte an der sensitiven Oberfläche und am Transducer selbst, die durch äußere Umweltbedingungen wie Feuchte, Temperatur und Quergase hervorgerufen werden. Sie

können nicht nachträglich eliminiert werden, da sie in ihrer Form den eigentlichen Gassignalen zu ähnlich sind; vielmehr müssen ihre Ursachen erkannt und behoben werden. Das eigentliche Rauschen lässt sich jedoch sehr einfach unterdrücken - da selbst die schnellsten Gassignale mindestens 2-3 Sekunden benötigen, führt die Verwendung eines Tiefpasses mit einer Trennfrequenz von 1Hz zu keinerlei Verschlechterung des Ansprechverhaltens, stellt jedoch eine sehr effektive Unterdrückung des Rauschens dar. Das durchaus schon gute Signal kann, soweit notwendig, noch durch eine Mittelwertbildung von mehreren parallel geschalteten Sensoren weiter verbessert werden. Die folgende Messung (Abb. 5.1) zeigt den Mittelwert von fünf parallelen GasFETs auf einem  $H_2S$ -Sensor im Vergleich zu einem Einzelsignal, jeweils mit aktiviertem Tiefpass:

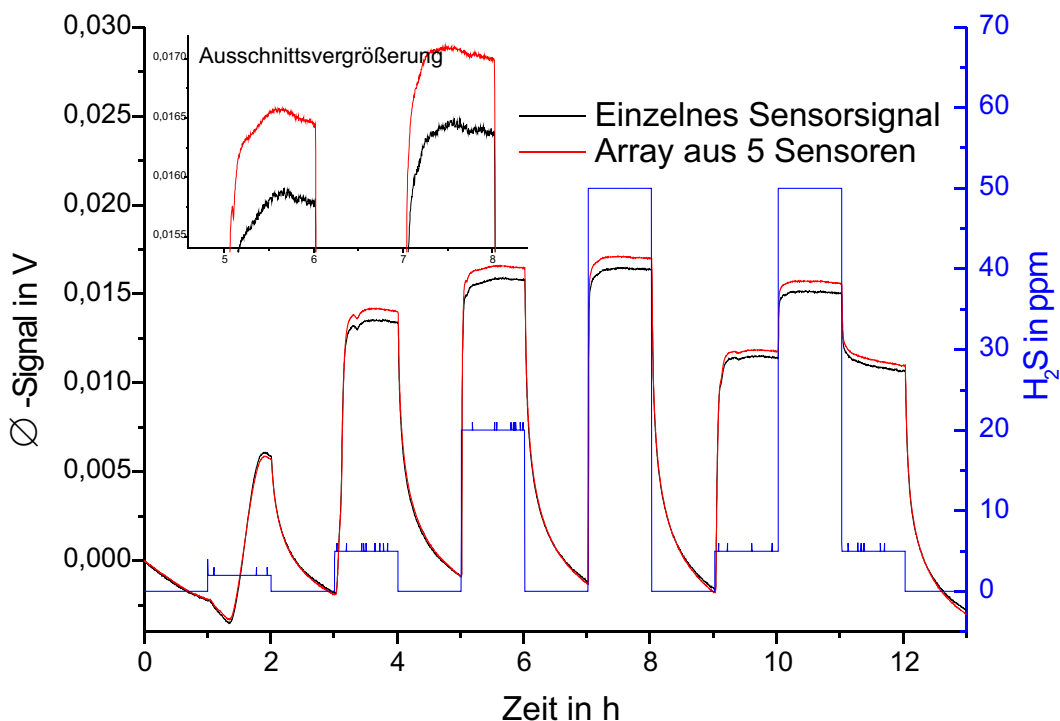


Abbildung 5.1: Reduzierung des Rauschens durch Mittelwertbildung und Tiefpass

Die Störsignale können somit auf weit unter 1mV reduziert werden. Um höhere Gassignale zu erhalten, muss deutlich mehr Aufwand betrieben werden, da die einfache elektronische Verstärkung zwar beliebig hohe Signale liefert, aber keine Verbesserung des Signal zu Rauschverhältnisses. Daher müssen die Signale bereits vor der ersten Verstärkung maximiert werden. Da diese bereits im Transducer stattfindet, bleiben nur die sensitive Schicht selbst und der

Einkoppelmechanismus in den Transistor, um Signale zu verbessern. Letzterer wird durch den kapazitiven Spannungsteiler festgelegt. Somit erscheint es sinnvoll, die Luftspaltkapazität  $C_A$  besonders groß und die Wellkapazität  $C_i$  möglichst klein zu wählen, was eine sehr gute Einkopplung bewirken würde. Da aber eine minimale Luftspalthöhe von ca.  $1,5\mu\text{m}$  für einen schnellen Gastransport und somit auch für ein schnelles Ansprechverhalten notwendig ist, kann der Luftspalt nicht beliebig klein und  $C_A$  somit nicht beliebig groß gewählt werden. Bei der Wahl von  $C_i$  ist man ebenfalls durch Designregeln festgelegt, da Siliziumdioxid nur dünn abgeschieden werden kann. Als sinnvoller Kompromiss hat sich in der Praxis ein Verhältnis zwischen  $C_A$  zu  $C_i$  von 1 zu 10 bewährt.

Bei der Optimierung des Signals der sensitiven Schicht hat man, nachdem man sich für eine Schicht entschieden hat, nur noch den Parameter Temperatur, mit dem man die Signalhöhe beeinflussen kann; allerdings ist die Adsorption von Gasen nur bedingt temperaturabhängig<sup>1</sup>. Das Desorptionsverhalten wird jedoch durch höhere Temperaturen beschleunigt. Somit ist die Schichtbedeckung bei niedrigen Temperaturen immer höher, was mit hohen Signalen einhergeht. Die Desorptionszeiten sind jedoch bei niedrigen Temperaturen deutlich länger (bis zu mehreren Stunden) und im Extremfall ist die Adsorption irreversibel. Die Abb. 5.2 zeigt drei  $H_2S$ -Messungen bei  $22^\circ\text{C}$ ,  $80^\circ\text{C}$  und  $120^\circ\text{C}$ . Mit steigender Temperatur sinkt die Signalhöhe bei schnellerer Desorption.

In der Praxis gilt es hier, einen sinnvollen Kompromiss zwischen Signalhöhe und Desorption zu finden. Je nach Anwendung ist es auch möglich, einen ungeheizten Sensor mit seinen großen, jedoch irreversiblen Signalen zu verwenden und ihn in regelmäßigen Abständen durch kurze Heizzyklen wieder zu reaktivieren.

## 5.2 Temperatureinflüsse auf den Gassensor

Bei der Beeinflussung des Sensors durch Temperatureffekte muss man zwischen dem eigentlichen Transducer und dem sensitiven Teil des Sensors trennen. Temperatur ändert den absoluten Wert der Austrittsarbeit der sensitiven Schicht ebenso wie Gase. Da im Sensor aber nie der absolute Wert bestimmt wird, sondern nur die Differenz der beiden Oberflächen (sensitive Schicht und Passivierung des floatenden Gates) im sensitiven Teil, reduziert sich dieser Ef-

---

<sup>1</sup>Bei der Physisorption ist die Temperatur für das Adsorptionsverhalten irrelevant. Bei chemischen Reaktionen kann eine minimale Temperatur notwendig sein, um das benötigte Energiebudget zur Verfügung stellen zu können.

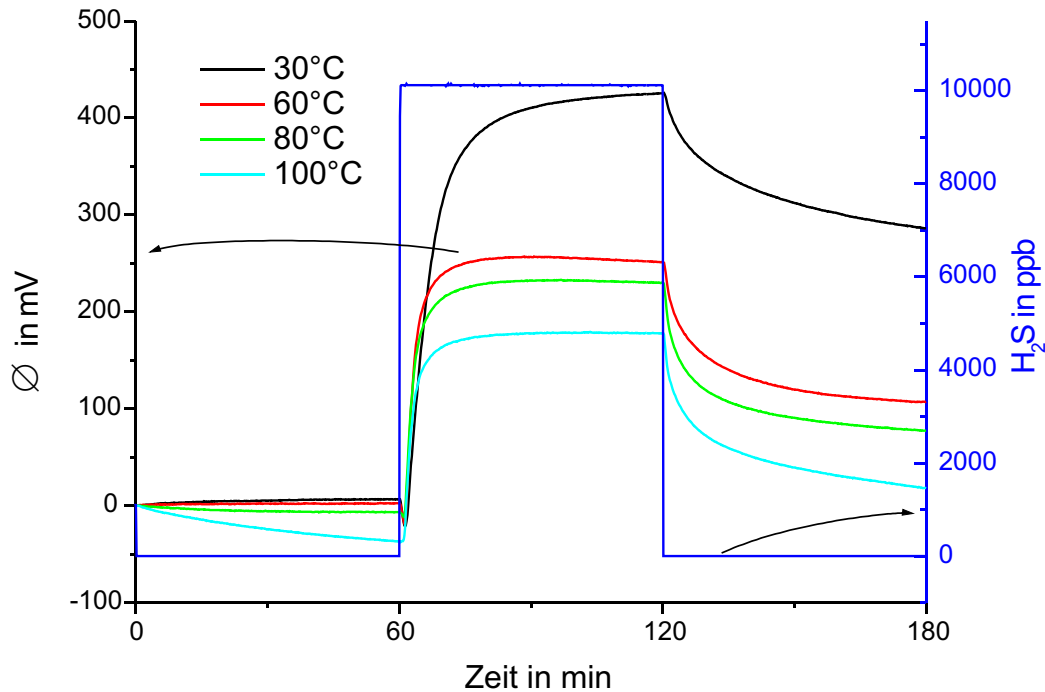


Abbildung 5.2: Signalthöhe und Desorptionsverhalten eines  $H_2S$ -Sensors in Abhängigkeit von der Temperatur

fekt bereits deutlich. Eine vollständige Eliminierung ist jedoch nur bei exakt gleichen Materialien möglich, wodurch sich jedoch auch Gassignale aufheben würden. Des Weiteren hängt die Signalthöhe für eine bestimmte Gaskonzentration, wie bereits im Kapitel zuvor beschrieben, von der Temperatur der sensitiven Schicht ab. Somit gilt eine Kalibrierung des Sensors immer nur für eine Temperatur.

Im Auslesetransistor selbst überlagern sich mehrere temperaturabhängige Effekte. So hängt zum die Beweglichkeit  $\mu$  ebenso wie die Einsatzspannung  $V_T$  von der Temperatur ab. Da beide Effekte den Strom im Kanal gegenteilig beeinflussen, kompensieren sie sich bei günstig gewählten Potenzialen in erster Näherung selbst. Für  $T$  größer 200K geben die folgenden Formeln den Zusammenhang näherungsweise wieder.

$$\mu(T) \sim T^{-\frac{3}{2}} \quad (5.1)$$

$$V_T(T) \sim \Phi_F = \frac{1}{2}kT \ln \frac{N_D}{gN_g} \quad (5.2)$$

Diesen Betriebspunkt nennt man den isothermen Punkt.

Des Weiteren hängt der von außen messbare Drain-Source-Strom, wie bereits erwähnt, von parasitären Leckströmen ab. Diese sind wiederum stark temperaturabhängig. Können sie bei Raumtemperatur noch vernachlässigt werden, so stellen sie bereits ab 100°C einen nicht unerheblichen Teil des gemessenen Stromes dar.

Um in der Praxis auftretende Temperaturschwankungen auf das resultierende Sensorsignal zu reduzieren, gibt es mehrere Alternativen:

### **5.2.1 Externe Stabilisierung durch eine geregelte Heizung**

Eine Lösung ist die Integration einer geregelten Heizung, die Temperaturschwankungen sofort kompensiert. Nachteil dieser Lösung ist der hohe Energieverbrauch einer solchen Heizung, der selbst bei idealem Aufbau den Energiebedarf des gesamten Sensors um ein Vielfaches übertrifft. Auch muss der Arbeitspunkt einer solchen Heizung über den maximal auftretenden Temperaturen liegen, was bei Automotive-Anwendungen schon Temperaturen von über 100°C bedeutet. Dies schränkt die verfügbaren Schichten und die Signalhöhen stark ein. Um die notwendige Leistung verlustfrei bereit stellen zu können, benötigt man aufwändige Schaltregler; nur mit ihrer Hilfe ist es möglich, die Ströme verlustfrei zu regeln, um somit ein Überhitzen der Elektronik auszuschließen.

### **5.2.2 Betrieb im isothermen Punkt**

Eine Alternative für Low-Power-Anwendungen stellt die Nutzung des oben bereits erwähnten isothermen Punktes dar. Durch Wahl eines geeigneten Arbeitspunktes fallen somit die Temperatureinflüsse deutlich geringer aus. An der Schicht auftretende Temperatursignale lassen sich bedingt durch Betrieb leicht außerhalb des isothermen Punktes reduzieren, indem man den Arbeitspunkt so wählt, dass Temperatureinflüsse durch die Fehlanpassung des Transistors kompensiert werden. Somit lässt sich mit geringem Aufwand das Signal für geringe Schwankungen von ca. +/- 10°C stabilisieren (siehe Abb.5.3 Wasserstoffsignal).

### 5.2.3 Stabilisierung durch einen Referenztransistor

Fordert die Anwendung einen größeren stabilen Temperaturbereich, so muss man auf das Prinzip des Referenztransistors zurückgreifen. Dies ist ein Transistor, dessen Gate keine gassensitive Schicht besitzt. Somit wird er nur von Temperaturschwankungen gesteuert und kann durch geschicktes Angleichen an den Gastransistor einen identischen Temperaturverlauf zeigen. Durch das Bilden der Differenz von beiden Signalen werden sämtliche Temperatureinflüsse eliminiert (siehe Abb.5.3 Differenzsignal).

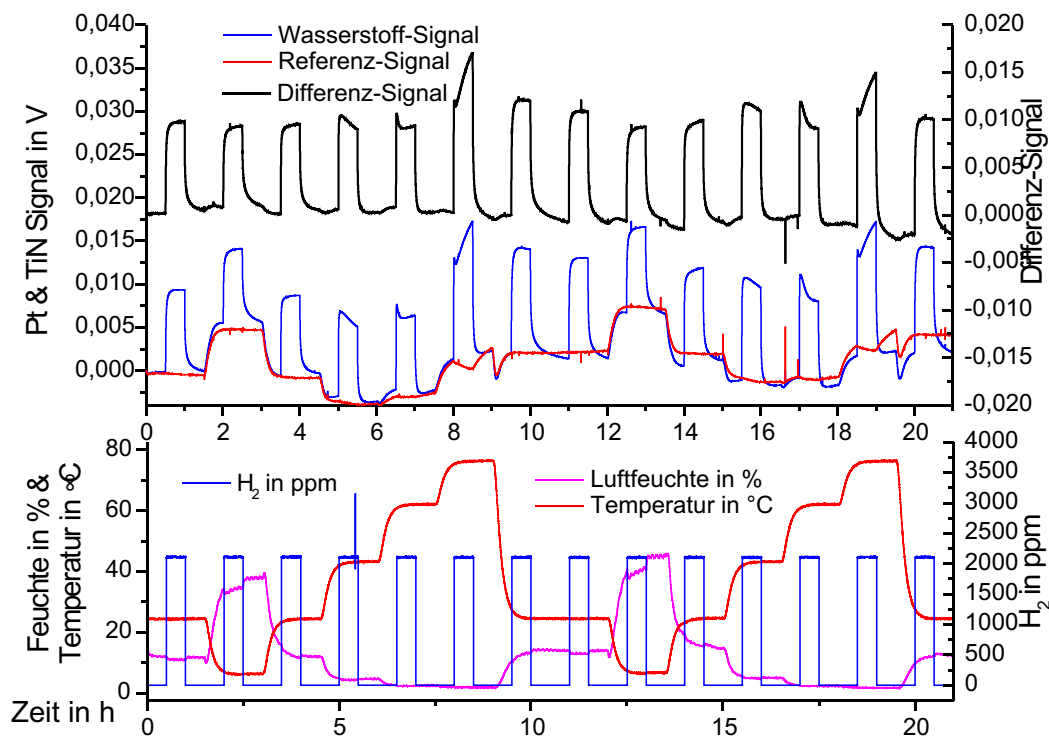


Abbildung 5.3: Kompensation von Temperatureinflüssen durch einen Referenztransistor. Beide Transistoren befinden sich leicht außerhalb des isothermen Punktes.

### 5.2.4 Ausblick

Eine einfache Kompensation von Temperatureinflüssen, die vermutlich in späteren kommerziellen Sensoren eingesetzt wird, erhält man mit Hilfe von Mi-



crocontrollern. Dieses Prinzip wird bereits seit Jahren bei den hauseigenen Hall-Sensoren der Fa. Micronas eingesetzt. Hier lernt der Sensor, wie sich die Potenziale und Signale in Abhängigkeit der Temperatur ändern, und korrigiert später alle Werte mit Hilfe einer Kalibrationstabelle und einem Temperatursensor. Hauptnachteil dieser Methode ist der hohe Material- und Softwareaufwand. Sollte der GasFET jedoch ebenso wie der Hall-Sensor zum Massenprodukt werden, wäre ebenso wie dort die vollständige Integration der Elektronik in den Halbleiter denkbar. Da die Fläche des Sensors von den floatenden Gates dominiert wird, wäre selbst diese aufwändige Elektronik bei nur minimaler Vergrößerung des Sensors möglich. Somit stellt diese Alternative, obwohl sie weit weniger elegant ist, den wohl vielversprechendsten Ansatz für die Zukunft dar.

### 5.3 Feuchteinflüsse

Die zweite bedeutende Störgröße für den Transducer ist die Feuchte der ihn umgebenden Luft. Herkömmliche Halbleiter werden in einem Gehäuse vergossen, um sie von der umgebenden Atmosphäre zu schützen. Dies ist selbstverständlich bei einem Gassensor nicht möglich, so dass hier durch Feuchte zwei Effekte auftreten: Zum einen lagern sich die Wasserdipole sowohl an der sensitiven Schicht als auch an der Passivierung an und führen somit, abhängig von den verwendeten Materialien, zu Gassignalen in der Größe von mehreren Millivolt.

Zum anderen führt ein geschlossener Feuchtefilm zu einer hohen Oberflächenleitfähigkeit. Diese ermöglicht ein Angleichen der im Luftspalt befindlichen Potenziale über Oberflächenleckströme. Dadurch verschiebt sich die Gatespannung des Auslesetransistors und somit auch das dazugehörige Signal. Ein permanentes Driften des Sensors ist somit nur durch möglichst geringe Potenzialunterschiede und eine möglichst kleine Oberflächenleitfähigkeit zu vermeiden. Um dies zu erreichen, sind mehrere Optimierungen am Transistorlayout erforderlich. Der sog. Guardring, eine das sensitive Transistorgate umgebende Leiterschleife an der Transduceroberfläche, bildet eine Äquipotenzialfläche um das Gate. Seine Funktion wird genau in [34] beschrieben. Er stellt einen wirksamen Feuchteschutz für den HSGFET dar, ist jedoch für den deutlich empfindlicheren FGFET zwar hilfreich, aber nicht ausreichend, da, wie in Abb. 5.4 ersichtlich, ab ca. 60% Feuchte eine deutliche Signaldrift auftritt. Des Weiteren ist der Guardring nicht in der Lage, die aus den Wasserdipolen resultierenden Signale zu unterdrücken.

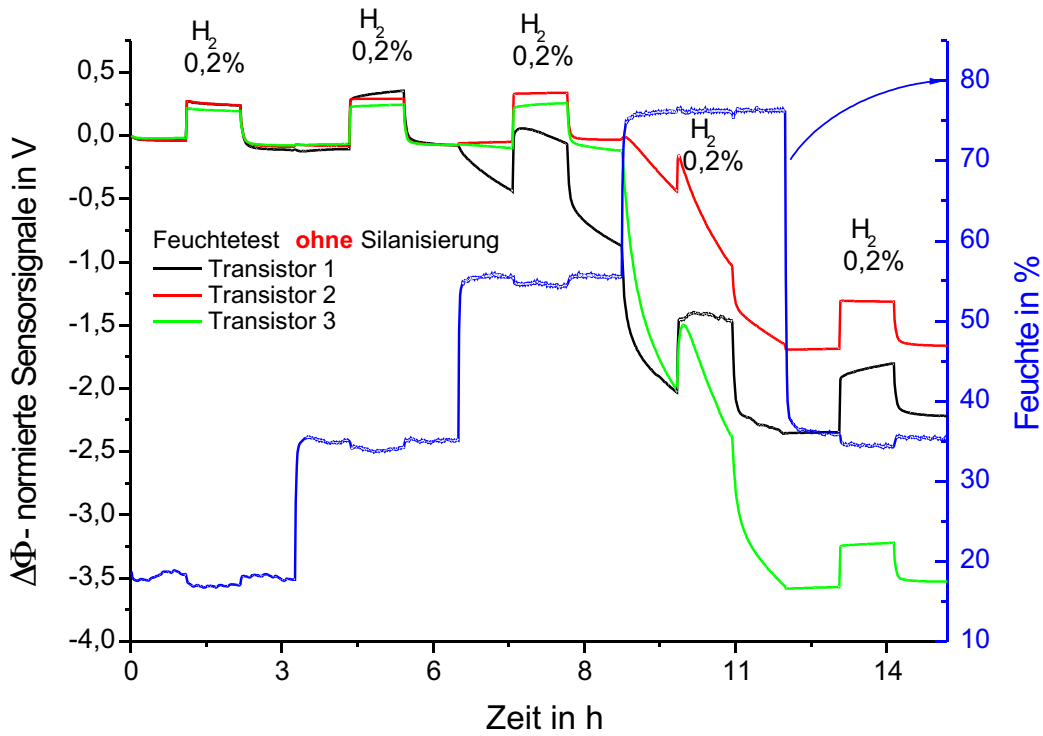


Abbildung 5.4: Trotz des Guardrings tritt beim FGFET feuchteinduzierte Drift auf.

### 5.3.1 Feuchtereduzierung durch konstante Heizleistung

Genau diese Anlagerung von Wasserdipolen kann jedoch sehr effektiv durch Heizen des Transducers verhindert werden. Bei Temperaturen von über  $100^\circ\text{C}$  findet so gut wie keine Adsorption von Wasser mehr statt. Dies schränkt aber auf Grund des hohen Energiebudgets die Anwendungsgebiete und die verwendbaren Schichten stark ein.

Jedoch ist man auch mit einer kleinen Heizleistung von wenigen Milliwatt in der Lage, das Feuchteverhalten des Sensors deutlich zu verbessern. Diese geringe Leistung führt zwar nur zu einer Temperaturerhöhung von einigen Grad Celsius, reduziert aber damit bereits die effektive Luftfeuchtigkeit an der Transduceroberfläche weit unter die kritische Marke von 60%. Somit kann zumindest die Feuchtedrift auf einfache Weise vollständig eliminiert werden.

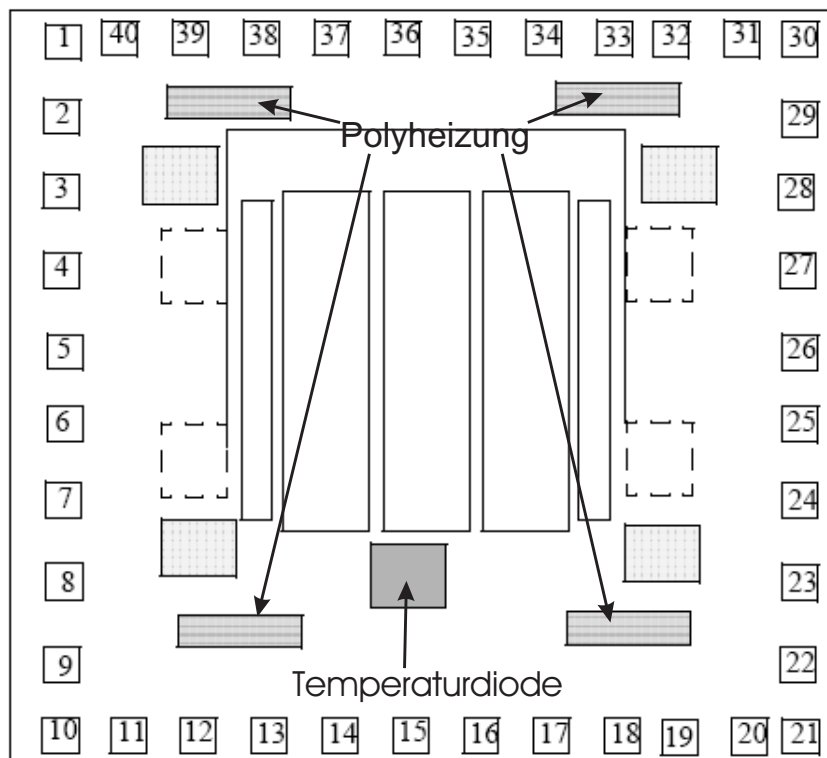


Abbildung 5.5: Integrierte Heizung des Micronas-Transducers.

### 5.3.2 Oberflächenpassivierung

Durch die Verwendung von geeigneten, hydrophoben Oberflächen kann man Feuchteffekte noch weiter reduzieren. Bei der Wahl der sensitiven Schicht ist man jedoch meistens bereits durch das Zielgas festgelegt. Bei der Passivierung des Transistorgates können jedoch nahezu alle Beschichtungen genutzt werden. Man unterscheidet hier zwischen CMOS-kompatiblen Passivierungen, die noch während der Prozessierung der Transistoren unter Reinraumbedingen aufgebracht werden können, und nicht CMOS-kompatiblen Passivierungen, die nach der Fertigstellung des Halbleiters erfolgen. Letztere können dann individuell und anwendungsbezogen gewählt werden.

#### CMOS-kompatible Passivierungen:

Als CMOS-kompatible Passivierungen bezeichnet man Schichten, die im Rahmen von CMOS-Halbleiterprozessen eingesetzt werden und somit in den Ab-

scheideanlagen zur Verfügung stehen. Dies sind die Metalle Titan (Ti), Aluminium (Al), Titannitrid (TiN), die Halbleiter Silizium und Germanium, sowie die Isolatoren Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) und Siliziumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). Bei letzterem unterscheidet man noch nach den möglichen Abscheidungsmethoden zwischen LPCVD-<sup>2</sup> und PECVD-Nitrid<sup>3</sup>. Das LPCVD-Nitrid ist im Allgemeinen dichter und somit besser geeignet. Auf Grund der benötigten Prozesstemperatur kann es jedoch nicht auf Aluminium abgeschieden werden.

Aluminium, Titan, Silizium bilden an Luft ein natürliches Oxid; die resultierenden Oxide gehen leicht Bindungen mit in der Luft befindlichen OH-Gruppen ein und sind somit hydrophil. Somit scheiden diese Materialien als stabile Passivierung aus. An Titannitrid adsorbiert Ammoniak sehr leicht; es wird daher als sensitive Schicht in Ammoniaksensoren eingesetzt und scheidet somit ebenfalls als Passivierung aus. Siliziumnitrid zeigt als einziges Material gute hydrophobe Eigenschaften, die mit zunehmender Alterung abnehmen. Bei Messungen in der Kelvin-Sonde zeigte das LPCVD-Nitrid weniger Einfluss auf Feuchte als das PECVD-Nitrid, was vermutlich an der dichten und glatten Oberfläche liegt. Keines der aufgeführten Materialien ist jedoch hydrophob genug, um einen ungeheizten Betrieb des Sensors bei Feuchten von bis zu 95% zu ermöglichen.

#### **Selbstorganisierende Monolage aus n-Octadecyltrichlorsilan:**

Verzichtet man auf die CMOS-Kompatibilität, so ist man deutlich flexibler in der Gestaltung der Passivierungen. So kann man z. B. den aus der Glaspasivierung bekannten Prozess der Silanisierung auf den Halbleiter übertragen. Hierbei werden n-Octadecyltrichlorsilan(ODTS)-Moleküle (siehe Abb. 5.7) mit einem äußerst hydrophoben Molekülrest aufgebracht, um ein Benetzen der Oberfläche zu verhindern [59]. Dazu werden lediglich  $100\mu\text{l}$  (ca. 1 Tropfen) der Moleküle in 50ml wasserfreiem Toluol gelöst. Während des 20 Minuten dauernden Tauchbads bedecken diese dann die zu passivierende Schicht vollständig. Als Untergrund für die Silanisierung eignet sich nahezu jede siliziumhaltige Oberfläche, wie z. B.  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Die am Siliziumoxid gebundenen OH-Gruppen sind notwendig, damit das n-Octadecyltrichlorsilan, wie in Abb. 5.8 gezeigt, andocken kann. Dabei entsteht in kleinen Mengen  $\text{HCl}$ <sup>4</sup>, das in Lösung geht und nicht weiter störend ist. In zwei weiteren Toluol-Spülschritten werden nicht gebundene Reste entfernt, bevor in einem abschließenden Spülschritt in DI-Wasser<sup>5</sup> das Toluol abgespült wird. Bereits hier kann man den hydrophoben Charakter der Oberfläche erkennen, da der Wafer nun auf dem Wasser schwimmt und mit der Pinzette untergetaucht werden muss. Ein nachträgliches

---

<sup>2</sup>engl.: Low Pressure Chemical Vapor Deposition

<sup>3</sup>engl.: Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

<sup>4</sup>Salzsäure

<sup>5</sup>Deionisiertes Wasser

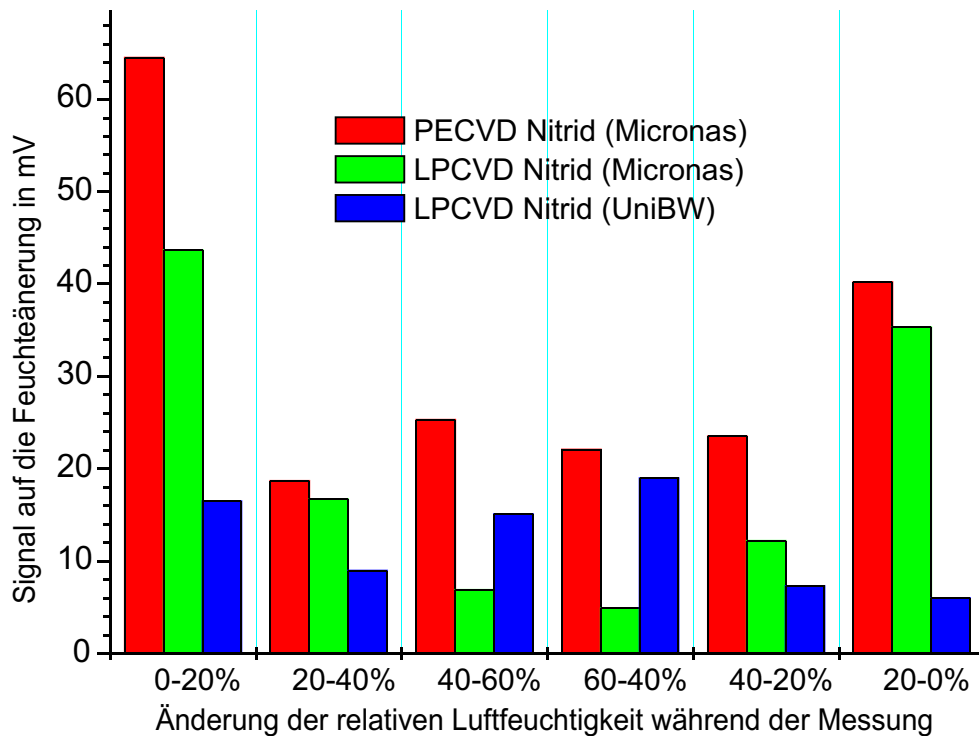


Abbildung 5.6: Feuchtereaktion von PECVD- und LPCVD-Nitrid in der Kelvin-Sonde

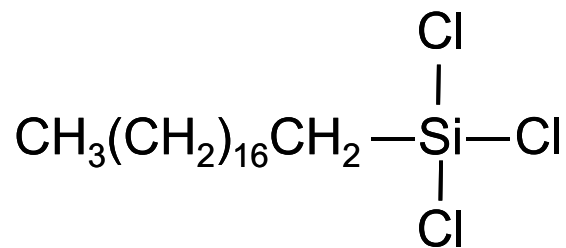


Abbildung 5.7: Schematische Moleküldarstellung des hydrophoben n-Octadecyltrichlorsilan

Tempern bei 150°C für 30 Minuten festigt die Bindungen zusätzlich. Die so hergestellte Passivierung ist stabil bis 200°C und vermag nun effektiv selbst bei hohen Feuchten die Adsorption von Wasserdipolen zu verhindern. Sie ermöglicht so einen wie in Abb. 5.9 gezeigten feuchtestabilen Sensor. Die verbleibenden kleinen Signale auf die Änderung der Feuchte werden von Dipolen auf dem gas-

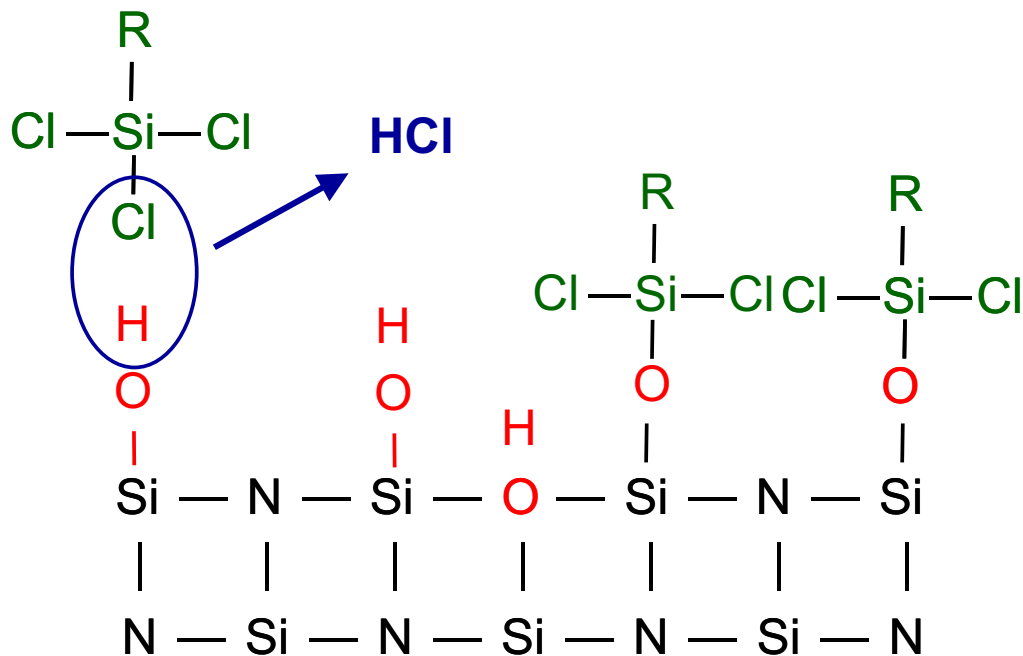


Abbildung 5.8: Passivierung von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mit ODS

sensitiven Platin erzeugt. Um diese ebenfalls zu vermeiden, müsste der Sensor wiederum geheizt werden. Die so hergestellte Oberfläche liefert beste Ergebnisse für jede Art von Gassensoren und wird im Weiteren standardmäßig für alle ungeheizten Sensoren verwendet.

## 5.4 Querempfindlichkeiten

Die dritte Störgröße sind ungewünschte Querempfindlichkeiten auf Gase. Diese können reversibel aber auch irreversibel sein, so dass sie den Sensor vergiften und ihn damit unbrauchbar machen. Letzteres kann nur durch schützende Membranen oder Filter verhindert werden, die das schädliche Gas vor dem Sensor abfangen.

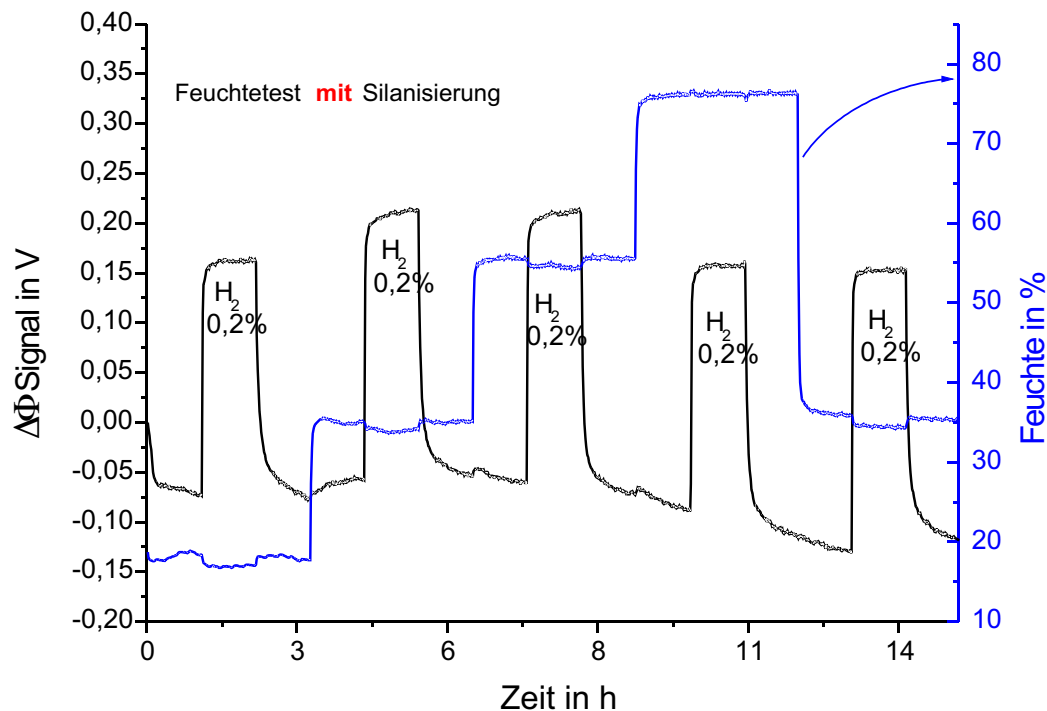


Abbildung 5.9: Der mit n-Octadecyltrichlorsilan passivierte Gassensor ist selbst bei hohen Feuchten noch stabil. Der hier gezeigte ungeheizte Wasserstoffsensoren verwendet Platin als sensitive Schicht.

### 5.4.1 Passive Membranen

Passive Membranen können einen Schutz gegen aggressive Gase darstellen. So wurde von der *Siemens CT* von Herrn Dr. Pohle im Rahmen eines Statusberichtes gezeigt, dass sich reaktive Quergase im ppb-Bereich sehr gut mittels eines Aktivkohlefilters unterdrücken lassen. Sie lassen sich aber nur bei reaktionsträgen Zielgasen wie Wasserstoff oder Kohlendioxid einsetzen, da diese den Filter ungehindert passieren können. Für reaktionsfreudige Zielgase wie Ozon oder Stickstoffdioxid scheiden Filter zur Beseitigung von Querempfindlichkeiten aus. Beträgt die Konzentration dieser Gase jedoch den MAK-Wert<sup>6</sup>, ist der Aktivkohlefilter deutlich überfordert. Wie man in Abb. 5.10 sehen kann, fallen die Querempfindlichkeiten beim Wasserstoffsensoren mit Filter nur minimal geringer aus. Dennoch empfiehlt sich die Verwendung von Aktivkohlefiltern, da sie äußerst einfach zu integrieren sind und als Nebeneffekt einen wirksamen mechanischen Schutz gegen Partikel darstellen.

<sup>6</sup>Maximale Arbeitsplatzkonzentration

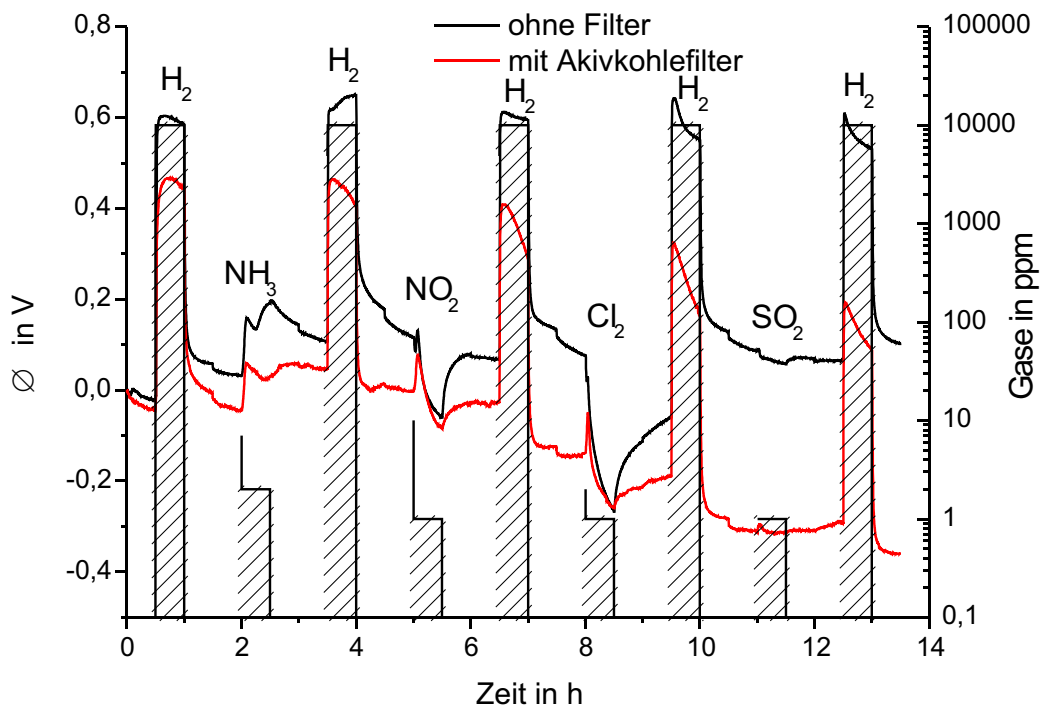


Abbildung 5.10: Querempfindlichkeiten zweier Wasserstoffsensoren, mit und ohne Aktivkohlefilter, im Vergleich. Die Konzentrationen der verschiedenen Gase liegen in der Nähe ihres jeweiligen MAK-Wertes.

### 5.4.2 Minimierung durch Wahl eines geeigneten Temperaturfensters

Ein weiterer Parameter, mit dem sich Empfindlichkeiten gezielt beeinflussen lassen, ist wie bereits schon erwähnt die Temperatur der sensitiven Schicht. So führt im Allgemeinen eine höhere Temperatur zu einem beschleunigten Desorbtiionsverhalten, was mit kleineren Empfindlichkeiten einhergeht. Ist die störende Querempfindlichkeit von reversibler Natur und liegt ihr maximales Signal thermisch gesehen unter dem des Zielgases, so kann es hilfreich sein, mit der Sensortemperatur zu experimentieren. Beispielfhaft im Fall von Silber als sensitiver Schicht für Schwefelwasserstoff konnten so, wie in Abb. 5.11 gezeigt, durch eine höhere Temperatur die Querempfindlichkeiten mit Ausnahme von Stickstoffdioxid deutlich reduziert werden. Diese Methode ist jedoch nicht geeignet, um vergiftende Quergase zu unterdrücken, da sich die Verweildauer von Adsorbaten, die chemisch irreversibel auf der sensitiven Schicht binden, nicht ändert.



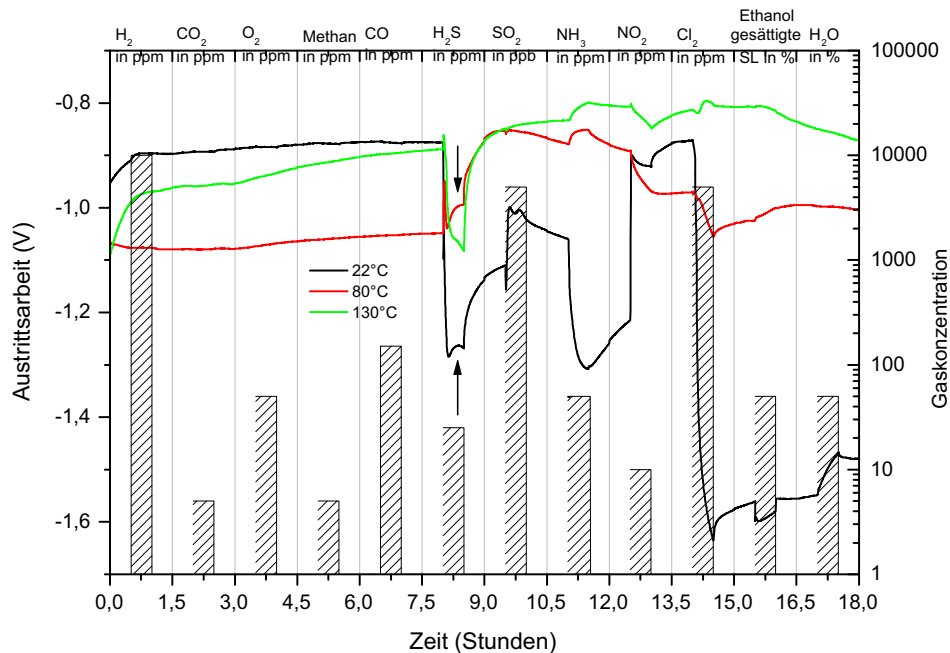


Abbildung 5.11: Silber zeigt in der Kelvin Sonde bei 80°C und 130°C geringere Querempfindlichkeiten als bei Raumtemperatur. Obwohl die Empfindlichkeit für das Zielgas Schwefelwasserstoff ebenfalls leicht sinkt, ist das Signal des geheizten Sensors aussagekräftiger.

### 5.4.3 Aktive Detektion von Quergasen durch zusätzliche Gassensoren

Sollte sich eine Querempfindlichkeit mit den vorangegangenen Methoden nicht beheben lassen, so hat man letztendlich noch die Möglichkeit, mit Hilfe eines zusätzlichen Gassensors dieses Quergas zu detektieren. Somit lässt sich zwar nicht das eigentliche Quergassignal unterdrücken, aber durch intelligente Signalverarbeitung vermag man es jedoch vom Zielgas zu unterscheiden. Abb. 5.12 zeigt einen Wasserstoffsensoren auf Platinbasis, dessen Querempfindlichkeit auf Ammoniak durch einen zusätzlichen Ammoniaksensor behoben wurde. Durch das Bilden der Differenz beider Gassignale erhält man positive Signale für Wasserstoff und negative für Ammoniak und somit einen Sensor für beide Gase. Wählt man die Verstärkung des Ammoniakensors geeignet, so verschwindet der Einfluss des Ammoniaks komplett und es ist wahlweise auch eine

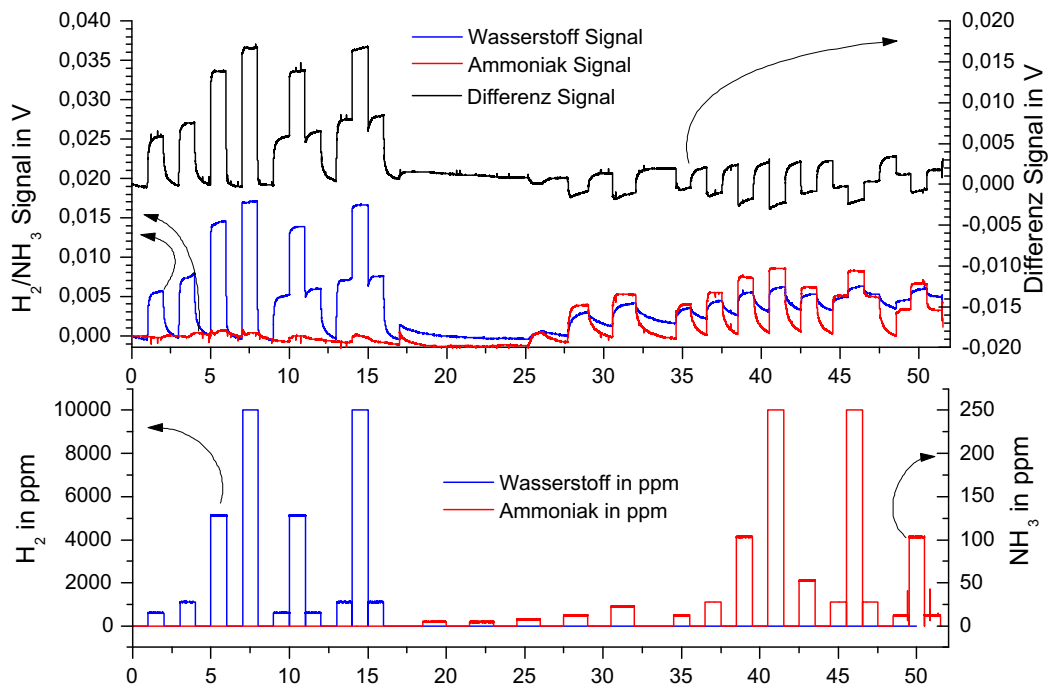


Abbildung 5.12: Die Querempfindlichkeit des Wasserstoffsensors auf Ammoniak wird durch einen zusätzlichen Ammoniaksensor mit TiN als sensitiver Schicht und geeignete Differenzbildung vom eigentlichen Wasserstoffsignal unterscheidbar.

zuverlässige Wasserstoffmessung in einer gemischten Ammoniak-Wasserstoff-Atmosphäre möglich.

## 5.5 Lebensdauer

Neben den vergiftenden Quergasen können auch weitere Umstände zu einem Versagen des Sensors führen. Dies können zum einen elektrische Einflüsse sein, die den Auslesetransistor selbst schädigen, als auch chemische Einflüsse, die den Halbleiter oder dessen Metallisierung angreifen. Auch diesen Schädigungen kann durch ein geschicktes Design des Sensors entgegengewirkt werden.

### 5.5.1 Electrostatic Discharge (ESD)

Unter ESD versteht man die elektrische Entladung eines elektrostatisch aufgeladenen Körpers, z. B. eines Menschen, an seine Umwelt. Bei einer solchen Aufladung können durchaus mehrere tausend Volt entstehen, die aber normalerweise auf Grund der sehr kleinen Ströme zu keiner Schädigung von Lebewesen führen und meist auch gar nicht bemerkt werden. Anders verhält sich dies bei elektronischen Bauteilen, besonders wenn MOS-Kapazitäten von Feldeffekt-Transistor betroffen sind. Hier genügt eine kleine Ladung, um die kleinen Kapazitäten auf hohe Spannungen über der Felddurchbruchstärke zu laden. Ihre Entladung vollzieht sich dann über das nur wenige Nanometer dicke Oxid, das bei diesem Vorgang meist dauerhaft geschädigt wird. Da in den hier verwendeten Gassensoren FETs verwendet werden, sind diese bezüglich ESD sehr empfindlich. Hier kann auch schon das An- und Abstecken von Metallkontakten verschiedener Materialien ausreichend sein, um über die dabei erfolgende Ladungsträgertrennung Schäden zu verursachen. Wird das Transistoroxid dabei nicht dauerhaft geschädigt, so führt dennoch dieser Ladungsübertrag in das floatende Gate zu einer dauerhaften Verschiebung der Kennlinie des Transistors, die das Einstellen eines gewünschten Arbeitspunktes erschwert.

Um den Halbleiter vor diesen Entladungen zu schützen, werden konventionelle Produkte wie RAM- oder Logikbausteine durch einen sog. ESD-Schutz geschützt. Hierbei handelt es sich um Dioden oder Transistoren, die sich an jedem Pin-Eingang befinden und ab einer eingestellten Durchbruchspannung reversibel den Strom auf das Massepotenzial ableiten. Ein solcher Schutz wurde in die zweite Generation von Gassensoren der Fa. Micronas integriert. Die Ausfallraten, die vor dieser Maßnahme knapp 50% betrug, reduzierte sich durch den Schutz auf weit unter 10%.

### 5.5.2 Schutz gegen korrosive Gase

Ist der Sensor korrosiven Gasen ungeschützt ausgesetzt, so verringert sich ebenfalls seine Lebensdauer. Die Passivierung des Halbleiters mit  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ist bereits ohne Silanisierung sehr stabil gegen aggressive Gase. Die Metallisierung besteht jedoch aus Aluminium, das sehr leicht von Säuren angegriffen wird. Allerdings haftet die entwickelte Silanisierung nicht direkt auf Aluminium, da die dafür notwendigen Siliziumoxide dort nicht vorhanden sind. Behandelt man jedoch die Aluminiumoberfläche mit Kieselsäure, so scheiden sich auf ihr Aluminiumsilikate ab, wie in Abb. 5.13 gezeigt. Die so erzeugte, selbstorganisierte Monolage bietet nun ideale Haftbedingungen für die Silanisierung mit n-Octadecyltrichlorsilan. Eine mit diesen zwei Monolagen passivierte Alumi-

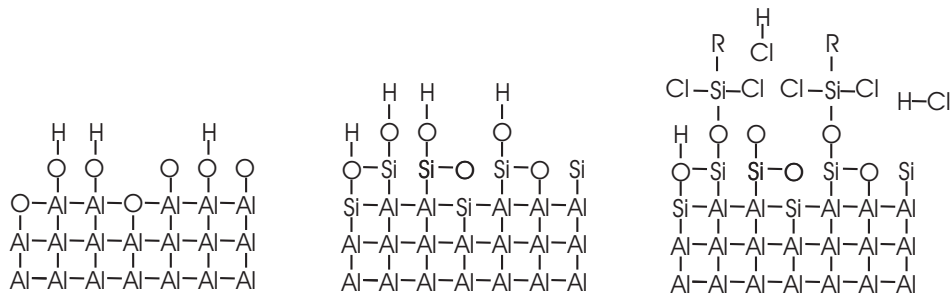


Abbildung 5.13: Schematische Darstellung der behandelten Aluminiumoberflächen (links: Natürliches Oxid; mitte: Mit Kieselsäure behandelt; rechts: Mit ODTS passiviert)

niumschicht hat die bekannten hydrophoben Eigenschaften der Silanisierung, wie in Abb. 5.14 ersichtlich wird. Der Kontaktwinkel reduziert sich dabei auf  $-9^\circ$  [60].

Darüber hinaus ist die Passivierung stabiler gegen Säuren als das unbehandelte Aluminium. Bei den Ätzversuchen ergaben sich bis zu mehr als zehnfach höhere Ätzdauern für die 110nm dicke Aluminiumschicht (Abb.5.15). Bei weniger stark konzentrierten Säuren wird die Passivierung gar nicht mehr angegriffen. Somit steht mit der Kombination aus Aluminiumsilikaten und Silanisierung ein zuverlässiger Säureschutz für die Metallisierung zur Verfügung.

Starken Basen vermag die Silanisierung jedoch nicht zu trotzen. Sie brechen die Bindungen zu den Aluminiumsilikaten auf und lösen somit die Silanisierung. Die verbleibenden Silikate sind aber wiederum stabil gegen Basen [29]. Somit versagt die Passivierung erst, wenn abwechselnd starke Basen und Säuren auf sie einwirken. Sollte der Sensor in einem so aggressiven Milieu eingesetzt werden, müsste die Metallisierung aus Aluminium durch ein edleres Metall wie z. B. Platin ersetzt werden.

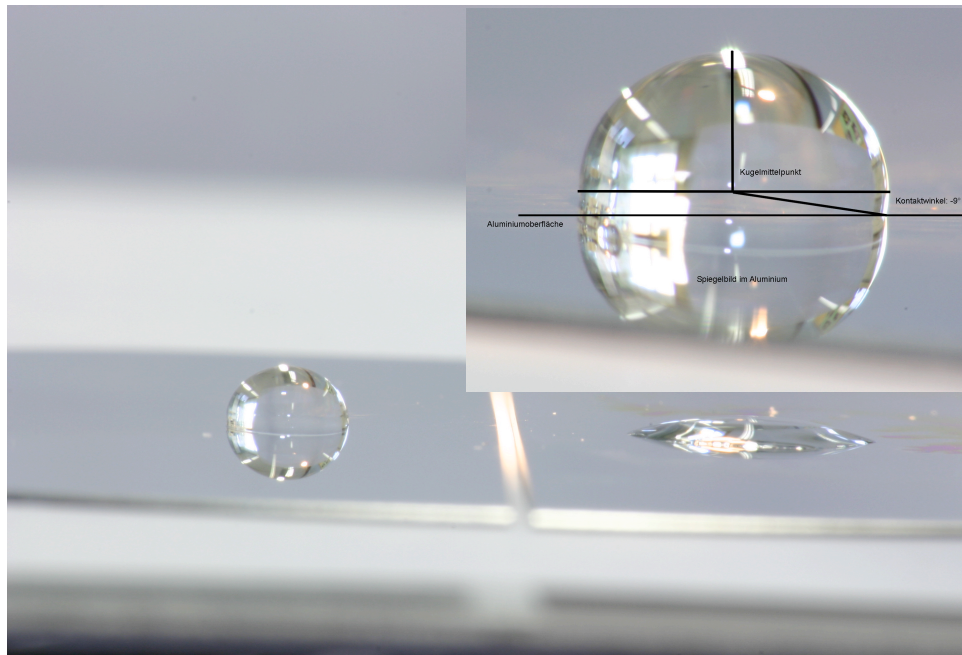


Abbildung 5.14: Passivierte Aluminiumoberfläche (links) im Vergleich zu unbehandeltem Aluminium (rechts)

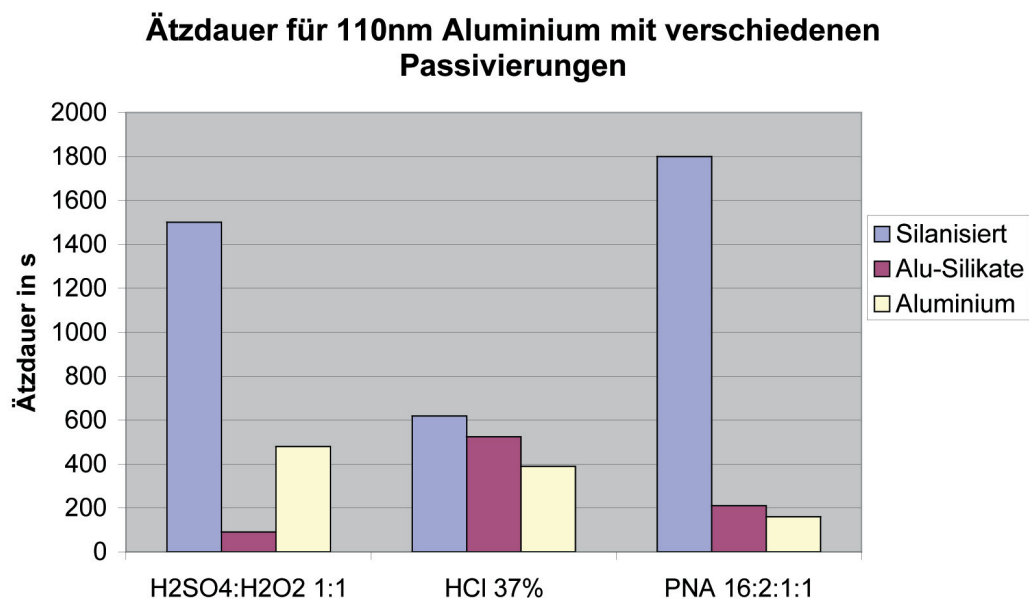


Abbildung 5.15: Ätzdauer für 110nm Aluminium mit verschiedenen Passivierungen

# Kapitel 6

## Ansteuerungskonzepte

Auf den ersten Blick erscheint das Ansteuern eines Feldeffekt-Transistors keine Herausforderung darzustellen. Betrachtet man jedoch die Besonderheiten des GasFETs, gerade bezüglich der Auswirkungen von Umwelteinflüssen, so ergeben sich für die Ansteuerelektronik Anforderungen, die von einer konventionellen Ansteuerung nicht erfüllt werden können. Um die bereits erwähnten Temperatureinflüsse auf den Transducer möglichst gering zu halten, sollte der Transistor im isothermen Punkt betrieben werden. Hierzu benötigt man eine sog. Feedbackschaltung. Als solche bezeichnet man eine Elektronik, die permanent alle notwendigen Potenziale nachregelt, so dass dieser Arbeitspunkt exakt gehalten wird. Die ebenso bereits genannten Feuchteinflüsse hängen maßgeblich von den Oberflächenströmen ab. Um diese möglichst gering zu halten, sollte die verwendete Elektronik alle am Luftspalt anliegenden Potenzialunterschiede möglichst gering halten. Ein weiteres Kriterium ist die Möglichkeit der Realisierung mehrerer parallel arbeitender Transistoren unter einem gemeinsamen Gate.

### 6.1 Betrieb mit konstanten Potenzialen

Der Betrieb mit konstanten Potenzialen ist die wohl einfachste Variante den GasFET anzusteuern. Realisiert wurde dies mit der in Abb. 6.1 gezeigten Schaltung.

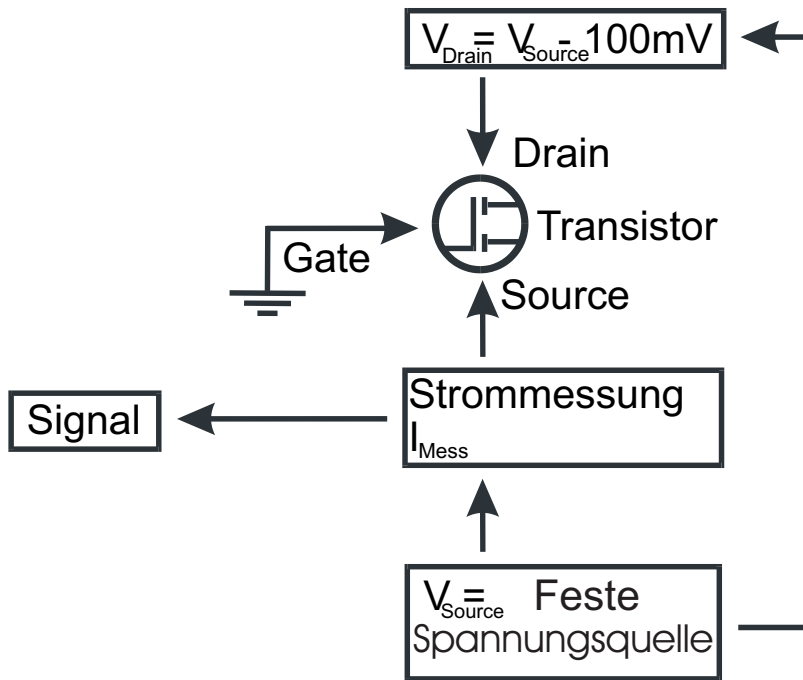


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der Schaltung zum Betrieb mit konstanten Potenzialen.

Hier werden dem Transistor über OPVs<sup>1</sup> feste Potenziale vorgegeben. Der resultierende Strom wird über einen als Strom-Spannungs-Wandler betriebenen OPV in ein proportionales Spannungssignal umgesetzt. Über den Rückkoppelwiderstand  $R_{32}$  lässt sich der fließende Strom aus der gemessenen Spannung errechnen:

$$I_{DS} = V_{Signal} \frac{1}{R_{32}} \quad (6.1)$$

Auftretende Gassignale verursachen somit eine Änderung des Drain-Source-Stroms und somit eine Änderung des Signals am Ausgang.

Diese Schaltungsvariante kommt mit sehr wenigen Bauteilen aus und ist daher auch sehr günstig. Des Weiteren können alle fünf Transistoren parallel betrieben werden. Der Hauptnachteil ist die fehlende Kompensation von ther-

<sup>1</sup>Operationsverstärker



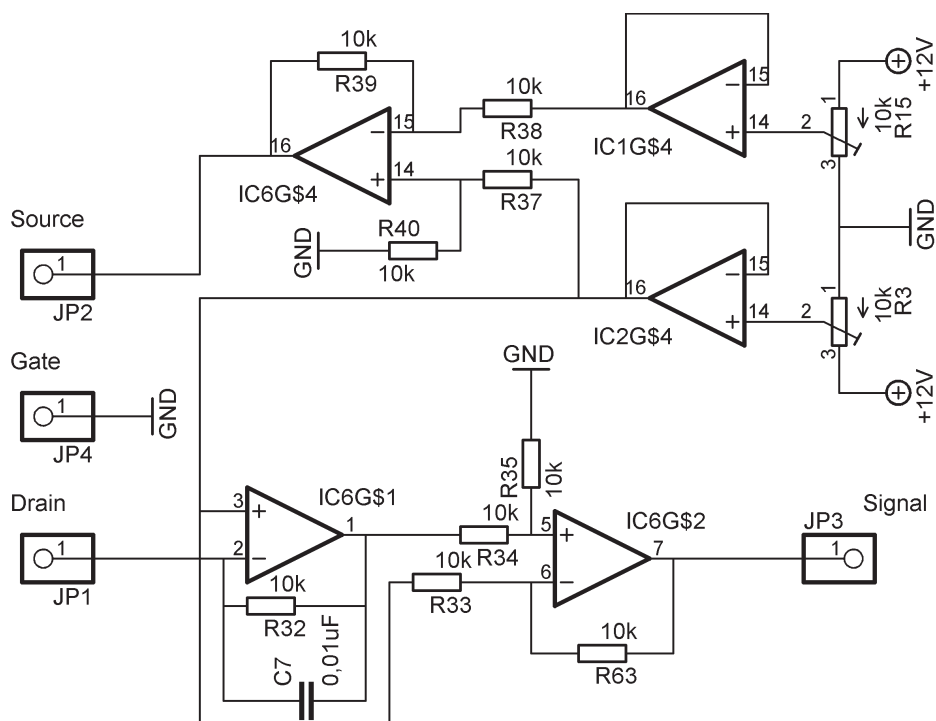


Abbildung 6.2: Schaltplan zum Betrieb mit konstanten Potenzialen.

mischen Effekten. Daher eignet sich diese Methode nur für Gassensoren, die bei konstanter Temperatur zum Einsatz kommen. Die folgende Abb. 6.3 zeigt eine exemplarische Wasserstoffmessung bei konstanten Potenzialen.

## 6.2 Betrieb im Feedback

Möchte man den Gassensor temperaturstabil betreiben, so benötigt man eine Elektronik, die den Transistor über einen Feedbackmechanismus im isothermen Punkt hält. Realisiert wird dies in der Praxis durch Regeln auf einen konstanten Drain-Source-Strom über ein oder mehrere Transistorpotenziale. Hierzu gibt es mehrere Möglichkeiten: Die Spannung am hybriden Gate, die Drain-Source-Spannung und die Potenziale am Transistorwell. Des Weiteren wäre theoretisch auch eine Steuerung über den Guardring und den kapazitiven Well möglich. Diese beiden Methoden wurden jedoch nicht untersucht, da sie keinen erkennbaren Vorteil bieten.

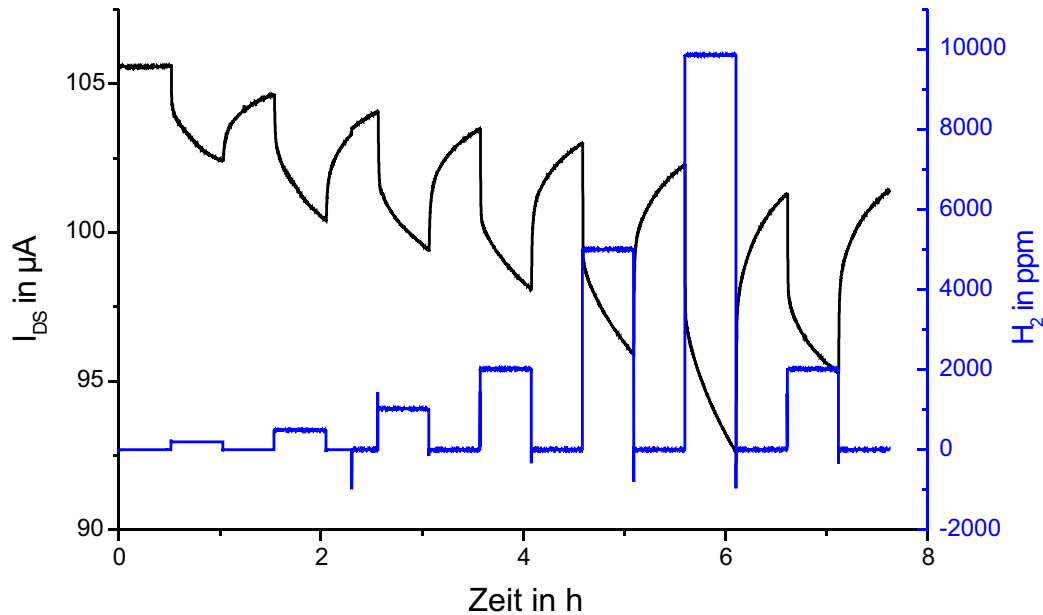


Abbildung 6.3: Wasserstoffmessung mit Platin als sensitiver Schicht bei konstanten Potenzialen und 22°C.

### 6.2.1 Gate-Feedback über das hybride Gate

Bei dieser Ansteuerung wird der Transistor über das hybride Gate auf den gewünschten Drain-Source-Strom geregelt. Ein an der sensitiven Schicht auftretendes  $\Delta\Phi$  wird durch eine Spannungsänderung  $-\Delta V_{GateHybrid.}$ , wie im folgenden Blockschaltbild Abb. 6.4 gezeigt, kompensiert.

Die Spannungsänderung  $\Delta V_{GateHybrid.}$  ist somit immer proportional zu  $\Delta\Phi$ , unabhängig von der kapazitiven Einkopplung und somit auch unabhängig von eventuell auftretenden Fertigungstoleranzen. Das Feedback über das hybride Gate ermöglicht daher als einzige Schaltungsvariante die Messung einer echten physikalischen Größe. Die Feuchteinflüsse sind bei dieser Schaltungsvariante auf den ersten Blick ebenfalls minimal; da immer  $\Delta\Phi + \Delta V_{GateHybrid.} = 0$  gilt, treten im Luftspalt keine Potenzialänderungen auf. Führen jedoch andere Umwelteinflüsse, wie z. B. Quergase oder Drift, zu Potenzialänderungen am Transducer selbst, so werden diese über das Feedback ebenfalls kompensiert. Dabei tritt bedingt durch die kapazitive Einkopplung eine Verstärkung auf.

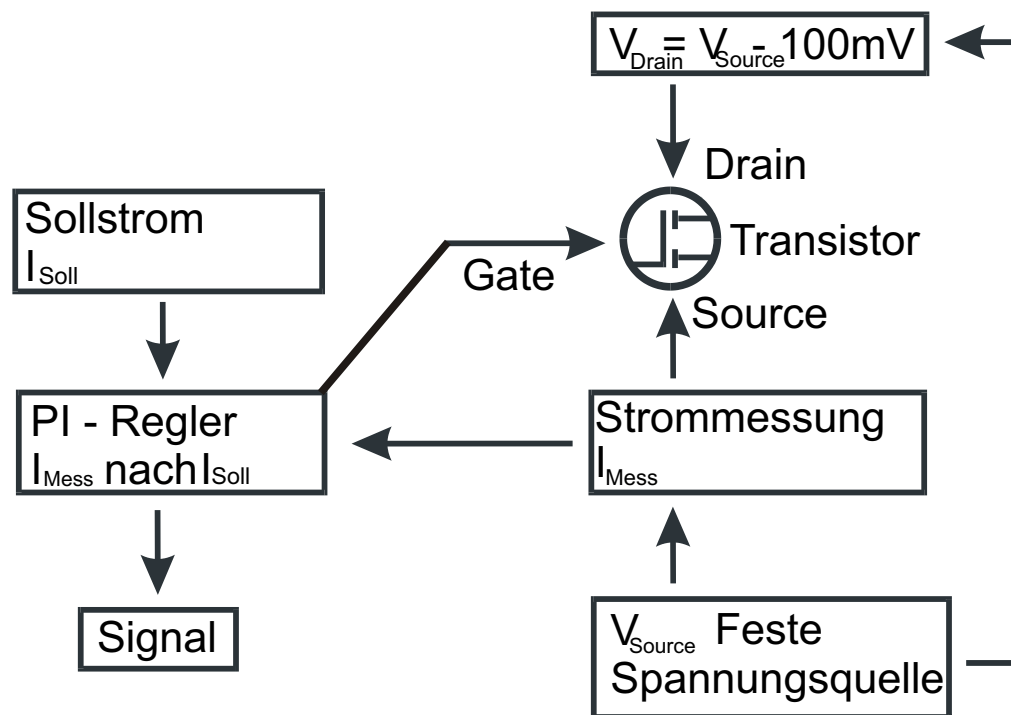


Abbildung 6.4: Blockschaltbild der Feedback-Steuerung über das hybride Gate

Somit bewirkt selbst eine kleine Drift des Transducers nach einiger Zeit eine Spannung am hybriden Gate von mehreren Volt, was wiederum zu starker Feuchtedrift führt. Das System wird daher mit der Zeit immer instabiler und muss in regelmäßigen Abständen wieder abgeglichen werden. Da alle Transistoren unter einem gemeinsamen hybriden Gate liegen, ist mit dieser Schaltungsvariante nur jeweils ein Transistor pro Sensor steuerbar. Daher sind mit diesem System weder Sensorarrays noch Messungen mit einem Referenztransistor möglich. Abb. 6.5 zeigt eine typische Wasserstoffmessung mit Feedback über das hybride Gate.

Von diesem Schaltungskonzept wurden für den Laborbetrieb mehrere Exemplare gebaut, die ohne weitere Kalibrierungen  $\Delta\Phi$ -proportionale Signale liefern und sich daher gut zur Schichtevaluation eignen. Die folgende Abb. 6.6 zeigt eine dieser Schaltungen.

Diese Schaltungsvariante eignet sich nicht zur Herstellung von Prototypen, da weder der Betrieb mit Referenztransistoren noch Redundanzen möglich sind. Außerdem gestaltet sich das Abgleichen der Potenziale sehr aufwändig.

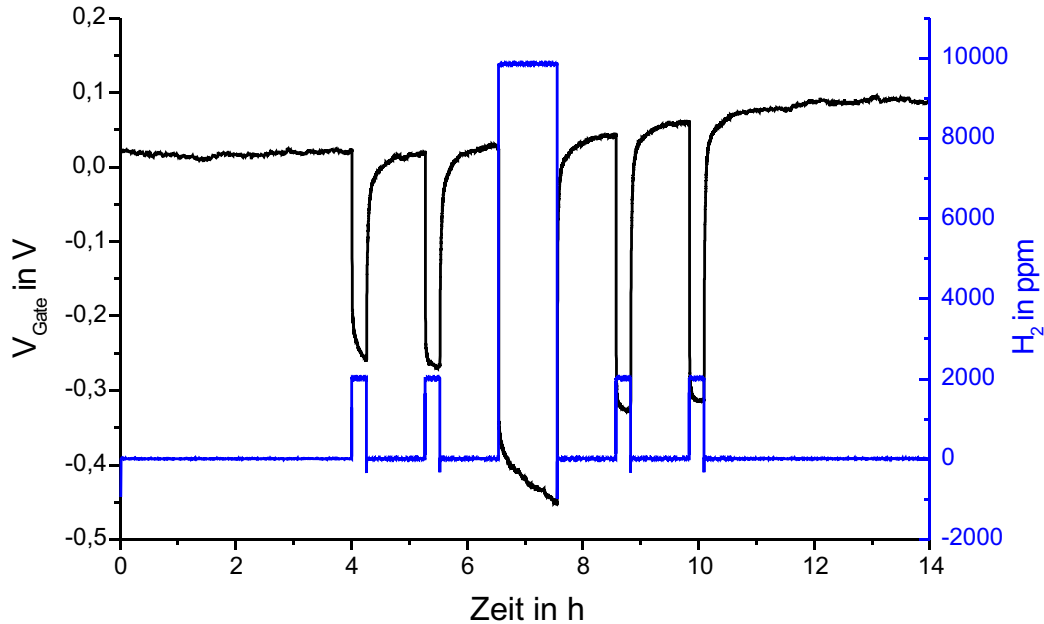


Abbildung 6.5: Wasserstoffmessung mit Platin als sensitiver Schicht bei 22°C. Das Feedback wurde über das hybride Gate realisiert.

### 6.2.2 Feedback über die Drain-Source-Spannung

Eine weitere Möglichkeit zur Realisierung des gewünschten Feedbacks ist die Regelung über die Drain-Source-Spannung des Transistors. Man bewegt sich hierbei auf der Ausgangskennlinie des Transistors. Da die Gaseffekte jedoch am Gate und somit eingangsseitig auftreten, ist dieses Steuerprinzip nicht geeignet, um thermische Einflüsse zu kompensieren. Das Feedback über  $V_{DS}$  hat neben dem gleichzeitigen Betrieb mehrerer Transistoren keine nennenswerten Vorteile und ist hier nur der Vollständigkeit halber aufgeführt.

### 6.2.3 Feedback über den Transistorwell

Das Feedback über den Transistorwell ist sicherlich das aufwändigste und ungewöhnlichste Verfahren, einen Transistor im Feedback zu betreiben. Dennoch bietet diese Variante die meisten Vorteile [61]. Die folgende Abb. 6.7 zeigt sche-

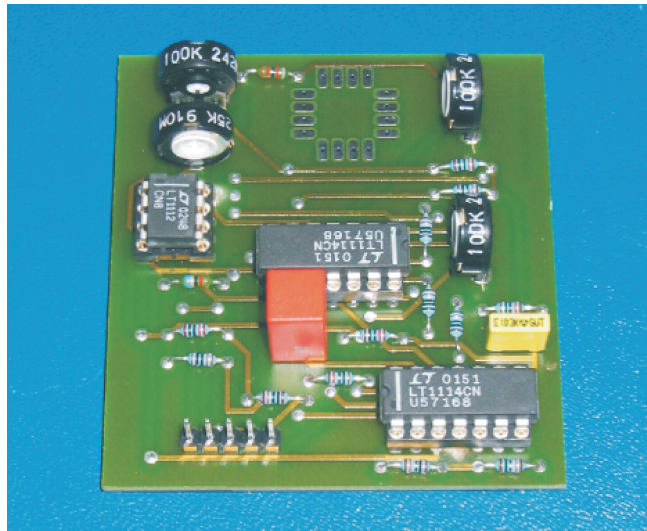


Abbildung 6.6: Foto der Elektronik für das Feedback über das hybride Gate: Liefert unter Laborbedingungen gute Ergebnisse mit einem Signal, das direkt  $\Delta\Phi$  entspricht.

matisch die Funktionsweise: Zwei geregelte Spannungsquellen, je eine für Drain und Source, werden bei einem konstanten Offset so betrieben, dass der Strom durch den Transistor konstant bleibt. Man erreicht dies wie bei der Schaltung für das Gatefeedback über eine Strommessung des Drain-Source-Stroms und eine geeignete Rückkopplung auf eine der beiden geregelten Spannungsquellen. Über die vorgegebene Drain-Source-Spannung wird dann die zweite Spannungsquelle definiert. Der Wannenschluss wird dabei stets mit der Sourcespannung mitgeführt, um ein Öffnen der Diode in das Substrat zu verhindern. Diese Schaltungsvariante hat trotz des großen Aufwands mehrere Vorteile: Da jeder einzelne Transistor über eine eigene Transistorwanne verfügt, können mehrere Transistoren gleichzeitig unter einem hybriden Gate betrieben werden. Darüber hinaus wirkt sich eine regelungsbedingte Potenzialänderung nur sehr schwach auf die Potentiale im Luftspalt aus, da die Einkopplung in das floatende Gate über das Gateoxid des Transistors nur 1% beträgt. Der Hauptvorteil jedoch ist die Freiheit in der Wahl der Potentiale am Luftspalt. Es ist mit dieser Schaltung erstmals möglich, alle am Luftspalt anliegenden Potentiale auf Masse zu legen bei gleichzeitig aktiviertem Feedback. Somit sind die möglichen Potenzialunterschiede im Luftspalt auf ein Minimum begrenzt, was wiederum, wie bereits erwähnt, die beste Voraussetzung für ein optimales Feuchteverhalten des Transducers ist. Darüber hinaus ist auch ein ideales Einschaltverhalten gewährleistet, da die Potentiale im ausgeschalteten Zustand denen im eingeschalteten entsprechen. Daher fließen keine starken

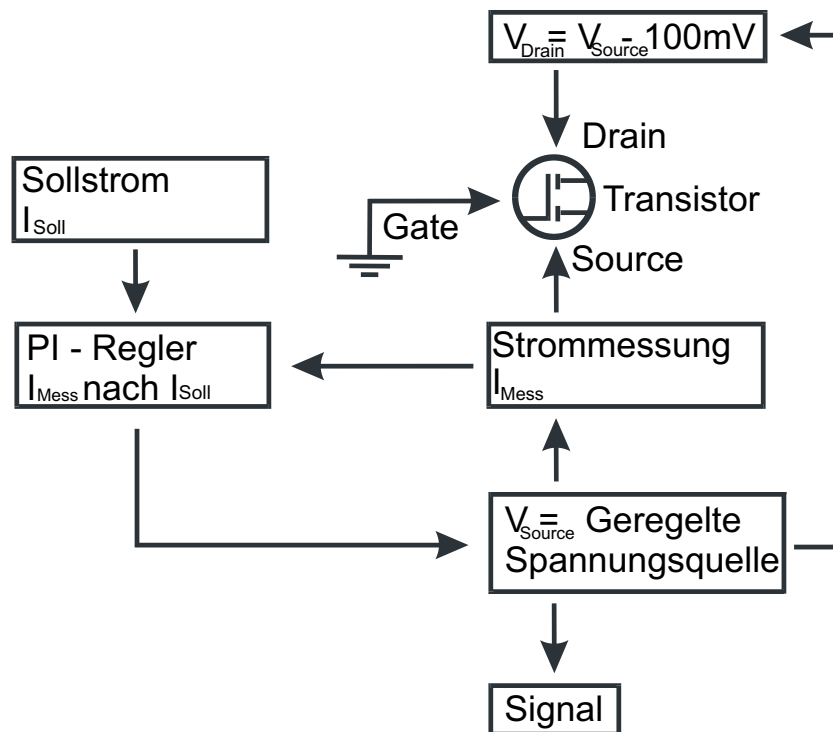


Abbildung 6.7: Schematische Darstellung der Funktionsweise des Transistorwell-Feedbacks

Ausgleichsströme und man erhält kurz nach dem Einschalten bereits einen stabil arbeitenden Sensor. Die Einschaltzeitdauer in Abb. 6.8 beträgt daher nur ca. 30 Minuten und ist deutlich kleiner als das Gassignal des Sensors. Ein Nachteil der Schaltungsvariante ist der große Bauteilbedarf, wie man aus Abb. 6.9 ersehen kann.

Des Weiteren sind die resultierenden Signale sehr klein (je nach Einkopplung über den kapazitiven Spannungsteiler nur 2 bzw. 10% von  $\Delta\Phi$ ). Da aber sämtliche Störgrößen ebenfalls über diesen Spannungsteiler einkoppeln, bleibt das Signal- zu Rauschverhältnis unverändert. Wird das hybride Gate in einem definierten Abstand und somit mit einer definierten Kapazität montiert, so erhält man auch mit dieser Variante Signale, die proportional zu  $\Delta\Phi$  sind. Multipliziert man diese wiederum mit dem Verhältnis des Spannungsteilers, so erhält man genau  $\Delta\Phi$ . Da der Aufbau aber nicht exakt reproduzierbar ist, treten in der Praxis Abweichungen von ca. 10% auf. Um diese zu eliminieren, muss der Sensor nach seiner Fertigstellung noch über definierte elektrische Signale am Gate kalibriert werden. Somit ist diese Schaltungsvariante für den

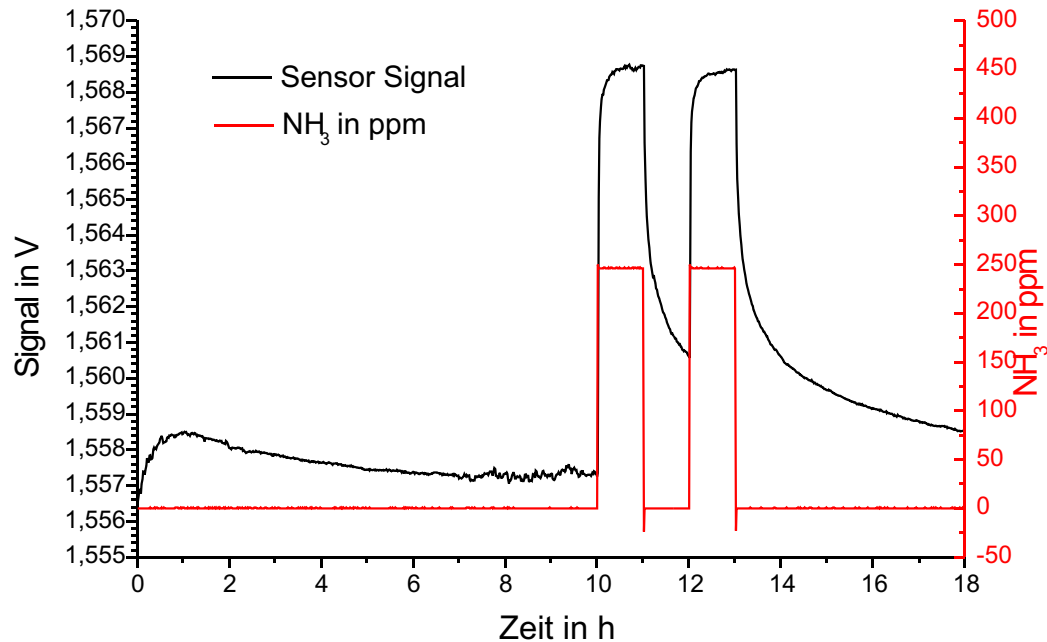


Abbildung 6.8: Einschaltverhalten eines Ammoniaksensors mit Titanitrid als sensitiver Schicht. Bereits nach 30 Minuten ist die relativ kleine Einschalt drift beendet.

Einsatz in Prototypen am besten geeignet, da sie sowohl Redundanz, Stabilität bezüglich Feuchte und Temperatur, sowie einfache Handhabung vereint. Letzteres wird ermöglicht, da die Elektronik einen gewählten Arbeitspunkt selbstständig anfährt und somit keine Potenziale von Hand mehr abgeglichen werden müssen.

### 6.3 Elektronik für das Transistorwell-Feedback

Um das im vorangegangenen Abschnitt erwähnte Prinzip des Transistorwell-Feedbacks in Prototypen zu integrieren, sind noch mehrere Überlegungen und Optimierungen notwendig. Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit der Realisierung einer Schaltung, die auf dem oben genannten Prinzip beruht und gleichzeitig die Signale von bis zu fünf Transistoren optimiert, verstärkt und ver-

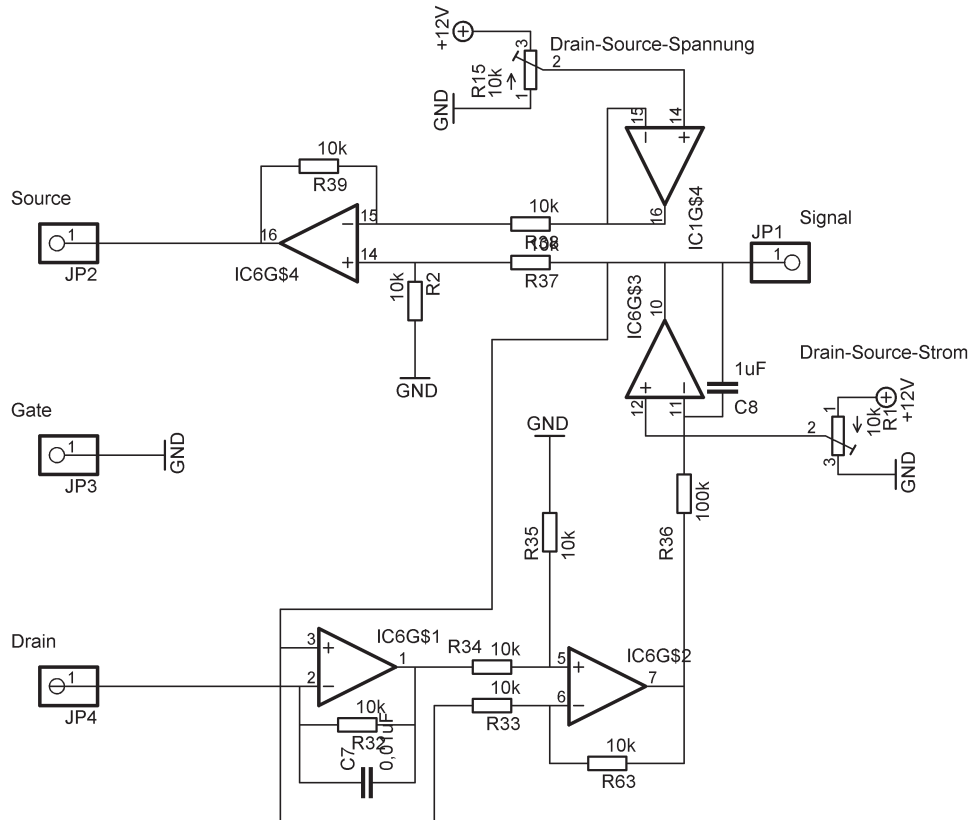


Abbildung 6.9: Schaltplan für das Transistorwell-Feedback

wertet. Die hierfür benötigten Baugruppen werden hier gezeigt und anhand von exemplarischen Schaltbildern erläutert. Der komplette Schaltplan inklusive Layout und Bestückungsplan befindet sich im Anhang. Bei der Planung der Schaltung wurde großes Augenmerk auf Kompaktheit und Stabilität gesetzt, Kostenerwägungen wurden vernachlässigt, da in näherer Zukunft eine vollständige Integration der Elektronik in den Transducer geplant ist. Aus diesem Grund kamen auch nur hochwertige OPVs zum Einsatz, die die Kosten für die gesamte Schaltung dominierten und daher auch für den hohen Preis von ca. 100 Euro pro Schaltung verantwortlich sind. Ihre Verwendung stellt aber sicher, dass die meisten verbleibenden Störeffekte vom Transducer verursacht werden. Um die Größe der Elektronik möglichst gering zu halten, sind mit Ausnahme der größeren Kondensatoren und der regelbaren Widerstände



alle verwendeten Bauteile in SMD<sup>2</sup>-Technik. Aus Kompatibilitätsgründen wurden die Steckverbindungen und deren Pinbelegung mit der Siemens AG im Vorfeld abgesprochen. Somit ist sicher gestellt, dass trotz unterschiedlicher Aufbauvarianten, sowohl Sensoren als auch Elektronik und Peripherie unter den Projektpartnern ausgetauscht werden können, um dadurch die Fehlersuche und die Weiterentwicklung zu erleichtern. Die Steckerbelegungen befinden sich ebenfalls im Anhang.

### 6.3.1 Spannungs- und Stromversorgung

Stabilisierte Betriebsspannungen und Stromquellen sind unerlässlich für eine stabile Elektronik. Daher wurde beim Design der Schaltung größtes Augenmerk auf beides gelegt. Die Betriebsspannung ist symmetrisch ausgelegt und beträgt +12V und -12V. Bereitgestellt wird sie durch zwei 12V Festspannungsregler, die ihrerseits von 15V Netzteilen gespeist werden. Um lastabhängige Schwankungen zu minimieren, befinden sich hinter den Festspannungsreglern noch je ein Elektrolytkondensator. Für die Sensorvarianten mit integrierter Heizung oder ESD-Schutz sind hierfür noch +5V Gleichspannung notwendig. Diese werden über einen Festspannungsregler realisiert. Zum Betrieb der Temperaturdiode wird eine Konstantstromquelle mit einem Ausgangsstrom von  $-100\mu\text{A}$  benötigt; dies wird mit einem OPV bewerkstelligt. Die folgende Abb. 6.10 zeigt die Schaltpläne für die verwendeten Spannungs- und Stromquellen exemplarisch.

Für den mobilen und daher batteriegestützten Einsatz wurden die Festspannungsregler überbrückt und die Spannungsversorgung mit zwei 12V Bleiakkus bewerkstelligt. Des Weiteren wurde mit einem weiteren OPV noch eine frei regelbare Spannungsquelle für spätere Erweiterungen integriert.

### 6.3.2 Ansteuerung von fünf parallel messenden FGFETs

Um fünf Kanäle parallel messen zu können, benötigt man die Schaltung aus Abb. 6.9 insgesamt fünfmal. Um die Bauteilanzahl zu reduzieren, ist jedoch die Drain-Source-Spannungseinstellung nur einmal für alle Kanäle vorhanden. Der Drain-Source-Strom kann jedoch für jeden Kanal individuell eingestellt werden. Die Spannungsversorgung ist ebenfalls nur einfach vorhanden, jedoch mit 100mA stark genug ausgelegt, um den stabilen Betrieb aller Transistoren

---

<sup>2</sup>Surface Mounted Device

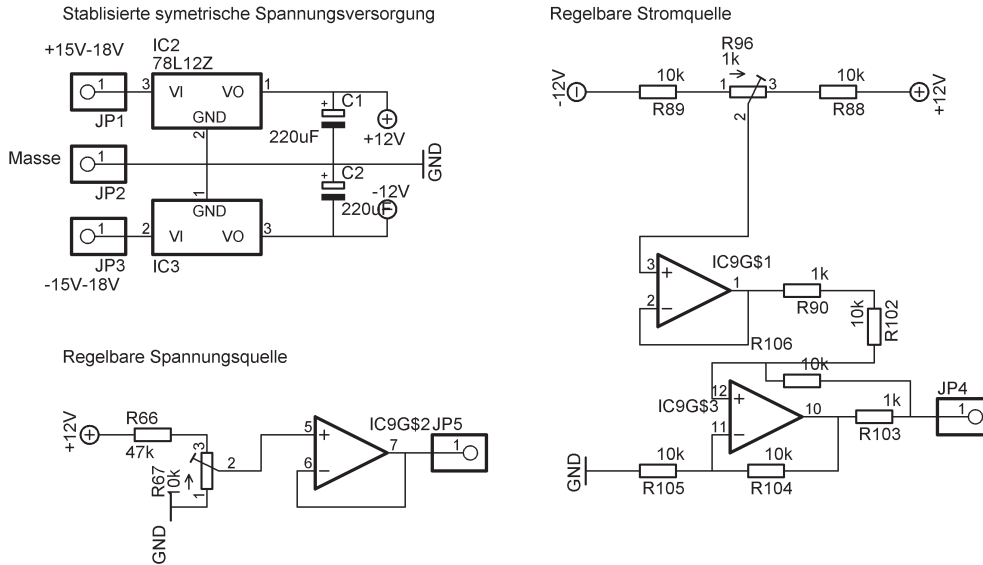


Abbildung 6.10: Schaltplan für stabilisierte Spannungs- und Stromquellen

zu gewährleisten. Der relativ hohe Stromverbrauch von bis zu 10mA pro Kanal wird zum größten Teil von den notwendigen Spannungsteilern verursacht. Diese sind jedoch absichtlich so niederohmig dimensioniert, damit Oberflächenwiderstände auf der Platine, die in der Größenordnung von einigen 100kOhm liegen können, sich nicht auf die Stabilität der Elektronik auswirken. Im späteren Fall der Integration in den Halbleiter würde dies keine Rolle mehr spielen und die Spannungsteiler können dann um Größenordnungen hochohmiger dimensioniert werden. Die fünf Kanäle sind im Layout alle gleich angelegt, so dass im Betrieb jederzeit die Zuordnung von Bauteilen zu den jeweiligen Kanälen möglich ist. Dies benötigt zwar etwas mehr Platz auf der Platine, vereinfacht aber die Fehlersuche und Diagnose im Betrieb deutlich.

### 6.3.3 Integration der Differenzbildung für vier Mess- und einen Referenztransistor

Um die bereits erwähnte Differenzbildung zur Kompensation von Quergasen oder Temperatureinflüssen zu ermöglichen, ist in die Elektronik eine zusätzliche Baugruppe integriert. In ihr kommen hochwertige Differenzverstärker zum Einsatz, in denen lasergetrimmte Widerstände eine präzise Differenzverstärkung gewährleisten. Über eine Jumperbrücke kann der Referenztransistor frei gewählt werden, so dass man beim Aufbau der Sensoren flexibel bleibt. Des Weiteren ist es ebenso über Jumper möglich, den Differenzmodus für jeden Kanal individuell anzuwählen oder ihn direkt zu betreiben - der Mischbetrieb ist ebenfalls möglich. Verzichtet man auf die Differenzbildung, so wird das Signal dennoch durch den IC geführt, lediglich das Vergleichspotenzial wird auf 0V gelegt. Gleichzeitig mit der Differenzbildung erfolgt in diesem IC auch der Offsetabgleich über die dafür vorgesehene Funktion des Differenzverstärkers. Somit erhält man am Ausgang immer ein stabiles, auf Null korrigiertes Signal, das optional auch schon temperatur- bzw. quergaskorrigiert ist. Der Schaltplan in der folgenden Abb. 6.11 zeigt die Beschaltung des verwendeten Differenzverstärkers schematisch für einen Kanal.

### 6.3.4 Signalverstärkung und -optimierung

Das bereits offsetkorrigierte Signal muss, um mit einfachen Mitteln gemessen werden zu können, im Anschluss verstärkt werden. Da  $\Delta\Phi$  üblicherweise im Bereich von 10mV bis einigen hundert Millivolt liegt, beträgt das Rohsignal des Transistorwannen-Feedbacks nur rund 10% davon. Um diese Signale auf eine besser messbare Größe von ca. 1V zu verstärken, ist nach der Differenzbildung eine Signalverstärkung integriert. Über einen Jumperblock kann die gewünschte Verstärkung in vier Schritten von 10-fach über 50- und 70-fach bis hin zu 110-fach eingestellt werden. Ist kein Jumper gesetzt, so beträgt die Verstärkung 10-fach und das Signal entspricht somit bei idealem Aufbau  $\Delta\Phi$ . Verwirklicht wurde die Verstärkung, wie aus Abb. 6.12 ersichtlich, mittels eines OPVs und eines Widerstandarrays.

Die Verstärkung des invertierenden Verstärkers errechnet sich wie folgt:

$$V_A = V_E \frac{R_1}{R_2} \quad (6.2)$$

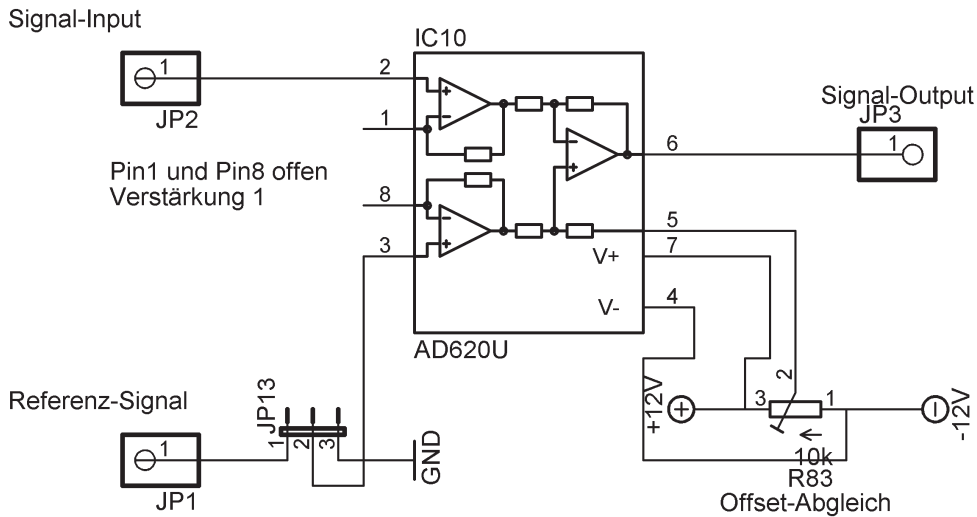


Abbildung 6.11: Beschaltung des verwendeten Differenzverstärkers für einen Kanal.

Um das Rauschen auf ein Minimum zu reduzieren, wird das verstärkte Signal im Anschluss noch mittels eines Tiefpasses gefiltert. Da alle auftretenden Gassignale eine Reaktionszeit von mindestens 0,1 Sekunden haben, ist die Trennfrequenz des Tiefpasses auf ca. 100Hz festgelegt. Die frequenzabhängige Spannung am Ausgang des Tiefpasses berechnet sich nach Formel 6.3.

$$V_A = -V_E \frac{R_1}{R_2(1 + R_1 j\omega c)} \quad (6.3)$$

Die Kombination aus Verstärker und Tiefpass garantieren leicht messbare Signale bei geringem Rauschen. Bei der 10-fachen Verstärkung entsprechen diese auch wahlweise  $\Delta\Phi$ , ein exakt montiertes hybrides Gate vorausgesetzt.

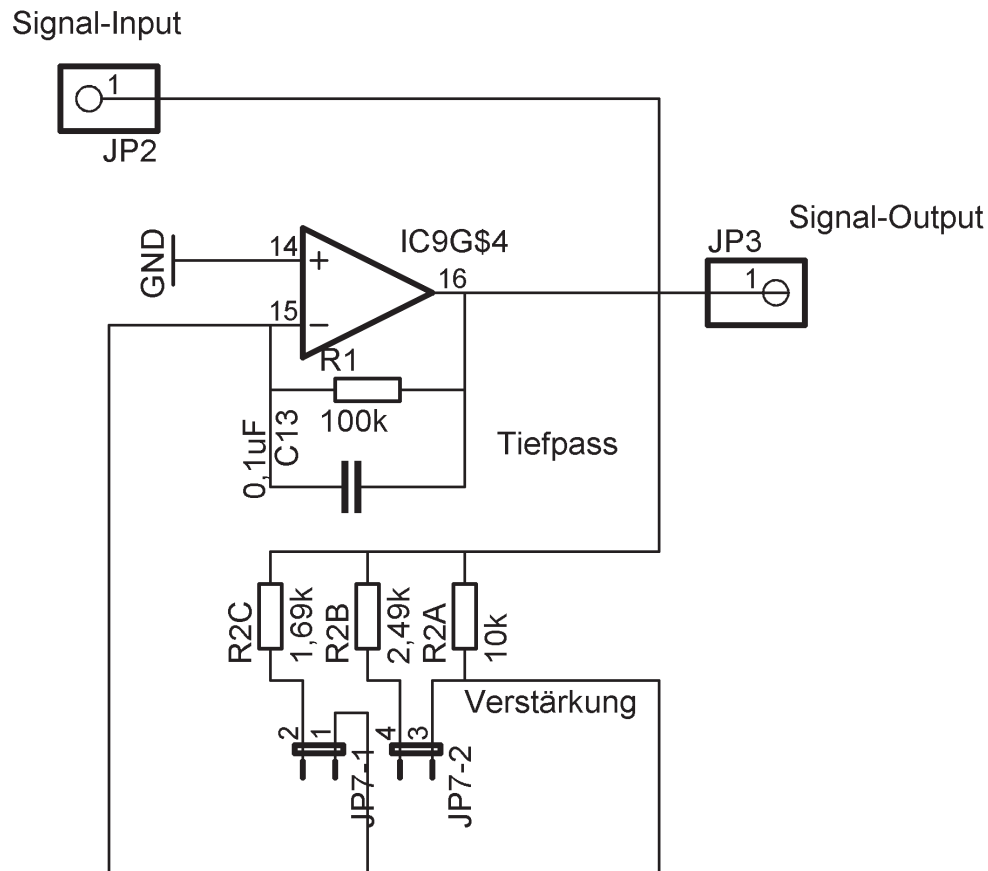


Abbildung 6.12: Schaltplan für die Signalverstärkung mit Tiefpass.

### 6.3.5 Stabilisierung der Elektronik gegen Feuchte und Temperatureinflüsse

Nicht nur der eigentliche Sensor selbst, auch die Ansteuerelektronik ist Umwelteinflüssen wie Feuchte oder Temperatur ausgesetzt. Die Feuchte kondensiert auf der Oberfläche der Platine und ermöglicht somit störende Leckströme. Um dies zu verhindern, sind einerseits, wie bereits erwähnt, sämtliche Widerstände entsprechend niederohmig gehalten. Des Weiteren wird die fertige Platine mit einem Klarlack beidseitig überzogen, um eine Kondensation von Wasser auf Leiterbahnen zu vermeiden. Um Temperatureinflüsse auf die Elektronik weitgehend auszuschließen, sind nur temperaturstabilisierte ICs verbaut. Bei den passiven Bauelementen im Besonderen bei den Widerständen muss man mit Tem-

peratureffekten rechnen. Besonders kritisch ist der Spannungsteiler für  $V_{DS}$ , da hier Schwankungen bedingt durch die Ausgangscharakteristik des Transistors sehr stark verstärkt werden. In der ersten Feldstudie der Fa. Grimm war darüber hinaus hierfür noch Metallschichtwiderstände mit einem Kohleschichtpotentiometer kombiniert. Bedingt durch das unterschiedliche Temperaturverhalten der beiden Materialien waren somit die Temperatureinflüsse sehr groß. In späteren Versionen ist daher nur ein Spannungsteiler aus Metallschichtwiderständen ohne Einstellungsmöglichkeiten verbaut. Ideal wäre für diesen Zweck eine temperaturstabilisierte Referenzspannungsquelle, die das Verwenden eines Spannungsteilers überflüssig machen würde. Leider sind diese jedoch nur für Referenzspannungen von über einem Volt erhältlich.

### 6.3.6 Integration einer Heizungssteuerung

Um die im Sensor vorhandene Heizung und Temperaturdiode nutzen zu können, ist noch eine angepasste Elektronik für die Heizungssteuerung nötig. Um Einflüsse auf die Ansteuerelektronik zu vermeiden, wurde diese auf einer Tochterkarte verwirklicht. Würden sich beide Schaltungen auf einer Platine befinden, so könnten bedingt durch die relativ hohen Ströme (einige hundert Milliampere) ungewollte Einkopplungen auf die Sensorsignale erfolgen. Zum Betrieb der Diode benötigt man eine Konstantstromquelle mit  $-100\mu\text{A}$  und eine Spannungsquelle mit 5V; beides wird von der Elektronik zur Verfügung gestellt. Nimmt man die temperaturabhängigen Signale der Diode auf, so erhält man den folgenden in Abb. 6.13 gezeigten Zusammenhang.

Um die Temperatursteuerung möglichst benutzerfreundlich zu halten, ist es sinnvoll, diesen Zusammenhang mittels einer kleinen Anlogschaltung zu übersetzen. Diese ist so ausgelegt, dass sie am Eingang des Sollwertes 1V Spannung als  $100^\circ\text{C}$  interpretiert und mit Hilfe der ermittelten Geradengleichung über Addierer und Multiplizierer das entsprechende Diodensignal errechnet. Dieses wird mit einem Differenzverstärker vom realen Diodensignal abgezogen und an einen Integrierer weitergegeben, der wiederum die Steuerung der Heizleistung übernimmt.

Die Steuerung der Polyheizung wird von einem Schaltregler übernommen, der seine Steuersignale von dem bereits erwähnten Integrierer erhält. Ein Schaltregler benötigt im Gegensatz zu einem normalen Spannungsregler noch externe Bauteile wie Spulen und Dioden. Er erzeugt ein hochfrequentes Wechselstromsignal, das über eine Spule und eine Diode wieder in Gleichspannung gewandelt wird. Mittels einer zusätzlichen Sense-Leitung misst der Schaltregler dieses Ausgangssignal und gleicht es lastabhängig an den Sollwert an. Wichtigster

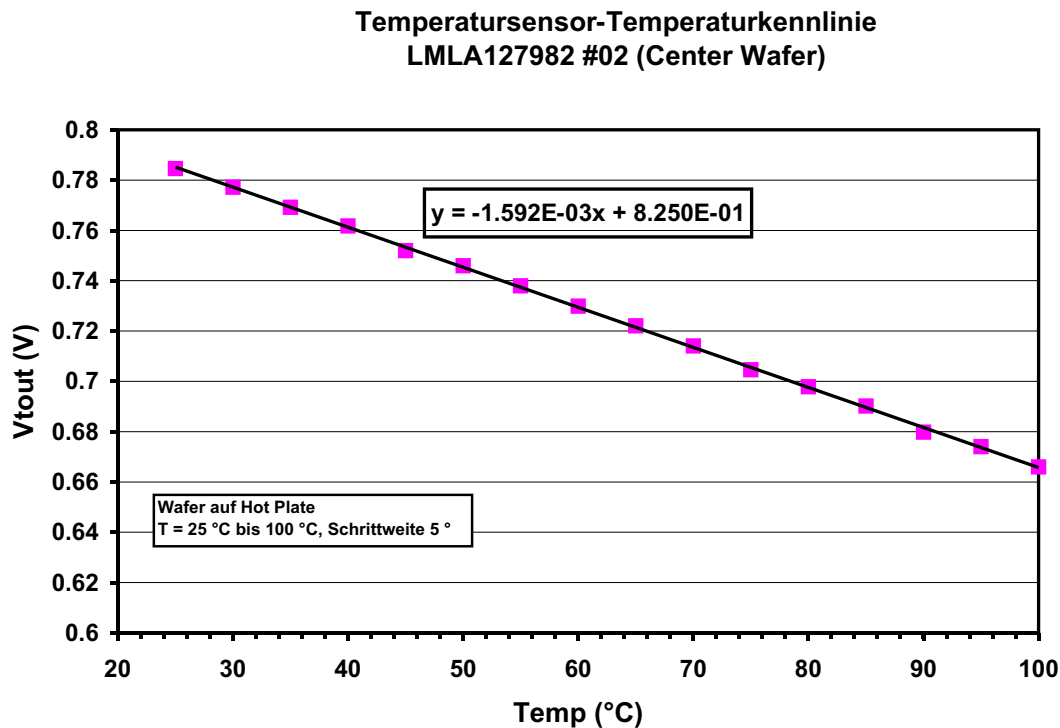


Abbildung 6.13: Signal der Temperaturdiode in Abhängigkeit der Temperatur.

Vorteil des Schaltreglers ist der hohe Wirkungsgrad von über 90%. Ein normaler Spannungsregler muss die überschüssige Leistung in Form von Wärme abgeben, was im Fall einer Heizungssteuerung mit mehreren Watt nur über einen sehr großen Kühlkörper möglich ist.

Leider konnte die Heizungsregelung noch nicht ausgiebig getestet werden, da die verfügbaren Transducer die bereits erwähnten Anomalien der Temperaturdiode zeigen. Durch die Einkopplung der Heizstroms in die Temperaturdiode beginnt die Heizungsregelung zu schwingen. Sobald die Heizung und Temperaturdiode vom ESD-Schutz getrennt werden, kann die Elektronik einwandfrei arbeiten.

## 6.4 Signalverarbeitung

Nachdem Sensoren und Elektronik im Zusammenspiel nun rauschfreie und reproduzierbar Signale liefern, ist es notwendig, sich über die weitere Verarbeitung der Messdaten Gedanken zu machen. Hauptschwierigkeit bei der In-

terpretation der Gassignale ist die relativ lange Ansprechzeit. So dauert es mitunter bis zu einigen Minuten, bis das Sensorsignal 90% des Maximalauschlags erreicht hat. Diese so genannte T90-Zeit ist eine wichtige Kenngröße für Gassensoren. An ihr wird in der Regel die Ansprechgeschwindigkeit des Sensors gemessen. Da das eigentliche Ansprechen, im Sinne von ersten Signalen, mit nur wenigen Sekunden deutlich schneller ist und auch die T50-Zeiten des Sensors in diesem Bereich liegen, stellt sich die Frage, inwieweit man das Ansprechverhalten des Sensors mit Hilfe der Signalverarbeitung optimieren kann. Ein weiteres Problem der Signalverarbeitung ist die Linearisierung der Gassignale, da der Sensor konzeptbedingt einen logarithmischen Signalverlauf zeigt.

Letzteres lässt sich einfach über eine geeignete Elektronik erreichen. Zusätzlich stecken in der Ableitung des Sensorsignals noch weitere hilfreiche Informationen zur Interpretation der Gassignale. Physikalisch korreliert die Ableitung des Gassignals mit der Oberflächenbedeckungsgeschwindigkeit. Je schneller die sensitive Oberfläche mit den Gasadsorbaten wechselwirkt, desto schneller ändert sich das Gassignal und desto höher fällt die Ableitung aus. Da die Oberflächenbedeckungsgeschwindigkeit linear mit der Gaskonzentration steigt, erwartet man hier einen linearen Zusammenhang, den man gut in Abb. 6.14 erkennen kann.

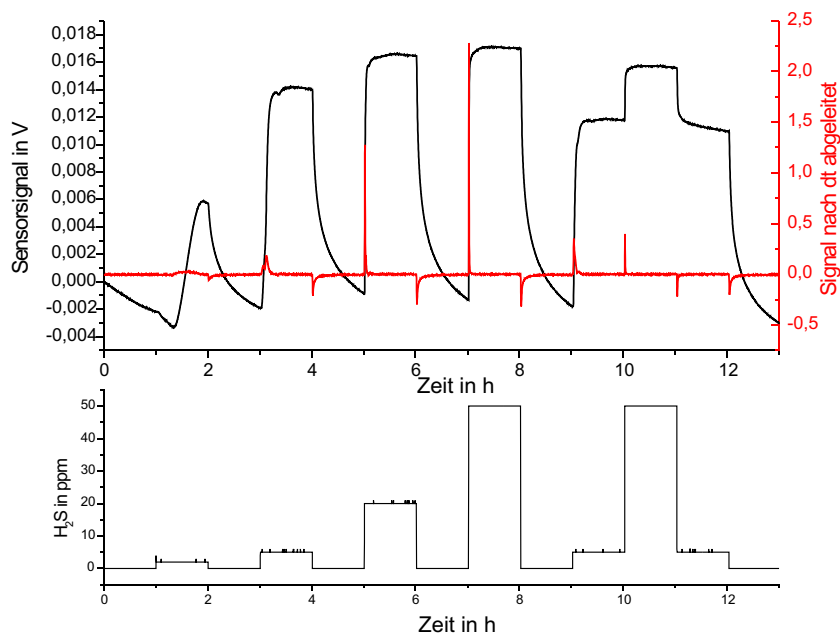


Abbildung 6.14: Ableitung und Rohsignal einer Schwefelwasserstoffmessung mit verschiedenen Konzentrationen und konstanter Temperatur



Da das Desorbitionsverhalten nur von der Temperatur der sensitiven Schicht abhängt, ist dort die Ableitung immer nahezu konstant. Betrachtet man nun das Ansprechverhalten des gezeigten Sensors bei verschiedenen Temperaturen und konstanten Gaspulsen, so erkennt man in Abb. 6.15, dass die Ableitung mit steigender Temperatur immer steiler wird.

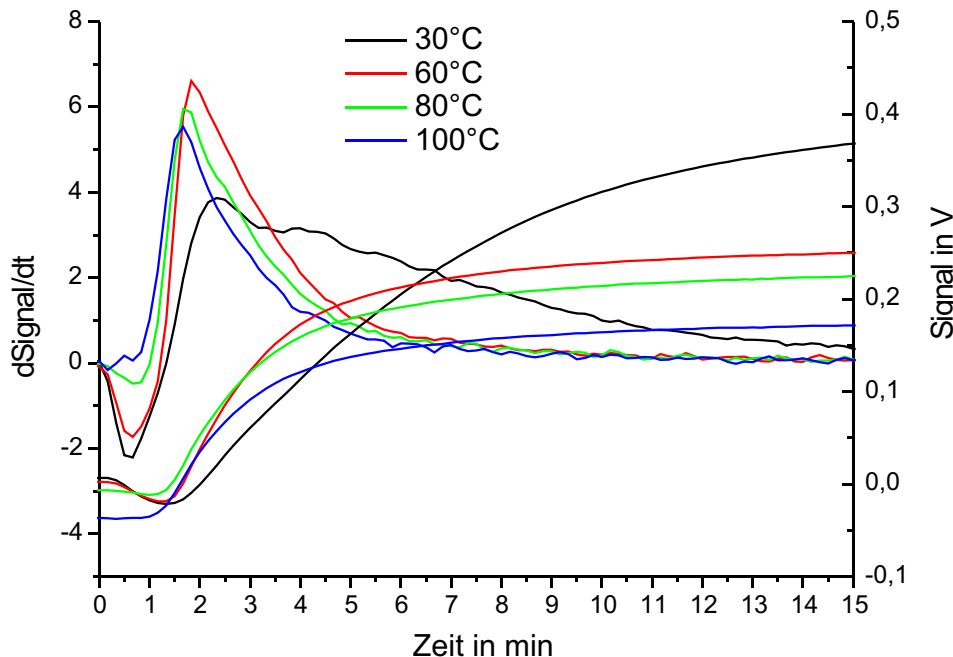


Abbildung 6.15: Ableitung und Rohsignal des Ansprechverhaltens eines Schwefelwasserstoffsensors bei verschiedenen Temperaturen

Bei höherer Temperatur finden die Wechselwirkungen an der Oberfläche beschleunigt statt. Die Verweildauer der Gasadsorbate verkürzt sich und es stellt sich daher schneller ein Gleichgewicht ein. Bei 60°C erhält man ein schnelles Ansprechen bei gleichzeitig hohen Signalen; bei steigender Temperatur überwiegt die Desorbition und die Gassignale werden deutlich geringer, ohne das Ansprechverhalten zu verbessern. Das Desorbitionsverhalten beim Abschalten des Gases ist z. B. im Falle des silberbasierenden Schwefelwasserstoffsensors so ungünstig, dass es bis zu einer Stunde dauert, um den Sensor bei Temperaturen von nur 60°C wieder auf seine Basislinie zurückzuführen. Hier gilt es wieder, einen sinnvollen Kompromiss zu finden.

Bildet man nun die Summe aus Ableitung und Rohsignal, so lässt sich das Ansprechverhalten des resultierenden Summensignals gegenüber dem Rohsignal bei schnellen Konzentrationswechseln deutlich verbessern, im oben gezeigten Fall sogar von fünf auf unter eine Minute. Dieses Signal korreliert jedoch nicht

mehr mit einer physikalischen Größe; es ist vielmehr eine Mischinformation, die während einer Gasänderung von der Ableitung und ansonsten vom Rohsignal dominiert wird.

# Kapitel 7

## Feldstudien

Um die Qualität der Sensoren objektiv beurteilen zu lassen, wurden mehrere Sensoren in Feldstudien von unabhängigen Instituten und Firmen getestet. Dabei erhielt die Fa. Grimm ebenso wie das Institut für Botanik in Kiel mehrere Wasserstoffsensoren, die mit Hilfe eines Referenztransistors gegen Temperaturschwankungen stabilisiert worden waren. An die Fa. Bernt Messtechnik wurden mehrere Schwefelwasserstoffsensoren ausgeliefert, die sich im Vergleich zu kommerziellen Sensoren bewähren sollten. Die Berichte liegen im Original an der Universität der Bundeswehr vor und können bei Bedarf angefordert werden [62] - [64].

### 7.1 Feldstudie der Fa. Grimm an Wasserstoffsensoren

Im Mittelpunkt der Tests der Fa. Grimm stand die Stabilität der Sensoren bezüglich Feuchte, Temperatur und Quergasen. Hierzu wurde der Sensor in einem klimatisch überwachten Raum aufgestellt, in dem sich ebenfalls ein Ofen befand, der im Betrieb diverse Quergase erzeugte. Die Gaszusammensetzung im Raum wurde während der Tests nicht gemessen, lediglich die Temperatur und Luftfeuchte wurden protokolliert. Da der Sensor nur an normaler Umgebungsluft arbeitete, war hier interessant, ob im Gegensatz zu den kontrollierten Laborbedingungen, bei denen nur synthetische Luft<sup>1</sup> oder reiner Stickstoff als Trägergase benutzt wurden, ein Unterschied in der Stabilität festgestellt wer-

---

<sup>1</sup>Mischung aus Sauerstoff und Stickstoff, entsprechend der natürlichen Zusammensetzung.

den kann.

Ein ähnlicher Test wurde bereits am Vorgängermodell durchgeführt. Dabei war eine starke Korrelation der Sensorsignale mit der Luftfeuchte und Temperatur festgestellt worden, so dass der Sensor nur unter klimatisch kontrollierten Bedingungen zuverlässig arbeitete. Die folgende Langzeitmessung in Abb. 7.1 der Fa. Grimm zeigt die damalige Feldstudie. Man erkennt deutlich die durch die Tag- und Nachtzyklen verursachten, temperaturbedingten Signalschwankungen. Darüber hinaus zeigt der Sensor im Verlauf mehrere Signalspitzen, die nicht von Wasserstoff verursacht werden.

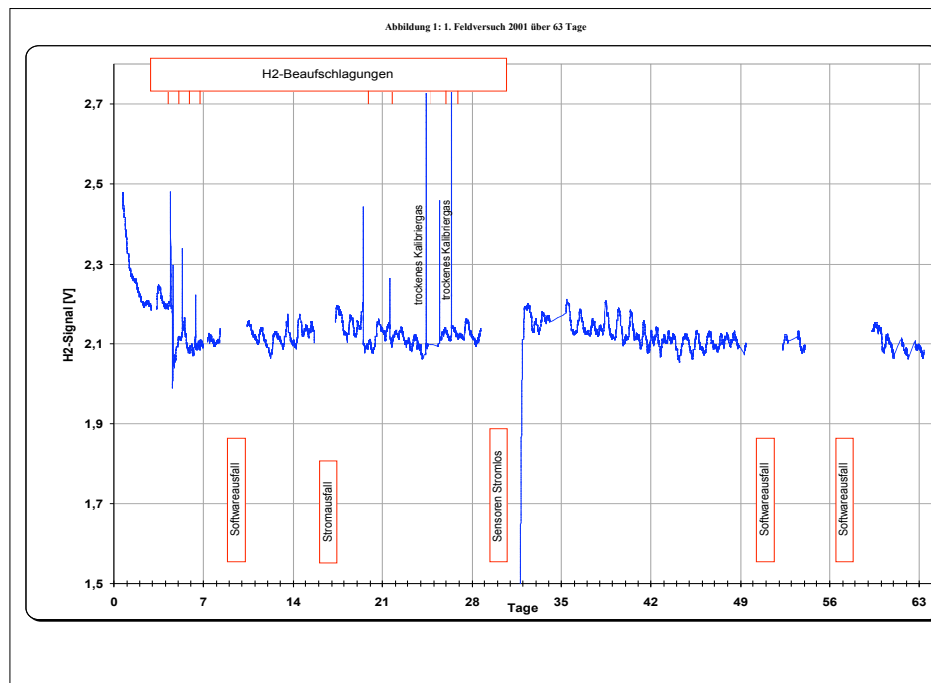


Abbildung 7.1: Messung aus der Feldstudie der Fa. Grimm am Vorgängermodell des Wasserstoffsensors. Das Sensorsignal zeigt deutlich die durch die Tag- und Nachtzyklen verursachten Temperaturschwankungen von nur wenigen °C.

Betrachtet man das Sensorsignal des aktuellen Sensors (grün) in Abb. 7.2, so fallen mit Ausnahme der drei gewollten Wasserstoffsignale keine signifikanten Signalausschläge auf. Die Wasserstoffsignale entstanden auf zwei Prozent Wasserstoff und heben sich gut vom Rauschen und etwaigen Störsignalen ab. Trotz der stark schwankenden Temperatur (hellblau) und Feuchte (lila) treten keine erkennbaren Sensorsignale auf.

Dies wird besonders deutlich, wenn man, wie in Abb. 7.3 die Sensorsignale

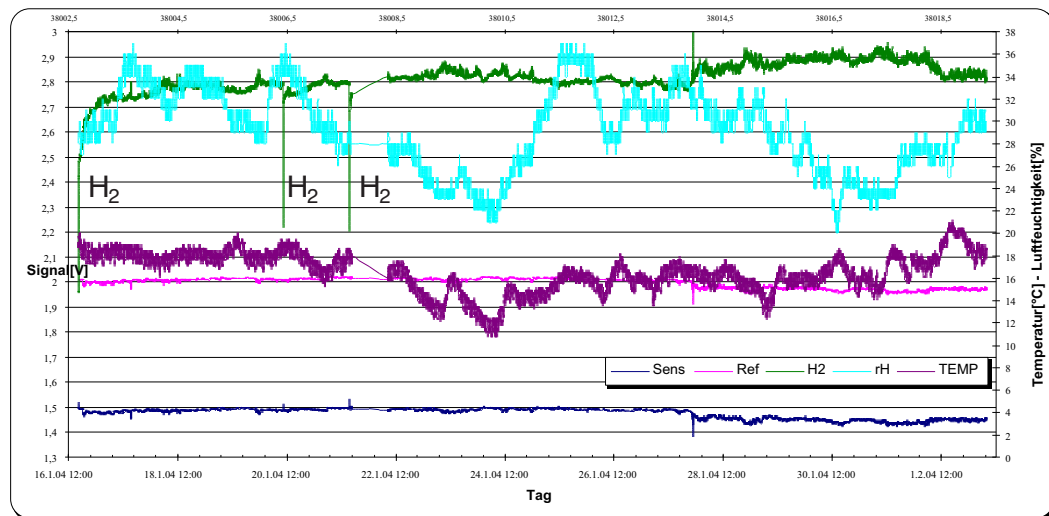


Abbildung 7.2: Messung aus der aktuellen Feldstudie der Fa. Grimm. Sens und Ref bezeichnen die Rohsignale, H2 steht für das verstärkte Differenzsignal. Die stark schwankenden Kurven TEMP und rH sind die protokollierte Temperatur und Luftfeuchte. Das Sensorsignal ist hier deutlich stabiler; es existieren jetzt auch keine regelmäßigen Störgrößen mehr. Die zwei Ausschläge im ersten Drittel sind die Sensorreaktionen auf 2% Wasserstoff-Prüfgas.

gegen Feuchte und Temperatur aufträgt. Da hier so gut wie keine Tendenz erkennbar ist, darf davon ausgegangen werden, dass die verbleibenden Signalfuktuationen weder von der relativen Luftfeuchte noch von der Temperatur der Umgebungsluft verursacht werden.

Rauschen kann als Ursache ausgeschlossen werden, da die Signale in Zeitspannen von mehreren Minuten bis Stunden sehr stabil sind. Dies kann man sehr gut erkennen wenn man einen Detailausschnitt von ca. vier Minuten in Abb. 7.4 betrachtet.

Somit zeigt diese Feldstudie, dass es gelungen ist, den aktuellen Sensor gegen Feuchte- und Temperaturschwankungen zu stabilisieren. Der Sensor würde sich somit gut als Gefahrensensor zur Wasserstoffdetektion eignen, da Gaskonzentrationen nahe der Explosionsgrenze von zwei Prozent gut erkannt werden können.

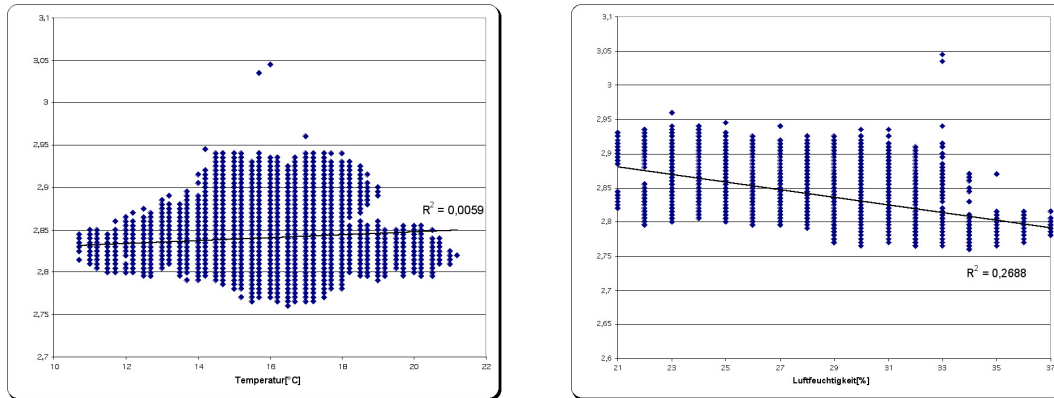


Abbildung 7.3: Betrachtet man die Sensorsignale in Abhängigkeit von Temperatur und Luftfeuchte, so lässt sich keine Korrelation mehr feststellen.

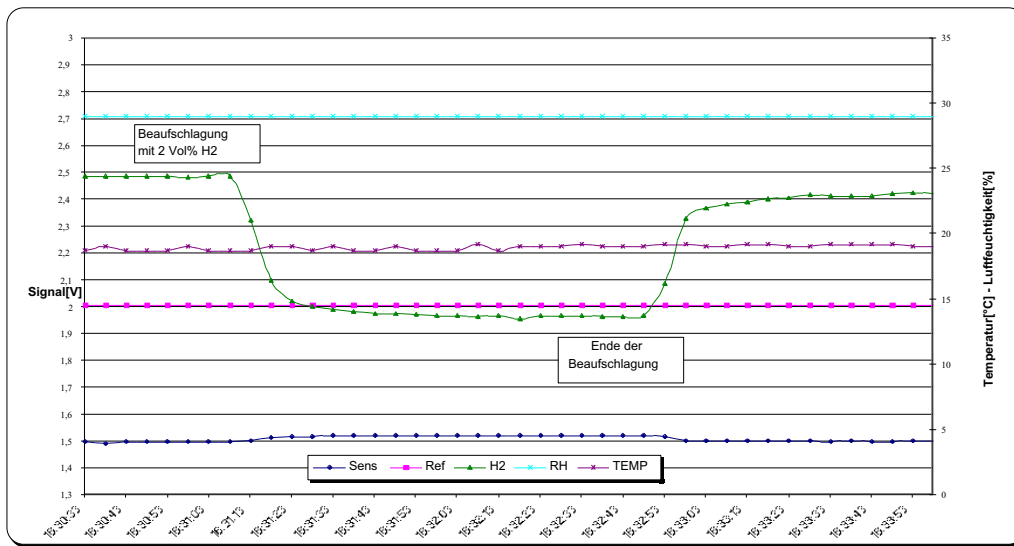


Abbildung 7.4: Detail aus der vorangegangenen Messung. Im Zeitfenster von ca. vier Minuten ist das Sensorsignal stabil und frei von Störgrößen.

## 7.2 Feldstudie an Wasserstoffsensoren bei hohen Luftfeuchten und Gaskonzentrationen

Am botanischen Institut der Christian-Albrechts-Universität in Kiel werden Algen zur Produktion von Wasserstoff eingesetzt. Um die Effektivität der Algen zu beurteilen, werden dort Wasserstoffsensoren benötigt, die in der Lage

sind, bei äußerst hohen Luftfeuchten von über 90% noch präzise die Gaskonzentration zu bestimmen. Bisher wurden die sehr aufwändigen Messungen mit Hilfe eines kommerziellen Gaschromatographen vorgenommen. Da die auftretenden Wasserstoffkonzentrationen hier nur geringfügig zwischen 90 und 100% schwanken, stehen bei dieser Applikation, bedingt durch das logarithmische Sensorverhalten, nur kleinste Signaländerungen zur Verfügung. Ziel war es zu überprüfen, ob der Sensor auch in diesem äußerst ungünstigen Grenzbereich noch sinnvoll arbeitet. Hierbei wäre auch ein Abmischen auf kleinere Konzentrationen nicht von Vorteil, da die Gasänderungen im Verhältnis dabei gleich bleiben würden.

Leider waren die gelieferten Sensoren nicht in der Lage, unter diesen Umweltbedingungen die kleinen Signale noch aufzulösen. Obwohl die Funktion der Sensoren über Kalibrierungsmessungen nachgewiesen wurde, konnte im Bereich von über 90% Wasserstoffkonzentration keine vernünftige Korrelation mit der Algenaktivität mehr nachgewiesen werden. Um bessere Ergebnisse erzielen zu können, müsste man daher den Sensor geheizt betreiben, um die effektive Luftfeuchte auf Werte von unter 90% zu reduzieren. Dies hätte jedoch zur Folge, dass die Gassättigung an der sensitiven Schicht bei noch kleineren Konzentrationen einsetzen würde. Dies wiederum würde die Signalhöhen noch weiter reduzieren. Somit erscheint der Sensor, zumindest im Bereich Wasserstoffdetektion, nicht für solch hohe Konzentrationen in Kombination mit nur kleinen Konzentrationsänderungen geeignet zu sein.

### 7.3 Feldstudie der Fa. Bernt an Schwefelwasserstoffsensoren

Ziel der Feldstudie war es, den neu entwickelten Schwefelwasserstoffsensor der Universität der Bundeswehr im Vergleich zu kommerziell erhältlichen Sensoren zu testen. Hierzu wurde ein Schwefelwasserstoffsensor mit Silber als sensitiver Schicht bei der Fa. Bernt Messtechnik vermessen und mit einem Halbleitersensor GM50457 sowie einer elektrochemischen Zelle vom Typ Sensorics H<sub>2</sub>S E 100 verglichen. Im Zuge des Tests wurden alle Sensoren mit steigenden Konzentrationen von 5 bis 200 ppm H<sub>2</sub>S beaufschlagt. Die folgende Abb. 7.5 zeigt die Signale des Halbleitersensors GM5057.

Die Ansprechzeiten und das Abklingen des Signals sind ebenso wie bei der elektrochemischen Zelle in Abb. 7.6 sehr schnell. Darüber hinaus verhalten sich die Gassignale nahezu linear zu der anliegenden Gaskonzentration. Beide Sensoren lösen im gemessenen Bereich zwischen 5 und 200 ppm gut auf und

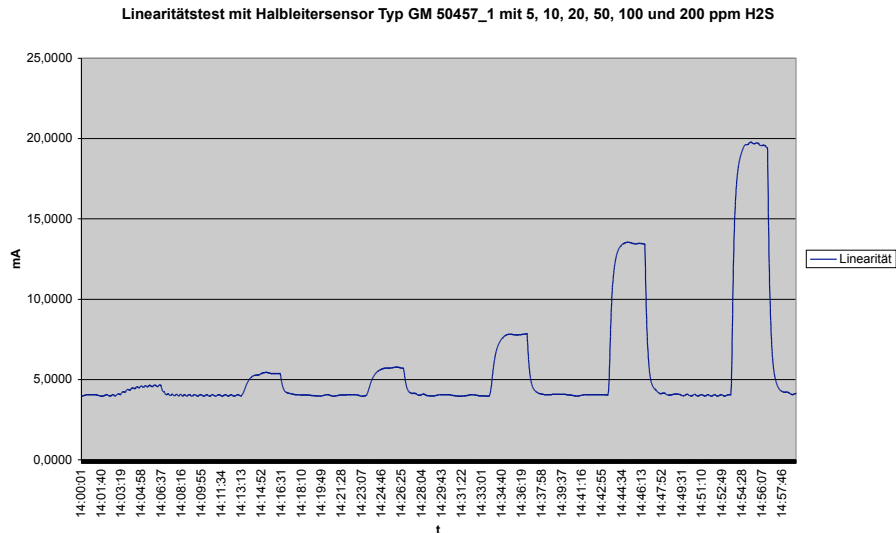


Abbildung 7.5: Im Rahmen der Feldstudie durchgeführte Schwefelwasserstoffmessung am Halbleitersensor GM50457.

verfügen über eine stabile Basislinie.

Die folgende Messung in Abb. 7.7 zeigt die analoge Messung mit dem Sensor der Universität der Bundeswehr. Die Signalförm unterscheidet sich auf den ersten Blick deutlich von den vorangegangenen Labormessungen. Dies ist eine Folge des von der Fa. Bernt Messtechnik verwendeten Messzyklus. Im Gegensatz zu den bisher gezeigten Gaspulsen, die durchweg im Bereich von ca. einer Stunde lagen, betrug hier die Pulsdauer nur ca. 3 Minuten, was offensichtlich für die kommerzielle Konkurrenz kein Problem darstellt. Da das Ansprechen des UniBW-Sensors schon im Bereich von wenigen Minuten liegt, wird die Signalförm stark vom Ansprech- und Abklingverhalten dominiert.

Davon abgesehen ist der Sensor jedoch in der Lage die verschiedenen Konzentrationen gut aufzulösen. Da bisher keine Linearisierung in die Elektronik integriert wurde, sind die gemessenen Signale nach wie vor logarithmisch. Besonders die Stabilität der Basislinie ist ausgezeichnet und steht den kommerziellen Konkurrenten in nichts nach. Wie der Wiederholungstest in Abb. 7.8 zeigt, sind die gemessenen Signale auch gut reproduzierbar.



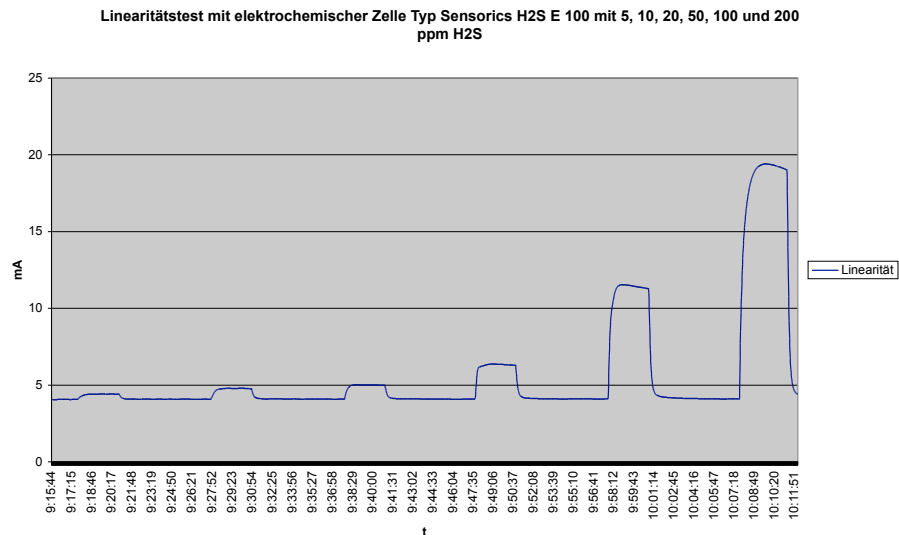


Abbildung 7.6: Im Rahmen der Feldstudie durchgeführte Schwefelwasserstoffmessung an der elektrochemischen Zelle vom Typ Sensorics H2S E 100.

Bedingt durch die logarithmische Kennlinie eignet sich der Sensor besonders gut für die Detektion eines großen Konzentrationsbereichs. Besonders die gute Empfindlichkeit bei kleinen Konzentrationen in Verbindung mit der stabilen Basislinie macht in als Gefahrensensor besonders interessant. Um das Ansprechverhalten zu verbessern und in den Bereich der beiden kommerziellen Sensoren vorzudringen, wäre eine weitere Schichtoptimierung notwendig. Besonders höhere Arbeitstemperaturen wären hier von Vorteil. Da hier aber das thermische Budget mit rund  $120^{\circ}\text{C}$  schon fast ausgenutzt ist, wären Tests mit dem SOIFGFET besonders vielversprechend.

Abschließend lässt sich zusammenfassen, dass der Sensor der Universität der Bundeswehr bezüglich Stabilität und Auflösungsvermögen durchaus mit kommerziellen Produkten konkurrieren kann. Lediglich die Reaktionszeiten sollten weiter optimiert werden.

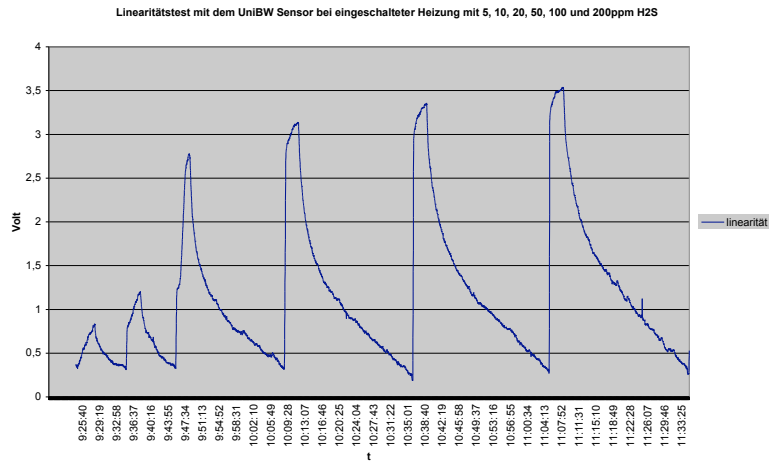


Abbildung 7.7: Im Rahmen der Feldstudie durchgeführte Schwefelwasserstoffmessung am Sensor der UniBW bei 120°C.

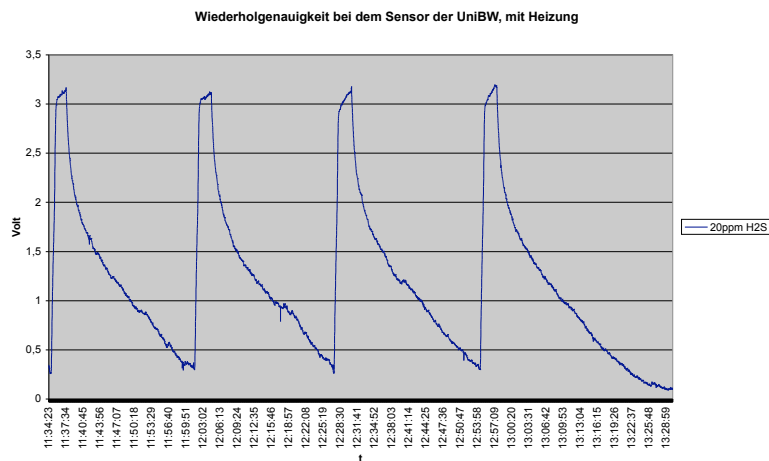


Abbildung 7.8: Wiederholungsgenauigkeit des UniBw-Sensors bei 120°C. Die Signalform des Sensors bleibt auch bei mehrfacher Gasbeaufschlagung identisch.

# Anhang

Im Anhang befindet sich der detaillierte Schaltplan zur Feedbacksteuerung über die Transistorwanne inklusive Bestückungsplan und Platinenlayout.

# Übersichtsplan: Wannensteuerung

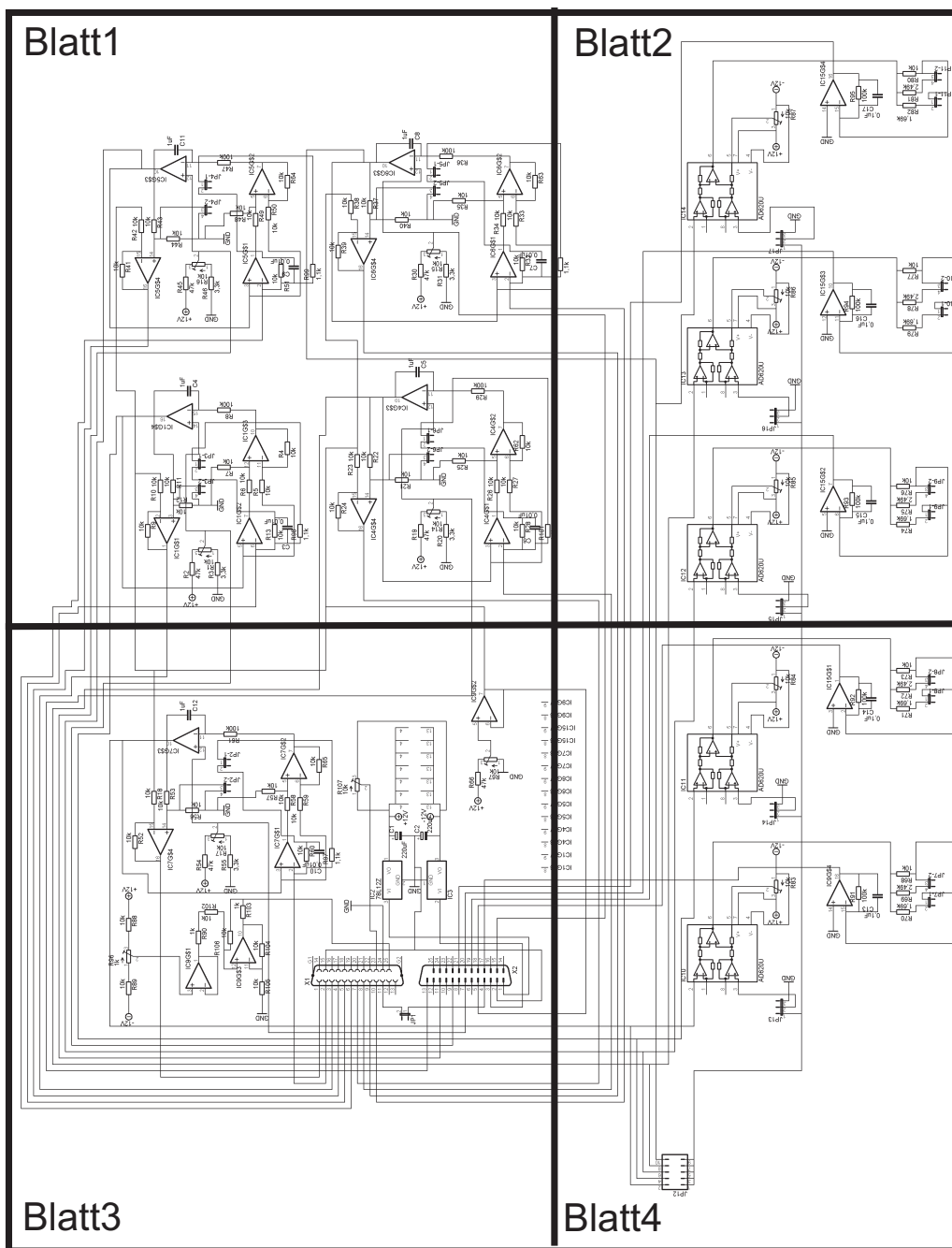


Abbildung 7.9: Übersichtsplan des Schaltplans der Wannensteuerung.

Blatt1

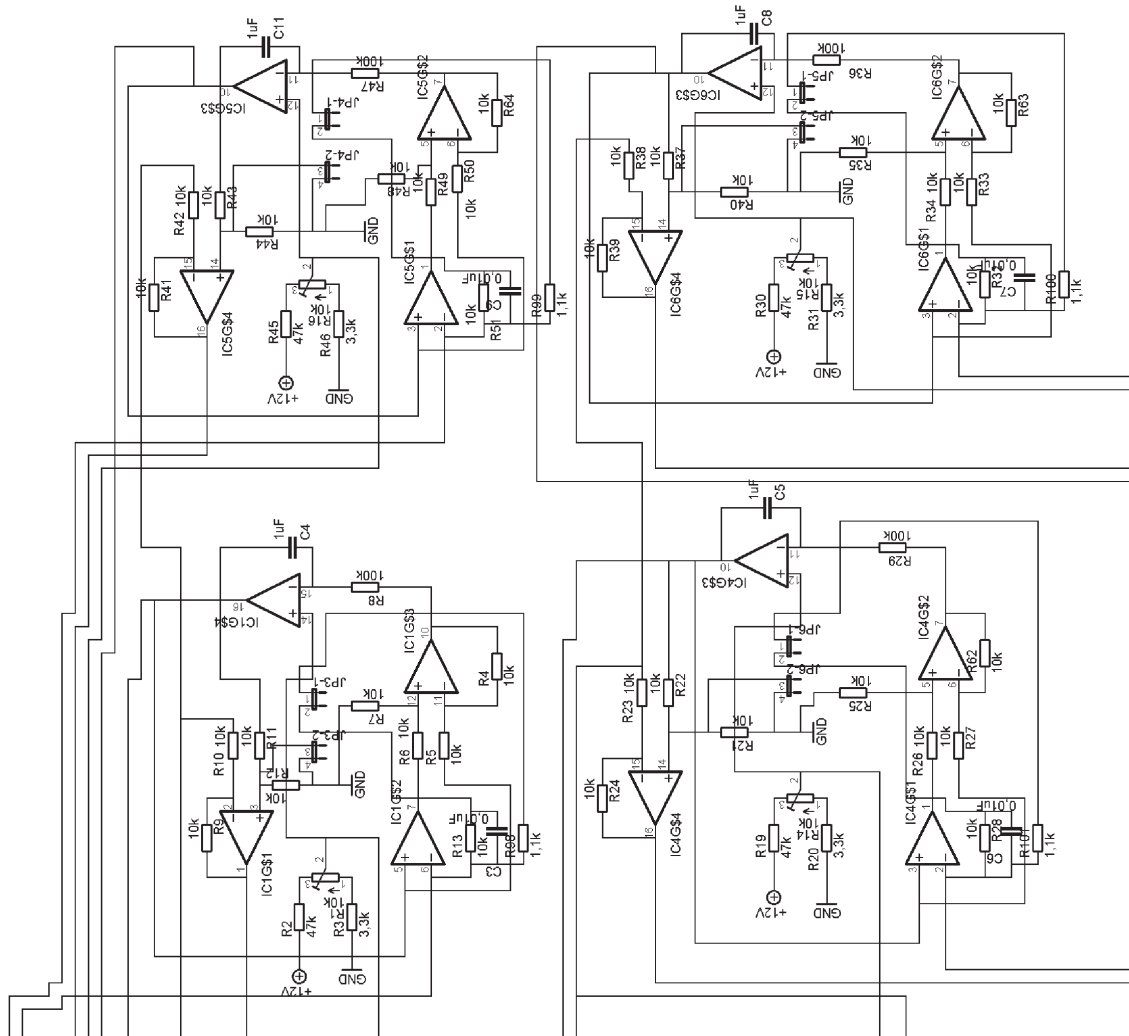


Abbildung 7.10: Blatt 1 des Schaltplans.

## Blatt2

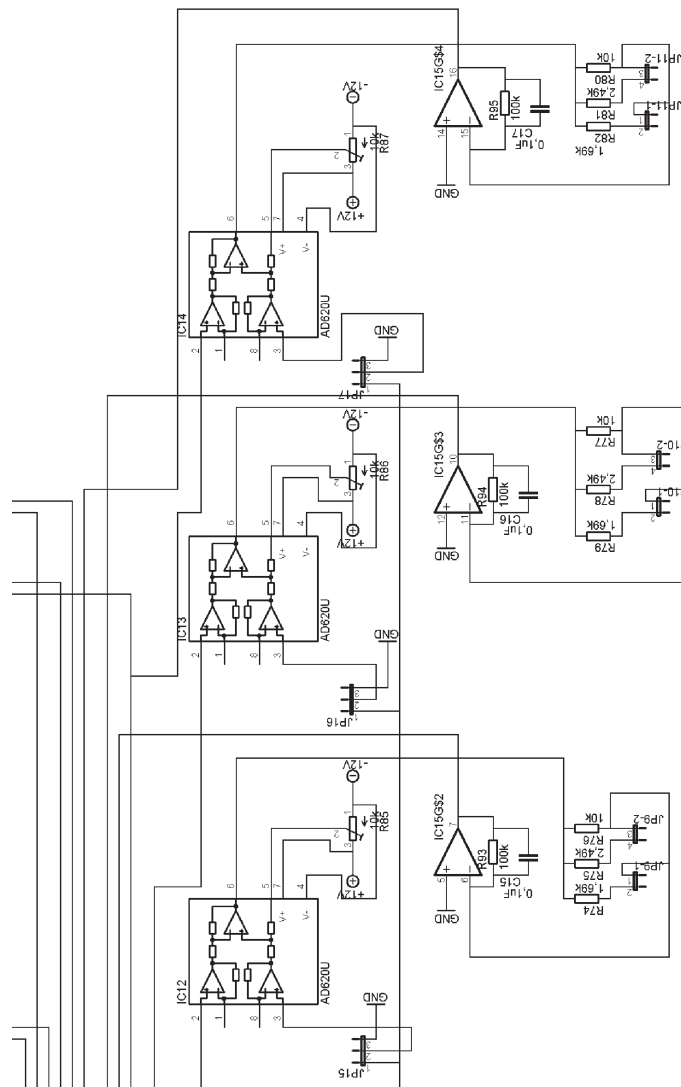


Abbildung 7.11: Blatt 2 des Schaltplans.

Blatt3

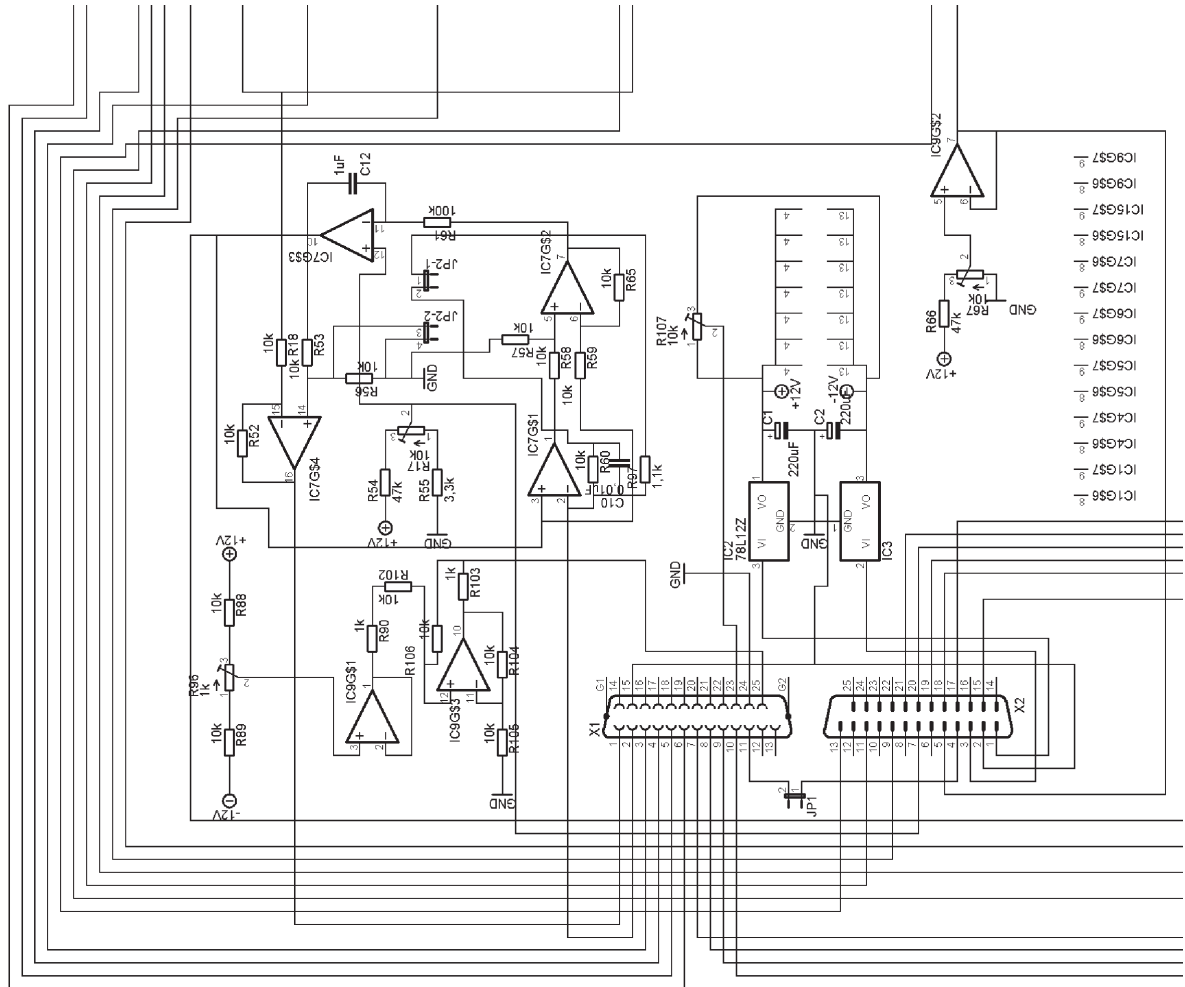


Abbildung 7.12: Blatt 3 des Schaltplans.

## Blatt4

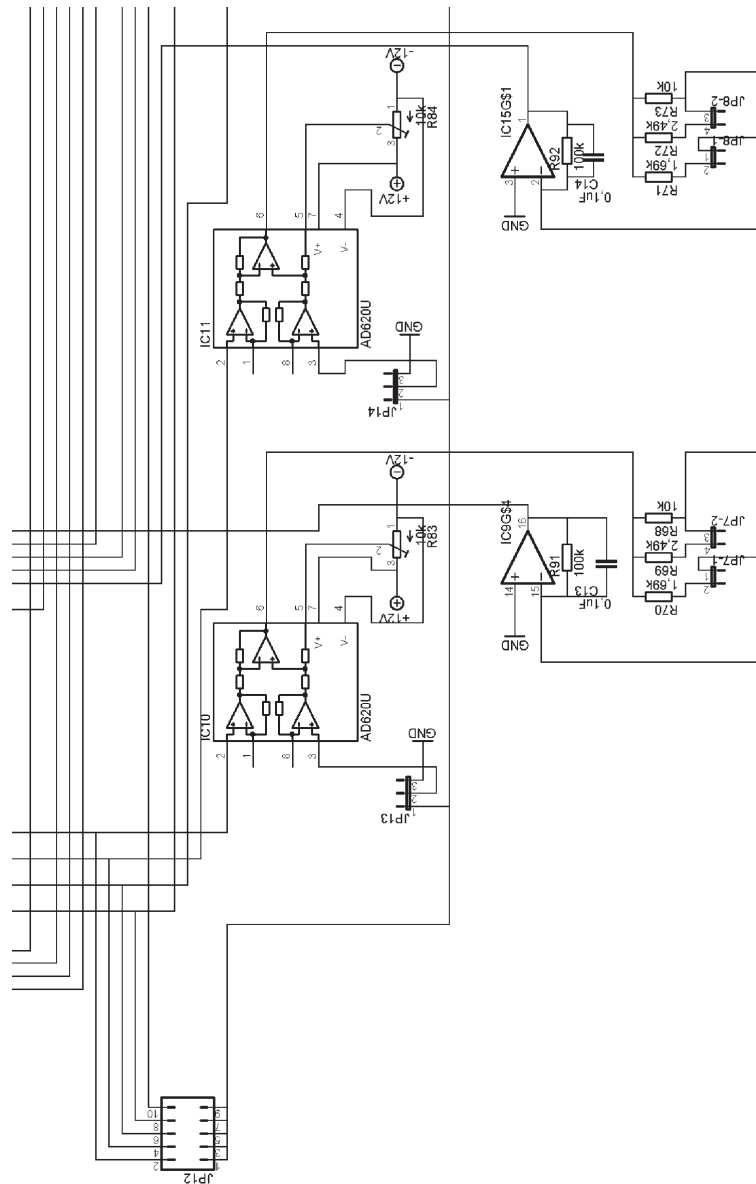


Abbildung 7.13: Blatt 4 des Schaltplans.



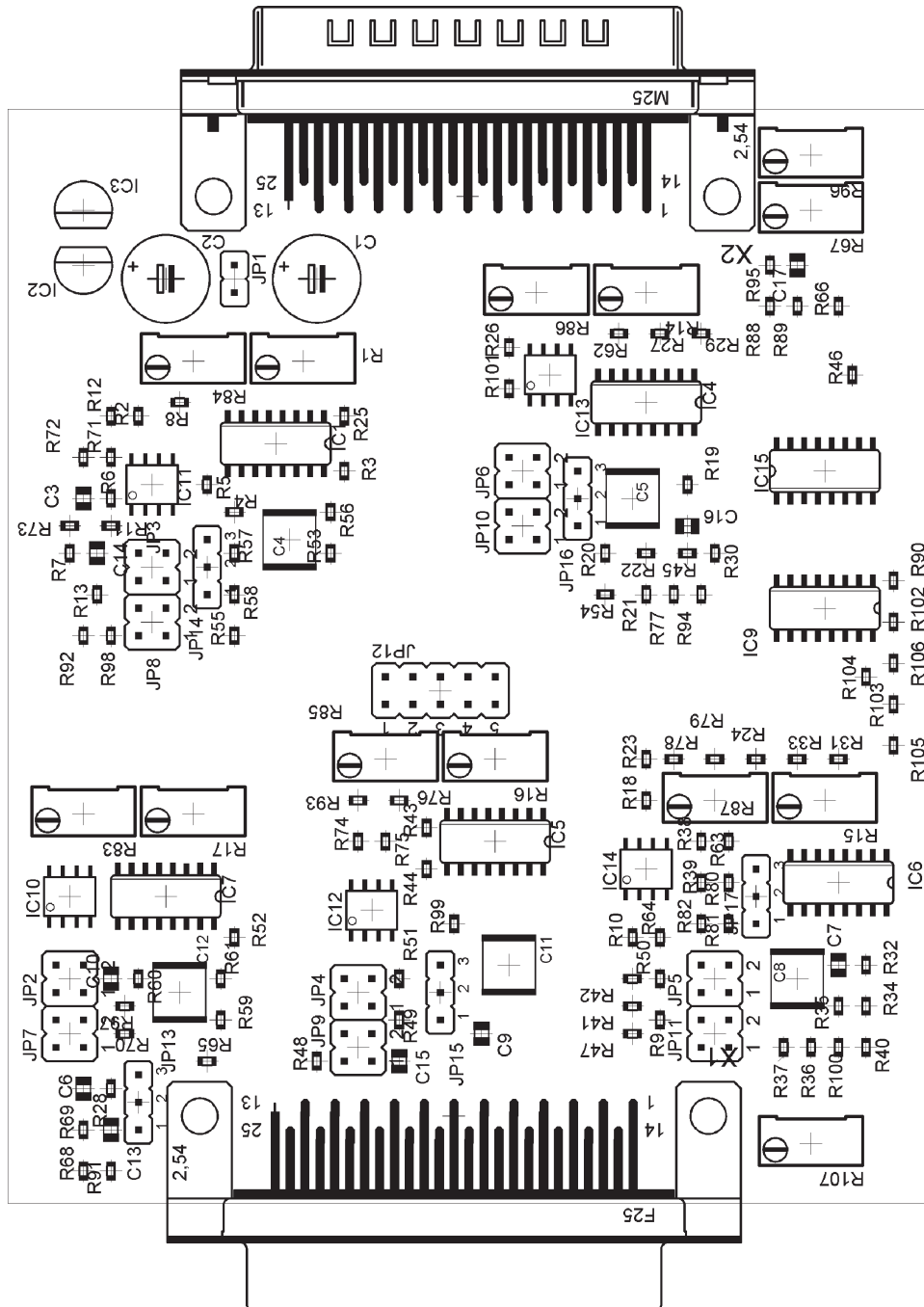


Abbildung 7.14: Bestückungsplan der Wannensteuerung.

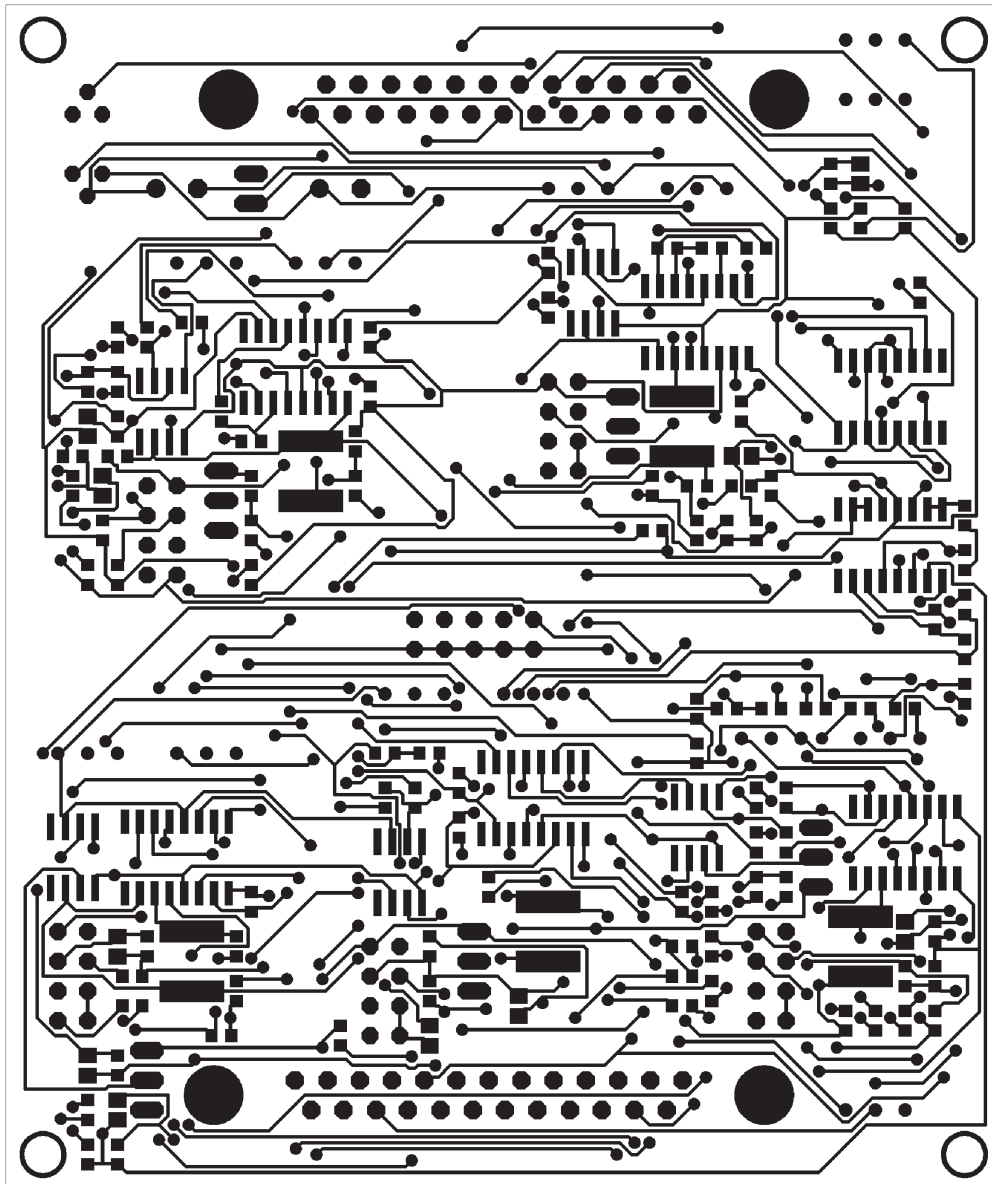


Abbildung 7.15: Layout der Platinenoberseite.

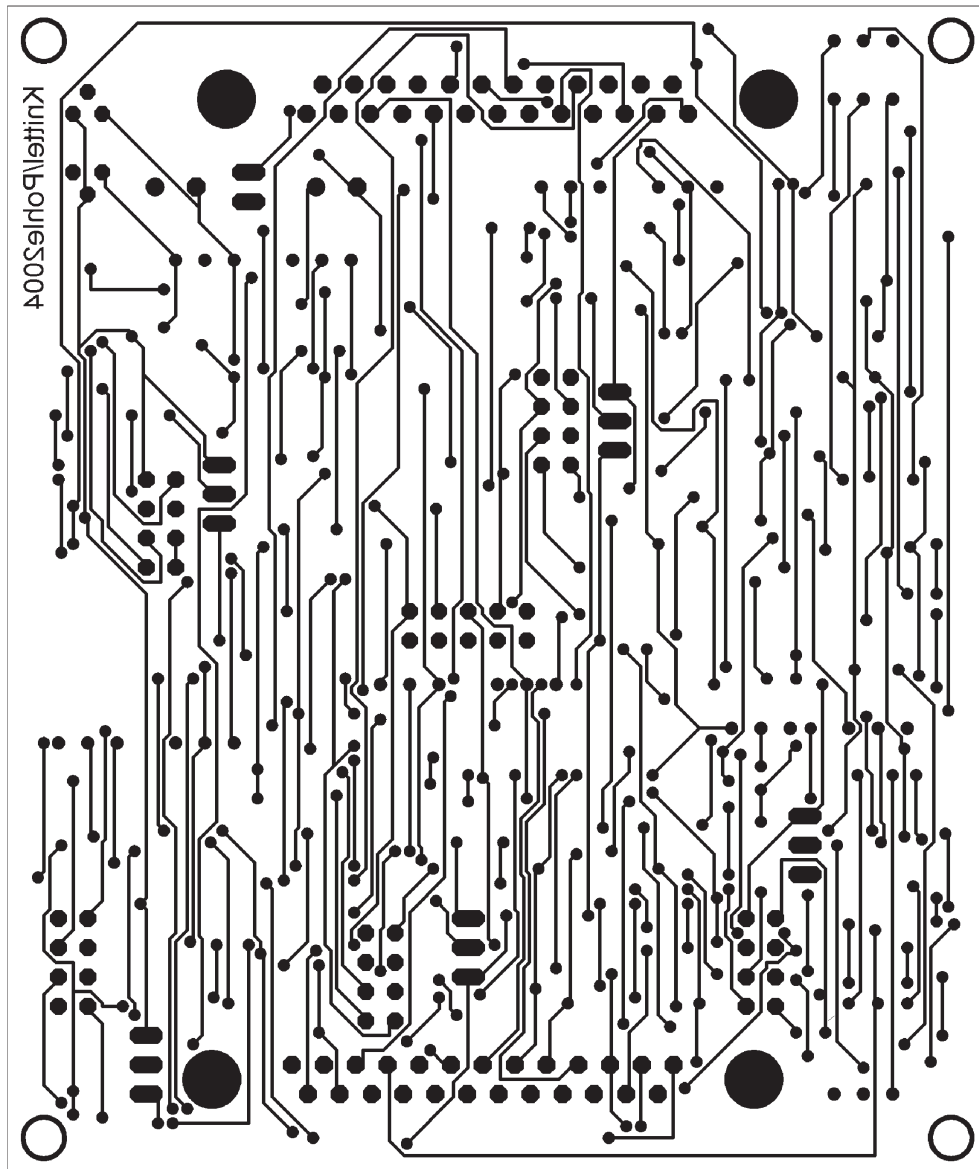


Abbildung 7.16: Layout der Platinenunterseite (spiegelverkehrt).



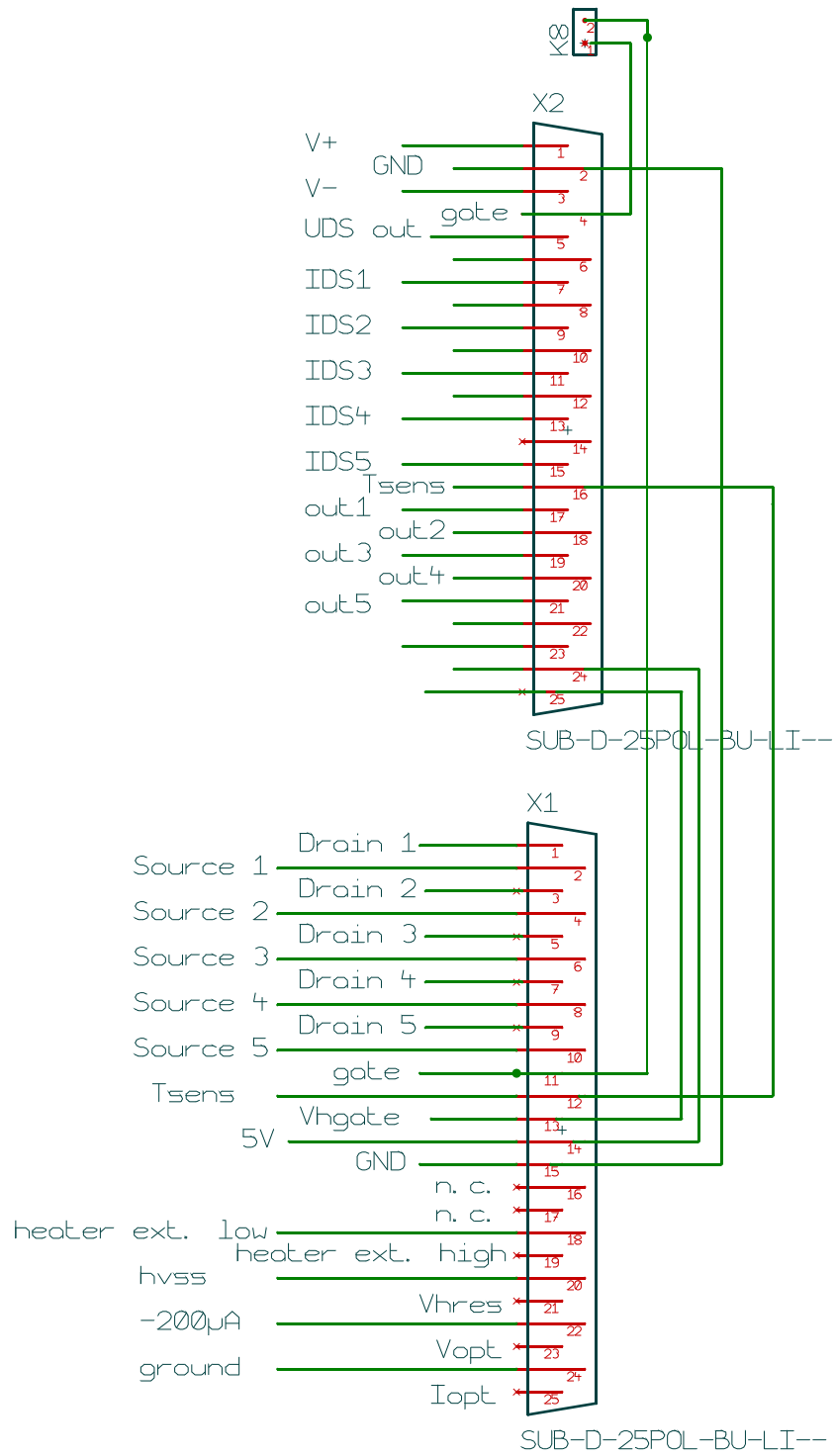
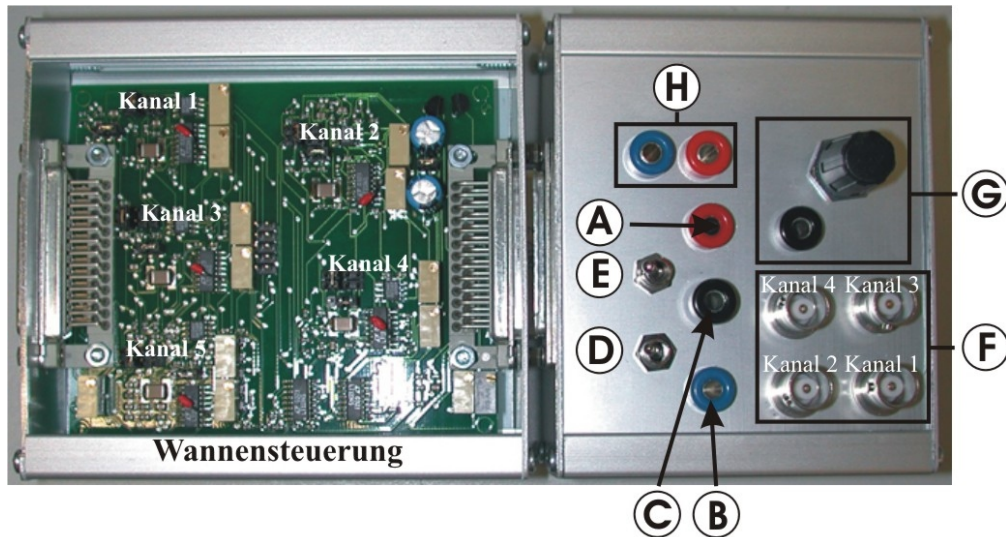


Abbildung 7.18: Pinbelegung der D-Sub25-Stecker.



- |                |   |
|----------------|---|
| Ⓐ U +15 V      | Ⓔ Testsignalschalter                                  |
| Ⓑ U -15V       | Ⓕ Sensor Kanaloutputs                                 |
| Ⓒ Masse        | Ⓖ Wahlschalter für Referenz- und Arbeitspunktspannung |
| Ⓓ Netzschalter | Ⓗ Chip Heizung (rot +)                                |

Abbildung 7.19: Elektronik im Gehäuse mit dem zugehörigen Anschlussterminal und Anschlussbelegung.

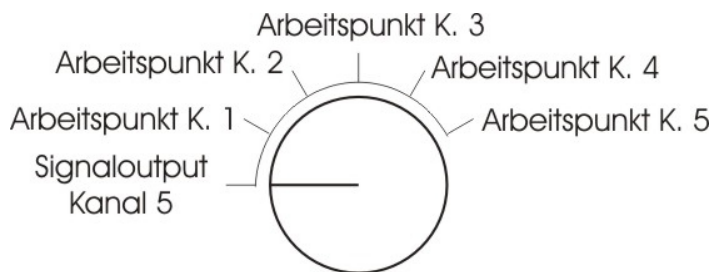


Abbildung 7.20: Belegung des Wahlschalters zum Abgleichen aller notwendigen Potenziale.

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Bändermodell für Halbleiter-Oberflächen . . . . .	10
1.2	Schematische Darstellung der Bindungsenergie bei Physi- und Chemisorbtion . . . . .	12
1.3	Thermische Desorbtion von Sauerstoff auf ZnO als Funktion der Temperatur [3] . . . . .	13
1.4	Prinzip zur Messung der Kontaktspannungen mittels eines schwingenden Kondensators (Kelvin-Sonde) . . . . .	15
1.5	Wasserstoff-Messung mit einer Kelvin-Sonde bei Raumtemperatur. Sensitives Material: Platin; Referenzelektrode: Gold . . . . .	16
2.1	Bänderdiagramm eines spannungslosen MIS-Kondensators [17] . . . . .	18
2.2	Bänderdiagramm eines spannungslosen MAIS [17] . . . . .	20
2.3	Schematische Darstellung des sog. Lundström-Sensors . . . . .	20
2.4	Schematische Darstellung des SGFET nach Janata . . . . .	21
2.5	REM-Bild des monolytischen SGFET mit integriertem Luftspalt [23] . . . . .	22
2.6	Schematischer Aufbau des HSGFET mit integriertem Gaseinlass . . . . .	23
2.7	Schematische Darstellung des FGFETs . . . . .	24

---

2.8	Ersatzschaltbild für den FGFET . . . . .	25
2.9	Leckströme im Transistor: a) lateral auf Silizium-Substrat; b) lateral auf SOI; c) vertikal auf SOI . . . . .	27
2.10	Schematischer Aufbau des SOIFGFET . . . . .	28
2.11	REM-Aufnahme des vertikalen Transistors auf einem SOI-Substrat	28
2.12	Foto des SOIFGFET, hergestellt im Reinraum der Universität der Bundeswehr; fertig montiert mit hybridem Gate auf TO16-Sockel. . . . .	29
2.13	Transferkennlinienschar des hybriden SOIFGFETs. Er liefert, verglichen mit dem Micronas-Transducer, gleichwertige Steilheiten bei einem ungünstigeren Spannungsteiler von 1:30. . . . .	30
2.14	Der isotherme Punkt ist beim SOIFGFET über einen deutlich größeren Temperaturbereich nutzbar als dies beim Micronas-Transducer der Fall ist. . . . .	31
3.1	4-Zoll-Wafer der Fa. Micronas . . . . .	34
3.2	Sensoren 1-5 mit zusätzlichen Teststrukturen der Rev. 1. . . . .	36
3.3	Mit zunehmender Heizspannung an der internen Polyheizung weicht die intern gemessene Temperatur immer weiter von der realen ab. . . . .	38
3.4	Die dünnen Stege aus Epoxydharzplatten stellen eine ideale thermische Isolation zur Minimierung der Heizleistung dar. . . . .	39
3.5	Mittels Dünndrahtbonden wird der Sensor mit dem TO16-Sockel verbunden. . . . .	40
3.6	Sensor auf dem TO16-Sockel mit passender Schutzkappe und Aluminiumgehäuse mit Teflondurchführungen. . . . .	41
3.7	GasFET-Messplatz: Die Messkammer befindet sich in einer Klimakammer. Die Messwerterfassung erfolgt über eine 10-Kanal-Multiplexerkarte. . . . .	43



4.1	Kelvin-Sonden-Messplatz mit drei Kelvin-Sonden und der Gasversorgung. . . . .	46
4.2	Schematische Darstellung der Röntgen-Elektron-Wechselwirkung des XPS-Analyseverfahrens. . . . .	47
4.3	Ergebnisse der XPS-Analyse der untersuchten Silberschichten: Bei Raumtemperatur bis 150°C reagiert Silberoxid mit Schwefelwasserstoff zu Silbersulfid; oberhalb dieser Temperatur dreht sich der Prozess um und über 200°C zerfällt Silberoxid in Silber und Sauerstoff. . . . .	49
4.4	Messungen mit Schwefelwasserstoff auf Silberoxid in der Kelvin-Sonde bei verschiedenen Temperaturen . . . . .	50
4.5	Schwefelwasserstoffmessung mit dem FGFET und Silberoxid als sensitive Schicht bei ca. 80°C . . . . .	51
4.6	Gasmessung mit Chromoxid als sensitives Material in der Kelvin-Sonde bei verschiedenen Temperaturen . . . . .	52
4.7	Da mit XPS im UHV noch Chlor auf der Oberfläche nachgewiesen werden kann, ist dies der direkte Nachweis des Goldchlorids, das sich beim Kontakt von Gold mit Chlor bildet. . . . .	53
4.8	Nach Tempern bei ca. 200°C befindet sich kein Chlor mehr auf der Oberfläche. . . . .	54
4.9	Selbst auf kleinste Chlorkonzentrationen reagiert der GasFET mit Gold als sensitiver Schicht deutlich. Allerdings ist der Prozess bei Raumtemperatur irreversibel. . . . .	55
4.10	Mit steigender Temperatur lässt sich die Reaktion des Goldes auf Chlor umkehren. Man erhält einen reversiblen Chlorsensor. . . . .	56
4.11	Reversible Chlormessung mit dem FGFET und Au als sensitiver Schicht bei ca. 180°C. . . . .	56
4.12	Germanium mono- und polykristallin auf Ethanol in der Kelvin-Sonde. . . . .	57
4.13	REM-Aufnahmen des poly- und monokristallinen Germaniums. . . . .	58

- 
- 4.14 Die Gasreaktion auf Sauerstoff und Kohlendioxid von Blut in der Kelvin-Sonde. . . . . 59
- 4.15 Hybrides Gate aus Silizium. Die Klebelaschen am Rand sind jeweils  $50\mu\text{m}$  tief geätzt. Die fünf sensitiven Materialien (Platin, Gold, Silber, CuPhtc, Titanitrid) wurden mittels Fotolithografie und Lift-off strukturiert. . . . . 60
- 5.1 Reduzierung des Rauschens durch Mittelwertbildung und Tiefpass 62
- 5.2 Signalhöhe und Desorbtiionsverhalten eines  $H_2S$ -Sensors in Abhängigkeit von der Temperatur . . . . . 64
- 5.3 Kompensation von Temperatureinflüssen durch einen Referenztransistor. Beide Transistoren befinden sich leicht außerhalb des isothermen Punktes. . . . . 66
- 5.4 Trotz des Guardrings tritt beim FGFET feuchteinduzierte Drift auf. . . . . 68
- 5.5 Integrierte Heizung des Micronas-Transducers. . . . . 69
- 5.6 Feuchtereaktion von PECVD- und LPCVD-Nitrid in der Kelvin-Sonde . . . . . 71
- 5.7 Schematische Moleküldarstellung des hydrophoben n-Octadecyltrichlorsilan 71
- 5.8 Passivierung von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  mit ODTS . . . . . 72
- 5.9 Der mit n-Octadecyltrichlorsilan passivierte Gassensor ist selbst bei hohen Feuchten noch stabil. Der hier gezeigte ungeheizte Wasserstoffsensoren verwendet Platin als sensitive Schicht. . . . . 73
- 5.10 Querempfindlichkeiten zweier Wasserstoffsensoren, mit und ohne Aktivkohlefilter, im Vergleich. Die Konzentrationen der verschiedenen Gase liegen in der Nähe ihres jeweiligen MAK-Wertes. 74
- 5.11 Silber zeigt in der Kelvin Sonde bei  $80^\circ\text{C}$  und  $130^\circ\text{C}$  geringere Querempfindlichkeiten als bei Raumtemperatur. Obwohl die Empfindlichkeit für das Zielgas Schwefelwasserstoff ebenfalls leicht sinkt, ist das Signal des geheizten Sensors aussagekräftiger. 75

5.12	Die Querempfindlichkeit des Wasserstoffsensors auf Ammoniak wird durch einen zusätzlichen Ammoniaksensor mit TiN als sensitiver Schicht und geeignete Differenzbildung vom eigentlichen Wasserstoffsignal unterscheidbar. . . . .	76
5.13	Schematische Darstellung der behandelten Aluminiumoberflächen (links: Natürliches Oxid; mitte: Mit Kieselsäure behandelt; rechts: Mit ODTS passiviert) . . . . .	78
5.14	Passivierte Aluminiumoberfläche (links) im Vergleich zu unbehandeltem Aluminium (rechts) . . . . .	79
5.15	Ätzdauer für 110nm Aluminium mit verschiedenen Passivierungen	80
6.1	Schematische Darstellung der Schaltung zum Betrieb mit konstanten Potenzialen. . . . .	82
6.2	Schaltplan zum Betrieb mit konstanten Potenzialen. . . . .	83
6.3	Wasserstoffmessung mit Platin als sensitiver Schicht bei konstanten Potenzialen und 22°C. . . . .	84
6.4	Blockschaltbild der Feedback-Steuerung über das hybride Gate .	85
6.5	Wasserstoffmessung mit Platin als sensitiver Schicht bei 22°C. Das Feedback wurde über das hybride Gate realisiert. . . . .	86
6.6	Foto der Elektronik für das Feedback über das hybride Gate: Liefert unter Laborbedingungen gute Ergebnisse mit einem Signal, das direkt $\Delta\Phi$ entspricht. . . . .	87
6.7	Schematische Darstellung der Funktionsweise des Transistorwell-Feedbacks . . . . .	88
6.8	Einschaltverhalten eines Ammoniakensors mit Titannitrid als sensitiver Schicht. Bereits nach 30 Minuten ist die relativ kleine Einschalt drift beendet. . . . .	89
6.9	Schaltplan für das Transistorwell-Feedback . . . . .	90
6.10	Schaltplan für stabilisierte Spannungs- und Stromquellen . . . .	92

- 
- 6.11 Beschaltung des verwendeten Differenzverstärkers für einen Kanal. 94
- 6.12 Schaltplan für die Signalverstärkung mit Tiefpass. . . . . 95
- 6.13 Signal der Temperaturdiode in Abhängigkeit der Temperatur. . 97
- 6.14 Ableitung und Rohsignal einer Schwefelwasserstoffmessung mit verschiedenen Konzentrationen und konstanter Temperatur . . . 98
- 6.15 Ableitung und Rohsignal des Ansprechverhaltens eines Schwefelwasserstoffsensors bei verschiedenen Temperaturen . . . . . 99
- 7.1 Messung aus der Feldstudie der Fa. Grimm am Vorgängermodell des Wasserstoffsensors. Das Sensorsignal zeigt deutlich die durch die Tag- und Nachtzyklen verursachten Temperaturschwankungen von nur wenigen °C. . . . . 102
- 7.2 Messung aus der aktuellen Feldstudie der Fa. Grimm. Sens und Ref bezeichnen die Rohsignale, H2 steht für das verstärkte Differenzsignal. Die stark schwankenden Kurven TEMP und rH sind die protokollierte Temperatur und Luftfeuchte. Das Sensorsignal ist hier deutlich stabiler; es existieren jetzt auch keine regelmäßigen Störgrößen mehr. Die zwei Ausschläge im ersten Drittel sind die Sensorreaktionen auf 2% Wasserstoff-Prüfgas. . 103
- 7.3 Betrachtet man die Sensorsignale in Abhängigkeit von Temperatur und Luftfeuchte, so lässt sich keine Korrelation mehr feststellen. . . . . 104
- 7.4 Detail aus der vorangegangenen Messung. Im Zeitfenster von ca. vier Minuten ist das Sensorsignal stabil und frei von Störgrößen. 104
- 7.5 Im Rahmen der Feldstudie durchgeführte Schwefelwasserstoffmessung am Halbleitersensor GM50457. . . . . 106
- 7.6 Im Rahmen der Feldstudie durchgeführte Schwefelwasserstoffmessung an der elektrochemischen Zelle vom Typ Sensorics H2S E 100. . . . . 107
- 7.7 Im Rahmen der Feldstudie durchgeführte Schwefelwasserstoffmessung am Sensor der UniBW bei 120°C. . . . . 108

---

7.8	Wiederholungsgenauigkeit des UniBw-Sensors bei 120°C. Die Signalform des Sensors bleibt auch bei mehrfacher Gasbeaufschlagung identisch. . . . .	108
7.9	Übersichtsplan des Schaltplans der Wannensteuerung. . . . .	110
7.10	Blatt 1 des Schaltplans. . . . .	111
7.11	Blatt 2 des Schaltplans. . . . .	112
7.12	Blatt 3 des Schaltplans. . . . .	113
7.13	Blatt 4 des Schaltplans. . . . .	114
7.14	Bestückungsplan der Wannensteuerung. . . . .	115
7.15	Layout der Platinenoberseite. . . . .	116
7.16	Layout der Platinenunterseite (spiegelverkehrt). . . . .	117
7.17	Lage der Kanäle, Jumper und Potis der Wannensteuerung. . . .	118
7.18	Pinbelegung der D-Sub25-Stecker. . . . .	119
7.19	Elektronik im Gehäuse mit dem zugehörigen Anschlussterminal und Anschlussbelegung. . . . .	120
7.20	Belegung des Wahlschalters zum Abgleichen aller notwendigen Potenziale. . . . .	120



# Literaturverzeichnis

- [1] T. Wolkenstein in *The Electron Theory of Catalysis on Semiconductors*, McMillan, N.Y. (1963)
- [2] H. Geistlinger, I. Eisele, B. Flietner, R. Winter, *Sens. Actuat. B34* (1996) 499
- [3] W. Göpel, *Surf. Sci.* 85 (1979) 400
- [4] S.B. Waltmann and W.J. Kaiser, *Sens. Act. B*, 19 (1989) 201
- [5] J. Liu, J.J. Hren, U.T. Son, G.W. Jones, C.T. Sune, *Apl. Surf. Sci.* 67 (1993) 49
- [6] J. Miszei, *Sens. Act. B*, 19 (1989) 201
- [7] M.J. Madou, S.R. Morrison, *Proc. Transducers 91, San Francisco, IEEE* 91 CH 2817-5 (1991)
- [8] E. Hammerl, F. Witmann, J. Messarosch, I. Eisele, V. Huber, and H. Oppolzer, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 220 (1991) 27
- [9] Lord Kelvin, *Phil. Mag.* 46 (1898) 82
- [10] J. Janata and M. Josowicz, *Analytical Chemistry News and Features*, May (1997) 293A
- [11] W.A. Zisman, *Rev. Sci. Instr.* 47(7) (1976) 840
- [12] M. Armgarth, D. Söderberg, and I. Lundström, *Appl. Phys. Lett.* 41 (1982) 654
- [13] H.D. Liess, R. Maeckel, and J. Ren, *Surf. and Interf. Science* 25 (1997) 855
- [14] I. Lundström, M.S. Shivararam, C.M. Svensson, *J. Appl. Phys.* 46 (1975) 3876

- [15] A.A. Saaman and P. Bergveld, *Sens. Act.* 7 (1985) 75
- [16] J. Janata, *Anal. Chem.* 64 (1992) 196R
- [17] I. Eisele, T. Doll, and M. Burgmair, *Sens. Act. B*, 78 (2001) 19
- [18] S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, New York (2001)
- [19] M. Liess, D. Chinn, D. Petelenz, and J. Janata, *Thin Solid Films* 132 (1996) 152
- [20] K. Domanski, J. Li, J. Janata, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) L75
- [21] J. Janata, US Patent 4,411,741 (1983)
- [22] M. Stenberg and B.I. Dahlenbeck, *Sens. Actuat.* 4 (1983) 273
- [23] H. Lorenz, M. Peschke, H. Riess, J. Janata, and I. Eisele, *Sens. Actuat. A21* (1990) 1023
- [24] T. Doll, B. Flietner, and I. Eisele, German Patent DE 4239319 (1992)
- [25] Z. Gergintschew, P. Kornetzky, and D. Schipanski, *Sens. Actuat. B35-36* (1996) 285
- [26] D. Schipanski, German Patent DE 4333875 C2
- [27] J.S. Chung, IMCS, Gaitersburg, Proc. (1996)
- [28] M. Burgmair, H.P. Frerichs, M. Zimmer, M. Lehmann, and I. Eisele, *Sens. Actuat. B95* (2003) 183
- [29] G. Freitag, Ph.D. Thesis, Univ. der Bundeswehr München, (2005)
- [30] G. Freitag, T. Knittel, I. Eisele, Patentschrift: Gassensoren auf SOI-Substraten, DE 10 2005 010 032.5, (2005)
- [31] H. Gossner, F. Witmann, I. Eisele, T. Grabolla and D. Behammer, *Electron Lett.* 31 (1995) 1394
- [32] W. Hellmich, G. Müller, Ch. Bosch-v. Braunmühl, T. Doll, I. Eisele, *Sensors and Actuators B* 43, (1997) 132
- [33] A. Fuchs, T. Doll, I. Eisele, Proc. of Micro Systems Technology Conference, Germany (1998)
- [34] M. Burgmair, Ph.D. Thesis, Univ. der Bundeswehr München, ISBN 3-89820-621-1 (2003)



- [35] Ostrick, B., et al., *Sens. Actuat. B* 68, (2000) 234
- [36] van Ewyk, R.L., A.V. Chadwick, and J.D. Wright, *J.C.S. Faraday I*, 76 (1980) 2194
- [37] Bott, B. and T.A. Jones, *Sens. Actuat.* 5 (1984) 43
- [38] M. Fleischer, E. Simon, E. Rumpel, H. Ulmer, M. Harbeck, M. Wandel, C. Fietzek, U. Weimar, and H. Meixner, *Sens. Actuat. B* 83 (2002) 245
- [39] I. Ishihara et al., *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 173
- [40] E. Simon, U. Lampe, R. Pohle, M. Fleischer, H. Meixner, H.-P. Frerichs, and M. Lehmann, *Proc. Eurosenors XVII*, Portugal (2003)
- [41] T. Doll, J. Lechner, I. Eisele, K. Schierbaum, and W. Göpel, *Sens. Actuat. B* 34 (1996) 506
- [42] J. Wöllenstein, H. Böttner, M. Jaegle, W. J. Becker, E. Wagner, *Sensors and Actuators B* 70 (1-2), (2000) 196
- [43] J. Wöllenstein, G. Plescher, G. Kühner, H. Böttner, D. Niemeyer, D. E. Williams, *IEEE Sensors Journal*, Vol. 2, No. 5, (2002) 403
- [44] J. A. Chaney, P. E. Pehrsson, *Applied Surface Science* 180, (2001) 214
- [45] I. Lundström, *Sens. Actuat.* 1 (1981) 403
- [46] I. Lundström, in *Chemical Sensor Technology*, Vol. 2, Ed. T. Seiyama, Elsevier, N.Y. (1989)
- [47] I. Lundström, C. Svensson, A. Spetz, H. Sundgren, and F. Winqvist, *Sens. Actuat. B* 13-14 (1993) 16
- [48] A.J. Crocker, in *Techniques and Mechanisms in Gas Sensing*, Eds. P.T. Moseley, J.O.W. Norris, D.E. Williams, Hilger, Bristol (1991)
- [49] K. Scharnagel, Ph.D. Thesis, Univ. der Bundeswehr München
- [50] T. Knittel, G. Freitag, I. Eisele, Erfindungsmeldung Siemens AG: Silber als sensitive Schicht in Schwefelwassersoffensoren, (2004)
- [51] M. Bögner, Ph.D. Thesis, Univ. der Bundeswehr München, (1998)
- [52] M. Bögner, A. Fuchs, K. Scharnagel, R. Winter, T. Doll, I. Eisele, *Appl. Phys. Letters* 73 No.17, (1998) 2524

- [53] T. Knittel, G. Freitag, I. Eisele, Erfindungsmeldung Siemens AG: Gold als sensitive Schicht in Chlorsensoren, (2005)
- [54] T. Doll, Ph.D. Thesis, Univ. der Bundeswehr München
- [55] M. Zimmer, Ph.D. Thesis, Univ. der Bundeswehr München (2003)
- [56] T. Doll, Habilitation Thesis, Univ. der Bundeswehr München (1998)
- [57] Feldstudie der Fa. Grimm Aerosol, durchgeführt für die Universität der Bundeswehr
- [58] Feldstudie der Universität der Bundeswehr, durchgeführt für die Fa. BMW AG, (2002)
- [59] T. Knittel, M. Burgmair, I. Eisele, Patentschrift: Sensor und Verfahren zu dessen Herstellung, DE 10 2004 005 927.6, PCT/EP2005/050418, (2004, 2005)
- [60] T. Knittel, G. Freitag, I. Eisele, Erfindungsmeldung Siemens AG: Oberflächenpassivierung von Aluminium, (2005)
- [61] T. Knittel, M. Burgmair, M. Zimmer, I. Eisele, Proc. of IEEE Sensors 2003, Canada (2003)
- [62] F. Keidel, R. Hagler, Feldstudie an den Wasserstoffsensoren der UniBW, Airing, (2004)
- [63] Feldstudie an den Schwefelwasserstoffsensoren der UniBW, , (2005)
- [64] Th. Heidorn, Feldstudie an den Wasserstoffsensoren der UniBW, Kiel, (2005)

# Publikationen

T. Knittel, M. Burgmair, M. Zimmer, I. Eisele: Gas detection by Field Effect Transistors: Principle and Compensation of Negative Effects, 7th Conference of the European Society for Engineering and Medicine (ESEM), Halle/Germany, (2003), 84

T.Knittel, G. Freitag, M. Burgmair, M. Zimmer, I. Eisele: Combined Ammonia and Hydrogen Gas Sensor, Proc. IEEE Sensors 2003, (2003), 191

G. Freitag, T.Knittel, I. Eisele, E. Simon, R. Pohle: A GasFET for Hydrogen Sulfide Detection, EUROSENSORS XVIII, (2004), 648

E. Simon, R. Pohle, U. Lampe, M. Fleischer, H. Meixner, T. Knittel, I. Eisele, H.-P. Frerichs, Ch. Wilbertz, M. Lehmann: GasFET for the Detection of Ammonia, EUROSENSORS XVIII, (2004), 12

T. Knittel, G. Freitag, W. Widanarto, I. Eisele: A Humidity Repellent and Acid-Proof Self-Assembling Passivation for Gas Sensors and Transducers with Open Surfaces, zur Publikation akzeptiert, Transducers05, (2005)

I. Eisele, T. Knittel: Work Function Based Field Effect Devices for Gas Sensing, zur Publikation akzeptiert, Encyclopedia of SENSORS, (2005)

T. Knittel, M. Burgmair, I. Eisele, Patentschrift: Sensor und Verfahren zu dessen Herstellung, DE 10 2004 005 927.6, PCT/EP2005/050418, (2004, 2005)

T. Knittel, G. Freitag, I. Eisele, Patentschrift: Gassensor auf SOI-Substraten,  
Status: Angemeldet, (2005)

# Danksagung

Ich danke Herrn *Prof. Dr. Ignaz Eisele* für die Betreuung des interessanten Dissertationsthemas, für die ausgiebige Unterstützung ebenso wie für die zahlreichen interessanten und hilfreichen Diskussionen. Die Kombination aus Elektronik, Chemie, Halbleiter- und Oberflächenphysik hat für ein reizvolles Arbeitsgebiet gesorgt und wurde von mir gerne aufgegriffen.

Herrn *PD Dr.-Ing. habil. Jörg Schulze* danke ich für die vielen Diskussionen und Hilfestellungen während meiner Promotion.

Besonders möchte ich mich bei der Firma Siemens AG, Abteilung Corporate Technology in München bedanken. Die Arbeitsgruppe um Herrn *Prof. Dr. Hans Meixner* war stets ein Garant für eine ergebnisreiche und interessante Zusammenarbeit. Mein besonderer Dank geht insbesondere an Herrn *Dr. habil. Maximilian Fleischer*, Frau *Dr. Elfride Simon*, Herrn *Dr. Roland Pohle*, Herrn *Dr. Uwe Lampe* und Herrn *Ralf Schneider*.

Dank auch an meine Kollegen der Arbeitsgruppe Gassensorik - namentlich Dr. Markus Burgmair, Dr. Martin Zimmer und Kwanchai Anothainart. Ein ganz besonderer Dankeschön geht an *Wahyu Widanarto* und *Thomas Galonska*, die gerade im Laborbetrieb eine große Hilfe waren und mich auch bei der Fertigstellung der Prototypen tatkräftig unterstützt haben. Herr *Dr. Gunter Freitag* hat durch seine Arbeit erst die Messungen am SOIFGFET ermöglicht, darüber hinaus war er bei auftretenden Problemen stets ein hilfreicher und kompetenter Diskussionspartner.

Auch möchte ich die kompetente Mithilfe der Werkstatt nicht unerwähnt lassen. Durch die tatkräftige Unterstützung von *Peter Sitter*, *Hans Messerosch*, *Walter Funke*, *Michael Meyer*, *Hans Bergauer* und *Andreas Rippler* wurde vieles, gerade was den Messplatz betrifft, erst möglich. Ganz besonders hervorgehoben muss hier auch Herr *Peter Ciecierski* werden, mit dessen Hilfe es immer möglich war, das Unmögliche zu organisieren.

Für ihre Hilfe im Institutsalltag gebührt Frau *Elena Grüner* ebenso mein Dank wie Frau *Karin Bächle*.

Schließlich möchte ich mich bei meinen Kolleginnen und Kollegen, *Ulrich Abelein, Oliver Senftleben, Matthias Born, Alexandra Ludsteck, Andreas Aßmuth, Lothar Höllt, Matthias Schmidt, Markus Schindler, Markus Reinl, Dr. Torsten Sulima, Dr. Tanja Stimpel-Lindner* und *Dr. Florian Wiest* für ihre Mithilfe und die schöne Zeit am Institut bedanken.