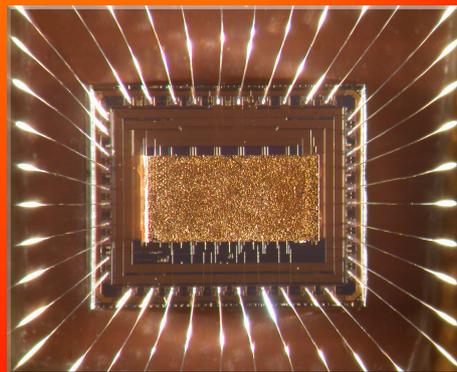


UNIVERSITÄT DER BUNDESWEHR MÜNCHEN
Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik

Gassensitive Sensorarrays mit heterogenen Schichten
auf der Basis von Feldeffekttransistoren
am Beispiel der Branddetektion



Ralf Schneider

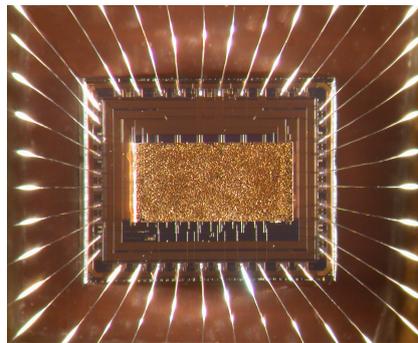
Dissertation

Neubiberg, April 2006



UNIVERSITÄT DER BUNDESWEHR MÜNCHEN
Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik

**Gassensitive Sensorarrays mit heterogenen Schichten
auf der Basis von Feldeffekttransistoren
am Beispiel der Branddetektion**



Ralf Schneider

Vorsitzender des Promotionsausschusses: Prof. Dr. rer. nat. Dr.-Ing. S. Schäffler
1. Berichterstatter: Prof. Dr. rer. nat. I. Eisele
2. Berichterstatter: Prof. Dr. rer. nat. H. Meixner

Tag der Prüfung: 4. April 2006

Mit der Promotion erlangter akademischer Grad:

Doktor-Ingenieur
(Dr.-Ing.)

Neubiberg, den 10. April 2006

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen der aktuellen Brandmeldersensorik	5
2.1	Charakteristik brandbegleitender Gase	7
2.1.1	Verbrennungs- und Pyrolyseprodukte	7
2.1.2	Brandarten und -materialien	9
2.1.2.1	Offene Brände	10
2.1.2.2	Schwelbrände	11
2.1.2.3	Flüssigkeitsbrände	12
2.2	Brandmelder	14
2.2.1	Optische Brandmelder	14
2.2.1.1	Optische Rauchmelder	14
2.2.1.2	Flammenmelder	15
2.2.2	Ionisationsrauchmelder	17
2.2.3	Wärmemelder	17
2.2.4	Brandmeldersysteme mit integrierten Gassensoren	18
3	Gassensoren auf der Basis von Austrittsarbeitsänderung	25
3.1	Prinzip der Austrittsarbeitsänderungs-Messungen	25
3.1.1	Definition der Austrittsarbeit	26
3.1.2	Methoden zur Bestimmung der Austrittsarbeit	28
3.1.2.1	Photoeffekt zur Bestimmung der Austrittsarbeit	28
3.1.2.2	Kelvinmethode zur Bestimmung der Austrittsarbeits- änderung	30
3.2	Funktionsweise des Feldeffekttransistors (FET)	33
3.2.1	Metal Oxide Semiconductor FET (MOSFET)	33
3.2.2	Lundström FET	36
3.2.3	Suspended Gate FET (SGFET)	40
3.2.4	Floating Gate FET (FGFET)	42
3.3	Gasadsorption an sensitiven Schichten	45

Inhaltsverzeichnis

3.3.1	Adsorptionsmodelle nach Langmuir und Wolkenstein	45
3.3.1.1	Langmuir-Modell	46
3.3.1.2	Elektronentheorie der Adsorption nach Wolkenstein	47
3.3.2	Adsorptive Eigenschaften gassensitiver Schichten	49
3.3.2.1	Metalle	49
3.3.2.2	Metalloxide	50
3.3.2.3	Organische Polymere	52
4	Realisierung des Sensorarrays	53
4.1	Strukturierung des Suspended Gate	53
4.2	Präparation der sensitiven Schichten	56
4.2.1	Präparationstechniken	56
4.2.1.1	Kathodenzerstäubung (Sputtern)	56
4.2.1.2	Siebdruck	59
4.2.2	Dünnschicht-Sputter-Prozess von Titannitrid	61
4.2.3	Dickschicht-Siebdruck-Prozesse	62
4.2.3.1	Zinndioxid/Palladium	63
4.2.3.2	Bariumtitanat/Kupferoxid	65
4.2.3.3	Polyvinyl-Pyrrolidon	65
4.3	Hybridsystem-Aufbau zum Sensorarray	66
5	Messungen mit FGFET-Sensorarrays und Ergebnisse	71
5.1	Messplatzaufbau und Datenerfassung	71
5.1.1	Gasmischanlagen	71
5.1.2	Messdatenerfassung	72
5.2	Kelvinmessungen	74
5.2.1	Titannitrid	76
5.2.2	Zinndioxid/Palladium	77
5.2.3	Bariumtitanat/Kupferoxid	79
5.2.4	Polyvinyl-Pyrrolidon	80
5.3	Elektrische Charakterisierung des Arrays	81
5.3.1	Sensorarray ohne sensitive Schichten	82
5.3.2	Sensorarray mit sensitiven Schichten	84
5.4	Gasmessungen	85
5.4.1	Sensorarray ohne sensitive Schichten	86
5.4.2	Sensorarray mit sensitiven Schichten	88
5.5	Realmessungen im Brandversuchslabor	91
5.5.1	Brandversuchskammer und Sensoraufbau	91
5.5.2	Offener Buchenholzbrand	94
5.5.3	Offener Kunststoffbrand	96

5.5.4	Pyrolyseschmelbrand	98
5.5.5	Glimmschmelbrand	99
5.5.6	Offener Flüssigkeitsbrand (n-Heptan)	101
5.5.7	Offener Flüssigkeitsbrand (Ethanol)	103
6	Zusammenfassung	107
	Abkürzungen und Formelzeichen	111
	Abbildungsverzeichnis	115
	Tabellenverzeichnis	121
	Literaturverzeichnis	123
	Stichwortverzeichnis	131

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung

Mehr als 70 Prozent der jährlich ca. 600 Brandopfer in Deutschland sterben schon an der Brandstelle infolge innerer Verletzungen, welche durch die Inhalation giftiger Rauchgase entstehen [1]. In den brandbegleitenden Gasen befinden sich eine Vielzahl organischer und anorganischer Substanzen, die subakute oder akute Toxizität aufweisen. Besonders häufig kommt es zum Inhalationstrauma. Das eingeatmete Kohlenmonoxid und andere Schadstoffe in der Lunge verhindern die Aufnahme von Sauerstoff, da die roten Blutkörperchen sich besser mit dem Kohlenmonoxid als mit dem lebensnotwendigen Sauerstoff verbinden. Selbst in den Spezialkliniken kann den eingelieferten Schwerstverletzten oft nicht mehr geholfen werden. Eine Statistik zur Überlebenschance von Brandverletzten zeigt, dass Personen mit Verbrennungen von 20 bis 40 Prozent der Körperfläche, aber ohne Inhalationstrauma eine Überlebenschance von 98 Prozent haben. Mit Brandrauchvergiftung hingegen sinkt die Überlebenschance auf 62 Prozent [1].

Zu 45 Prozent entstehen Brände in privaten Gebäuden. In 20 Prozent aller Fälle sind Industriegebäude betroffen, in 13 Prozent handelt es sich um öffentliche Gebäude. Eine Zuordnung der Brandursache zur Gebäudeart zeigt, dass jeder zweite Brand im privaten Bereich durch Unfälle verursacht wird, während Fahrlässigkeit zu 30 Prozent und Brandstiftung in zwei von zehn Fällen als Ursache auftreten. Bei den Bränden in Industriegebäuden sind Unfälle sogar zu 64 Prozent und fahrlässiges Verhalten zu 6 Prozent die Ursache. In drei von zehn Fällen ist Brandstiftung der Grund.

Abgesehen von den Personenschäden kommen den Betroffenen die Sach- und Umweltschäden teuer zu stehen. Denn 30 Prozent aller Brände in einem Industriegebäude und 20 Prozent aller Brände in öffentlichen Gebäuden haben Sachschäden im Wert von mehr als 500.000 Euro zur Folge. Bei jedem Dritten aller gemeldeten Brände tritt ein Schaden von mehr als 250.000 Euro auf. Bei Industriegebäuden entsteht sogar in 56 Prozent aller Fälle ein höherer Schaden [2].

Eine frühzeitige Entdeckung der Brände bereits in ihrer Entstehungsphase durch geeignete Brandmelder ist die wirkungsvollste Präventivmaßnahme zur Schadensbegrenzung.

1 Einleitung

Die kommerziellen, im Markt etablierten Brandmelder sind in ihren Technologien ausgereift, unterliegen aber häufig Einschränkungen in ihrem Anwendungsspektrum. Besonderheiten wie z.B. die geringe Rauchentwicklung bei Flüssigkeitsbränden oder die geringe Temperaturentwicklung bei sich langsam entwickelnden Schwel- und Glimmbränden finden nur bedingt eine Berücksichtigung. Applikationsspezifische Parameter wie die Anforderungen an Umgebungsbedingungen, Täuschungsalarmsicherheit, Kosten, Leistungsaufnahme, Ansprechzeit, etc. schränken eine universelle Verbreitung ein und machen eine kostenintensive Entwicklung spezialisierter Nischenprodukte notwendig.

Bei Bränden handelt es sich um unkontrollierte, vollständige oder unvollständige Verbrennungsprozesse in Form von Redoxreaktionen, gekennzeichnet durch die zumeist in Verbindung mit Aerosolen auftretenden, brandbegleitenden Gase. Die Komplexität dieser Rauch- und Brandgasgemische kann durch den Einsatz von Mehr-Sensor-Systemen (Arrays) berücksichtigt werden. Diese Sensorarrays finden bereits Anwendung in einigen wenigen Marktsegmenten (z.B. [3, 4, 5]), unterliegen allerdings den engen Grenzen ihrer spezifischen Applikationsfelder.

Die frühzeitige Erkennung der komplexen Brand- und Rauchgase liefert einen Ansatz für die Entwicklung innovativer Brandmelder. Gassensoren auf der Basis der Feldefekttransistoren bieten aufgrund der in den letzten Jahren erzielten Fortschritte in den Bereichen Selektivität, Sensitivität und Stabilität [6, 7, 8, 9, 10, 11] eine mögliche Technologieplattform für ein weites Anwendungsspektrum. Durch die kostengünstige Prozesstechnik der Halbleiterfertigung (Low Cost) eröffnen sich Möglichkeiten in den Volumenmärkte wie z.B. dem Markt für Gebäudetechnik oder dem Bereich der automobilen Anwendungen.

Allerdings konnten bisher trotz der erzielten Fortschritte noch nicht sämtliche Anforderungen an einen universell einsetzbaren Gas-Brandmelder erfüllt werden. Die Forderung nach einer geringen Leistungsaufnahme für portable, batteriebetriebene Anwendungen (Low Power) sowie die eingeschränkte Verfügbarkeit geeigneter sensitiver Schichten für den Einbau sind nur zwei der Herausforderungen dabei.

Aufgabe und Motivation dieser Arbeit sind es, erstmalig ein gassensitives Sensorarray zu realisieren, welches

1. heterogene Detektionsmaterialien unterschiedlicher Materialgruppen auf einem einzigen Sensorchip integriert
2. dem Konzept des hybriden Aufbaus gerecht wird
3. den Low-Power-Betrieb bei Raumtemperatur ermöglicht

Dazu wird in dieser Arbeit zunächst ein Überblick über die Charakteristik der brandbegleitenden Rauchgase und über den Stand der Technik in der Brandmeldersensorik gegeben. Die Funktionsprinzipien ausgereifter, kommerzieller Sensoren wie die optischen Rauchmelder, Ionisationsmelder, Wärmemelder und Systeme mit integrierten Gassensoren werden vorgestellt. Ihre Vor- und Nachteile werden gegenübergestellt.

In einem folgenden Kapitel wird die Funktionsweise zu den hier eingesetzten Sensoren dargelegt.

Das der Gasdetektion zugrunde liegende Prinzip des Sensorsystems basiert auf der Austrittsleistungsänderung durch Gasadsorption an sensitiven Schichten. Indem das adsorbierte Gas eine Änderung des Oberflächenpotentials bewirkt, wird die Kanalleitfähigkeit des Feldeffekttransistors geändert und somit auch der Stromfluss zwischen Source und Drain. Die Grundlagenforschung zu den Gassensoren mit Luftspalt auf der Basis von Feldeffekttransistoren stammt insbesondere vom Institut für Physik der Universität der Bundeswehr in München.

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Signalumwandlern (Transducern) handelt es sich um mehrere parallel angeordnete, in CMOS-Technik von der Firma Micronas hergestellte Floating Gate Feldeffekttransistoren (FGFET) auf einem einzelnen Silizium-Halbleiterchip.

Jedem Feldeffekttransistor wird eine sensitive Schicht zugeordnet, welche auf ein spezifisches Zielgas besonders sensitiv ist. Die Schichten entstammen den verschiedenen chemischen Materialgruppen der metallischen Leiter, der Metalloxide (Halbleiter) und der organischen Polymere (Isolatoren). Die unterschiedlichen Materialeigenschaften und mögliche Adsorptionsmodelle werden vorgestellt.

Bei den ausgewählten sensitiven Schichten handelt es sich sowohl um Dickschichten als auch um Dünnschichten. Sie stellen unterschiedliche Anforderungen an den Aufbau und an die Präparationstechnik. Die besondere Komplexität des Gate-Aufbaus in Form einer Strukturierung der Oberfläche und das anschließende Abscheiden der sensitiven Schichten wird in dieser Arbeit detailliert dargestellt.

Nach dem Aufbau zum Sensorarray wird schließlich die Eignung des Gesamtsystems zur Gasdetektion untersucht.

Nach einer Charakterisierung der einzelnen, sensitiven Schichten durch Messungen nach der Kelvinmethode werden die Sensorarrays zunächst auf ihre Zielgase und Querempfindlichkeiten mittels Gasmischanlage getestet. Als brandbegleitende Ziel-/Leitgase eignen sich dazu insbesondere Kohlendioxid (CO_2), Kohlenmonoxid (CO), Ammoniak (NH_3), Stickstoffdioxid (NO_2) sowie der Feuchtegehalt der Luft. Sie treten in unterschiedlichen Konzentrationen sowohl bei den offenen Bränden mit Flammenbildung als auch bei den Schwelbränden auf.

1 Einleitung

Abschließend folgen die Ergebnisse der durchgeführten Realmessungen zu verschiedenen Brandversuchen in einer miniaturisierten Brandversuchskammer. Die aufgezeichneten Gaskonzentrationsverläufe und die Sensorarray-Signale werden in Korrelation zueinander gesetzt und analysiert.

2 Grundlagen der aktuellen Brandmeldersensorik

Bereits im Mittelalter entwickelte sich eine Art Brandmeldetechnik. Dazu wurden Türmer und Nachtwächter eingesetzt, deren Aufgabe es war, die Bevölkerung akustisch durch Signalhorn oder Glocken bei einem Brand zu warnen. Mit dem Beginn der Elektrifizierung im 19. Jahrhundert wurden die ersten elektrischen Feuermeldeanlagen entwickelt. Selbst heutzutage können Brände trotz modernster Brandmeldetechnik häufig nicht im Frühstadium verhindert werden. Der frühzeitigen Detektion kommt daher eine wichtige Rolle zu. Einige Beispiele kommerzieller Branddetektoren werden in diesem Kapitel vorgestellt.

Der qualitative Ablauf eines typischen Brandes kann in stets ähnliche Phasen unterteilt werden [12] (siehe Abbildung 2.1). Die quantitativ-zeitliche Abfolge der einzelnen Phasen und die Höhe der entstehenden Temperaturen hingegen können beträchtlich variieren.

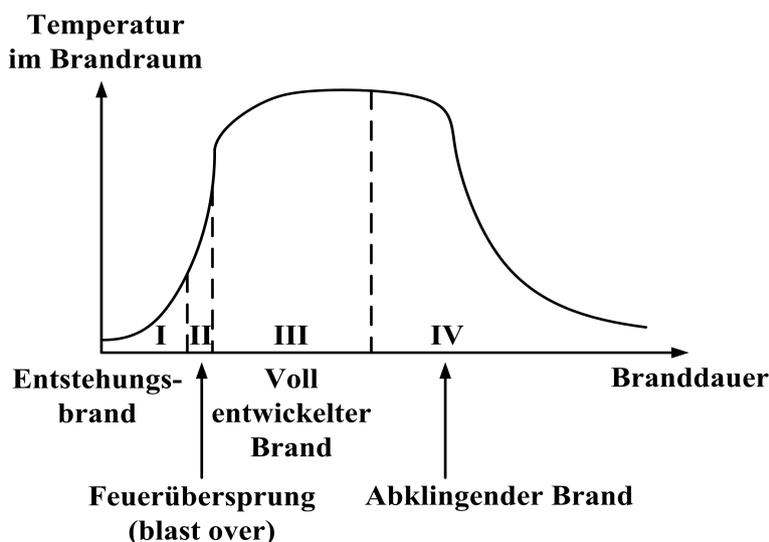


Abb. 2.1: Grafische Darstellung des Temperaturverlaufs in Abhängigkeit der verschiedenen Brandphasen [12].

2 Grundlagen der aktuellen Brandmeldersensorik

Ein typischer Brand, zum Beispiel ein Wohnzimmerbrand, kann folgendermaßen ablaufen: Beginnend mit der Entstehungs- bzw. Entzündungsphase (Phase I) steigt die Temperatur langsam bis zum Erreichen der Zündtemperatur des Brandmaterials an. Die Materialien in der Umgebung der Brandstelle werden stark erhitzt, und es entstehen die typischen Schwelgase. Der steigende Druck in geschlossenen Räumen verhindert eine weitere Zufuhr ausreichender Mengen an Sauerstoff. Durch eine plötzliche Sauerstoffzufuhr (z.B. ein Zerplatzen der Fensterscheiben) steigt die Temperatur schlagartig an (flash-over, Phase II). Die Schwelgase brennen dadurch innerhalb weniger Sekunden ab. Selbst ohne Kontakt mit einer Zündflamme führt die erhöhte Temperatur zu einer Entzündung aller brennbaren Gegenstände. Der nun voll entwickelte Brand (Phase III) dauert so lange an, bis sämtliches brennbares Material verbraucht oder das Oxidationsmittel (meist Sauerstoff) nicht mehr ausreichend vorhanden ist. Als Folge davon klingt der Brand wieder ab (Phase IV).

Während des Brandes können verschiedene Kenngrößen beobachtet werden wie Wärme, Rauch, Strahlung sowie Art und Intensität der Gase. Diese Kenngrößen sind von verschiedenen Einflussfaktoren abhängig wie:

- die Art und Verteilung des Brandmaterials
- die Art der Wärmeeinwirkung (Anordnung der Wärmequellen und der Brandmaterialien)
- die Intensität der Energiezufuhr durch Strahlung, Konvektion und Leitung
- die Umgebungsbedingungen (z.B. Sauerstoffzufuhr, Windgeschwindigkeit, Luftzirkulation)
- die Oberflächenverhältnisse des Brandmaterials

In Abhängigkeit von der Art des Brandes treten einige Parameter stärker in den Vordergrund als andere. Während die Flüssigkeitsbrände eine ausgeprägte Temperaturentwicklung aufweisen, sind die offenen Holz- und Kunststoffbrände eher von einer deutlichen Rauchentwicklung in Verbindung mit einem zeitlich moderaten Temperaturanstieg geprägt. Bei den extrem unvollständigen Verbrennungsprozessen der Schwelbrände dagegen ist ein enormer Anstieg des Kohlenmonoxidgehalts in Verbindung mit einer starken Rauchentwicklung kennzeichnend.

Diese unterschiedlichen Parameter können von Sensoren erfasst werden. Ein Sensor definiert sich folgendermaßen: Ein Sensor ist ein Bauelement zur Erfassung und Messung physikalischer, chemischer oder elektrochemischer Effekte. Die zu messende Größe

2.1 Charakteristik brandbegleitender Gase

(z.B. Weg, Drehzahl, Temperatur, Durchfluss, Druck, Konzentration einzelner Stoffe in Gasen und Flüssigkeiten, Ionenkonzentration) wird vom Sensor aufgenommen, durch einen Transducer in ein elektrisches Signal umgeformt und anschließend durch analoge oder digitale Signalaufbereitung ausgewertet. Die Kriterien Selektivität, Sensitivität und Stabilität definieren dabei im wesentlichen die Anforderungen an das Sensorsystem.

Die etablierten, kommerziellen Brandmelder basieren vor allem auf der Auswertung der Brandkenngrößen Wärme, Rauch und Strahlung. Trotz der äußeren Einflüsse wie Wind, Feuchtigkeit, Vibrationen, elektromagnetische Felder, Temperaturschwankungen, Staub, Aerosole, Rauch und korrosive Dämpfe müssen sie die Auslösesicherheit bei gleichzeitig möglichst niedriger Fehlalarmrate gewährleisten. Bei besonders rauen Umgebungsbedingungen sind einige Brandmeldertypen nicht oder nur eingeschränkt nutzbar. Wenige Brandmelder nutzen Gassensoren zur Detektion von Bränden.

2.1 Charakteristik brandbegleitender Gase

Unter einem Brand versteht man ein sich unkontrolliert ausbreitendes Feuer, welches Sach-, Personen- und Umweltschäden anrichtet. Als Feuer bezeichnet man eine durch Flammenentwicklung und Abgabe von Energie in Form von Wärme und Licht gekennzeichnete Erscheinungsform der Verbrennung. Brände entstehen durch die räumliche und zeitliche Koinzidenz von Brennstoff, Oxidationsmittel und Zündenergie (siehe Abbildung 2.2). Die Pyrolyse ist die Zersetzung chemischer Verbindungen durch Einwirkung höherer Temperatur. Die Pyrolyse ist nicht selbsterhaltend, Energie muss permanent von außen zugeführt werden.

2.1.1 Verbrennungs- und Pyrolyseprodukte

Der Verbrennungsprozess ist eine Redoxreaktion. Er setzt sich zusammen aus den gekoppelten Teilreaktionen Oxidation und Reduktion sowie den dabei beteiligten reduzierenden und oxidierenden Gasen. Ein Oxidationsmittel, bei Bränden meist Sauerstoff, oxidiert einen anderen Stoff (z.B. Kohlenwasserstoff) und wird dabei selbst reduziert. Es werden Elektronen vom Brennstoff an das Oxidationsmittel abgegeben, die Oxidationszahl des Brennstoffs erhöht sich. Die chemische Formel für eine vollständige

2 Grundlagen der aktuellen Brandmeldersensorik

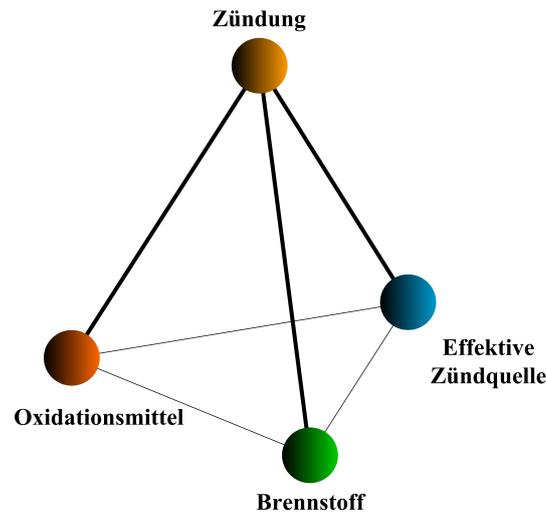
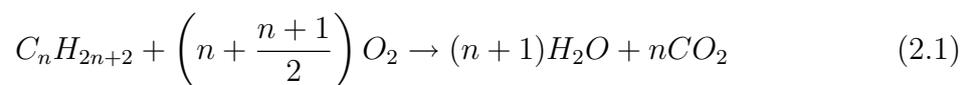


Abb. 2.2: Grafische Darstellung des Brandtetraeders nach Emmons als Voraussetzung für die Primärzündung eines Brandes.

Oxidation eines Kohlenwasserstoffs kann wie folgt beschrieben werden:



Als Verbrennungsprodukte entstehen gemäß dieser Formel ausschließlich Kohlendioxid und Wasser. Der Verbrennungsprozess kann in drei Einzelprozesse aufgliedert werden:

- der strömungsphysikalische Prozess mit der Heranführung des Oxidationsmittels
- der chemische Prozess mit der Aufbereitung des Stoffes und die Redoxreaktion
- der thermodynamisch-strömungsphysikalische Prozess mit der Abfuhr der Verbrennungsprodukte durch die Auftriebseffekte

Im Gegensatz zu der vollständigen Redoxreaktion entstehen bei einem Brand eine Vielzahl flüchtiger anorganischer und organischer chemischer Verbindungen in Form von brandbegleitenden Gasen. Die Art und das Mengenverhältnis dieser Produkte sind abhängig von der Zusammensetzung des Brennstoffs und seines Verteilungsgrades (lockere Schüttung, Pellets, etc.), der Luftzufuhr, der Wärmedämmung bzw. Wärmeableitung und der daraus resultierenden Verbrennungstemperatur. Entscheidend für die Art des Brandgasspektrums ist auch das Brandstadium. Tabelle 2.1 gibt einen Überblick über die Verbrennungs- und Pyrolyseprodukte der in dieser Arbeit verwendeten Brandmaterialien [13, 14].

2.1 Charakteristik brandbegleitender Gase

Brandmaterial	Verbrennungsprodukte
Holz	CO, CO ₂ , NO _x , H ₂ , Wasser, niedere Alkohole und Aldehyde, Essigsäure, verschiedene Kohlenwasserstoffe
Wolle	CO, CO ₂ , NO _x , H ₂ , Wasser, verschiedene Kohlenwasserstoffe, Ammoniak, Cyanwasserstoff, Schwefelwasserstoff
Polyurethan	CO, CO ₂ , NO _x , Wasser, verschiedene Kohlenwasserstoffe, Amine, Ammoniak, Cyanwasserstoff, Nitrile, z.T. Aldehyde, Carbonsäuren, Isocyanate
n-Heptan	CO, CO ₂ , Wasser
Ethanol	CO ₂ , Wasser

Tab. 2.1: *Pyrolyse- und Verbrennungsprodukte verschiedener Materialien [14].*

Außer den Brandgasen bildet sich bei einem unvollständigen Verbrennungsprozess in der Flamme Ruß. Dabei werden bei Sauerstoffmangel durch Abspaltung von Wasserstoff ungesättigte Kohlenwasserstoffe, im Wesentlichen Acetylen (C₂H₂) gebildet, welche als Vorstufe für die Rußbildung gelten. An die Bildung dieser kleinen Verbindungen schließen sich Polymerisationsprozesse und Ringschlüsse an, die die Bildung hochmolekularer Verbindungen zur Folge haben (u.a. Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe, PAK). Bei dem Zusammenschluss zweier PAK Moleküle beginnen sich dreidimensionale Strukturen herauszubilden. Der weitere Reaktionsweg führt über zusätzliche heterogene Wachstums- und Oxidationsreaktionen (durch fortgesetzte Acetylenanlagerung) an der Teilchenoberfläche zu graphitähnlichen Rußteilchen. Beim Erreichen von Durchmessern über 10 nm beginnen sie zu koagulieren. Gelangen die Rußpartikel in sauerstoffreichere Zonen der Flamme, so können sie ganz oder teilweise verbrennen.

Die toxischen Auswirkungen auf den Menschen und die Umwelt sind erheblich (siehe Abbildung 2.3).

2.1.2 Brandarten und -materialien

Im folgenden werden in Kürze die verschiedenen Brandarten dargestellt, wie sie in dem Kapitel 5.5 ausführlich untersucht werden. Die Brandarten werden unterteilt in die offenen Brände, die Schwelbrände und die Flüssigkeitsbrände als Sonderform der offenen Brände.

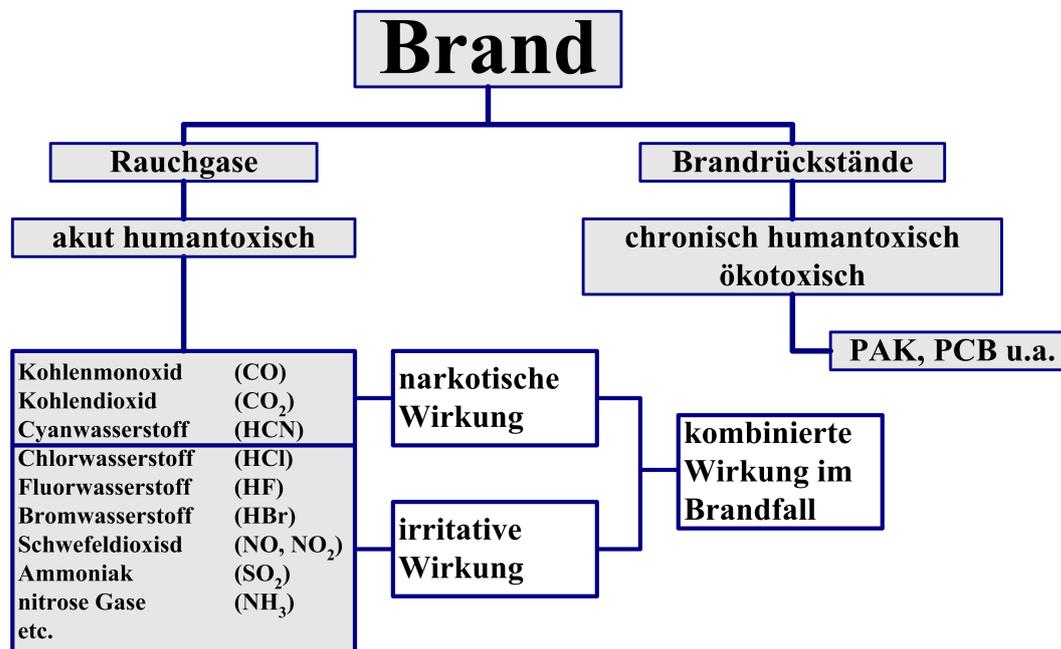


Abb. 2.3: Grafische Darstellung der toxischen Auswirkungen brandbegleitender Gase [14].

2.1.2.1 Offene Brände

Als offene Brände werden die Brände mit einer starken Wärmeentwicklung, starker Aufwärtsströmung, intensiv gelber Flammenbildung sowie einem sichtbaren Aerosolspektrum bei schwacher bis ausgeprägter Rauchentwicklung mit kleineren Partikeln bezeichnet. Sauerstoff als Oxidationsmittel ist in ausreichender Menge vorhanden. Als Beispiele für die offenen Brände werden

- der offene Zellulosebrand (Buchenholz) und
- der offene Kunststoffbrand (Polyurethan)

untersucht.

Bei dem Brandmaterial des offenen Zellulosebrandes handelt es sich um unbehandeltes, luftgetrocknetes Buchenholz (Zusammensetzung der wasserfreien Substanz: ca. 49 Gew.-% Kohlenstoff, ca. 6 Gew.-% Wasserstoff, ca. 44 Gew.-% Sauerstoff sowie geringe Mengen Stickstoff und nicht brennbare Mineralstoffe). Die wichtigsten chemischen Verbindungen sind Zellulose, Hemizellulose, Pentosan und Lignin. Buchenholz entflammt

2.1 Charakteristik brandbegleitender Gase

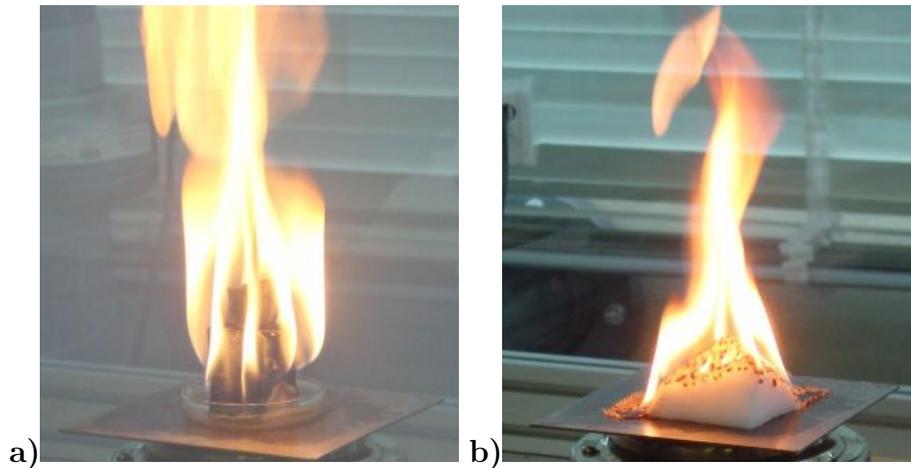


Abb. 2.4: Beispiele für offene Brände. a) Offener Zellulosebrand (Buchenholz), b) Offener Kunststoffbrand (Polyurethan).

bei ca. 245°C, die Selbstentzündung erfolgt bei 270°C. Als Verbrennungsprodukte entstehen CO₂, CO und geringe Mengen an NO_x sowie Bestandteile an H₂O und ein Anteil an H₂.

Als Beispiel für den offenen Kunststoffbrand wird Polyurethan verwendet, bestehend aus 20% Kohlenstoff, 2% Wasserstoff, 54% Sauerstoff und 24% Stickstoff. Es handelt sich um einen thermoplastischen Kunststoff, charakterisiert durch die Urethan-Gruppe, aus den zwei Vorprodukten Isocyanat und Polyol hergestellt. Neben CO₂, CO und H₂O sind hier als Verbrennungsprodukte vor allem Stickoxide (NO_x) zu beobachten.

2.1.2.2 Schwelbrände

Die Schwelbrände sind gekennzeichnet durch eine geringe Wärmeentwicklung, eine schwache Aufwärtsströmung und einem hellen Aerosolspektrum bei einer ausgesprochen starken Rauchentwicklung (siehe Abbildung 2.5). Es herrscht Sauerstoffmangel. Als Beispiele für die Schwelbrände werden betrachtet:

- der Pyrolyseschwelbrand (Buchenholz) und
- der Glimmschwelbrand (Baumwolle, 91% Zellulose, ummantelt von Wachsen, Fetten etc.)

2 Grundlagen der aktuellen Brandmeldersensorik

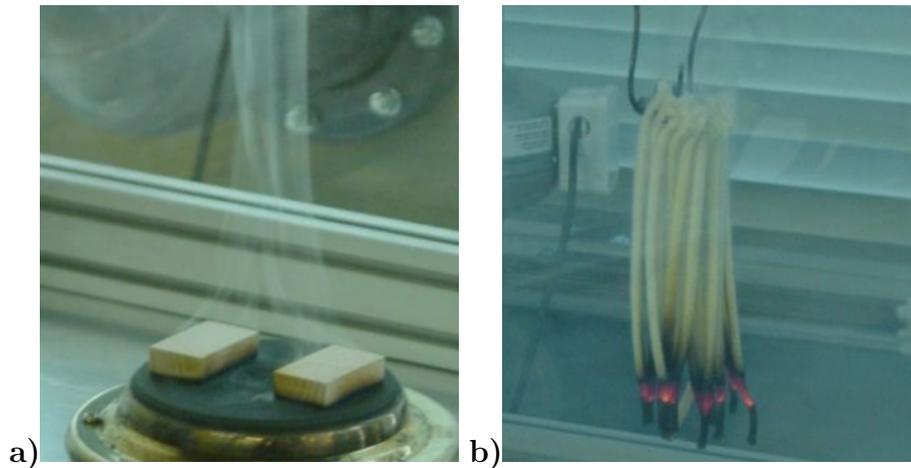


Abb. 2.5: Beispiele für Schwelbrände. a) Pyrolyseschwelbrand (Buchenholz), b) Glimmschwelbrand (Baumwolle).

Während dem Pyrolyseschwelbrand ununterbrochen externe Energie zugeführt werden muss, entwickelt sich der Glimmschwelbrand nach der Primärzündung selbständig. Im Gegensatz zu den offenen Bränden werden die Schwelbrände von extrem unvollständigen Verbrennungsprozessen begleitet. Es entsteht in hohem Maß CO, darüber hinaus geringe Mengen von NO_x sowie beim Glimmschwelbrand (Baumwolle) auch Wasserstoff.

2.1.2.3 Flüssigkeitsbrände

Die durchgeführten Flüssigkeitsbrände, dargestellt in der Abbildung 2.6, bilden eine Sonderform der zuvor genannten offenen Brände. Sie zeigen eine starke Wärmeentwicklung und blasse bis helle Flammenbildung. Es entsteht kein bzw. wenig sichtbarer Rauch.

Die Flüssigkeiten verdampfen bei Temperaturen unterhalb ihrer Siedetemperatur. Oberhalb des Flüssigkeitsspiegels entsteht eine Sättigungsdampfkonzentration. Zu Beginn der Verbrennung entstehen über der Flüssigkeitsoberfläche kleine Flammen, die sich in kurzer Zeit bis zur Maximalgröße entwickeln. Die Temperatur der Verbrennungszone hängt dabei von der Flammenhöhe ab. Die Flammenhöhe ist dabei annähernd proportional zu dem Quotienten aus Dampfdurchsatz der Flamme und dem Diffusionskoeffizient (bezogen auf das Diffundieren von Gasen und Dämpfen in Luft als ein Maß für die Geschwindigkeit des Mischvorgangs infolge von Konzentrationsunterschieden) [15].

2.1 Charakteristik brandbegleitender Gase

Als Brandmaterialien dienen hier

- n-Heptan (97 Vol.% n-Heptan und 3 Vol.% Toluol)
- Ethanol (99 Vol.%)

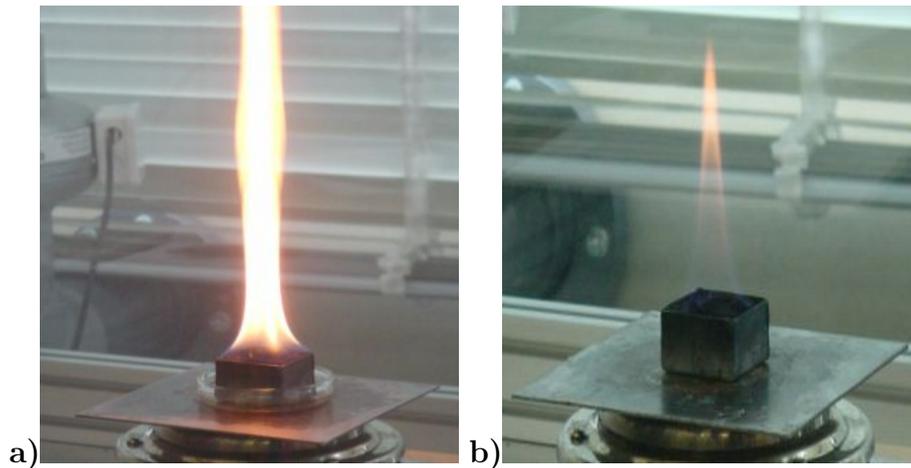
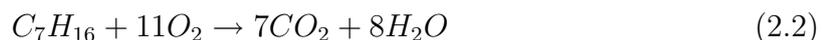


Abb. 2.6: Beispiele für Flüssigkeitsbrände. a) n-Heptan, b) Ethanol.

n-Heptan (C_7H_{16}) zählt zu den aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Es ist eine farblose, leicht brennbare Flüssigkeit mit einem MAK-Wert von $2000\text{mg}/\text{m}^3$. Die Dichte beträgt $0,68\text{g}/\text{cm}^3$, der Siedepunkt liegt unter normalen Umgebungsbedingungen bei 98°C . n-Heptan verbrennt mit heller, stark leuchtender Flamme unter geringer Rauchentwicklung. Die chemische Formel für die vollständige Verbrennung lautet



Im Randbereich der unvollständigen Verbrennung entstehen außerdem CO, NO_x (in geringen Maßen), PAK und C (in Form von Ruß).

Ethanol (C_2H_5OH) ist eine farblose Flüssigkeit mit einem MAK-Wert von $790\text{mg}/\text{m}^3$. Die Dichte beträgt $0,79\text{g}/\text{cm}^3$. Der Siedepunkt liegt unter normalen Umgebungsbedingungen bereits bei 78°C , die Zündtemperatur (nach DIN EN 51794) bei 425°C . Ethanol verbrennt mit schwach leuchtender Flamme ohne Rauchentwicklung zu Kohlendioxid und Wasser.



Andere Verbrennungsprodukte wie CO oder NO_x sind nur in sehr geringen Mengen zu erwarten.

2.2 Brandmelder

Im folgenden werden unterschiedliche Arten etablierter Brandmelder dargestellt.

2.2.1 Optische Brandmelder

2.2.1.1 Optische Rauchmelder

Die hier behandelten optischen Rauchmelder werden in zwei Gruppen eingeteilt:

- optische Streulicht-Rauchmelder
- optische Linienmelder (bzw. Durchlicht-Rauchmelder)

Die **Rauchmelder nach dem Streulichtprinzip** sind weit verbreitet und besitzen den größten Marktanteil. Der Sender (meist eine Infrarot-Leuchtdiode, seltener eine Laser-Diode) und der Empfänger (Fotodiode) sind dabei so angeordnet, dass im Nicht-Brandfall kein Licht auf den Empfänger trifft. Im Brandfall dagegen streuen und reflektieren die in die Messkammer eindringenden Rauchpartikel den Messlichtstrahl (siehe Abbildung 2.7). Das Streulicht wird vom Fotoempfänger erfasst, in ein proportionales Spannungssignal umgewandelt und entsprechend von der Melderelektronik analysiert und ausgewertet. Die Rauchkammer ist durch ein grobmaschiges Gitter häufig gegen eindringende Fremdkörper wie Staub oder Insekten geschützt.

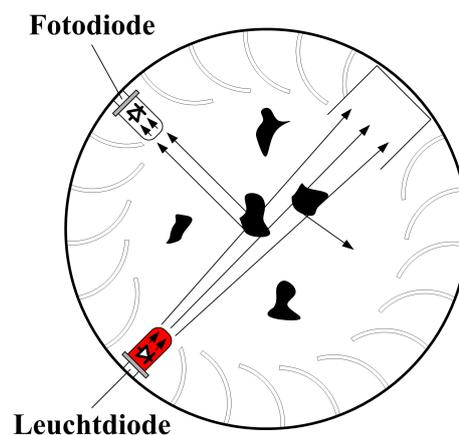


Abb. 2.7: Funktionsprinzip eines optischen Rauchmelders nach dem Streulichtprinzip.

Die Rauchmelder nach dem Streulichtprinzip sind kostengünstig herzustellen und werden zu Preisen im unteren zweistelligen Euro-Bereich angeboten. Sie haben den Vorteil, dass sie bei Bränden mit vorangehender Schwelbrandphase, insbesondere bei Kunststoffen, offenen Bränden sowie Bränden von Flüssigkeiten mit Rauchentwicklung sehr schnell reagieren. Sie finden ihre Einschränkung in Umgebungen mit hoher Staubbelastung sowie bei offenen Bränden mit kleinen Rauchpartikeln.

Die optischen **Linienmelder** (siehe Abbildung 2.8) zählen zu den linearen Brandmeldern. Auch hier handelt es sich um eine Kombination aus einem IR-Sender und einer Fotodiode als Empfänger. Die Messachse zwischen Sender und Empfänger muss frei von Objekten sein. Die Messstrecke kann bis zu mehreren 100m betragen. Der Schwellenwert für die Alarmauslösung ist im allgemeinen frei wählbar. Der bevorzugte Anwendungsbereich sind Industrieobjekte, großräumige Hallen und Gänge ohne Beeinträchtigung des freien optischen Strahlengangs.

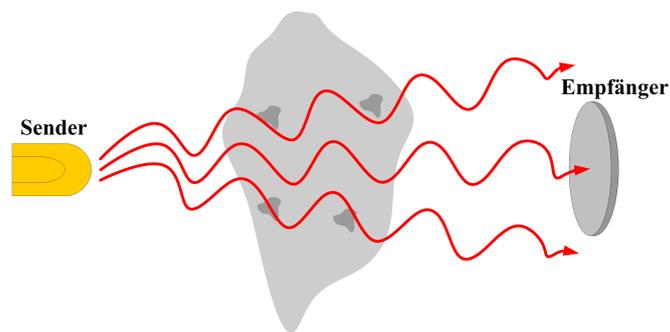


Abb. 2.8: Funktionsprinzip eines Linienmelders.

Eine Sonderform der Rauchmelder stellt der Ionisationsrauchmelder dar. Er wird in Kapitel 2.2.2 vorgestellt.

2.2.1.2 Flammenmelder

Die Flammenmelder reagieren auf die Flackerfrequenz einer Flamme und die Flammenstrahlung eines Brandes, insbesondere die infraroten (IR) und ultravioletten (UV) Bereiche des Spektrums. Je nach Melderart reagieren sie nur auf einen definierten Anteil des optischen Spektrums. Ein opto-elektrischer Wandler in Form einer Fotodiode formt das Eingangssignal um. Ein Frequenzanalysator wertet die eingehenden Frequenzen aus. Die für Flammen typischen Flackerfrequenzen liegen in einem Bereich zwischen 3 und 30 Hertz.

2 Grundlagen der aktuellen Brandmeldersensorik

Die Flammenmelder werden nach dem genutzten Spektrum in

- IR-Flammenmelder
- UV-Flammenmelder
- VIS-Flammenmelder (visueller Bereich des optischen Spektrums)

unterschieden.

Der IR-Flammenmelder ist mit einem optischen Filter ausgestattet, welcher nur die für ein Feuer typischen langwelligen Infrarot-Anteile des optischen Spektrums passieren lässt. Beim Registrieren einer typischen Wellenlänge in Verbindung mit einer typischen Flackerfrequenz wird der Alarm ausgelöst.

Der UV-Flammenmelder hingegen spricht auf die Ultraviolett-Anteile der Flammenstrahlung an. Hier wird der kurzwellige Strahlungsanteil erfasst, dessen erzeugte Intensität um ca. fünf Zehnerpotenzen unterhalb des infraroten Anteils liegt. Der optoelektrische Wandler muss daher leistungsfähiger sein als beim IR-Flammenmelder. Der Glasfilter vor der Optik wird durch eine Quarzscheibe ersetzt, weil Glas den kurzwelligen Wellenlängenbereich des UV-Lichtes unter $0,3 \mu\text{m}$ komplett absorbiert. Da die Spektralempfindlichkeit des UV-Flammenmelders im kurzwelligen Bereich des Lichtes liegt, ist die Lichtstrahlung von Glühbirnen, Leuchtstoffröhren oder Sonnenlicht kein Auslösekriterium für diesen Melder.

Der VIS-Flammenmelder reagiert auf den sichtbaren Anteil des Lichtes und gelangt daher nur in dunklen Räumen zur Anwendung.

Eingesetzt werden die Flammenmelder vor allem in Umgebungen, wo im Falle eines Brandes sofort mit einer offenen Flamme ohne vorausgehende Schwelphase zu rechnen ist. Für eine sichere Überwachung darf die Anfangsphase eines Brandes nicht von einer starken Verrauchung im Überwachungsbereich geprägt sein.

Zur Kompensation von möglichen Fehlalarmen werden häufig mehrere Sensoren in einem Gehäuse kombiniert.

Ein Nachteil liegt in den hohen Kosten auf Grund der aufwändigen Elektronik zur Auswertung der Flackerfrequenz.

Die **Optoden** als optochemisch sensitive Gassensoren werden in Kapitel 2.2.4 behandelt.

2.2.2 Ionisationsrauchmelder

Die Ionisationsrauchmelder (oder auch Ionisationsmelder) arbeiten mit einem radioaktiven Alpha-Strahler (meist Americium) zur Detektion kleiner, schwach reflektierender Partikel. Der Ionisationsrauchmelder besteht dazu aus zwei Kammern, einer abgeschlossenen Referenzkammer und einer Messkammer. Im Nicht-Brandfall führt die konstant abgegebene Strahlung zu einer gleichmäßigen Ionisierung der Luft und somit zu einem konstanten Stromfluss innerhalb des Kondensatorsystems. Im Brandfall absorbieren die in die Messkammer eindringenden Rauchpartikel einen Teil der Ionen durch elektrostatische Anziehung, so dass die Leitfähigkeit der Luft verringert wird und der Ionisationsstrom sinkt. Diese Verringerung des Stromflusses im Vergleich zur Referenz ist das Alarm-Auslösekriterium für den Ionisationsmelder. Das Funktionsprinzip zeigt Abbildung 2.9.

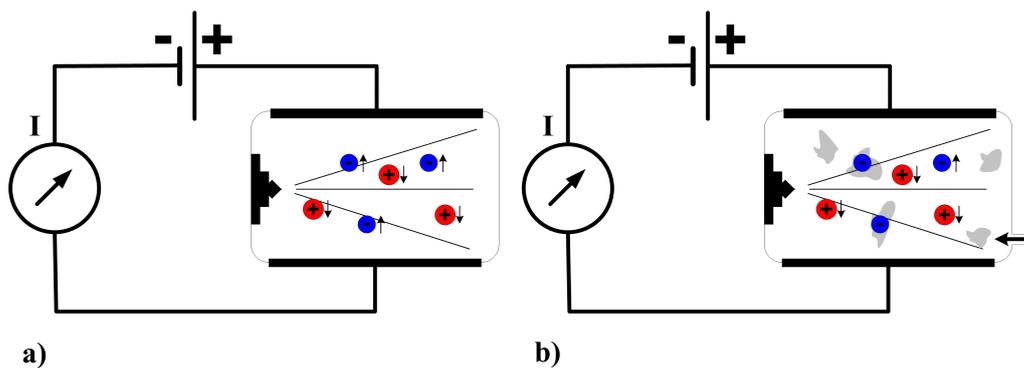


Abb. 2.9: Funktionsweise des Ionisationsrauchmelders, bestehend aus a) geschlossener Referenzkammer mit konstantem Ionenstrom und b) offener Messkammer mit Partikelabhängigem Ionenstrom.

Die Ionisationsrauchmelder reagieren besonders empfindlich auf kleine Rauch-Partikel, wie sie vorzugsweise bei flammenden Bränden, aber auch in Dieselschmutz auftreten. Einschränkend wirken eine starke Luftzirkulation sowie das abrupte Auftreten von Windböen. Aufgrund ihres radioaktiven Inventars werden sie kaum noch verwendet.

2.2.3 Wärmemelder

Die Wärmemelder reagieren auf Temperatur. Sie werden in Thermo-Maximalmelder und Thermo-Differentialmelder unterteilt.

2 Grundlagen der aktuellen Brandmeldersensorik

Beim Thermo-Maximalmelder wird eine maximale Temperatur als Schwellenwert festgelegt. Beim dauerhaften Überschreiten des Wertes für eine bestimmte Zeitspanne wird der Alarm ausgelöst.

Der Thermo-Differentialmelder hingegen löst bei einem definierten, positiven Temperaturanstieg pro Zeiteinheit aus.

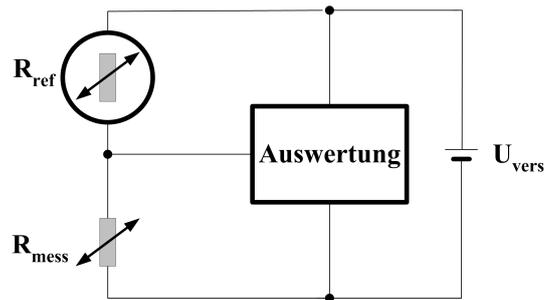


Abb. 2.10: Schematischer Schaltungsaufbau eines Thermo-Differentialmelders. Der Abgleich von Referenzwiderstand mit einem temperaturabhängigen Messwiderstand liefert das Auswertesignal.

Die Wärmemelder werden häufig ergänzend zu den optischen Rauchmeldern eingesetzt oder in Bereichen mit ausgeprägt starker Rauch- und Staubentwicklung (z.B. Werkstätten), in denen die Rauchmelder keine Anwendung finden können. Problematisch ist der Einsatz von Wärmemeldern in Umgebungen mit starken Temperaturschwankungen oder starker Hitzeentwicklung (z.B. Küchen) sowie in Bereichen, wo vermehrt mit Schwelbränden und geringem Temperaturanstieg zu rechnen ist.

2.2.4 Brandmeldersysteme mit integrierten Gassensoren

Die brandbegleitenden Rauchpartikel sind größer, schwerer und langsamer als Gasmoleküle. Erfolgt der Partikeltransport durch Diffusion, so kann ein gassensitiver Brandmelder schneller reagieren als beispielsweise ein Streulicht-Rauchmelder. Als konventionelle Gassensoren sind Metalloxidsensoren, elektrochemische Zellen und optische Systeme verbreitet. Sie werden meist zum Nachweis einzelner Gase eingesetzt, unterliegen dabei aber dem Einfluss von Querempfindlichkeiten durch andere Gase als den Zielgasen. Die Komplexität undefinierter Gasgemische (z.B. Rauchgase, Umgebungsluft) macht die Notwendigkeit deutlich, verschiedene Gase zur gleichen Zeit zu detektieren. Die Zusammensetzung des zu untersuchenden Gasgemisches bestimmt die Anzahl der benötigten Sensoren.

Elektrochemische Gassensoren: In einigen Brandmeldern finden elektrochemische Zellen zur Detektion von CO_2 oder CO als Ergänzung zu Rauchmeldern ihre Anwendung, schematisch dargestellt in Abbildung 2.11.

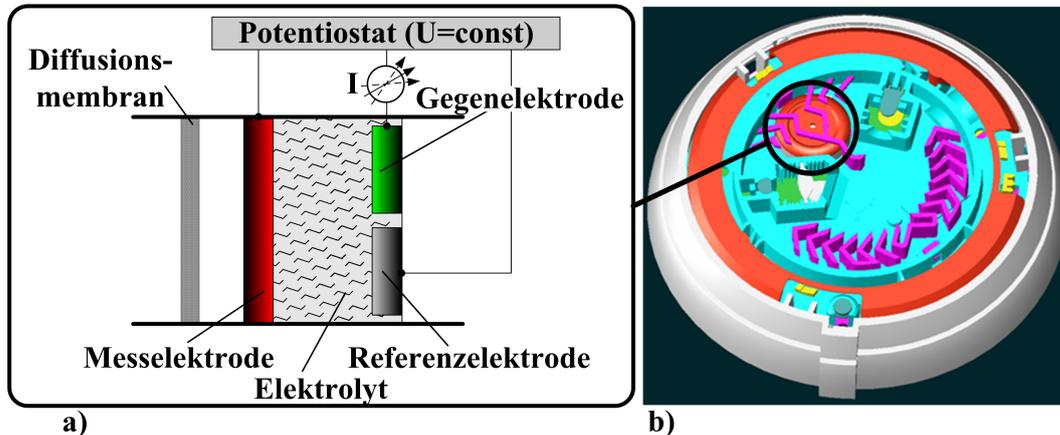


Abb. 2.11: a) Schematischer Aufbau einer einfachen elektrochemischen Zelle mit Referenzelektrode. Durch Oxidation oder Reduktion des Gases an der Messelektrode wird ein Stromfluss erzeugt. b) Grafische Darstellung eines Brandmelders mit integrierter elektrochemischer Zelle und einem Rauchmelder nach dem Streulicht-Prinzip.

Bei der elektrochemischen Zelle handelt es sich um einen amperometrischen Sensor, also Messung des Stromes bei konstanter Spannung. Sie besteht in ihrer einfachsten Ausführung aus zwei gasdurchlässigen Elektroden, einem ionenleitenden Elektrolyten und einer Diffusionsmembran. Das Gas diffundiert durch die Membran zu der Messelektrode im Sensor und wird dort elektrochemisch umgesetzt. Die Gegenelektrode ist von der Gaszufuhr getrennt. Die Diffusionsmembran begrenzt den Zustrom des Gases. Somit ist der Ionenstrom proportional zur Gaskonzentration, solange der Katalysator eine genügend hohe Umsatzrate aufweist. Die Elektrolyten bestehen aus wässrigen Lösungen starker Mineralsäuren, alkalischer Hydroxide oder neutraler Salze. Sie besitzen eine geringe elektronische Leitfähigkeit. Über einen externen, niederohmigen Messwiderstand ($<1\Omega$) wird ein der Gaskonzentration proportionaler Strom

$$I(U = const) \sim p_{Gas} \quad (2.4)$$

gemessen. Ergänzt wird dieser Aufbau häufig durch eine hochohmige, nicht gasdurchlässige Referenzelektrode, um die Mess- und Gegenelektrode auf einem festen, definierten Bezugspotential zu halten.

Die Messelektrode und die Gegenelektrode sind mit einem katalytisch aktiven Material (z.B. Pt) beschichtet, das auf eine poröse, hydrophobe Membran aus Polytetrafluorethylen (PTFE) aufgebracht wird, die ein Auslaufen des Elektrolyten verhindert.

2 Grundlagen der aktuellen Brandmeldersensorik

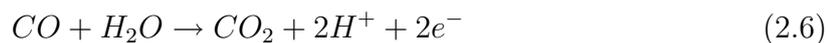
Die Katalysatoroberfläche ist mit dem Elektrolyten benetzt. Sie muss daher hohe Anforderungen an die Korrosionsbeständigkeit gegen den zumeist aggressiven (z.B. stark sauren) Elektrolyten erfüllen. Die bei der Gasdetektion ablaufenden chemischen Reaktionen finden an der Dreiphasengrenze Gas-Elektrolyt-Katalysator statt.

Exemplarisch für die Funktionsweise eines elektrochemischen Sensors wird hier kurz die Detektion von Kohlenmonoxid durch eine elektrochemische Zelle mit einem säurehaltigen Elektrolyten erläutert, da diese bereits in Brandmeldern eingesetzt werden. Die Bruttoreaktionsgleichung lautet:



Sie kann in die einzelnen, chemischen Reaktionen an den Phasengrenzen für die Mess- und Gegenelektrode aufgespaltet werden.

Messelektrode:



Gegenelektrode:



Das Kohlenmonoxid diffundiert durch die Diffusionsmembran zur Messelektrode. Dort wird es unter Aufnahme von Sauerstoff aus dem Wasser zu Kohlendioxid und Protonen oxidiert. Hierbei werden Elektronen an die äußere Beschaltung des Sensors (Messwiderstand) abgegeben. Die Protonen wandern durch den Elektrolyten zur Gegenelektrode und reagieren dort mit dem Sauerstoff und den Elektronen aus der äußeren Beschaltung zu Wasser, wodurch der Grundzustand des Elektrolyten wieder erreicht wird. Das entstandene Kohlendioxid wird vom Elektrolyten abgestoßen und diffundiert durch die Diffusionsmembran nach außen.

Elektrochemische Zellen eignen sich zur Detektion einer Vielzahl von Gasen. Die Gase können elektrochemisch oxidiert (H_2S , SO_2 , NO) oder reduziert werden (Cl_2 , NO_2 , O_2). Durch die Wahl eines geeigneten Elektrodenmaterials und Elektrolyten kann die Sensitivität gegenüber dem zu messenden Gas optimiert werden. Der hohe technologische Aufwand verbunden mit den relativ hohen Kosten sowie eine Lebensdauer von wenigen Jahren schränken den weiten Einsatz dieser Zellen ein.

Optochemische Gassensoren: Bei den optochemischen Sensoren, kurz Optoden, gelangt Licht zu der Messstelle, wo es absorbiert, reflektiert oder gestreut wird. Dies kann entweder direkt durch den untersuchten Stoff erfolgen oder über ein chemisches Reaktionssystem, das von diesem beeinflusst wird [16].

Die bisher entwickelten, auf Optoden basierenden Gassensoren in der Brandmeldertechnik werden in Verbindung mit einem Streulichtmelder und einem Temperatursensor eingesetzt (siehe [17]). Sie bestehen aus einer LED als Sender in der Mitte und vier sie umgebende Fotodioden als Empfänger (siehe Abbildung 2.13). Die Fotodioden sind mit verschiedenen Polymermembranen beschichtet. Jede dieser Polymermembranen enthält eine optisch aktive Indikatorsubstanz, typischerweise ein Übergangsmetallkomplex, welcher selektiv auf ein bestimmtes Brandgas wie z.B. NO_2 , NH_3 , CO_2 und CO reagiert. Durch eine Gasabsorption an der Membran kommt es zu einem Farbumschlag. Es ändert sich die Transmission des LED-Lichtes durch die sensitive Schicht und somit die als Messsignal verwendete Fotospannung der darunter liegenden Fotodiode [18], schematisch dargestellt in Abbildung 2.12.

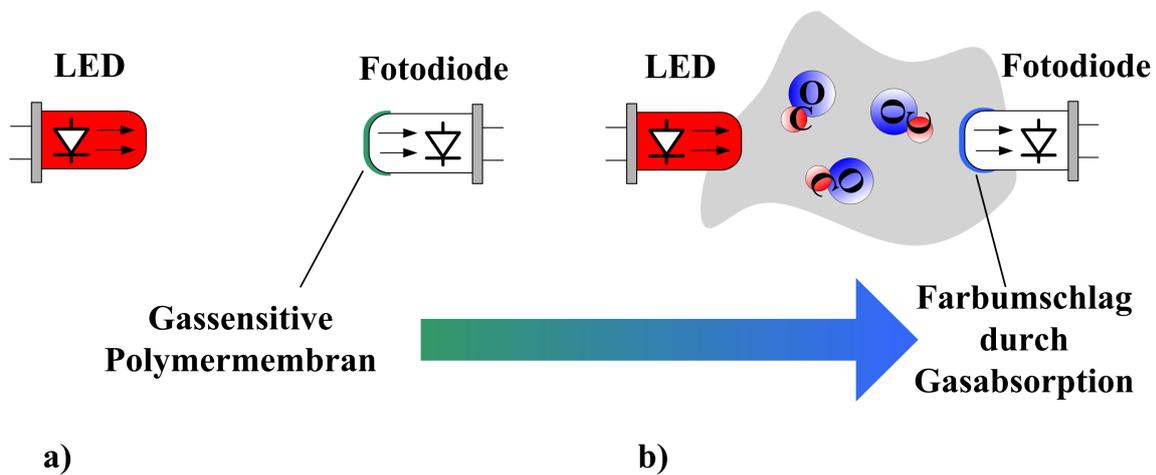


Abb. 2.12: Funktionsprinzip einer gassensitiven Optode. a) Optode mit reaktiver Polymermembran ohne Gasabsorption. b) Farbumschlag der Polymermembran als Reaktion auf die Gasabsorption. Durch die geänderte Transmission ändert sich die Fotospannung der Diode.

Der sehr geringe Stromverbrauch solch eines Optodenmelders ermöglicht die Integration in komplexe Anlagen und im Extremfall auch den Betrieb mit Notaggregaten. Das Messprinzip bietet die Möglichkeit der Miniaturisierung für Applikationen auf kleinsten Chips (siehe Abbildung 2.13).

Gas-Multisensoren: Zur Detektion von Schwelbränden in Braunkohle-Bunkern ist ein Gas-Multisensoren-System entwickelt [4] und erfolgreich getestet worden [19].

Während eines Experimentes in einer Bekohlungsanlage wurde beobachtet, dass bei Schwelbränden die Wasserstoffkonzentration kontinuierlich ansteigt, der Kohlenmonoxidgehalt hingegen ein Maximum erreicht. Der Anteil des entstehenden Wasserstoffs

2 Grundlagen der aktuellen Brandmeldersensorik

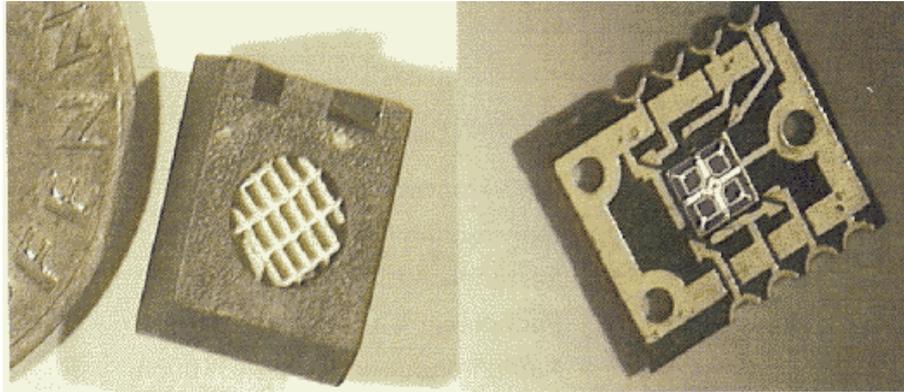


Abb. 2.13: *Abbildung der miniaturisierten Gassensoren auf Optoden-Basis von Hensel [17].*

hängt von der Temperatur der schwelenden Kohle ab. Die gemessenen Einzelkonzentrationen sind stark strömungsabhängig. Durch die Bildung eines Quotienten aus H_2 und CO können diese Schwankungen kompensiert werden. Der Anstieg des Quotienten entwickelt sich gleichmäßiger und senkt somit die Gefahr von Fehlalarmen.

Auf Basis dieser Erkenntnisse wurde unter Ausschluss optischer Komponenten aufgrund der hohen Staubbelastung ein Gas-Multisensoren-System entwickelt, welches aus drei Sensoren plus Auswertelogik besteht. Bei den Sensoren handelt es sich um Metalloxid-Halbleiter für Hochtemperaturanwendungen.

Die prinzipielle Funktionsweise von Metalloxid-Halbleiter-Gassensoren zeigt Abbildung 2.14. Negativ geladener Sauerstoff chemisorbiert auf der Oberfläche des Halbleiters. Bei der Beaufschlagung mit Kohlenmonoxid werden die überzähligen Elektronen durch eine Oxidation des Sauerstoffs an das Metalloxid abgegeben. Es ändert sich die Leitfähigkeit des Metalloxids. Der Sauerstoff reagiert mit dem Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid und entweicht.

Der Sensor muss geheizt werden, um die Leitfähigkeit des Halbleiters messbar zu machen.

Die Sensitivitäten der drei eingesetzten Sensoren sind optimiert für die Detektion von H_2 , CO und Lösungsmitteldämpfen. Die Detektion von Wasserstoff und Kohlenmonoxid erlaubt die Bildung des oben beschriebenen Quotienten. Das Erkennen von Lösungsmitteln erhöht die Fehlalarmesicherheit, da der Einsatz von Lösungsmitteln bei Wartungs- und Reparaturarbeiten die häufigste Ursache für eine Fehlalarmauslösung darstellt. Zur Minimierung von Querempfindlichkeiten werden die drei Sensoren bei unterschiedlichen Temperaturen betrieben.

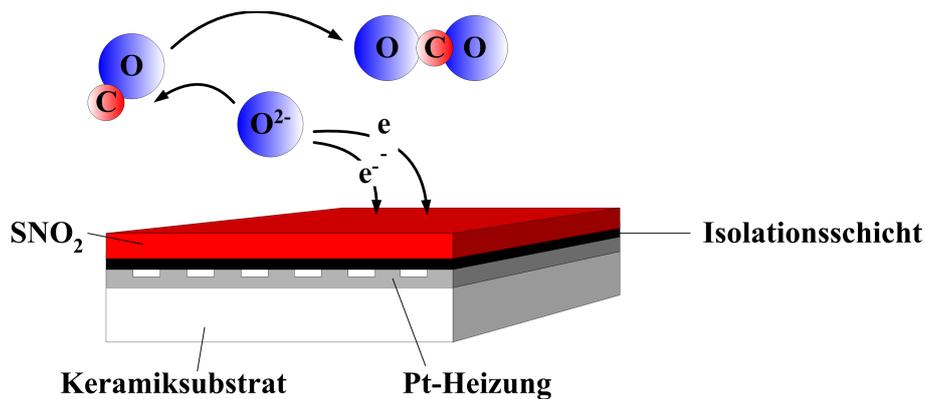


Abb. 2.14: Schematische Darstellung des Adsorptionsverhaltens von Gasen an Metalloxid-Halbleiter-Oberflächen am Beispiel von Sauerstoff und Kohlenmonoxid an SnO_2 .

Bei diesem Gas-Multisensoren-System handelt es sich um ein Produkt für einen eng begrenzten Markt. Die Restriktionen hinsichtlich geringem Energieverbrauch und die enge Preisbindung entfallen dadurch teilweise.

Fazit: Brandmelder auf der Basis von Gassensoren werden derzeit entweder ausschließlich in spezialisierten Applikationsfeldern eingesetzt oder ergänzend zu einer der bestehenden ausgereiften, kommerziellen Technologien. Ein reiner Brandgassensor für den Massenmarkt ist derzeit noch nicht verfügbar.

2 Grundlagen der aktuellen Brandmeldersensorik

3 Gassensoren auf der Basis von Austrittsarbeitsänderung

In diesem Kapitel sollen die für diese Arbeit benötigten theoretischen Grundlagen aufbereitet werden. Dazu wird zunächst der Begriff der Austrittsarbeit bzw. der Austrittsarbeitsänderung definiert und anhand des Photoeffekts bzw. der Kelvinmethode erläutert.

Im zweiten Unterkapitel wird das Funktionsprinzip der Feldeffekttransistoren, insbesondere des Metal Oxide Semiconductor Feldeffekttransistors (MOSFET), dargelegt. Er bildet überwiegend die technologische Basis für die meisten relevanten Anwendungen in der Mikrosystemtechnik, insbesondere bei integrierten Schaltkreisen wie Mikroprozessoren und Speicherchips. Auf den Grundlagen des MOSFETs aufbauend werden die notwendigen Modifikationen für einen gassensitiven Feldeffekttransistor erläutert. Es werden die unterschiedlichen FET-Varianten Lundström FET, Hybrid Suspended Gate FET (HSGFET) und Floating Gate FET (FGFET) abgehandelt.

Abschließend werden die hier verwendeten gassensitiven Schichten und ihre chemischen Eigenschaften sowie die entsprechenden Gasadsorptionsmodelle diskutiert.

3.1 Prinzip der Austrittsarbeitsänderungs-Messungen

Das Phänomen der Kontaktpotentialdifferenz wurde von Lord Kelvin entdeckt [20]. Er hatte beobachtet, dass bei dem Kontakt zweier unterschiedlicher Metalle nach einem kurzen Ladungsausgleichs-Strom (d.h. Ausgleich der Fermi-niveaus nach [21]) eine Spannung gemessen werden kann. Sein prinzipieller Versuchsaufbau ist in Abbildung 3.1 zu sehen.

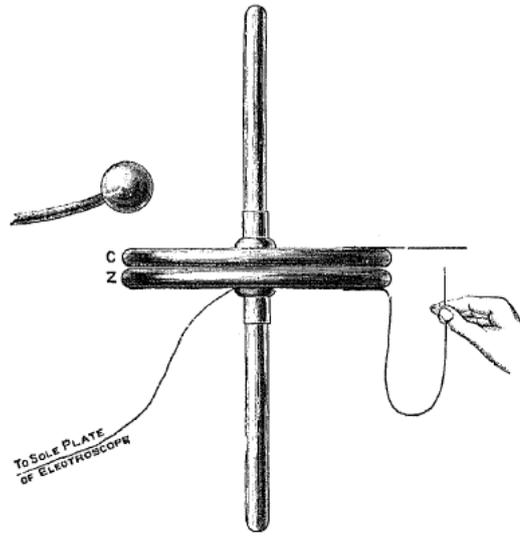


Abb. 3.1: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung zur Entdeckung des Phänomens der Austrittsleistungsänderung durch Lord Kelvin (Abbildung aus [20]).

3.1.1 Definition der Austrittsarbeit

Die Austrittsarbeit W_A ist definiert als die minimale Energie, die benötigt wird, um ein Elektron am absoluten Nullpunkt soweit aus einem Festkörper herauszulösen, dass keine atomaren Kräfte mehr auf das Elektron einwirken ($z \rightarrow +\infty$) [22]. Die Probe (ursprünglich mit n Elektronen und der Energie E_n) wird auf $n-1$ Elektronen und der Energie E_{n-1} soweit reduziert, dass das Elektron nun ausschließlich elektrostatische Energie, $\varphi(\infty)$, auch als Vakuumenergie E_{vac} bezeichnet, besitzt.

$$\Phi = (E_{n-1} + \varphi(\infty)) - E_n \quad (3.1)$$

Bei Temperaturen oberhalb von 0 Kelvin entspricht die Energiedifferenz $E_n - E_{n-1}$ der Änderung der Helmholtzschen freien Energie F als Funktion der Elektronenanzahl n bei konstanter Temperatur T und konstantem Volumen V . In dem Fall gilt

$$\Phi = \varphi(\infty) - \left(\frac{\delta F}{\delta n} \right)_{T,V=const} \quad (3.2)$$

Nahe einer realen Festkörperoberfläche herrschen andere Verhältnisse als im Inneren eines periodischen Volumenpotentials. Es muss eine zusätzliche Arbeitsleistung erbracht werden, um ein Elektron aus dem Festkörperinneren über die Oberfläche nach außen zu bewegen. Im Bereich der Oberfläche existieren zusätzliche mit Elektronen besetzbare Zustände. Andere Oberflächenplätze sind mit Fremdatomen belegt. Die Volumenzustände in Oberflächennähe weisen eine veränderte Dichte $\rho(z)$ und somit auch eine

3.1 Prinzip der Austrittsarbeitsänderungs-Messungen

veränderte Ladungsdichte auf (siehe Abbildung 3.2 [23]). Die Ladungen an der Oberfläche werden durch Ladungen im Inneren des Festkörpers neutralisiert. Die Debye-Länge liegt bei den Metallen im Bereich der Atomabstände. Für die Halbleiter beträgt sie je nach Dotierung und Temperatur bis zu einige μm .

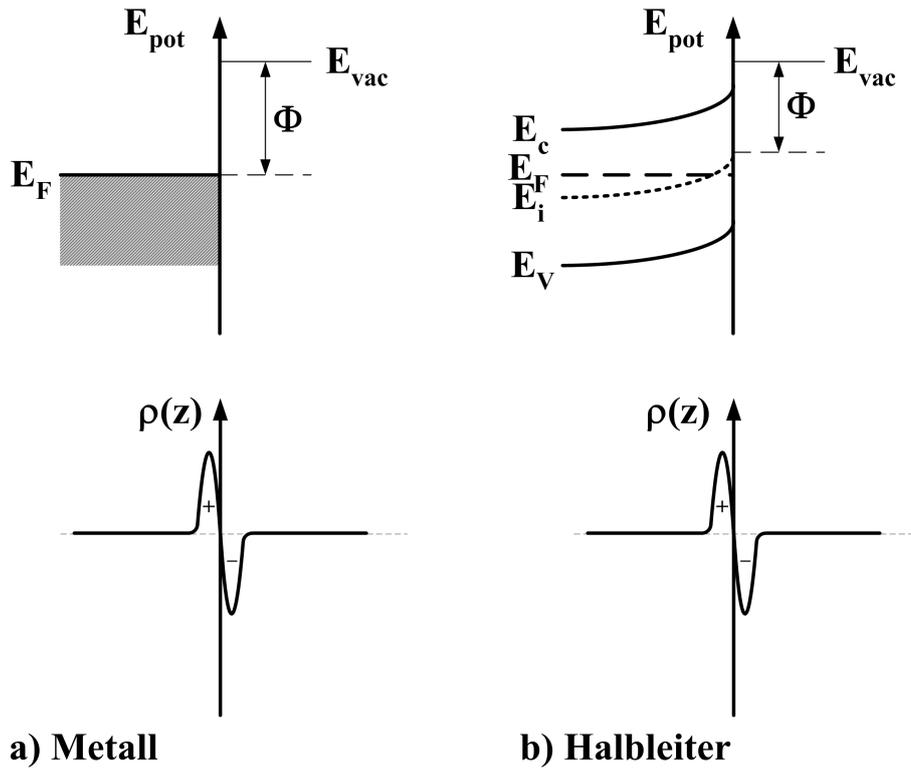


Abb. 3.2: Schematische Darstellung des Potentialverlaufs E_{pot} und der Ladungsverteilung $\rho(z)$: a) für ein Metall, b) für einen Halbleiter im oberflächennahen Bereich eines Festkörpers nach [23].

In der Praxis sind Messungen zur Austrittsarbeit gemäß ihrer ursprünglichen Definition unmöglich (wegen $z \rightarrow +\infty$). Stattdessen hat man zur besseren Beschreibung der Austrittsarbeits-Messungen den Begriff der lokalen Austrittsarbeit W_{Al} eingeführt. Sie entspricht der energetischen Differenz zwischen der Fermi-Energie und einem lokalen Vakuumniveau E_l . Das lokale Vakuumniveau bezeichnet dabei dasjenige Potential, an dem sich das Elektron außerhalb der Reichweite des mikroskopischen Festkörperpotentials, verursacht durch atomare Kräfte, jedoch noch im Einflussbereich des makroskopischen Potentials, hervorgerufen durch das elektrische Feld, befindet. Das dabei von dem Elektron zu überwindende elektrische Potential φ besteht aus einem Volumen- und einem Oberflächenanteil. Der Volumenanteil beinhaltet das chemische Potential

3 Gassensoren auf der Basis von Austrittsarbeitsänderung

des Elektrons. Der Oberflächenanteil wird durch die Oberflächenzustände und die daraus resultierenden elektrischen Felder \vec{E} bestimmt.

Im Folgenden wird von der Unterscheidung zwischen absoluter und lokaler Austrittsarbeit abgesehen. Stattdessen wird ausschließlich der Begriff Austrittsarbeit benutzt, womit die lokale Austrittsarbeit gemeint ist.

3.1.2 Methoden zur Bestimmung der Austrittsarbeit

Häufig findet man in der Literatur, dass der Begriff Austrittsarbeit W_A mit dem elektrischen Potential Φ gleichgesetzt wird, obwohl Φ im eigentlichen Sinn keine Arbeit darstellt, sondern ein Potential, welches über die Beziehung

$$e \cdot \Phi = W_A \quad (3.3)$$

mit der Austrittsarbeit verknüpft ist. Diese Nomenklatur wird im folgenden übernommen, d.h. für das Potential Φ wird der Begriff Austrittsarbeit und für die Potentialänderung $\Delta\Phi$ der Begriff Austrittsarbeitsänderung gewählt.

3.1.2.1 Photoeffekt zur Bestimmung der Austrittsarbeit

Wird eine negativ aufgeladene Metallplatte (Kathode) mit energiereichem Licht bestrahlt, so beobachtet man einen Verlust ihrer Ladung; eine positiv aufgeladene Metallplatte (Anode) verliert ihre Ladung nicht [24]. Bei diesem äußeren Photoeffekt genannten Phänomen wird ein Photon von einem Atom absorbiert und so ein Elektron aus dem Festkörper freigesetzt (siehe Abbildung 3.3). Die Elektronen treten dabei mit einer gewissen kinetischen Energie E_{kin} aus dem Metall aus, proportional zu der zwischen Kathode und Anode angelegten Beschleunigungsspannung U .

$$E_{kin} = \frac{1}{2}mV^2 = -e \cdot U \quad (3.4)$$

Die zugeführte Energie des Photons als Produkt aus Planck'schem Wirkungsquantum (h) und Frequenz (ν) beträgt

$$E = h \cdot \nu \quad (3.5)$$

Der Photoeffekt tritt erst oberhalb einer bestimmten Grenzfrequenz auf, abhängig vom bestrahlten Material. Das freie Elektron hat somit die um den Betrag der Austrittsarbeit W_A verminderte Energie

$$E = h \cdot \nu - W_A \quad (3.6)$$

3.1 Prinzip der Austrittsenergieänderungs-Messungen

Durch Gleichsetzen der Formeln 3.4 und 3.5 lässt sich die Austrittsenergie W_A wie folgt bestimmen

$$W_A = e \cdot U + h \cdot \nu \quad (3.7)$$

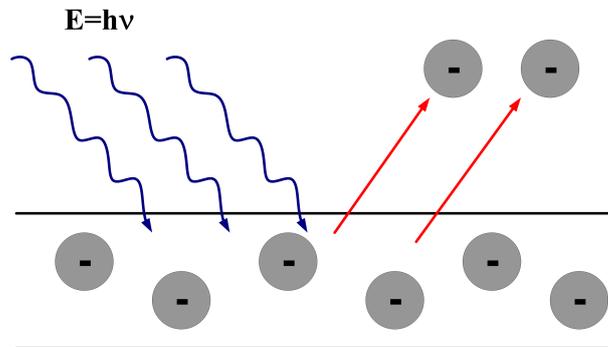


Abb. 3.3: Schema des Photoeffekts. Bei Energiezuführung durch kurzwelliges Licht werden aus der Oberfläche des Materials Elektronen herausgelöst.

Zur Messung des Photoeffekts verwendet man einen Aufbau gemäß Abbildung 3.4.

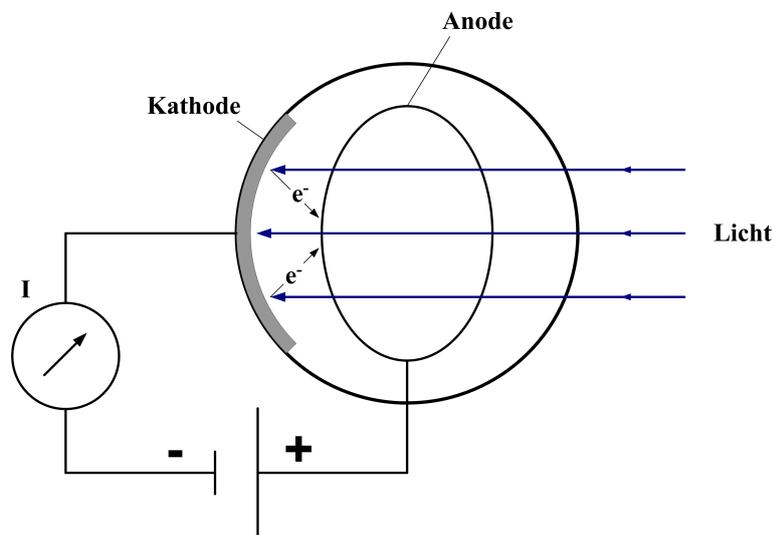


Abb. 3.4: Schematischer Aufbau einer Fotozelle. Durch Lichteinfall werden Elektronen aus der Kathode herausgelöst und zur Anode beschleunigt.

Das Kernstück der Messanordnung ist ein (auch als Fotozelle bezeichneter) evakuierter Kolben mit einer metallisch beschichteten Innenwand als Kathode und einer lichtdurchlässigen ringförmigen Anode in der Mitte des Kolbens. Legt man anstelle einer positiven Spannung eine negative Spannung zwischen Anode und Kathode, d.h. die Anode

3 Gassensoren auf der Basis von Austrittsarbetsänderung

liegt im Vergleich zur Kathode auf negativem Potential, kann der induzierte Fotostrom zu Null geregelt werden. Derjenige Schwellwert der Kompensationsspannung, bei der die Elektronen den Potentialberg überwinden können, also der Fotostrom einsetzt, bestimmt den Wert für die Austrittsarbeit.

Obwohl für eine Vielzahl von Materialien der Photoeffekt zur Bestimmung der Austrittsarbeit angewendet werden konnte (siehe z.B. [25]), hat sich diese Methode der Austrittsarbetsmessung als eingeschränkt praxistauglich erwiesen. Die Herstellung der Fozelle ist aufwändig, und die Anzahl der zu untersuchenden Materialien ist eingeschränkt.

Daher gelangt häufig die Kelvinmethode zur Messung der Austrittsarbetsänderung zur Anwendung.

3.1.2.2 Kelvinmethode zur Bestimmung der Austrittsarbetsänderung

Die Kelvinmethode ermöglicht die Bestimmung der Änderung der Kontaktpotentialdifferenz zwischen zwei Materialien mit unterschiedlichen Fermi-niveaus. Dies kann sowohl im Vakuum als auch in beliebig wählbarer Gasatmosphäre erfolgen. Die Anregung des quasi stationären Systems durch schnelle Gaswechsel bzw. Partialdruckwechsel ermöglicht bei einer geeigneten Sensitivität der verwendeten Probe die Messung der Änderung der Kontaktpotentialdifferenz. Eine Absolutwertmessung der Austrittsarbeit wie beim Photoeffekt ist nicht möglich.

Bei der Kelvinmethode bilden eine Goldelektrode und eine geerdete Probe einen Kondensator. Beide Elektroden sind gegeneinander isoliert, d.h. die Ladungen auf beiden Elektroden werden konstant gehalten, so dass sich dazwischen ein stationäres elektrisches Feld einstellt. Schwingt die Goldelektrode mit einer konstanten Frequenz in geringem Abstand von der Probe (siehe 3.5), so wird durch die periodische Änderung der Kapazität $dc(t)/dt$ ein Strom $i(t)$ induziert.

Die Gleichungen für den induzierten Strom des Kondensatorsystems sind

$$i(t) = \frac{dQ(t)}{dt} \quad (3.8)$$

$$Q(t) = U_{CPD} \cdot C(t) \quad (3.9)$$

mit U_{CPD} : Kontaktpotentialdifferenz (CPD, engl.: contact potential difference). Der induzierte Strom für das schwingende Kelvinsystem ergibt sich zu

$$i(t) = U_{CPD} \cdot \frac{dC(t)}{dt} \quad (3.10)$$

3.1 Prinzip der Austrittsarbeitsänderungs-Messungen

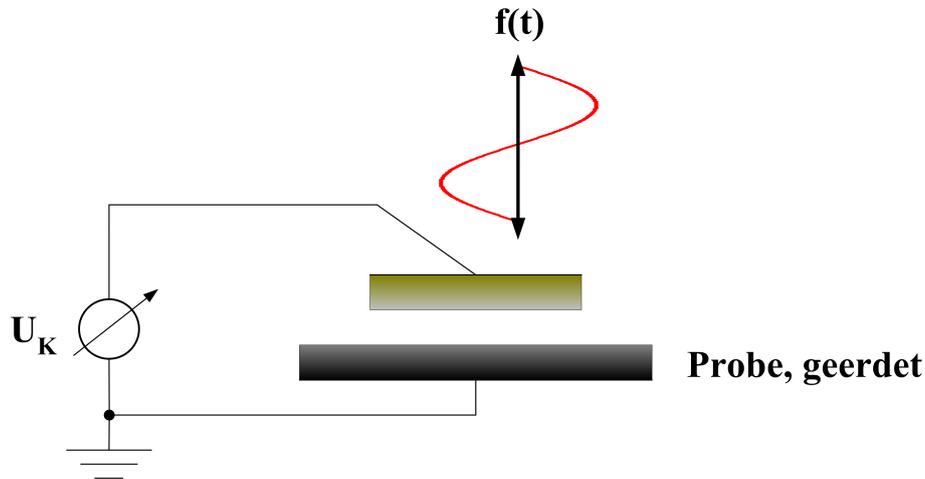


Abb. 3.5: Schematischer Aufbau eines Kelvinschwingers.

Durch die Gasadsorption auf einer der beiden Elektroden (häufig an beiden) verändert sich die Kontaktpotentialdifferenz zwischen Probe und Schwinger. Diese Änderung entsteht durch die verschiedenen Austrittsarbeitsänderungen am Gold und an der Probe bei der Gaswechselwirkung. Mit der Einführung dieser virtuellen Spannungsquelle $\Delta\Phi$ als Wert für die Austrittsarbeitsänderung durch das adsorbierte Gas folgt für den Verschiebungsstrom I_V

$$I_V = (\pm\Delta\Phi) \cdot \frac{dC}{dt} \quad (3.11)$$

Integriert man eine Spannungsquelle zur Kompensation in den Stromkreis (siehe auch 3.5), so erhält man zum Abgleich mit $I_V=0A$ für die externe Kompensationsspannung U_K den Wert

$$U_K = |\Delta\Phi| \quad (3.12)$$

mit

$$|\Delta\Phi| = |\Delta\Phi_{Probe}| - |\Delta\Phi_{Au}| \quad (3.13)$$

Eine Darstellung des Phänomens der Kontaktpotentialdifferenz und der Kompensation zeigen die Bänderdiagramme in Abbildung 3.6.

Bei der in dieser Arbeit verwendeten Apparatur handelt es sich um eine selbstkompensierende Weiterentwicklung der von Zisman [27] vorgestellten schwingenden Kelvinsonde der Firma Besocke Delta Phi¹ [28]. Das Blockschaltbild zum Aufbau zeigt die Abbildung 3.7. Die Kelvinsonde wird durch einen Schwingquarz piezoelektrisch angetrieben. Die Amplitude ist im Bereich von 0 bis 1mm frei wählbar und wird bei den

¹Besocke Delta Phi GmbH, Tuchbleiche 8, 52402 Jülich

3 Gassensoren auf der Basis von Austrittsarbeitänderung

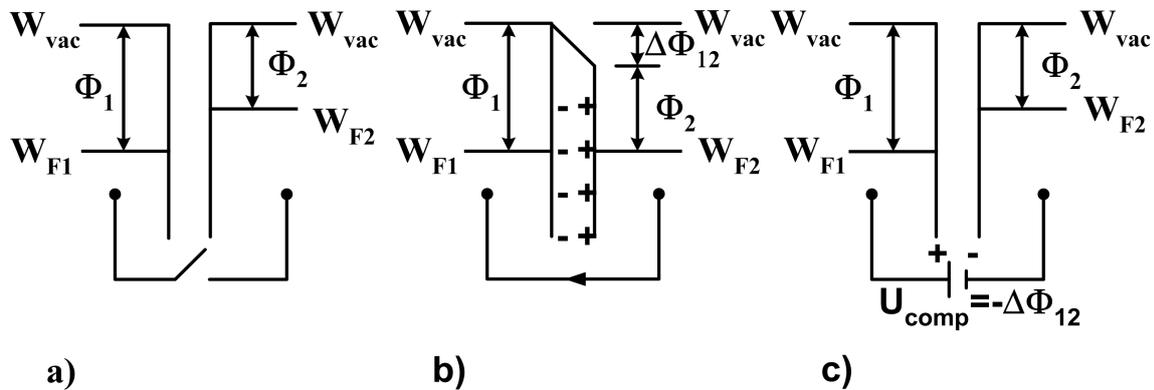


Abb. 3.6: Darstellung der Bänderdiagramme beim Kontakt zweier Metalle mit unterschiedlicher Austrittsarbeit [26]. a) Bänderdiagramme zweier Metalle ohne Kontakt, b) mit Kontakt, c) bei angelegter Kompensationsspannung.

Messungen mit ca. $\pm 0,5\text{mm}$ vom Nullpunkt betrieben. Die Frequenz des Schwinquarzes wird bei der ersten Resonanzfrequenz von ca. 160Hz betrieben. Die Änderung der Kontaktpotentialdifferenz wird an dem Kelvinsondenschwinger gemessen. Ein positiv ausgelesenes Signal entspricht also einer negativen Oberflächenbelegung der Probe und umgekehrt.

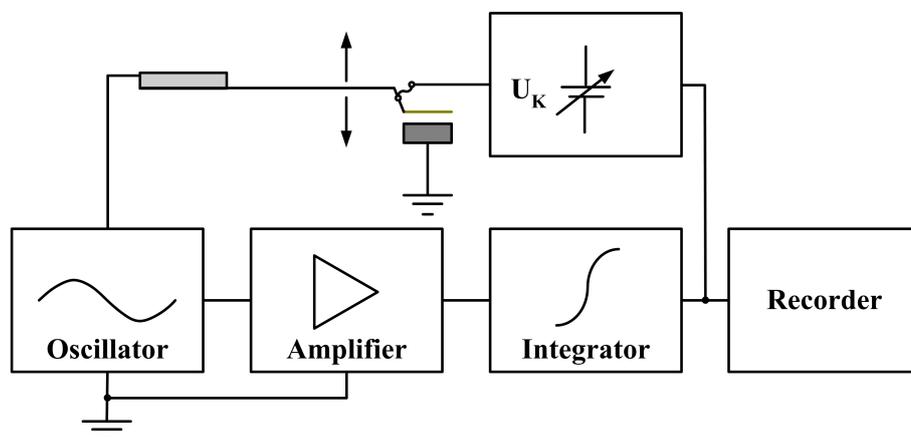


Abb. 3.7: Blockdiagramm der Kelvinsonde von Besocke Delta Phi, elektronische Steuerung und Auswertung.

Bei dem Kelvinsondensystem handelt es sich um keinen idealen Kondensator [29]. Parasitäre Kapazitäten zu den Wänden der verwendeten Messkammer und anderen Einbauteilen innerhalb der Messkammer sind vorhanden und müssen möglichst gering gehalten

3.2 Funktionsweise des Feldeffekttransistors (FET)

werden. Dazu muss die Kelvinsonde möglichst weit von den Wänden der Messkammer entfernt sein. Die inneren Oberflächen der Wände sollten mit einer leitfähigen Schicht überzogen sein. Um die Gasadsorption an der Referenzelektrode des Kelvinschwingers möglichst niedrig zu halten, verfügt diese über eine Goldbeschichtung.

Die Kelvinmethode zur Messung von Kontaktpotentialdifferenzen hat sich bewährt. Die Proben sind leicht zu präparieren. Die Genauigkeit der Kelvinmessung liegt selbst in Gasatmosphäre bei wenigen mV (unter der Voraussetzung, dass der goldene Kelvinschwinger inert gegenüber dem beaufschlagten Gas ist) [30].

3.2 Funktionsweise des Feldeffekttransistors (FET)

Das Prinzip, den Strom in einem Halbleiter über elektrische Felder anzusteuern, geht zurück auf die Patente von Lilienfeld [31] und Heil [32] aus den Jahren 1930 bzw. 1935. (zum Vergleich: Der bipolare Transistor wurde erst im Jahre 1948 im Team um Shockley entwickelt [33, 34]) Technologisch realisiert werden konnte das Prinzip des Feldeffekttransistors (FET) erstmals 1960 durch Kahng und Atalla [35]. Seine Eignung als Gassensor nach dem Prinzip der Austrittsarbeitsänderung wurde von Lundström entdeckt und ist seit Jahren Gegenstand zahlreicher Forschungsarbeiten (z.B. [36, 37, 38]).

3.2.1 Metal Oxide Semiconductor FET (MOSFET)

Bei dem Metal Oxide Semiconductor FET (MOSFET) handelt es sich um einen unipolaren Feldeffekttransistor. Nach der am Stromfluss beteiligten, dominierenden Ladungsträgerart unterscheidet man zwischen einem n-Kanal (Elektronen) oder einem p-Kanal (Löcher) FET.

Die Basis für den MOSFET bildet die Metall-Oxid-Halbleiter (Semiconductor) Struktur, auch MOS-Kondensator genannt. Eine Spannung steuert kapazitiv über eine isolierende Oxidschicht hinweg die Art und Dichte der beweglichen Ladungsträger an der Grenze des Halbleiters und somit seine Leitfähigkeit. Meist werden Metalle oder n^{++} bzw. p^{++} dotiertes polykristallines Silizium als Metallisierung verwendet, Siliziumdioxid als Oxid und einkristallines Silizium, intrinsisch oder schwach dotiert als Substrat wie in der Abbildung 3.8 dargestellt.

3 Gassensoren auf der Basis von Austrittsarbeitsänderung

Bereits ohne externe Spannung tritt innerhalb des Siliziums eine inhomogene Ladungsverteilung auf. Der Grund hierfür ist das auftretende Kontaktpotential aufgrund unterschiedlicher Austrittsarbeiten. Es bildet sich eine positive Raumladungszone an der Grenzfläche zwischen Silizium und Siliziumdioxid.

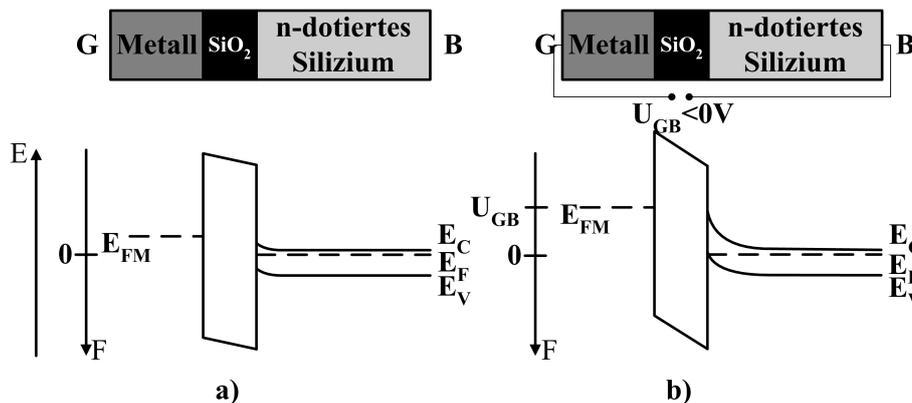


Abb. 3.8: a) Bänderdiagramm der MOS-Struktur am Beispiel eines n-Typ-Halbleiters ohne externe Spannung, b) mit extern angelegter Spannung $U_{GB} < 0V$.

Durch Anlegen der externen Spannung $U_{GB} < 0V$ zwischen Metall und Silizium werden im Substrat am Übergang zum Oxid weitere positive Ladungsträger akkumuliert und verstärken entgegengesetzt zur n-Substratdotierung die p-Inversionsschicht. Die Bandverbiegung wird verstärkt, dargestellt in Abbildung 3.8b.

Erweitert man die MOS-Struktur, indem man in ein schwach n-dotiertes oder auch intrinsisches Siliziumsubstrat zwei stark p-dotierte Gebiete (Source und Drain) implantiert und mit Elektroden metallisiert, so erhält man zwei entgegengerichtete Diodenübergänge bzw. eine pnp Abfolge für das Gesamtsystem. Durch Anlegen der Schwellenwert-Spannung $U_{GS} = U_T < 0$ zwischen Gate und Source bildet sich wiederum eine p-Inversionsschicht, die ausgeprägt genug ist, dass ein leitfähiger Kanal entsteht, siehe Abbildung 3.9a. Den Schwellenwert bezeichnet man als Einsatzspannung U_T .

Durch Anlegen von U_T ermöglichen bereits kleine Potentialdifferenzen zwischen Drain und Source ($U_{DS} < 0V$) einen Stromfluss entlang des Kanals. Der Kanalstrom I_{DS} lässt sich durch U_{GS} annähernd leistungslos steuern.

Eine Variante des klassischen MOSFET zeigt Abbildung 3.9b. Dabei werden für den Aufbau komplementärer Strukturen und zur Vermeidung von Leckströmen die Gebiete von Drain und Source in eine n-dotierte Substratwanne implantiert, welche wiederum in einem schwach p-dotierten Substrat eingebettet ist.

Für einen p-Kanal-FET definiert sich der Strom I_{DS} zwischen Drain und Source für

3.2 Funktionsweise des Feldeffekttransistors (FET)

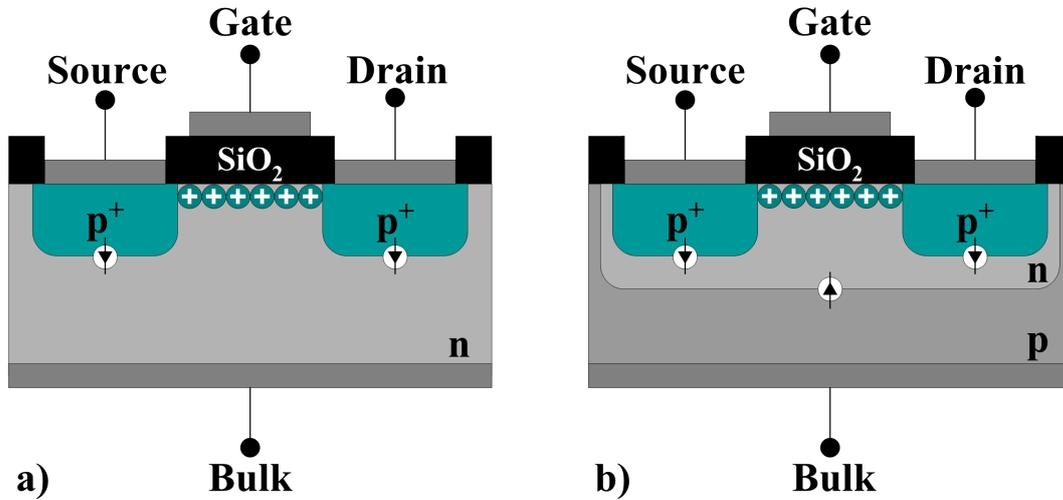


Abb. 3.9: a) Schematische Darstellung eines p-Kanal MOSFET. b) MOSFET mit Drain und Source in Wanne.

kleine Spannungen $U_{DS} \leq (U_{GS} - U_T)$ näherungsweise wie folgt [39]:

$$I_{DS} \simeq \frac{W}{L} \mu_p C_{ox} \left((U_{GS} - U_T) U_{DS} - \frac{1}{2} U_{DS}^2 \right) \quad (3.14)$$

wobei W: Kanalweite, L: Kanallänge, μ_p : Ladungsträgerbeweglichkeit der Löcher im Kanal, C_{ox} : Kapazität zwischen dem Gate und dem Kanal, U_T : Einsatzspannung, bei der sich der Inversionskanal bildet und den Stromfluss ermöglicht.

Eine Darstellung des Stromverlaufs zeigt Abbildung 3.10. Man unterscheidet zwischen dem linearen Bereich, indem sich der Transistor ähnlich einem ohmschen Widerstand verhält, und dem Bereich der Sättigung, der aufgrund von Abschnürung durch eine stark inhomogene Ladungsträgeranhäufung bei hoher Drain-Source-Spannung entsteht.

An der Grenze zum Sättigungsbereich (Sat, engl.: saturation) gilt mit $U_{DS} = (U_{GS} - U_T)$

$$I_{DS,Sat} = \frac{W}{L} \frac{\mu_p C_{ox}}{2} (U_{GS} - U_T)^2 \quad (3.15)$$

Es folgt

$$\frac{\delta I_{DS}}{\delta U_{DS}} \simeq 0 \quad (3.16)$$

Zur Beurteilung eines Sensors ist es notwendig, die Sensitivität (S) des Systems zu betrachten. Sie wird definiert durch die Änderung des Ausgangssignals (δy) im Verhältnis zu der Änderung des Eingangssignals (δx). Die Sensitivität eines Sensors, also im Falle

3 Gassensoren auf der Basis von Austrittsleistungsänderung

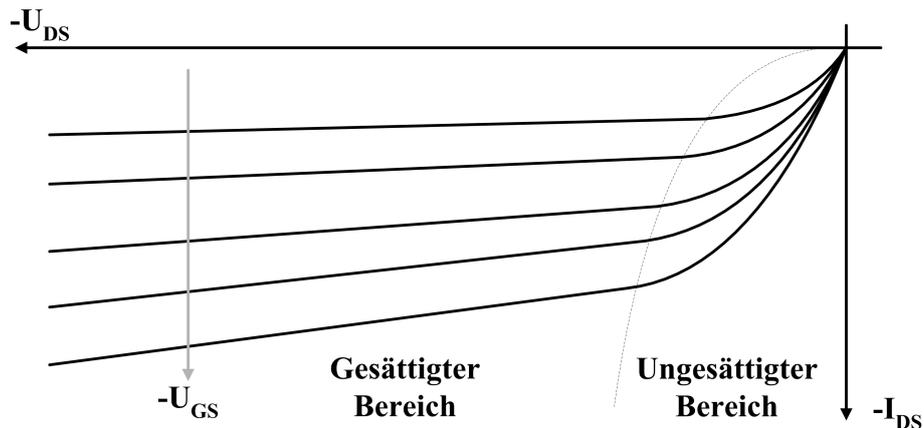


Abb. 3.10: Kennlinie eines p-Kanal-MOSFETs vom Anreicherungstyp.

eines Gassensors die Änderung des Ausgangssignals auf Konzentrationsänderungen, ist von besonderer Bedeutung. Sie wird definiert durch

$$S = \frac{\delta y}{\delta x} = \frac{\delta(y_i - y_{i-1})}{\delta(x_i - x_{i-1})} \quad (3.17)$$

Für den MOSFET und die auf den MOS-Strukturen basierenden Gassensoren ist insbesondere die Änderung des Stromes in Abhängigkeit der Änderung der Gatespannung von Bedeutung. Sie kann als Maß zur Beurteilung der Austrittsleistungsänderung herangezogen werden. Sie ergibt sich zu

$$S = \frac{\delta I_{DS}}{\delta U_{GS}} = \frac{W}{L} \mu C_{ox} U_{DS} \quad (3.18)$$

Somit ist neben dem Verhältnis W/L des Transistors der Term C_{ox} von entscheidender Bedeutung. Aus der Gleichung für die Kapazität der Oxidschicht

$$C_{ox} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r A}{d_{ox}} \quad (3.19)$$

folgt, dass außer den Konstanten ε_0 (absolute Dielektrizitätskonstante), ε_r (relative Permittivität) und Fläche der MOS-Struktur (A) die Dicke d_{ox} des Oxids einen großen Einfluss auf die Steilheit des Transistors und damit auf die Einkopplung eines Gas-signals hat.

3.2.2 Lundström FET

Im dem Jahr 1975 wurde ein mit Palladium modifizierter n-Kanal MOSFET (siehe Abbildung 3.11) hinsichtlich seiner Detektionseigenschaften auf Wasserstoff untersucht

3.2 Funktionsweise des Feldeffekttransistors (FET)

und die Ergebnisse vorgestellt [40]. Nach dem Entdecker des Effekts wird dieser Gas-sensor auch als Lundström FET bezeichnet.

Erste Publikationen zeigen, dass bereits bei Temperaturen von 150°C, also deutlich unterhalb der Betriebstemperaturen von herkömmlichen Metalloxidsensoren, erfolgreich eine Wasserstoffkonzentration von 40ppm detektiert werden kann. Die untere Auflösungsgrenze wird mit 10ppm genannt. Die Ansprechzeit des Sensors liegt unterhalb von zwei Minuten.

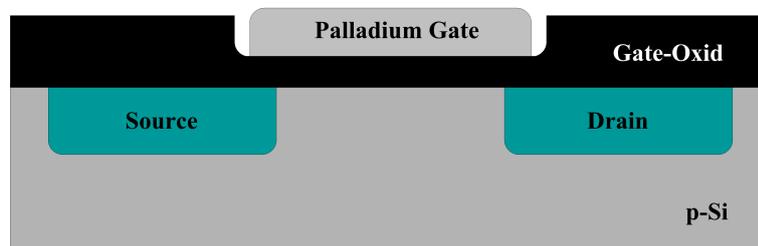


Abb. 3.11: Schema eines n-Kanal-Lundström-FETs. Auf einer 10nm dicken SiO_2 -Kanalisolierung wird durch Kathodenzerstäubung eine 10nm dicke Palladiumschicht als Gate abgeschieden.

Als Mechanismus nennen Lundström et al. folgenden Effekt: Der atomare Wasserstoff und andere wasserstoffhaltigen Verbindungen wie z.B. Wassermoleküle adsorbieren an der äußeren Palladiumoberfläche. Ein Teil der adsorbierten Wasserstoffatome diffundiert in das Palladium und adsorbiert an der Grenzfläche zum Siliziumdioxid. Als Folge der Wechselwirkungen zwischen Palladium und Wasserstoff verschieben sich die Energiebänder und die Fermi-niveaus. Dadurch kommt es zu einer Verschiebung der Einsatzspannung, siehe Abbildung 3.12. Die Verschiebung der Einsatzspannung ist proportional zu der Menge des adsorbierten Wasserstoffs. Durch Lundström wurde eine Verringerung der Einsatzspannung um 0,5V beobachtet.

Die Signalantwort des Sensors (d.h. $\Delta\Phi$ nach dem Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts) auf den Wasserstoff-Partialdruck ist logarithmisch und unabhängig von der Beschaffenheit der äußeren Oberfläche [41]. Die Zustandsdichte des Wasserstoffs an der Palladium-Isolator-Grenzfläche bestimmt die Kennlinie. Die beobachtete Reaktionszeit ist bei einer Oxid-Oberflächenbelegung des Palladiums deutlich langsamer. Besonders die Desorption in einer inerten Atmosphäre ist sehr langsam, sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 150°C. Die Desorption erfolgt schneller in Sauerstoffumgebung.

3 Gassensoren auf der Basis von Austrittsenergieänderung

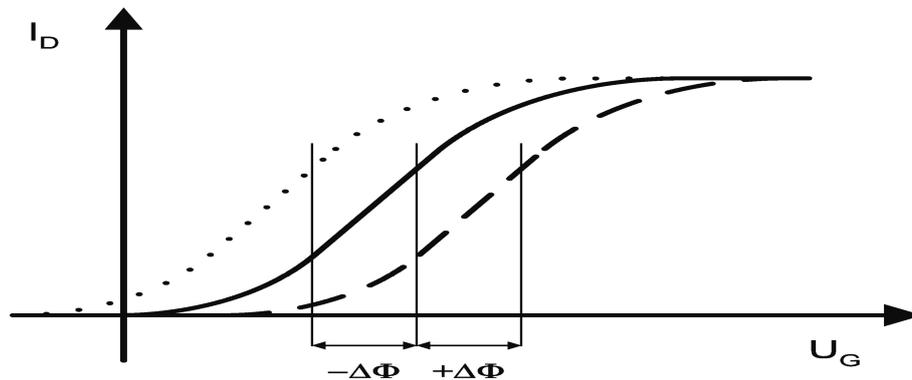


Abb. 3.12: Darstellung der Kennlinie eines Transistors bei verschobener Einsatzspannung aufgrund der Änderung der Austrittsarbeit.

Wie oben erwähnt, resultiert die Austrittsenergieänderung in einer Parallelverschiebung der Transistorkennlinie aufgrund einer Verschiebung der Einsatzspannung. Das Reaktionsverhalten von Wasserstoff an der (katalytischen) Grenzfläche zwischen Metall und Isolator mit den entsprechenden Bandstrukturen sieht man in den Abbildungen 3.13 und 3.14.

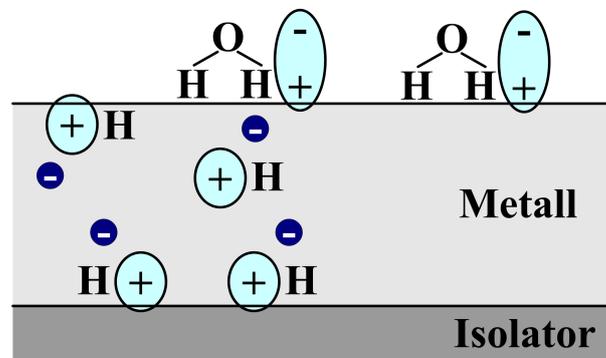


Abb. 3.13: Verhalten von Wasserstoff und wasserstoffhaltigen Verbindungen an Metalloberflächen bzw. Metall-Isolator-Grenzflächen [42]. Der Wasserstoff löst sich atomar in Palladium. Als Folge der Wechselwirkungen zwischen Palladium und Wasserstoff verschieben sich die Energiebänder und somit die Fermi-niveaus.

Neben Wasserstoff werden auch andere wasserstoffhaltige Verbindungen mit dem Lundstöm FET untersucht wie z.B. Schwefelwasserstoff und Ammoniak. Der Mechanismus ist ähnlich der H_2 -Detektion: Teile des Wasserstoffs werden abgespalten und diffundieren in das Palladium. Dabei wurden Konzentrationen von 5ppm Schwefelwasserstoff

3.2 Funktionsweise des Feldeffekttransistors (FET)

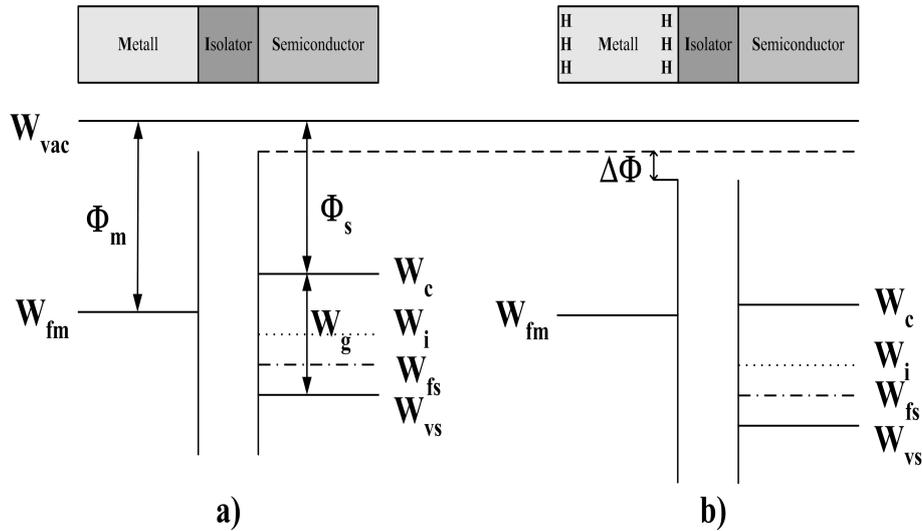


Abb. 3.14: Schematische Darstellung der Energiebänder bei Wasserstoff-Diffusion an katalytischen Metallen und Halbleiter-Grenzflächen.

und 10ppm Ammoniak mit einer Änderung der Austrittsarbeit von 10mV gemessen [42].

Die Einlagerung des Wasserstoffs in dünnen Pd-Schichten kann insbesondere an Kristallfehlern zu Blasenbildung führen [43]. Die Funktionsfähigkeit des Sensors über lange Zeit wird dadurch eingeschränkt. Wird hingegen der Palladiumfilm so dünn, dass keine durchgehende, sondern eine von Rissen und Löchern durchzogene Schicht entsteht, können selbst größere Moleküle ohne abspaltbaren Wasserstoffanteil wie z.B. NO_x detektiert werden [44].

Die Dissoziation des Wasserstoffs im Palladium erfolgt in ähnlicher Weise auch bei Schwefelwasserstoff (H_2S) [45]. Ein Teil des Wasserstoffs adsorbiert an der äußeren Oberfläche des Palladiums, ein anderer Teil des Wasserstoffs löst sich im Palladium und lagert sich an der Grenzfläche zum SiO_2 an. Bei einer Transistortemperatur von 150°C wurden Konzentrationen von 50ppm mit einer Austrittsarbeitsänderung von $\Delta\Phi=30\text{mV}$ nachgewiesen.

Bisher konnte eine Reihe möglicher Applikationsfelder für den Lundström FET erschlossen werden. Durch seine geringe Dichte ist Wasserstoff ein geeignetes Spurengas für ein breites Anwendungsspektrum. Kommerzielle Anwendungsgebiete sind z.B. die Leckage-Prüfung bei Gasleitungen oder die Dichtheitsprüfung an Motoren [46]. Weiterhin gibt es Untersuchungen hinsichtlich der Einsatzmöglichkeiten im Automobilbau, z.B. als Lambdasonde. Für den geschlossenen Regelkreis des Motormanagements sind

3 Gassensoren auf der Basis von Austrittsarbeitsänderung

schnelle Ansprechzeiten bei höheren Temperaturen notwendig. Die Transistoren benötigen daher eine größere Bandlücke. Bei einem Metal Insulator Silicon Carbide Field Effect Transistor (MISiCFET) wurden bei 25nm dickem Platin als katalytisches Metall Zeitkonstanten von weniger als 100ms als Reaktion auf Ammoniak ermittelt [47]. Die Betriebstemperatur betrug dabei 300°C. Neben Palladium und Platin kommen auch andere katalytische Metalle als Gate-Elektrode in Betracht, z.B. Iridium oder Ruthenium [48]. Möglich sind auch Schichtabfolgen der genannten Metalle. Die Eigenschaften der Schichten bei verschiedenen Temperaturen und Dicken unterschiedliche Signale zu erzeugen führen zu Untersuchungen als elektronische Nasen [49].

3.2.3 Suspended Gate FET (SGFET)

Aufbauend auf den Erkenntnissen des Lundström FET ist der Ssuspended Gate FET (SGFET) entwickelt worden [50]. Bei dem SGFET wird das Gate vom Transducer getrennt (Abbildung 3.15). Zwischen Gate und Oberfläche des Transducers entsteht ein Luftspalt von typischerweise 1-2 μ m. Auf der Unterseite des Gates (in der Abbildung rot dargestellt) wird eine gassensitive Schicht abgeschieden, so dass an dieser ein in den Luftspalt eindringendes Gas adsorbieren kann. Es kommt zur Austrittsarbeitsänderung und somit Potentialänderung $\Delta\Phi$ an der sensitiven Schicht. Die Potentialänderung wirkt über den Luftspalt hinweg auf die Kanalleitfähigkeit und den Strom I_{DS} .

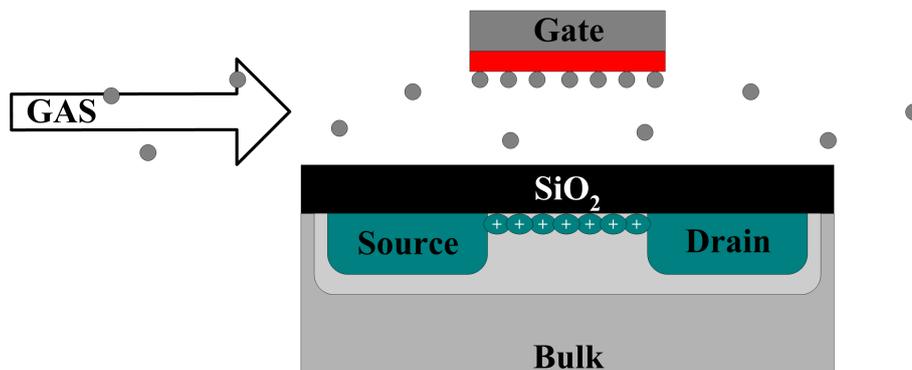


Abb. 3.15: Schematischer Aufbau und Funktionsprinzip eines SGFET.

Eine Weiterentwicklung des ursprünglich monolithisch prozessierten Suspended Gate FET von Janata bildet der hybride Systemaufbau (Hybrid Ssuspended Gate FET - HSGFET), entwickelt an dem Institut für Physik der Universität der Bundeswehr in München [51, 52]. Das Gate mit der sensitiven Schicht und der Transducer werden getrennt voneinander präpariert und anschließend mittels einer geeigneten Aufbau-

3.2 Funktionsweise des Feldeffekttransistors (FET)

und Verbindungstechnik zusammengefügt. Ein Vorteil liegt in dem breiten Spektrum der einsetzbaren sensitiven Schichten unterschiedlichster chemischer Materialgruppen, während stets der gleiche Transducer-Chip verwendet werden kann.

Ein Vorteil des HSGFET gegenüber dem Lundström FET liegt in dem schnelleren Ansprechverhalten. Durch die Gasadsorption auf der Oberfläche der sensitiven Schicht erfolgt der Potentialübertrag über den Luftspalt schneller als bei der Diffusion durch eine sensitive Schicht hindurch.

Im elektrischen Sinne bilden der Luftspalt und die Kanalpassivierung eine Serienschaltung zweier Kapazitäten, wobei der Luftspalt als die einschränkende Größe für die Gesamtkapazität des Sensorsystems den kritischen Prozessparameter darstellt. Er bestimmt die Einkopplungsstärke des Gassignals. Das Ersatzschaltbild für den hybriden SGFET zeigt Abbildung 3.16, bestehend aus der Reihenschaltung der Luftspaltkapazität C_{air} und der internen Transistorkapazität C_{ox} . Der Widerstand R_s simuliert dabei den Oberflächenwiderstand bzw. die Oberflächenleitfähigkeit als Parameter für Ladungswanderungen auf der Oberfläche.

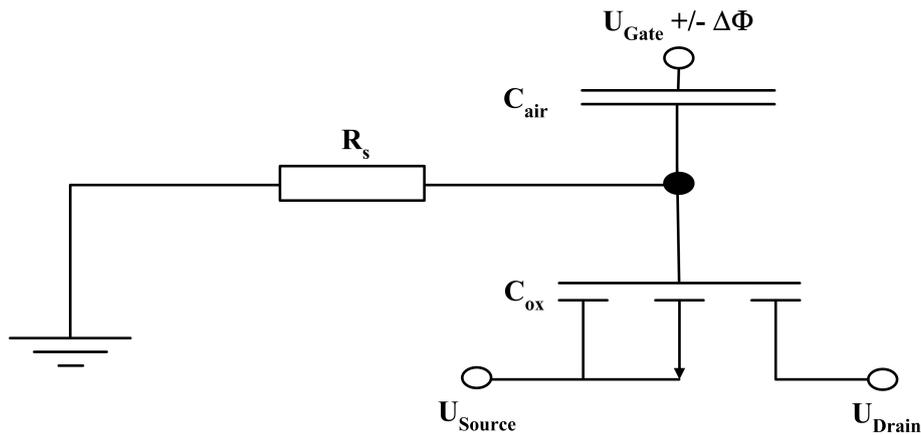


Abb. 3.16: Ersatzschaltbild des Suspended Gate FET mit der Reihenschaltung bestehend aus Luftspaltkapazität C_{air} und der Transistorkapazität C_{ox} .

Im linearen Arbeitsbereich des Transistors, d.h.

$$|U_{DS}| \ll |U_{GS} - U_T| \quad (3.20)$$

ergibt sich mit

$$\frac{1}{C_{\text{tot}}} = \frac{1}{C_{\text{air}}} + \frac{1}{C_{\text{ox}}} \quad (3.21)$$

der Kanalstrom I_{DS}

$$I_{DS} = \mu \frac{W}{L} C_{\text{tot}} (U_{GS} - U_T) U_{DS} \quad (3.22)$$

3 Gassensoren auf der Basis von Austrittsarbeitsänderung

Wie oben bereits geschrieben, beträgt der Abstand des Gates zur Oberfläche typischerweise $1\text{-}2\mu\text{m}$, die Dicke der isolierenden Oxidschicht der hier verwendeten FETs hingegen nur ca. 16nm . Somit ist die Kapazität C_{air} ungefähr um den Faktor 400 kleiner als die Transistorkapazität C_{ox} (mit $\varepsilon_r=4,2$ für SiO_2). In einer Näherung kann $C_{\text{tot}}\approx C_{\text{air}}$ angenommen werden.

Bei den Gassensoren mit Luftspalt adsorbiert das Gas sowohl auf der Oberfläche der Passivierung des Transducers als auch an der Unterseite des abgehobenen Gate. Die Adsorption an der Transduceroberfläche ist ungewollt. Sie führt zu einer Verschlechterung des Signal-Rauschverhältnisses, da sie einen Teil $\Delta\Phi$ des an der sensitiven Schicht adsorbierten Gases kompensiert. Eine geeignete Oberflächenpassivierung (siehe z.B. [53, 54]) ist deshalb sinnvoll.

Der erfolgreiche Einsatz des HSGFET wurde bereits für verschiedene Metalle und Metalloxide nachgewiesen (z.B. [55, 56]).

3.2.4 Floating Gate FET (FGFET)

Betrachtet man die gassensitive Schicht des HSGFET als Parallelschaltung einer infinitesimalen Anzahl von Einzelkapazitäten, so wird klar, dass eine größere Adsorptionsfläche zwar einerseits eine Erhöhung der Kapazität darstellt. Andererseits bedeutet eine beliebige Vergrößerung der Fläche eine Verschlechterung des Verhältnisses W/L des Transistors und somit im Endeffekt eine Verminderung der Sensitivität des Gassensors.

Als mögliche Lösung dieses Problems wurde im Jahre 1996 erstmals der Capacitively Controlled FET (CCFET) vorgestellt [57]. Hierbei wird auf der Chipoberfläche des Transducers eine offene Elektrode mit dem Gate eines in CMOS-Technologie hergestellten Transistors verbunden. Oberhalb der Elektrode befindet sich wie beim HSGFET das abgehobene Gate mit dem Luftspalt (siehe Abbildung 3.17). Unterhalb der Elektrode befindet sich zu Abschirmungszwecken ein konstant auf Masse gelegter Guard Ring.

Der Vorteil des CCFETs gegenüber dem HSGFET liegt in der räumlichen Trennung von Gaseinkopplung und Auslesetransistor. Dadurch kann der Transistor in optimierten Dimensionen prozessiert werden, so dass eine ausreichende Dynamik vorhanden ist. Bereits kleine Potentialänderungen am Gate bewirken große Änderungen des Kanalstroms. Gleichzeitig verfügt der CCFET über eine große Elektrode und somit genügend Fläche für die Einkopplung des Gassignals.

Als nachteilig erweisen sich beim CCFET die offene Oberfläche der erdfreien Elektrode

3.2 Funktionsweise des Feldeffekttransistors (FET)

(floating electrode) und die offene Oberfläche des damit verbundenen Gates (Antenneneffekt). An diesen ungedeckten Flächen reagieren Gase und kompensieren teilweise die Gasreaktionen an der sensitiven Schicht des abgehobenen Gates. Durch die Oberflächenleitfähigkeit in diesen sensitiven Bereichen kommt es zu Instabilität und Drift des Transducers aufgrund von Ladungsanhäufungen bzw. -verschiebungen.

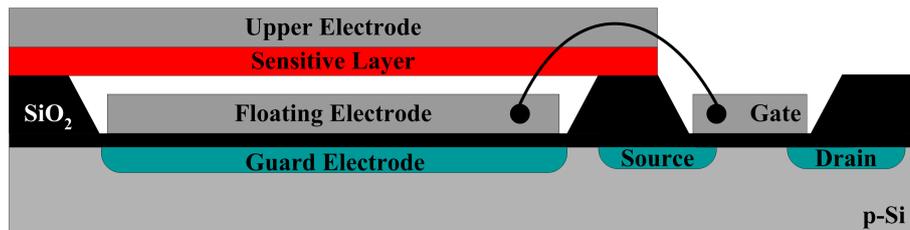


Abb. 3.17: Schematischer Aufbau des Capacitively Controlled FET.

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Transistoren handelt es sich um eine Weiterentwicklung des CCFET. Es sind p-Kanal FETs (Anreicherungstypen) mit abgehobenem Gate und vollständig isolierter Elektrode, dem Floating Gate FET (FGFET).

Bei dem Floating Gate FET wird die erdfreie Elektrode in eine Isolationsschicht eingebettet. Ein auf Masse gelegter Guard Ring umgibt die Elektrode, um Ladungsverschiebungen aufgrund von Oberflächenleitfähigkeit zu unterbinden. Unterhalb der floatenden Elektrode verfügt der Transducer im Substrat über eine zusätzliche, beliebig regelbare Elektrode (Wanne). Das Schema des FGFET-Aufbaus zeigt die Abbildung 3.18. Ähnlich dem HSGFET erhält man einen kapazitiven Spannungsteiler (siehe Abbildung 3.19). Über die Wanne kann ein zusätzliches Potential geregelt werden, ohne das Potential am Gate ändern zu müssen.

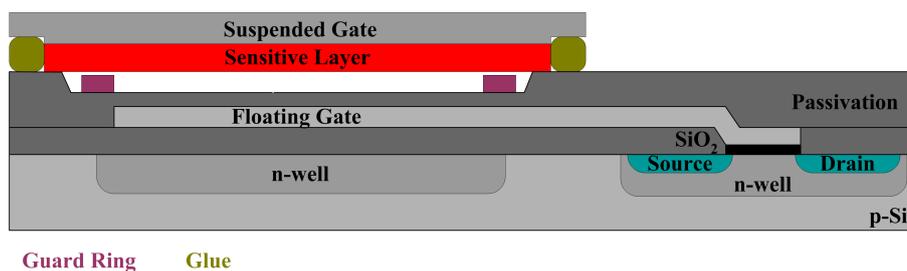


Abb. 3.18: Schematischer Aufbau des Floating Gate FET. Das Gate wird mittels Flip-Chip-Prozess auf den Transducer aufgesetzt.

Der Spannungsteiler besteht aus der Serienschaltung dreier Kapazitäten: Kapazität über dem Luftspalt, Kapazität zwischen Oberfläche des Transducers und Floating Gate sowie Kapazität zwischen Floating Gate und n-dotierter Wanne (n-well). Gemäß den

3 Gassensoren auf der Basis von Austrittsarbeitsänderung

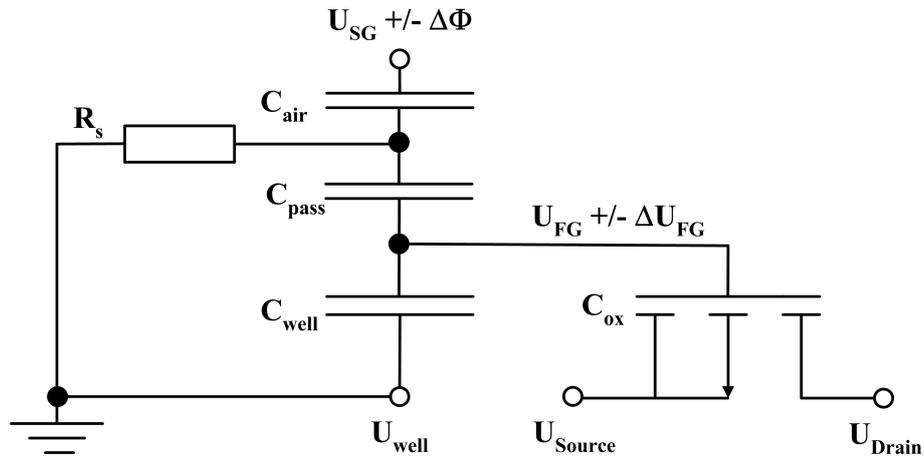


Abb. 3.19: Ersatzschaltbild des FGFET als Beispiel für einen kapazitiven Spannungsteiler.

Regeln für kapazitive Spannungsteiler erhält man somit für die Potentialänderung auf dem Floating Gate bei dem Auftreten einer Austrittsarbeitsänderung von $\Delta\Phi$ an der sensitiven Schicht

$$\Delta U_{FG} = \frac{C_1}{C_1 + C_{well}} \Delta\Phi \quad (3.23)$$

mit

$$C_1 = \frac{C_{air} C_{pass}}{C_{air} + C_{pass}} \quad (3.24)$$

Der Kanalstrom I_{DS} ergibt sich zu

$$I_{DS} = \mu \frac{W}{L} C_{ox} \left(\frac{C_1 U_{SG} + C_{well} U_{well}}{C_1 + C_{well}} - U_T \right) U_{DS} \quad (3.25)$$

Mit dem Floating Gate FET steht ein Transducer zur Verfügung, der die Vorteile aller bisher entwickelten Gassensoren auf Feldeffekttransistor-Basis in sich vereint: Ein in CMOS-Standardtechnologie realisierbarer Transducer mit einem optimierten Auslese-transistor und mit der Möglichkeit des hybriden Aufbaus für ein breites Einsatzspektrum gassensitiver Schichten.

3.3 Gasadsorption an sensitiven Schichten

3.3.1 Adsorptionsmodelle nach Langmuir und Wolkenstein

Bei der Gasadsorption unterscheidet man zwischen physikalischer und chemischer Adsorption, kurz Physisorption und Chemisorption. Das Modell nach Lenard-Jones in der Abbildung 3.20 verdeutlicht die energetischen Zusammenhänge und die Bindungsenergien.

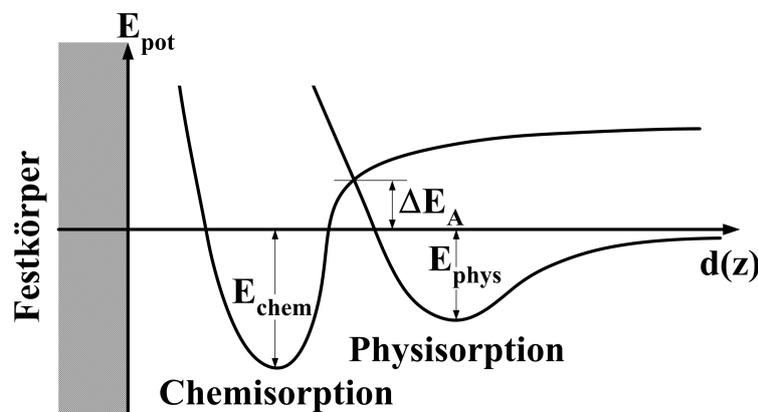


Abb. 3.20: Modell der Physisorption und der Chemisorption nach Lenard-Jones.

Die **Physisorption** beschreibt die Bindungen mit geringen Bindungsenergien im meV-Bereich. Sie entstehen hauptsächlich durch elektrostatische Anziehungskräfte. Zu der Physisorption werden z.B. die Van-der-Waals-Bindung und die Wasserstoffbrückenbindung gezählt.

Unter **Chemisorption** versteht man hingegen die Anlagerung von Atomen oder Molekülen an der Oberfläche eines Festkörpers unter Bildung einer kovalenten Bindung durch Überlappung der Elektronenorbitale. Die Bindungsenergien liegen im eV-Bereich oder höher.

Bei Raumtemperatur wird für das Adsorptionsverhalten sehr schnell das Gleichgewicht für die Physisorption erreicht. Die Chemisorption aus dem Zustand der Physisorption heraus erfolgt langsamer. Dabei wird die Chemisorptionsgeschwindigkeit von der Höhe der Aktivierungsenergie ΔE_A (Abbildung 3.20) bestimmt. Erst bei dem Übergang in den Zustand der Chemisorption ändern sich die elektrischen Eigenschaften des Festkörpers.

Darüber hinaus ist die Oberfläche bei Raumtemperatur und in Umgebungsluft mit

3 Gassensoren auf der Basis von Austrittsarbeitsänderung

physisorbierter Feuchte und Kohlenstoffverbindungen weitestgehend gesättigt. Die Adsorptionsprozesse und Oberflächenreaktionen laufen unter diesen Umständen in einem mehrlagigen Feuchtefilm ab. Mit steigender Temperatur hingegen desorbiert diese molekulare Schicht, so dass die eigentliche Oberfläche des Festkörpers immer mehr an Einfluss gewinnt.

3.3.1.1 Langmuir-Modell

Eine Modellbildung der Gasadsorptionsprozesse an realen Festkörperoberflächen ist aufgrund der Komplexität der Adsorptionsmechanismen schwer möglich. Die Oberflächen von Festkörpern sind gekennzeichnet durch

- die Vorbelegung mit verschiedenen Molekülen (meist H_2O , OH^- , O_2^-)
- das Aufbrechen der symmetrischen Volumenstruktur des Festkörpers an der Oberfläche
- Punktdefekte an der Oberflächen-Gitterstruktur
- vielfältige Wechselwirkungen zwischen der Oberfläche und der Gasatmosphäre

Ein einfaches Modell für die Abhängigkeit der Oberflächenbedeckung Θ vom Partialdruck p liefert die Adsorptionsisotherme nach Langmuir [58]. Die Annahmen für das Modell lauten:

- die Feststoffoberfläche ist energetisch homogen
- die Oberfläche wird gedanklich unterteilt in gleichwertige Adsorptionsstellen mit der Gesamtanzahl n_{ges}
- die Adsorptionenthalpie ist für alle Adsorptionsstellen gleich und hängt nicht von der Oberflächenbedeckung ab
- es können nur Teilchen der Sorte i angelagert werden
- jedes adsorbierte Teilchen besetzt genau einen Adsorptionsplatz
- in der Gasphase treten keine Wechselwirkungen zwischen den Teilchen auf
- die Adsorption ist auf die Ausbildung einer maximal monomolekularen Adsorptionsschicht beschränkt

3.3 Gasadsorption an sensitiven Schichten

- die Besetzung eines Adsorptionsplatzes ist vollkommen zufällig und unabhängig von der Belegung der Nachbarplätze
- innerhalb der adsorbierten Schicht treten zwischen den Teilchen keine lateralen Wechselwirkungen auf

Die Oberflächenbedeckung Θ ist dabei definiert als das Verhältnis der besetzten Adsorptionsplätze n_{ads} zur Gesamtzahl der möglichen Adsorptionsplätze n_{ges} .

$$\Theta = \frac{n_{ads}}{n_{ges}} \quad (3.26)$$

Im Gleichgewicht sind die Adsorptions- und die Desorptionsrate gleich. Die Adsorptionsrate ist abhängig von der Anzahl der unbesetzten Plätze, also

$$\frac{dn_{ads}}{dt} \sim (1 - \Theta) \quad (3.27)$$

Die Desorptionsrate hingegen ist proportional zur Anzahl der bereits adsorbierten Teilchen, also

$$\frac{dn_{des}}{dt} \sim \Theta \quad (3.28)$$

Durch Gleichsetzen der Adsorptions- und der Desorptionsrate erhält man für die Oberflächenbedeckung (unter Einführung eines Proportionalitätsfaktors k zur Beschreibung des Verhältnisses von Adsorption zu Desorption) somit

$$\Theta = \frac{kp}{1 + kp} \quad (3.29)$$

Wie man der Formel 3.29 entnehmen kann, strebt die Oberflächenbedeckung Θ für $p \rightarrow \infty$ gegen 1, d.h. bei sehr hohem Druck werden alle Adsorptionsplätze besetzt. Für sehr kleine Drücke ($p \ll 1$) hingegen erhält man für Θ eine lineare Funktion in Abhängigkeit von p , d.h. die Anzahl n_{ads} der adsorbierten Teilchen ist proportional zum Partialdruck p des Gases.

3.3.1.2 Elektronentheorie der Adsorption nach Wolkenstein

Ein erweitertes Modell findet man, insbesondere für Metalloxide, in der Wolkensteinischen Elektronentheorie der Chemisorption [59]. Ausgehend von der Annahme, dass mehrere Arten der Adsorption zeitgleich stattfinden, wird zwischen drei Formen der adsorbierten Spezies unterschieden [60]:

3 Gassensoren auf der Basis von Austrittsarbeitsänderung

- physisorbierte Spezies mit einem stochastischem Dipolmoment
- neutrale, schwach-chemisorbierte Spezies mit orientiertem Dipolmoment ohne Ladungsverschiebungen
- geladene, stark-chemisorbierte Spezies mit orientiertem Dipolmoment mit Ladungsverschiebungen

Wolkenstein schlägt in Analogie zur H_2^+ - und H_2 -Bindung das folgende elektronische Bild des Chemisorptionsprozesses an einer n-Typ-Halbleiter-Oberfläche vor:

- Ein-Elektronen-Theorie:
Das einzelne Elektron des Adsorbats unterstützt eine schwache Bindung des adsorbierten Atoms zu einem Oberflächenatom oder einer Oberflächenstörstelle.
- Zwei-Elektronen-Theorie:
Die Paarbildung eines Leitungsbandelektrons mit einem Adsorbatelektron führt zu einer starken Bindung und zu einem Ladungstransfer vom Halbleiter zum adsorbierten Atom.
- Elektronische Natur der Adsorptionsplätze:
Bei einer ideal-kristallinen Oberfläche induziert ein schwach-chemisorbiertes Atom einen 'electron-trap'-Zustand und hat dieselbe elektronische Wirkung wie ein Oberflächenakzeptor. Eine schwache physikalische Bindung entsteht bei höherer Elektronegativität des Halbleiters im Vergleich zur Ionisierungsenergie des Adsorbats-Atoms. Das Adsorbat-Elektron geht dabei teilweise zum Halbleiter über, bleibt allerdings am Adsorptionsplatz lokalisiert. Aufgrund der teilweisen Verschiebung entsteht ein beachtliches Dipolmoment der schwach-chemisorbierten Spezies.

Im thermodynamischen Gleichgewicht bestimmt die Lage des Ferminiveaus das Verhältnis der verschiedenen Adsorptionsformen zueinander. Für die akzeptorähnliche Chemisorption ergibt sich die Isotherme nach Wolkenstein zu folgender Gleichung

$$\alpha p(1 - \Theta) = \nu^0 \Theta^0 e^{\left(-\frac{Q^0}{kT}\right)} + \nu^- \Theta^- e^{\left(-\frac{Q^-}{kT}\right)} \quad (3.30)$$

wobei

α, ν^0, ν^-	: Konstante
p	: Partialdruck
Θ	: Gesamt-Bedeckungsgrad
Θ^0	: Bedeckungsgrad schwach chemisorbierter Teilchen
Q^0	: Adsorptionswärme schwach chemisorbierter Teilchen
Θ^-	: Bedeckungsgrad stark chemisorbierter Teilchen
Q^-	: Adsorptionswärme stark chemisorbierter Teilchen
k	: Boltzmann-Konstante
T	: Temperatur

3.3.2 Adsorptive Eigenschaften gassensitiver Schichten

Im folgenden werden die Eigenschaften der in dieser Arbeit eingesetzten metallischen Leiter (Titannitrid), Metalloxide (Bariumtitanat/Kupfer(II)-oxid, Zinndioxid/Palladium) und organischen Polymere (Polyvinyl-Pyrrolidon) näher erläutert. Die möglichen Adsorptionsmechanismen der entsprechenden spezifischen Zielgase werden diskutiert.

3.3.2.1 Metalle

Titannitrid (TiN) zeigt ein ausgeprägtes metallisches Verhalten wie z.B. die hohe Leitfähigkeit für elektrischen Strom. Der spezifische Widerstand liegt zwischen 50 und $400 \mu\Omega \cdot m$. Der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes ist positiv.

TiN eignet sich zur Detektion von Ammoniak. Zwei unterschiedliche Reaktionsmechanismen sind laut Ostrick [61] möglich (siehe Abbildung 3.21): a) das NH_3 verdrängt die OH-Gruppen und adsorbiert an deren Stelle, b) das NH_3 wird über eine Wasserstoffbrückenbindung an die OH-Gruppen gebunden.

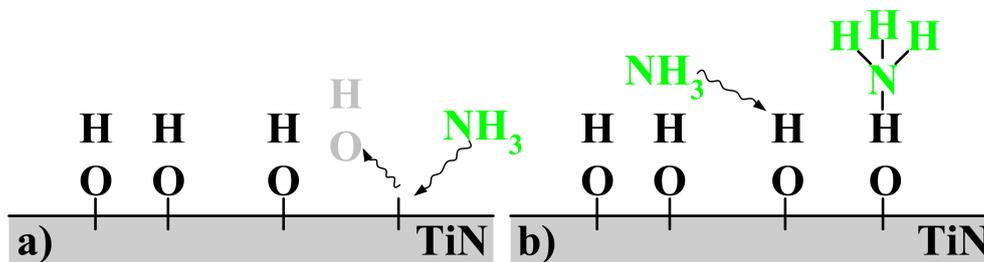


Abb. 3.21: Schematische Darstellung der Adsorption von NH_3 an TiN . a) Verdrängung der OH-Gruppen. b) Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung.

3 Gassensoren auf der Basis von Austrittsarbeitsänderung

3.3.2.2 Metalloxide

Im Falle der hier verwendeten Materialmischsysteme bilden die Oberflächen selbst ohne eine Belegung durch Fremdatome Mehrphasensysteme. Weiterhin muss beachtet werden, dass der klassische Einsatz von Metalloxiden auf der Basis von Leitfähigkeitsänderung bei Temperaturen von mehr als 300°C erfolgt. Die Gassensoren auf Basis von Feldeffekttransistoren hingegen sollen auch für Temperaturen bis zu 100°C eine Sensitivität aufweisen.

Die Materialien ergeben poröse, weiche Schichten, bei denen unterschiedliche Adsorptionsmechanismen zum Tragen kommen. Auf Grund der starken Porösität sind neben den Oberflächeneffekten auch Volumeneffekte zur Beschreibung der Gasadsorption in die Betrachtungen mit einzubeziehen.

Bariumtitanat/Kupfer(II)-oxid ($\text{BaTiO}_3/\text{CuO}$) ist ein heterogenes Gemisch. Seine ausgeprägte Sensitivität auf CO_2 ist bereits durch unterschiedliche Messmethoden festgestellt und untersucht worden (kapazitive Änderung [62], Austrittsarbeitsänderung [63]). Das Bariumtitanat ist ein n-Typ Halbleiter aus der Gruppe der Elektrokeramiken. Es ist ein Ferroelektrikum, seine Dielektrizitätskonstante liegt über 2000. Das Kupfer(II)-oxid hingegen ist ein p-Typ Halbleiter.

Die Bindung zwischen dem adsorbierten Kohlendioxid und BaTiO_3 ist stärker als die Bindung zwischen Sauerstoff und BaTiO_3 , d.h. die Adsorption von CO_2 erfolgt am Bariumtitanat durch eine Verdrängung des negativ geladenen Sauerstoffs. Das vom Sauerstoff freigesetzte Elektron rekombiniert mit dem BaTiO_3 . Die Potentialbarriere zwischen dem Bariumtitanat und dem Kupfer(II)-oxid wird herabgesetzt [64] (siehe Abbildung 3.22).

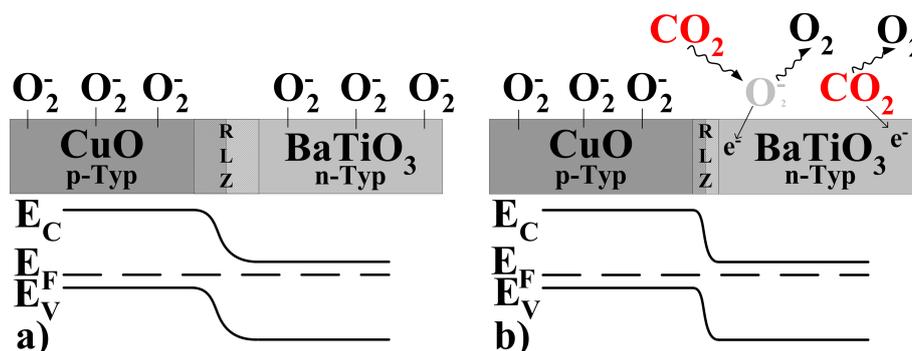


Abb. 3.22: Schematische Darstellung der Adsorption von CO_2 an $\text{BaTiO}_3/\text{CuO}$. a) Übergang und Bildung der Raumladungszone (RLZ) in O_2 -Atmosphäre. b) Verdrängung des angelagerten Sauerstoffs an BaTiO_3 durch CO_2 .

3.3 Gasadsorption an sensitiven Schichten

Zinndioxid/Palladium (SnO_2/Pd): Zinndioxid ist ein n-Typ Halbleiter mit einer Bandlücke von 3,6eV und einer Austrittsarbeit von 4,7eV. Die elektrische Leitfähigkeit wird durch Punktdefekte hervorgerufen. Die Sauerstofffehlstellen wirken dabei als Donatoren und die Metallatome auf den Zwischengitterplätzen als Akzeptoren [65]. Die Sensitivität von Zinndioxid auf CO aufgrund von Leitfähigkeitsänderung ist bekannt und untersucht (z.B. [66, 67]).

Ein mögliches Gasadsorptionsmodell kann für höhere Temperaturen (über 300°C) wie folgt beschrieben werden: An der Oberfläche wird Sauerstoff in molekularer wie auch in atomarer Form, chemisch geladen, adsorbiert (siehe Abbildung 3.23). Der Sauerstoff entzieht dem SnO_2 freie Elektronen. Es bildet sich eine oberflächennahe Verarmungszone. Wird ein reduzierendes Gas wie z.B. Kohlenmonoxid dazugegeben und trifft dieses auf die SnO_2 -Oberfläche, so reagiert es mit dem adsorbierten, negativ geladenen Sauerstoff zu ebenfalls negativ geladenem Kohlendioxid. Das CO_2^- besetzt energetisch betrachtet ein anderes Niveau und gibt das Elektron an das Zinnoxid ab.

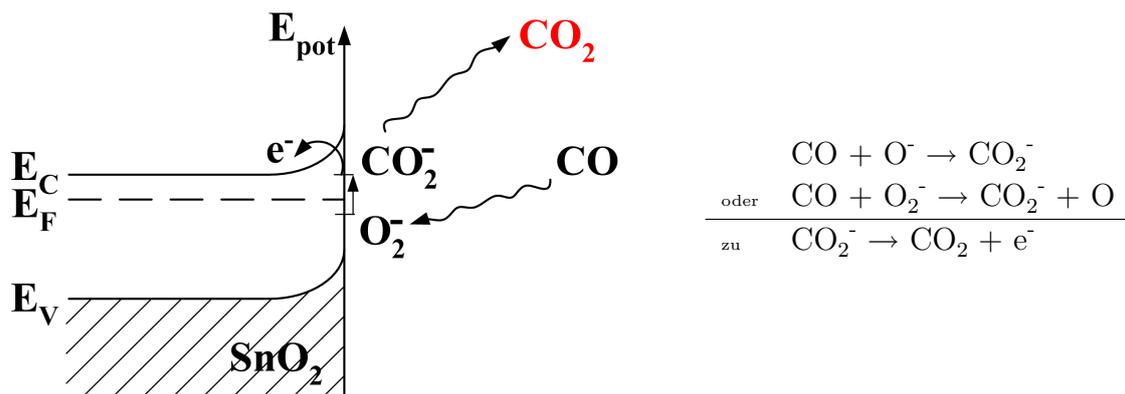


Abb. 3.23: Schematische Darstellung der Umwandlung von CO an SnO_2 in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre.

Bei niedrigeren Temperaturen bis max. 100°C wird der oben beschriebene Mechanismus um folgende Modellbildung erweitert: Das reine SnO_2 ist nicht sensitiv auf CO. Es muss ein Katalysator auf die Oberfläche aufgebracht werden, z.B. in Form von Palladium. Das Palladium reagiert an Sauerstoff zu Palladiumoxid, welches Elektronen aus dem Zinndioxid bindet. Es entsteht im SnO_2 eine Verarmungszone. Durch eine Gasbeaufschlagung mit CO wird das Palladiumoxid partiell zu Palladium reduziert. Die höhere Elektronenaffinität des Palladiumoxids im Vergleich zu adsorbierten Sauerstoff führt zu einer erhöhten Gassensitivität [68].

3 Gassensoren auf der Basis von Austrittsarbeitsänderung

3.3.2.3 Organische Polymere

Polyvinyl-Pyrrolidon (PVP) wird mittels Polymerisation aus dem Monomer Vinyl-Pyrrolidon hergestellt (Abbildung 4.12). Der Ausgangsstoff Vinyl-Pyrrolidon ist als kanzerogen der Kategorie 3 eingestuft, das Polymer ist jedoch für den Menschen unbedenklich. PVP ist ein hygroskopisches, amorphes Pulver. Es löst sich sowohl in Wasser als auch in einer Vielzahl organischer Lösungsmittel.

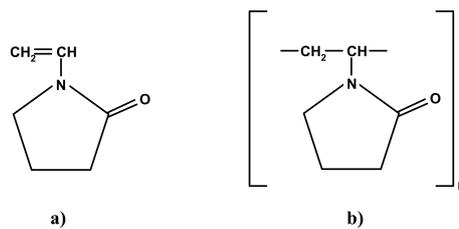


Abb. 3.24: Darstellung von a) dem Monomer Vinyl-Pyrrolidon, b) einem Element der Polyvinyl-Pyrrolidon-Kette.

Die Adsorption von Feuchte resultiert in einer Bildung zusätzlicher OH-Gruppen an der Oberfläche [69] sowie einer Volumenvergrößerung der sensitiven Schicht durch Aufquellen des PVP und somit einer Änderung des Luftspaltdielektrikums, siehe Abbildung 3.25.

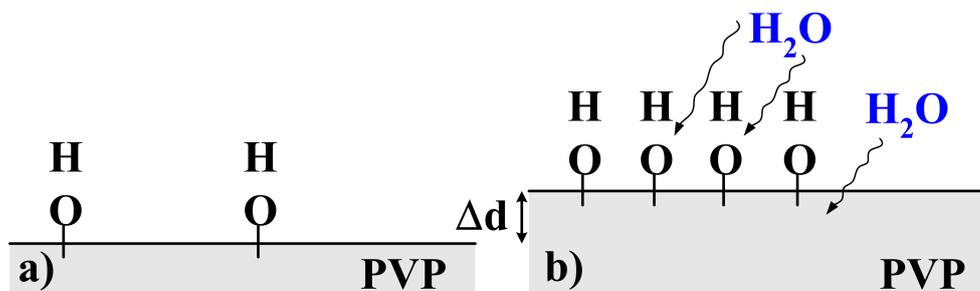


Abb. 3.25: Schematische Darstellung der Adsorption von H₂O an PVP. a) Bildung von zusätzlichen OH-Gruppen. b) Aufquellen des PVP.

4 Realisierung des Sensorarrays

Nach dem Überblick über den Stand der Technik in der Brandmeldersensorik und der Darlegung der benötigten theoretischen Grundlagen in den vorangegangenen Kapiteln folgt in diesem Kapitel der erste experimentelle Teil der Arbeit.

In diesem Kapitel wird das Sensorarray auf FET-Basis mit den zuvor behandelten heterogenen, sensitiven Schichten realisiert. Zunächst erfolgt die Beschreibung der Strukturierung des Suspended Gate. Danach wird die detaillierte Präparation der Schichten dargestellt. Die hybride Verbindung von Suspended Gate und Transducer zum kompletten Sensorarray sowie Packaging und Verdrahtung bilden den Abschluss des Kapitels.

4.1 Strukturierung des Suspended Gate

Die in dieser Arbeit verwendeten FET-Transducer stammen von der Firma Micronas (Siehe Abbildung 4.1). Es handelt sich dabei um die in Kapitel 3.2.4 vorgestellten Floating Gate FETs, basierend auf den Forschungsergebnissen der Universität der Bundeswehr München, Institut für Physik. Jeder prozessierte Chip trägt 5 parallel angeordnete Transducer mit ESD-Schutzstrukturen und kann mittels interner Widerstands- oder Leistungstransistorheizung temperiert werden. Um den sensitiven Gate-Bereich herum sind vier Pads zum Kontakt des hybriden Gates angeordnet. Einen schematischen Querschnitt der Transducer-Chip-Oberfläche zeigt Abbildung 4.2. Das Höhenprofil zeigt deutlich die Toleranzgrenzen bei der Verwendung sensitiver Schichten. Der maximale Höhenunterschied zwischen den äußeren Abstandshaltern und den dazwischen liegenden Floating Gate-Bereichen beträgt $2,1\mu\text{m}$.

Dies ist unkritisch beim Einsatz von Dünnschichten mit geringen Schichtdicken von $\ll 1\mu\text{m}$. Für die Kombination heterogener Schichten, also die parallele Anwendung von Dünnschichten und volumenstarken Dickschichten mit Schichtdicken von mehreren μm ,

4 Realisierung des Sensorarrays

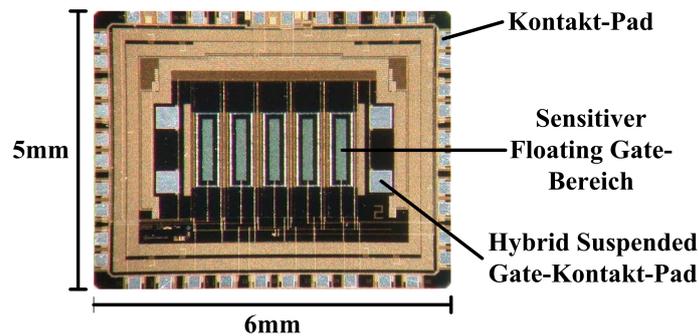


Abb. 4.1: Silizium-Chip (FGFET) der Firma Micronas.

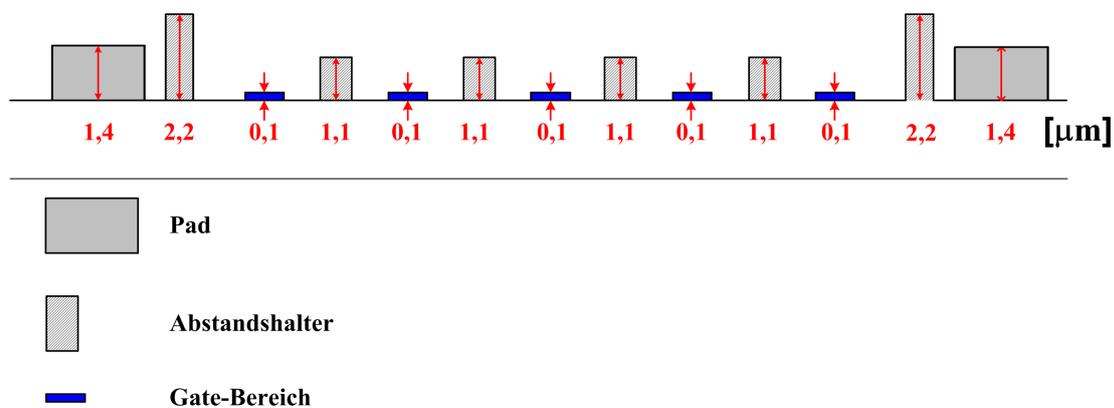


Abb. 4.2: Schematischer Querschnitt der Transducer-Chip-Oberfläche (Maße in μm).

wird die Abscheidung einzelner Schichten jedoch zur Herausforderung. Um den Luftspalt annähernd konstant und für alle Kanäle gering zu halten, muss die Oberfläche des Suspended Gate möglichst eben sein. Eine Strukturierung des Gates in die Tiefe des Gate-Materials ist unerlässlich. Das Prinzip des Aufbaus zum Sensorarray zeigt die Abbildung 4.3.

Um den spezifischen Anforderungen der einzelnen sensitiven Schichten gerecht zu werden, wurde das Suspended Gate für jeden sensitiven Bereich der Transducer-Kanäle getrennt strukturiert. Dies geschah durch Ätzen von entsprechenden definierten Vertiefungen. Hierzu wurde das Verfahren der Fotolithographie in Verbindung mit der Kontaktbelichtung verwendet.

Bei den Untersuchungen der verschiedenen Gate-Substrat-Materialien Glas, Keramik und Silizium hat sich letzteres als besonders geeignet für die Strukturierung herausgestellt. Es wurde ein 4 Zoll p^+ (Bor) dotierter Silizium Wafer in $\langle 100 \rangle$ Orientierung mit einem spezifischen Widerstand ρ von ca. $10\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ gewählt.

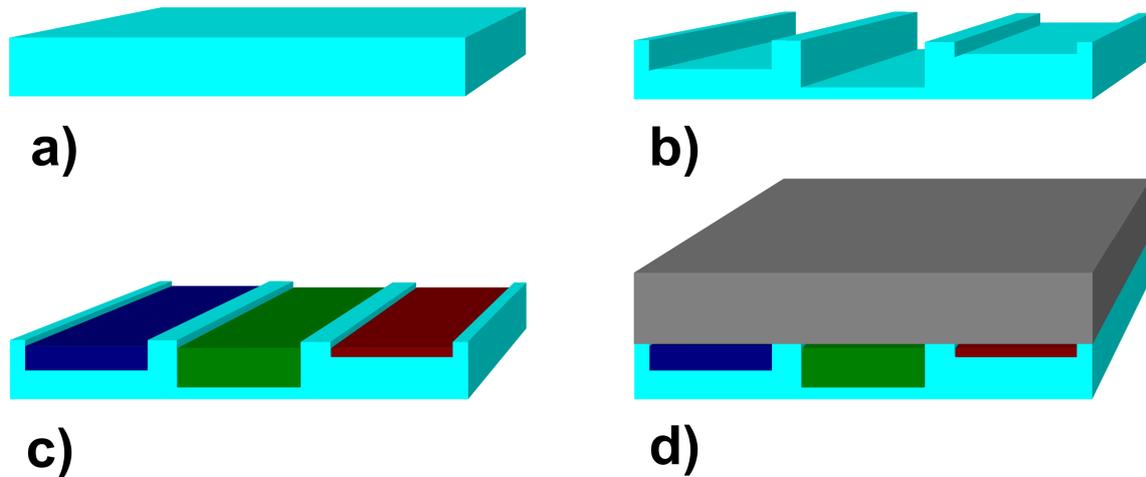


Abb. 4.3: *Prinzipieller Aufbau des strukturierten Gates durch Bildung von Vertiefungen. a) Unbehandeltes Substrat. b) Unterschiedliche Vertiefungen für die sensitiven Schichten. c) Abscheiden der sensitiven Schichten in die Vertiefungen. d) Montage des Suspended Gate und des Transducers zum Sensorarray.*

Die zu ätzenden Strukturen waren als Negativ auf einer Glasmasken dargestellt. Die Maske wurde direkt auf den mit einem lichtempfindlichen Lackfilm beschichteten Wafer positioniert, um Beugungseffekte und Unterstrahlung der Strukturen gering zu halten. Der Wafer wurde durch Spin Coating beschichtet und im Mask Aligner belichtet. Nach der Entwicklung des Lackfilms wurden die freigelegten Kanalbereiche durch reaktives Ionenätzen (RIE, engl. Reactive Ione Etching) bei -100°C mit SF_6 entsprechend den Anforderungen der einzelnen sensitiven Schicht bis zur benötigten Tiefe strukturiert. Die Lackveraschung erfolgte mittels O_2 -Plasma. Das Ergebnis zeigt Abbildung 4.4.

Die geätzten Kanal-Kavitäten haben eine Länge von 1,2mm und eine Breite von ca. $340\mu\text{m}$. Die Tiefe variiert und beträgt $18,5\mu\text{m}$ für die Kanäle eins und zwei bzw. $4,5\mu\text{m}$ für den Kanal drei. Darüber hinaus wurden noch zwei Klebelaschen in die Außenkanalenden zur Aufnahme eines Klebers während des Flip Chip Vorgangs geätzt. Die Tiefe der Klebelaschen beträgt ebenfalls $18,5\mu\text{m}$.

Um eine größere Fläche für den anschließenden Siebdruck zu erhalten, wurde der Ätzdurchlauf nochmals komplett wiederholt. Deutlich zu sehen ist ein Versatz in Kanal eins und zwei auf Grund des zweiten Durchlaufs.

Der oben beschriebene Fotolithografie-Prozess und das darauf folgende SF_6 -Ätzen wurden komplett am Institut für Physik der Universität der Bundeswehr München durchgeführt.

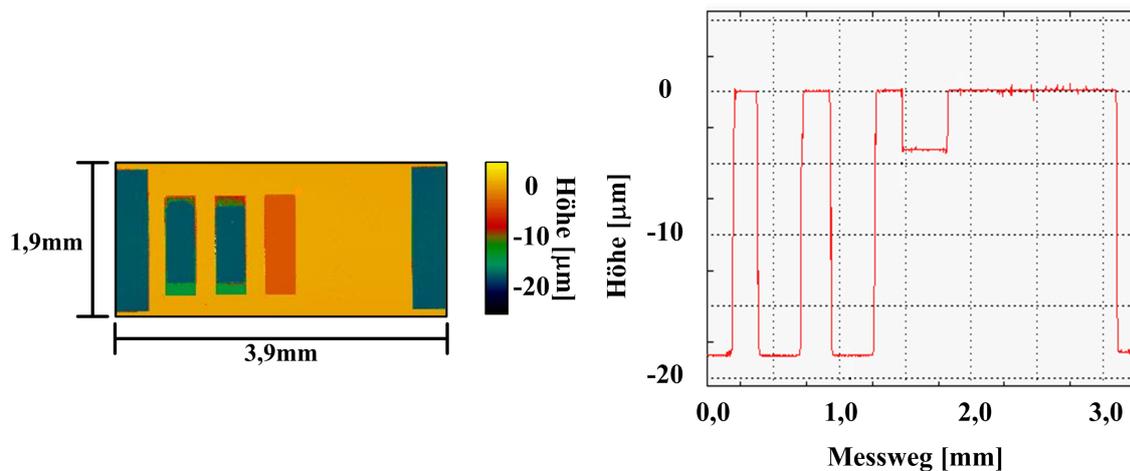


Abb. 4.4: Laser-Profilometer-Aufnahme des strukturierten, geätzten Siliziums.

Zur Weiterverarbeitung wurde der Wafer in einzelne Gates ($3,9\text{mm} \cdot 1,9\text{mm}$) gesägt. Anschließend wurden die Gates manuell vereinzelt.

4.2 Präparation der sensitiven Schichten

Die in Kapitel 3.3.2 vorgestellten, sensitiven Schichten benötigen unterschiedliche Präparationstechniken. Während es sich bei TiN um ein Material handelt, welches mittels eines Dünnschicht-Prozesses abgeschieden werden kann, bedarf es für die Präparation der Dickschichten SnO_2/Pd , $\text{BaTiO}_3/\text{CuO}$ und PVP zum Auffüllen der Vertiefungen andere Verfahren.

4.2.1 Präparationstechniken

4.2.1.1 Kathodenzerstäubung (Sputtern)

Im Jahre 1852 berichtete W. R. Grove erstmals über einen Sputter-Effekt während einer Gasentladung [70], und bereits 1877 wurde dieser Effekt von A. W. Wright zur Spiegelbeschichtung benutzt [71].

Allgemein versteht man unter der Kathodenzerstäubung (Sputtern) das Herauslösen

4.2 Präparation der sensitiven Schichten

von Atomen oder Atomgruppen aus der Oberfläche eines Festkörpers durch einen Beschuss mit energiereichen Ionen. Das Depositionsverfahren des Sputterns wird heutzutage neben dem Einsatz in der Halbleiterherstellung auch in weiten Teilen der Oberflächenveredelung und -beschichtung verwendet. Das Verfahren bietet eine hohe Prozessflexibilität durch eine große Bandbreite an Variationsmöglichkeiten bei gleichzeitig hoher Reproduzierbarkeit. Ebenso wie der Prozess des Aufdampfens zählt auch das Sputtern zu der Gruppe der PVD-Verfahren (PVD, Physical Vapor Deposition), d.h. die Abscheidung eines gewünschten Films kommt ohne eine chemische Reaktion der abzuscheidenden Materialien miteinander zustande.

Das Funktionsprinzip ist in Abbildung 4.5 dargestellt.

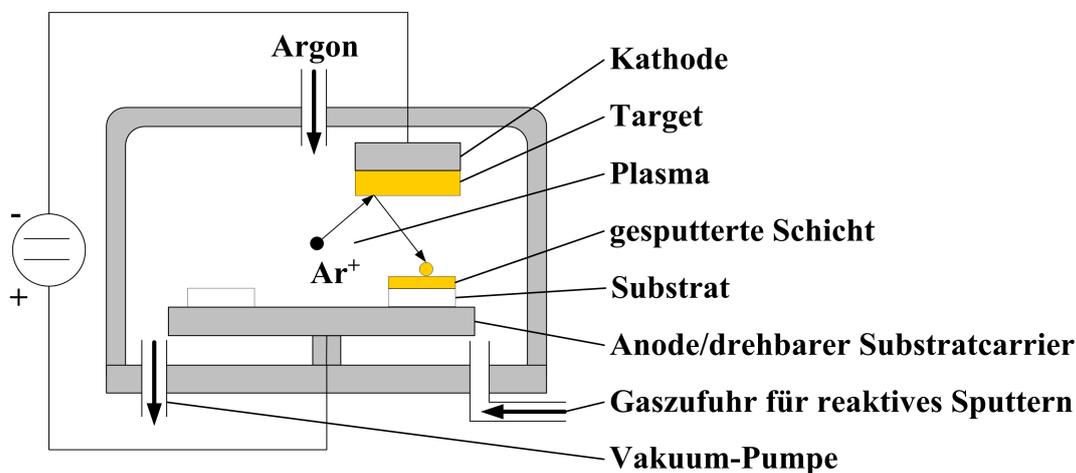


Abb. 4.5: Schematische Darstellung des Aufbaus einer Gleichstrom-Sputteranlage. Durch Gasentladung erzeugte energiereiche Argon-Ionen lösen aus einer Festkörperoberfläche neutrale Materialteilchen heraus, welche sich ungerichtet im Rezipienten verteilen.

Prinzipiell kann für das Sputtern sowohl Gleich- als auch Wechselstrom verwendet werden. Die Prozesse sind unterschiedlich. Zum Abscheiden von metallischen Schichten eignet sich besonders das Gleichstrom-Sputtern. Deshalb soll hier lediglich das Prinzip des DC-Sputterns näher erläutert werden:

Eine Kammer wird evakuiert, und ein Sputtergas wird definiert zugeführt. Um eine chemische Interaktion zwischen dem abzustäubenden Material (Target) oder dem Substrat zu verhindern, wird ein Edelgas (meist Argon) als Sputtergas verwendet. Ein Impuls von mehreren kV zur Zündung des Plasmas erzeugt durch Stoßionisation freie Elektronen. Anschließend läuft der Prozess selbsterhaltend ab. Durch die Spannungsdifferenz zwischen Target und Substrat werden die Elektronen zur Anode (Substrat)

4 Realisierung des Sensorarrays

hin beschleunigt, stoßen mit den dazwischen liegenden Argonatomen zusammen und ionisieren diese. Die energiereichen, positiv geladenen Argon-Ionen werden in Richtung Kathode (Target) beschleunigt und schlagen dort neutrale Teilchen heraus, welche sich dann mit einer Energie von einigen eV im Rezipienten ausbreiten. Außer den neutralen Atomen des Targets werden außerdem Sekundärelektronen freigesetzt, die weitere Argonatomene ionisieren. So entsteht bei einer geeigneten Wahl der Prozessparameter ein stationäres Plasma zwischen den beiden Elektroden.

Der Prozess findet bei einem Umgebungsdruck im Bereich von ca. 10^{-3} mbar statt. Die mittlere freie Weglänge im Rezipienten liegt damit im Millimeterbereich. Die zerstäubten Teilchen erfahren somit aufgrund von Zusammenstößen mit dem im Rezipienten vorhandenen Restgas eine Richtungsänderung. Sie breiten sich nicht geradlinig aus, sondern treffen unter beliebigen Winkeln auf dem Substrat auf, so dass auch vertikale Oberflächen bedeckt werden [72].

Beim Sputtern unterscheidet man zwischen passivem und reaktivem Sputtern:

- Passives (inertes) Sputtern: Das abzuschneidende Material liegt als Targetmaterial vor. Dies wird zerstäubt und schlägt sich auf einem Substrat nieder. Das passive Sputtern eignet sich besonders zum Abscheiden einkomponentiger Materialien. Zum Abscheiden mehrkomponentiger Schichten ist das Verfahren weniger geeignet, da experimentell nachgewiesen ist, dass die Target-Stöchiometrie eines mehrkomponentigen Materials während des Sputterns nicht notwendigerweise identisch übertragen wird [73].
- Reaktives Sputtern: Dem Edelgas zum Abtragen des Targets wird ein Reaktionsgas wie z.B. Stickstoff oder Sauerstoff beigemischt. Zwischen dem zerstäubten Targetmaterial und den Molekülen im Gasraum bzw. an den zu beschichtenden Oberflächen findet eine Reaktion statt. Das abgeschiedene mehrkomponentige Material lässt sich in seiner Zusammensetzung gezielt variieren. Dadurch lassen sich aus einem metallischen Target z.B. gehärtete Materialien wie TiN herstellen.

Abschließend sei noch angemerkt, dass zusätzlich zu den oben beschriebenen Prozessen die Möglichkeit des Bias-Sputterns besteht, d.h. auch das Substrat wird auf ein negatives Potential gelegt. Neben dem Materialabtrag auf seiten des Targets kommt es dadurch auch zu einem Materialabtrag auf Seiten des Substrats, besonders von lose gebundenen Teilchen. So wird eine teilweise Einebnung des abgeschiedenen Materials auf der Substratoberfläche sowie eine verbesserte Schichthaftung erreicht.

4.2.1.2 Siebdruck

Eine zweite Variante zum Abscheiden von Schichten ist der Siebdruck als Standardverfahren. Verglichen mit den Aufdampf- oder den Sputterverfahren handelt es sich bei der Herstellung von Dickschichten in Siebdrucktechnik um ein kostengünstiges Verfahren und ist daher für die Sensor-Produktionsprozesse von besonderem Interesse. Der Siebdruck ermöglicht den Druck relativ dicker Schichten von einigen μm mit reproduzierbarer Dicke.

Der Ursprung des Siebdrucks liegt in der japanischen Textildrucktechnik des 19. Jahrhunderts, dem so genannten Yuzen-Katagamidruck. Als eine Erweiterung des alten Schablonendrucks wurden damals zum Druck feiner Dekors die losen Teile einer Schablone mit Hilfe von Haaren fast unsichtbar miteinander verbunden. Der moderne Siebdruck entstand ab 1907 aus den Entwicklungen im Stoffdruckverfahren [74].

Als typisches Anwendungsbeispiel für die heutige Siebdrucktechnik sei hier der Druck von elektronischen Schaltkreisen genannt. Die lateralen Auflösungsgrößen liegen für nicht nachbehandelte Strukturen im Bereich von ca. $100\mu\text{m}$ [75]. Den prinzipiellen Ablauf eines Siebdruckvorgangs zeigt die Abbildung 4.6.

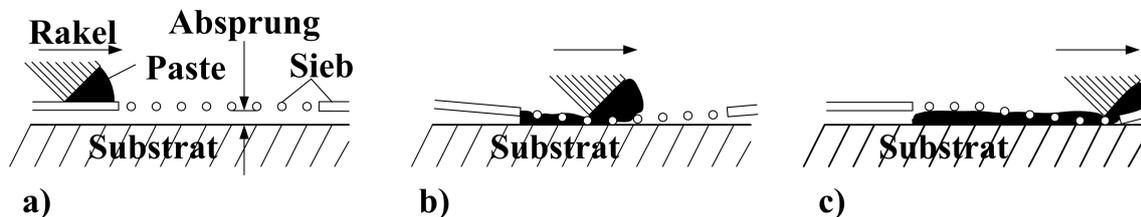


Abb. 4.6: Prinzipieller Ablauf eines Siebdruckvorgangs (nach [76]).

Ein auf einen Metallrahmen aufgespanntes, feinmaschiges Sieb, dessen nicht zu bedruckende Bereiche mit einem dünnen Film aus Kunststoff beschichtet sind, befindet sich in einem definierten Abstand (Absprung) über dem zu bedruckenden Substrat. In einem ersten Schritt verteilt ein Rakel die Paste über das Sieb (Fluten). Danach drückt ein zweites Rakel die Paste durch das Sieb hindurch auf das darunter liegende Substrat. Unmittelbar nach dem Durchgang des Druckrakels löst sich das Sieb vom Substrat. Die Paste haftet auf Grund von Adhäsion auf dem Substrat. Es entsteht ein Druckbild als Komplement der Siebmaskierung.

Die Qualität des Druckbildes wird insbesondere von den gewählten Siebparametern,

4 Realisierung des Sensorarrays

den Druckparameter-Einstellungen der Siebdruckmaschine, der Druckeigenschaft der Paste und der Substratbeschaffenheit bestimmt.

Die entscheidenden Siebparameter für die Schichtdicke des Drucks sind die Meshzahl (Maschen pro Zoll), der Drahtdurchmesser und die offene Siebfläche. Bei den Einstellungen der Siebdruckmaschine zählen vor allem:

- Absprung
- Rakelmaterial
- Rakelhöhe
- Rakelanpressdruck
- Rakelgeschwindigkeit

Sie werden im Einzelfall empirisch ermittelt und optimiert.

Zur Erzielung von mehr Volumen besteht die Möglichkeit des Mehrfachdrucks, wobei sich an jeden einzelnen Druck ein kurzer Trockenprozess mit Temperaturen um 100°C anschließt. Ein Mehrfachdruck ohne Zwischen-Trockenschritt führt zu keiner Schichtdickenerhöhung.

Nach dem Abschluss des Siebdrucks befinden sich in der aufgedruckten Paste noch Lösungsmittel und andere organische Bestandteile. Um diese zu entfernen, wird ein mehrstufiger Trocken- und Einbrennvorgang durchgeführt. Zunächst wird die gedruckte Paste für ca. 10min an Raumluft getrocknet, damit eventuelle Lufteinschlüsse aus dem Inneren entweichen und die Paste homogen verläuft. Danach werden die leicht flüchtigen Lösungsmittel in einem Trockenofen bei ca. 130°C langsam verdampft. Schließlich folgt ein mehrstufiger Temperprozess mit Spitzentemperaturen von mehreren 100°C, um die organischen Anteile der Paste zu verbrennen.

Häufig stehen keine kommerziell erhältlichen Pasten für den Siebdruck zur Verfügung. Stattdessen müssen sie je nach Applikation selber hergestellt werden. Dabei liegen die aufzubringenden Materialien zumeist als Einzelkomponenten in Pulverform vor. Durch die spezifische Mischung der Komponenten und unter der Zugabe eines geeigneten organischen Binders (meist Ethylzellulose und Terpeneol) werden die Pulver zu druckfähigen Pasten mit der gewünschten Viskosität angerührt. Die Art der Pastenherstellung bestimmt in hohem Maße die Rauigkeit der Oberfläche. Je feinere Kornstrukturen die Paste aufweist, desto glattere Schichten lassen sich drucken.

4.2.2 Dünnschicht-Sputter-Prozess von Titanitrid

Das Titanitrid erfüllt beim Suspended Gate zwei Aufgaben:

1. Rückseitenkontaktierung sämtlicher sensitiven Schichten
2. sensitive Schicht zur Detektion von Ammoniak

Zunächst wurden die vereinzelt Suspended Gates ganzflächig auf der Oberseite, also der dem Kanalbereich zugewandten, glatten A-Seite des Wafers, mit 10nm Titan als Haftvermittler beschichtet. Hierzu wurde eine Kathodenzerstäubungsanlage Z400S der Firma Leybold-Heraeus benutzt (siehe Abbildung 4.7).



Abb. 4.7: Kathodenzerstäubungsanlage Leybold-Heraeus Z400S.

Der Basisdruck der Anlage lag bei $1 \cdot 10^{-7}$ mbar. Während des Prozesses wurde der Druck auf $1,1 \cdot 10^{-2}$ mbar erhöht. Diese Druckerhöhung wurde über den Einlass des Prozessgases Argon (50sccm) erreicht. Die Aufwachsrate der Titanschicht betrug 1,67nm/min. Nach einer Sputterzeit von 6 Minuten erreichte das abgeschiedene Titan eine Dicke von 10nm.

Anschließend folgte der reaktive Sputterprozess zur TiN Abscheidung unter der zusätzlichen Zugabe von Stickstoff (40sccm). Der Prozessdruck lag bei $1,6 \cdot 10^{-2}$ mbar. Bei einer

4 Realisierung des Sensorarrays

Sputterrate von 0,83nm/min und einer Sputterdauer von 60min erreichte das Titanitrid eine Dicke von ca. 50nm. Die vertikalen Flanken waren ebenfalls bedeckt. Das Ergebnis zeigt Abbildung 4.8.

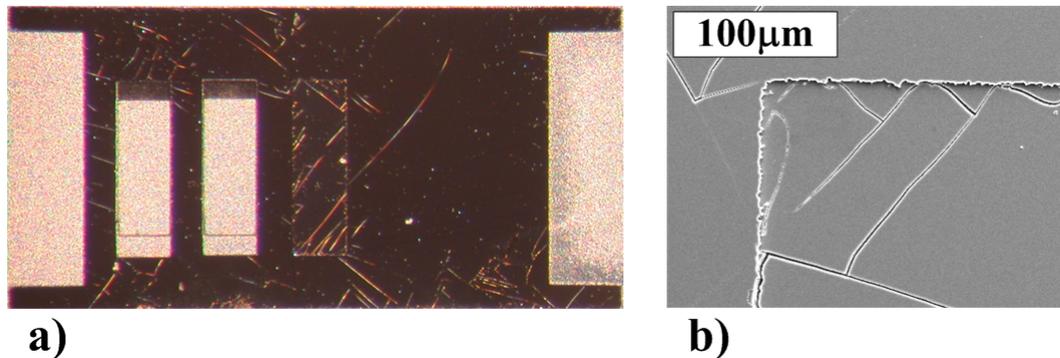


Abb. 4.8: Aufnahme des Suspended Gate. a) Strukturierte, mit TiN ganzflächig besputterte Gate-Oberfläche. b) REM-Detailaufnahme der geätzten Kanten.

Die komplette Oberfläche ist von Rissen durchzogen. Sie sind vermutlich während des Ätzprozesses entstanden. Ein signifikanter Einfluss auf die Planarität der Oberfläche konnte nicht beobachtet werden (siehe Profil in Abbildung 4.4).

4.2.3 Dickschicht-Siebdruck-Prozesse

Im Gegensatz zu dem in Dünnschichttechnologie hergestellten TiN handelt es sich bei SnO_2/Pd , $\text{BaTiO}_3/\text{CuO}$ und PVP um Dickschichten mit einer Höhe von mehreren μm . Die Pasten werden mittels Siebdruck aufgetragen. Das Hauptziel des Drucks ist es, die Vertiefungen so aufzufüllen, dass zumindest die Mitte der Kavität bündig mit der Siliziumoberfläche ist, um so bei dem anschließenden Flip Chip Prozess einen kontrollierten Luftspalt zu generieren. SnO_2/Pd und $\text{BaTiO}_3/\text{CuO}$ sind sehr weiche, poröse Materialien, die mechanisch nicht beansprucht werden dürfen. Die Präzision des jeweiligen Drucks ist daher auf die Verwendung rein mechanischer Siebe ohne die Verwendung von Lithografie-Masken beschränkt. Ein leichtes Überlaufen über die Ränder konnte wegen der Feinheit der Strukturen nicht verhindert werden.

Die zu bedruckende Grundfläche beträgt bei den oben beschriebenen Maßen von 1,2mm Länge und 0,34mm Breite der Kavitäten maximal $0,41\text{mm}^2$ und verlangt auf Grund der Anforderungen an die geringe Luftspalthöhe ein Maximum an Planarität.

Die verwendete Siebdruckmaschine ist ein Gerät der Firma EKRA, Modell M-II PC (siehe Abbildung 4.9).

4.2 Präparation der sensitiven Schichten



Abb. 4.9: Aufnahme der Siebdruckmaschine M-II PC der Firma EKRA.

Die Siebparameter des verwendeten Siebes sind gekennzeichnet durch eine Meshzahl von 400 und eine Filmstärke von 0,025mm. Die optimierten Druckparameter liegen bei

- Absprung von 0,7mm
- Rakelanpressdruck von 30N
- Rakelgeschwindigkeit von 70mm/s
- Rakelhöhe von -0,1mm
- Rakelmaterial ist Kunststoff

4.2.3.1 Zinndioxid/Palladium

Die verwendete Paste ist eine Entwicklung der Firma Siemens, hergestellt aus kommerziellem SnO_2 -Pulver der Firma Merck mit einer Reinheit von 99%. Zum Auffüllen des $18,5\mu\text{m}$ tiefen Faches muss der Druckvorgang für SnO_2/Pd insgesamt sechsmal durchgeführt werden. Kontrolliert wird die Höhe der Schicht zwischen den einzelnen

4 Realisierung des Sensorarrays

Druckvorgängen mittels eines Laser-Profilometers. Die kleinen Strukturen und die Unterschiede in den Dimensionen bei angetrockneter und frischer Paste machen die Wiederholbarkeit des Drucks auf dieselbe Fläche zu einer Herausforderung. Das Anstreben einer möglichst ausgeprägten Planarität bildet dabei eine weitere Schwierigkeit.

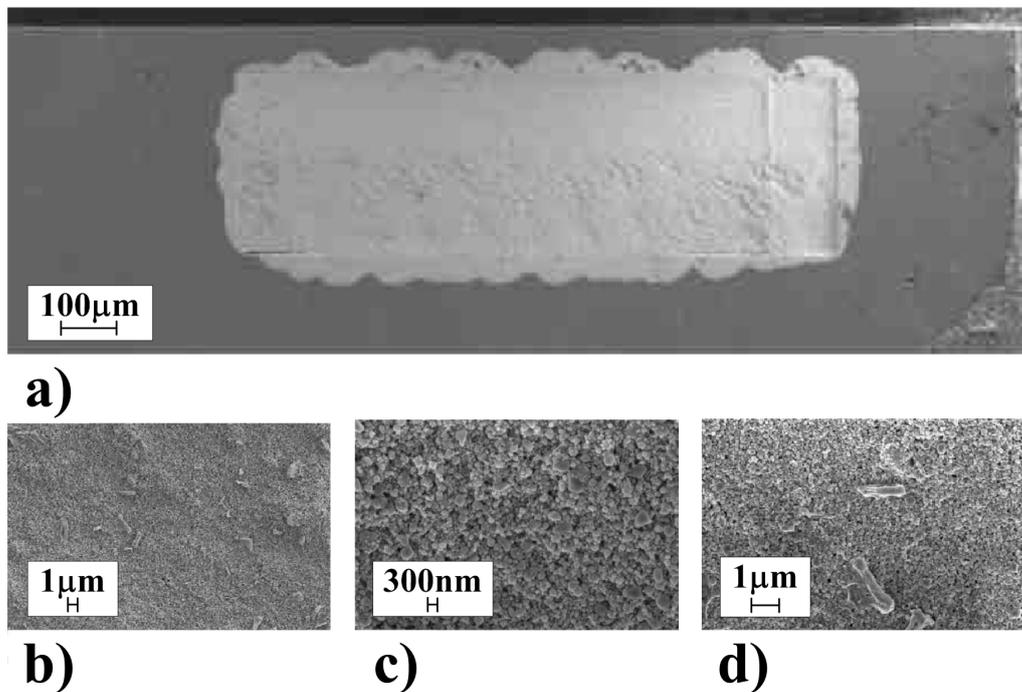


Abb. 4.10: Elektronenmikroskopaufnahmen des Siebdruckbildes von SnO_2/Pd , aufgenommen bei der Firma Micronas. a) Gesamtaufnahme. Deutlich zu erkennen ist die starke Oberflächenrauigkeit. b) Nahaufnahme der Schicht. Auf der SnO_2 -Schicht sind Palladium-Kristallite sichtbar. c) Detailaufnahme des SnO_2 . Die Schicht ist recht homogen. d) Detailaufnahme der Palladium-Kristallite.

Nach dem Abschluss der anschließenden Trocken- und Temperschritte wurde eine verdünnte Palladiumlösung auf das SnO_2 aufgesprüht und ausgeheizt. Das endgültige Ergebnis zeigen die Elektronenmikroskopaufnahmen in Abbildung 4.10.

Die Abbildung 4.10 zeigt eine homogene Zinndioxid-Schicht mit länglichen Palladium-Kristalliten auf der Oberfläche. Die Korngröße des SnO_2 beträgt maximal 300nm. Es sind größere Palladium-Cluster gleichmäßig über die Oberfläche verteilt, ca. $1\mu\text{m}$ bis $4\mu\text{m}$ lang und ca. 500nm hoch.

4.2 Präparation der sensitiven Schichten

4.2.3.2 Bariumtitanat/Kupferoxid

Ähnlich dem Zinndioxid/Pd musste auch das $\text{BaTiO}_3/\text{CuO}$ sechsmal gedruckt werden, um nach den Trocken- und Tempersritten die benötigte Schichtdicke von mehr als $15\mu\text{m}$ zum Erzielen der vollen CO_2 -Sensitivität zu erreichen (siehe Abbildung 4.11).

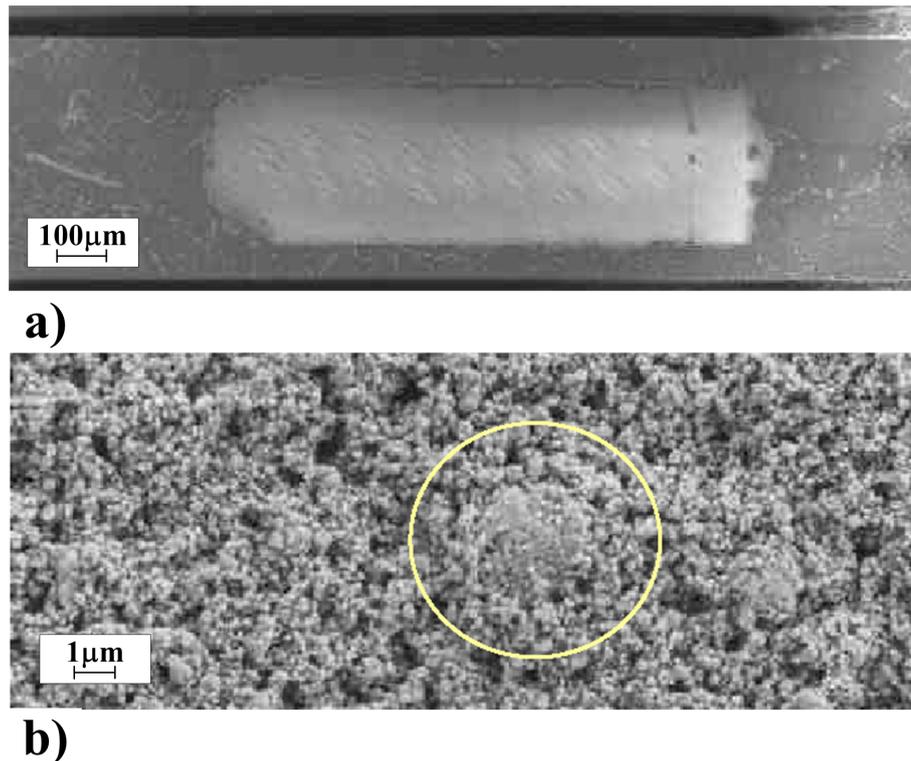


Abb. 4.11: Elektronenmikroskopaufnahmen des Siebdruckergebnisses von $\text{BaTiO}_3/\text{CuO}$, aufgenommen bei der Firma Micronas: a) Gesamtaufnahme, b) Detailaufnahme der Kornstruktur.

Die untere Aufnahme zeigt eine gewisse Inhomogenität der Kornstruktur, welche in der Inhomogenität des Ausgangsmaterials begründet liegt. Die Partikelgröße kann bis zu $3\mu\text{m}$ betragen.

4.2.3.3 Polyvinyl-Pyrrolidon

Die dritte der Dickschichten ist Polyvinyl-Pyrrolidon. Wie in Kapitel 3.3.2.3 diskutiert, benötigt der Adsorptionsmechanismus keine größere Schichtdicke für ein entsprechendes Gassignal. Es wurde daher nur eine Vertiefung von $4,5\mu\text{m}$ gewählt. Die Kontrolle der

4 Realisierung des Sensorarrays

Schichthöhe gestaltete sich in der Praxis insofern als schwierig, da PVP durchsichtig ist und eine optische Kontrolle mittels Laser-Profilometer somit nicht möglich ist (siehe Abbildung 4.12). Trotz geringer Auffülltiefe war ein fünffacher Druck notwendig. Der folgende Trockenvorgang erfolgte bei gemäßigten Temperaturen von weniger als 200°C, da PVP nicht temperaturstabil ist und bei höheren Temperaturen zersetzt wird.

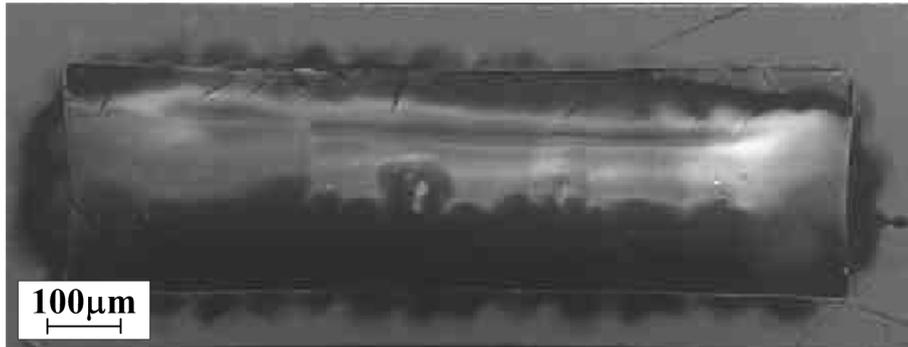


Abb. 4.12: Elektronenmikroskopaufnahme zum Siebdruck von Polyvinyl-Pyrrolidon, aufgenommen bei der Firma Micronas.

4.3 Hybridsystem-Aufbau zum Sensorarray

Nach der Prozessierung des Gates folgt der Aufbau des Transducer-Chips und des Suspended Gate zum messbereiten Sensorarray. Dazu zählen die Schritte

- Kontaktierung des Suspended Gate auf dem Transducer
- Einbau des Sensorarrays in ein geeignetes Gehäuse
- Verkabelung des Sensorarrays mit dem Gehäuse

Flip-Chip-Prozess: Als erster Schritt zum Aufbau des Hybridsystems wird das Suspended Gate auf den Transducer-Chip mittels Flip-Chip-Prozess geklebt, ähnlich den Ausführungen von [77] und [11]. Der Transducer-Chip besitzt vier Kontaktpads zum Anschluss des Suspended Gate, dargestellt in Abbildung 4.1. Zwei der Pads werden

4.3 Hybridsystem-Aufbau zum Sensorarray

diagonal mit einem leitfähigen, silberpartikel-haltigen Polymerkleber¹ betropft, die anderen beiden mit einem nicht leitfähigen, stark haftenden Zweikomponentenkleber. Das Betropfen geschieht mittels einer feinen Nadel.

Für den eigentlichen Flip Chip Vorgang wird ein Gerät der Firma Finetech GmbH, Typ Fineplacer gemäß Abbildung 4.13 verwendet.

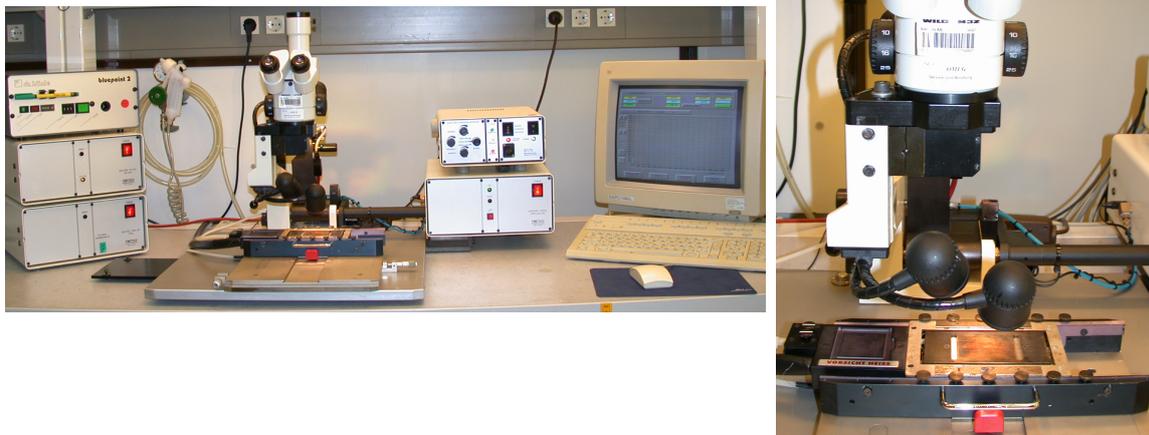


Abb. 4.13: Aufnahme des FlipChip-Bonders in den Laboren von Siemens, Corporate Technology. a) Aufnahme des gesamten computergesteuerten Systems. b) Detailaufnahme zur mikroskopischen Feinausrichtung.

Die Anordnung zweier Mikroskope des Flip Chip Bonders ermöglicht es, Suspended Gate und Transducer-Chip gleichzeitig zu betrachten. Nach der exakten Feinausrichtung über Mikrometerschrauben wird das Gate auf den Transducer aufgelegt und die vier Klebepunkte bei einer Temperatur von 150°C und einer Andruckkraft von 10N für eine Dauer von fünf Minuten ausgehärtet. Dabei fließt der Kleber in die strukturierten Kavitäten, da es nur so möglich ist, Spaltabstände von ca. 1-2µm zu ermöglichen.

Packaging: Die Wahl des Gehäuses zum Einbau des Sensorarrays fiel auf ein standardisiertes Keramikgehäuse (DIL, Dual In Line gemäß Abbildung 4.14) mit 40 Pins, entsprechend der Anzahl der Kontaktanschlüsse auf dem Chip.

Die Anwendung der FET Gassensoren zielt auf niedrige Betriebstemperaturen, um die Leistungsaufnahme einzuschränken. Der Transducer-Chip ist mit zwei internen, unterschiedlichen Heizungsarten, Widerstand-Heizung und Leistungstransistor-Heizung,

¹Epoxy Tecghnology, Inc., Epo-Tek H20E-PFC

4 Realisierung des Sensorarrays

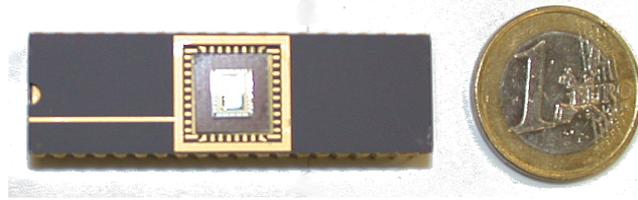


Abb. 4.14: Packaging des Sensorarrays, Einbau in ein DIL 40 Gehäuse.

versehen. Diese ermöglichen das Studium des Temperaturverhaltens und des Einflusses der Betriebstemperatur auf die Sensitivität der implementierten sensitiven Schicht. Zur Unterstützung des Low-Power Betriebes wurde eine Versuchsreihe zur thermischen Isolierung des Chips gegenüber dem Gehäuse durchgeführt.

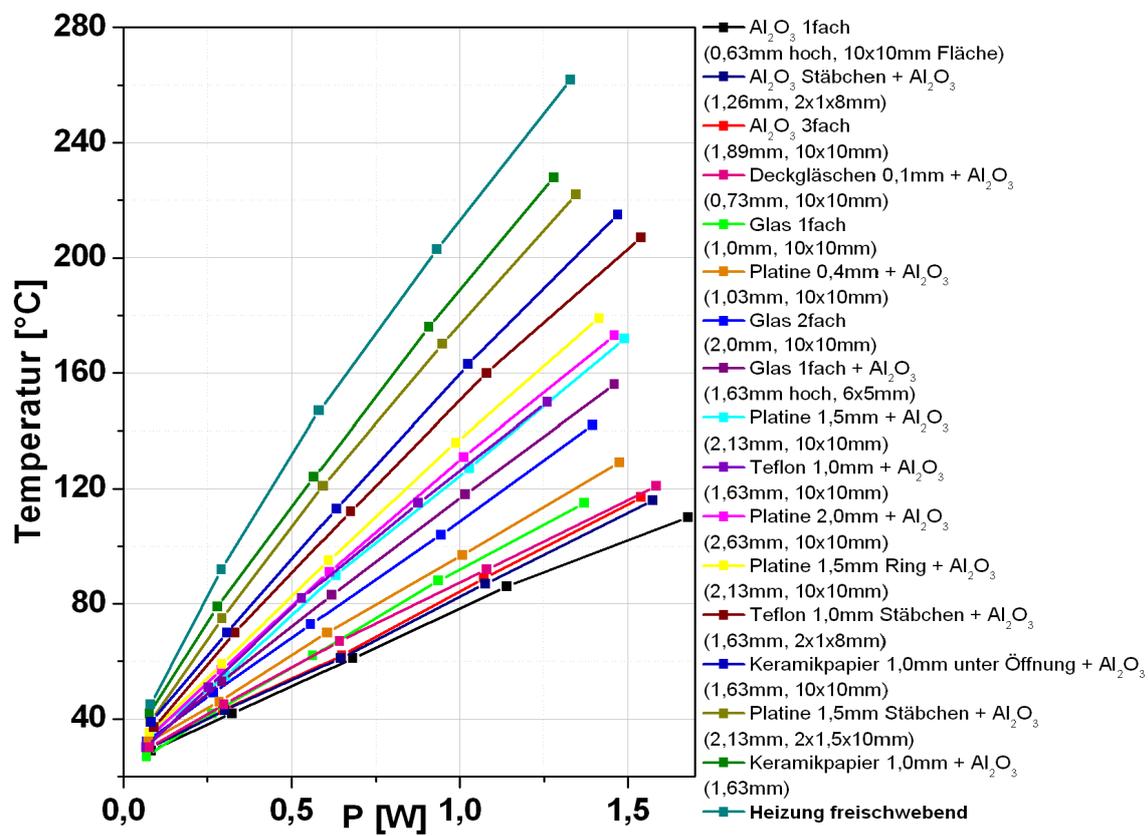


Abb. 4.15: Vergleich der Heizleistungsaufnahme bei der Verwendung unterschiedlicher Isolationsmaterialien, sortiert nach Leistungsaufnahme.

Die Grafik 4.15 zeigt, dass ein möglichst hoher Isolationsgrad des Chips erwartungsgemäß dadurch erreicht werden kann, dass der Sensor wenig Auflagefläche besitzt, also möglichst freischwebend nur durch die Drähte mit dem Gehäuse verbunden ist. Da die

4.3 Hybridsystem-Aufbau zum Sensorarray

se Kontaktvariante in der Praxis nur eingeschränkt anwendbar ist, musste eine andere Methode gewählt werden.

Die Versuche zu dieser Arbeit wurden bei Raumtemperatur oder Temperaturen bis maximal 100°C durchgeführt. Die thermische Isolation kann daher für Versuchszwecke vernachlässigt werden. Entscheidender ist eine optimale elektrische Isolation des Sensorarrays, um eventuelle Kurzschlüsse zwischen schlecht kontaktierten Drähten oder zum Gehäuse zu vermeiden. Deshalb wurde eine 0,4mm starke Epoxydharzplatte zwischen Gehäuse und Array eingeklebt. Es handelt sich dabei um einen Kompromiss zwischen Isolationseigenschaften und Einfachheit in der Handhabung. Das eingeklebte Plättchen besitzt die Maße von ca. 0,9·0,9mm².

Bonden: Nach dem Einkleben des Arrays auf die Epoxydharzplatte in das Gehäuse werden die elektrischen Verbindungen vom Array zum Gehäuse mittels Dünndrahtbond-Technik hergestellt. Bei den verwendeten Drähten handelt es sich um Aluminium- oder Golddrähte. Die Aluminiumverbindungen wurden im Wedge-Wedge-Verfahren bei der Firma Micronas hergestellt. Die weitaus häufiger angewandten Gold-Bonds im Ball-Wedge-Verfahren wurden bei Siemens durchgeführt. Der hierzu verwendete Bonder ist ein Gerät der Firma TPT, siehe Abbildung 4.16. Die Bondtemperatur liegt mit 180°C deutlich höher, als dies für Aluminiumdrähte im Wedge-Wedge-Verfahren (kalt) notwendig ist, aber noch unterhalb einer kritischen Temperatur zur Schädigung des PVP.

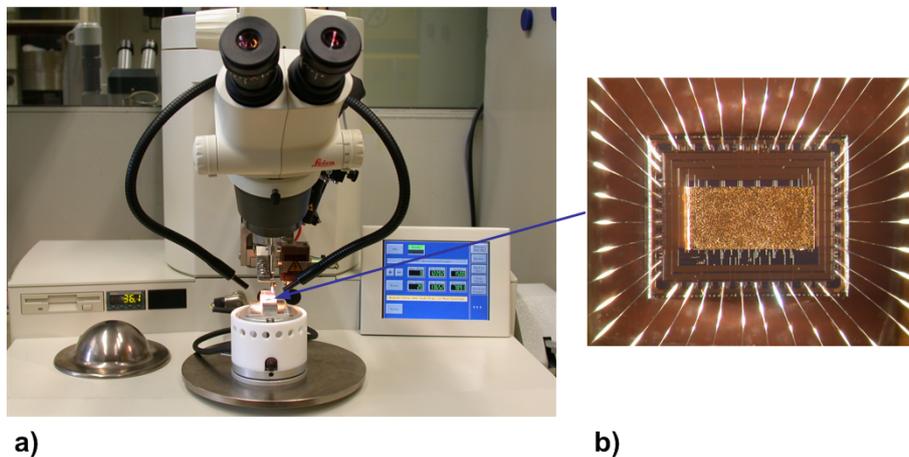


Abb. 4.16: a) Aufnahme des halbautomatischen Dünndrahtbonders HB16 der Firma TPT. b) Detailaufnahme des mit Aluminium im Wedge-Wedge-Verfahren gebondeten Arrays.

4 Realisierung des Sensorarrays

5 Messungen mit FGFET-Sensorarrays und Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Messergebnisse zusammengefasst. Zuerst erfolgt eine kurze Beschreibung der verwendeten Gasmischsysteme und der Messdatenerfassungssysteme, die für die Datenaufzeichnung während der FET-Gasmessungen zur Verfügung stehen.

Danach werden die in Kapitel 3.3.2 diskutierten Schichten in den Kelvinsondenmessungen charakterisiert, um Erkenntnisse für das Betriebsverhalten und dem Leistungsvermögen im Feldeffekttransistor zu gewinnen.

Nach der elektrischen Charakterisierung der aufgebauten Arrays folgen in dem Unterkapitel 5.4 die Messergebnisse für die einzelnen Gase unter definierten Bedingungen in den Laboren der Siemens AG.

Abschließend werden die im Brandversuchslabor der Fachhochschule Aargau in Anlehnung an die Norm DIN 54 [78] durchgeführten Testfeuer ausgewertet und die Ergebnisse diskutiert.

5.1 Messplatzaufbau und Datenerfassung

5.1.1 Gasmischanlagen

Es stehen drei Gasmischanlagen zur Verfügung. Bei diesen Systemen werden die verschiedenen Gase aus Standard-Gasflaschen bzw. der Druckgasversorgung des Hauses bezogen (Reinheit typischerweise 99.999%). Jeder einzelne Gaskanal ist mit einem vorgeschalteten Partikelfilter und einem Massenflussregler (engl. Mass Flow Controller,

5 Messungen mit FGFET-Sensorarrays und Ergebnisse

MFC) versehen und wird über Ventile automatisch zu- und abgeschaltet. Ein Luftbefeuchter (engl. Bubbler) ermöglicht Messungen in feuchter Atmosphäre. Dazu durchströmt ein Teil des Trägergases (synthetische Luft, bestehend aus 80% N₂ und 20% O₂) eine temperierte Waschflasche mit einer Glasfritte, befüllt mit bis zu 80°C heißem Wasser. Der Gasfluss und die Wassertemperatur bestimmen dabei die relative Feuchte, die im Gemisch vorliegt. Im Folgenden bezieht sich der angegebene Feuchtegehalt stets auf eine Raumtemperatur von 22°C. Der Sauerstoffgehalt wird konstant bei 20% gehalten. Je nach Zielgas wird der Anteil N₂ variiert. Es wird bei den Messungen ein gleichmäßiger Gesamtgasfluss von 1l/min verwendet. Die Ansteuerung der Gasmischsysteme erfolgt automatisiert über einen Computer.

Die für die Kelvinsonden verwendeten Messkammern sind aus Edelstahl gefertigt. Die Probenhalter sind heizbar. Die Probenkammern haben in etwa ein Volumen von ca. 100 ml. Die resultierenden Gastauschzeiten liegen im Bereich von wenigen Sekunden.

Im Falle der Sensorarray-Messungen sind die Messkammern aus Edelstahl oder Teflon gefertigt. Die Probenkammern haben ein Gasvolumen von weniger als 1,5ml, so dass die Gasaustauschzeiten im wesentlichen von der Länge der Gasleitungen bestimmt werden.

5.1.2 Messdatenerfassung

Zur Aufzeichnung und Auswertung der vom Sensorarray gelieferten Strom- und Spannungssignale stehen vier unterschiedliche Systeme zur Verfügung.

- Semiconductor Parameter Analyzer der Firma HP/Agilent
- Automatisierte Spannungsmessung, integriert im Gasmessplatz (Digitalmultimeter Keithley 2000)
- Transistorwell-Feedback-Schaltung (Universität der Bundeswehr München, Siemens)
- Auswerte-Elektronik DAQ-S12 (Siemens)

Der **Semiconductor Parameter Analyzer** (Agilent 4155C) ist ein hochpräzises Gerät zur Charakterisierung von Halbleiter-Bauelementen. Es ermöglicht die Messung des Kanalstroms I_{DS} zwischen Source und Drain bei gleichzeitigem Anlegen der Spannung. Maximal können vier Kanäle ausgelesen werden. Die Zahl der Messpunkte ist eingeschränkt. Bei fünf Gaskanälen und einer zusätzlich auszulesenden Heizspannung auf

5.1 Messplatzaufbau und Datenerfassung

dem Chip ist der Parameter Analyzer nur eingeschränkt für die Gasmessungen nutzbar, eignet sich allerdings für die elektrische Charakterisierung der Transistorkennlinien.

Die **integrierte, automatisierte Spannungsmessung** durch Keithley 2000 Multi-meter als Teil der Gasmischsysteme wird für die Aufzeichnung der Kelvinsondensignale und zum Auslesen der Signale aus der Transistor-Feedback-Schaltung genutzt.

Die **Transistor-Feedback-Schaltung** ist eine gemeinsame Entwicklung der Universität der Bundeswehr und Siemens im Rahmen des vom BMBF geförderten Verbundprojektes KOBRA (Kostengünstige Gassensoren für die Brand- und Gefahrdetektion). Zwei geregelte Spannungsquellen für Source und Drain werden so gesteuert, dass der Strom durch den Transistor einen konstanten Wert hält. Dazu wird der Strom zwischen Source und Drain gemessen und auf eine der beiden geregelten Spannungsquellen rückgekoppelt. Die zweite Spannungsquelle wird über eine vorgegebene Drain-Source-Spannungsdifferenz definiert. Verschiedene Optionen zur Verstärkung der Ausgangssignale ermöglichen die Anpassung des Sensors an die zu erwartenden Höhe der Signalländerungen.

Positiv an dieser Art der Schaltung sind die Möglichkeiten zur Steuerung jedes einzelnen Transducers nahe dem isothermischen Punkt und die geringe Einkopplung der Regelungspotentiale in den Luftspalt aufgrund der Wannensteuerung. Alle am Luftspalt anliegenden Potentiale liegen auf Masse bei gleichzeitig aktiviertem Feedback. Eine ausführliche Beschreibung der Feedback-Schaltung findet man bei Th. Knittel in [79].

Bei der Schaltung **DAQ-S12** handelt es sich um eine im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Elektronik zur Auswertung der Sensorsignale ohne Regelungsfunktion. Ausgelesen wird der zeitliche Verlauf des Kanalstromes I_{DS} , umgewandelt in eine Ausgangsspannung. Das Messprogramm stellt dessen Verlauf online grafisch dar. Die Spannungen an Source und Drain werden konstant gehalten. Die Kanäle können über einen Multiplexer einzeln an- oder abgeschaltet werden. Den Schaltungsaufbau für einen der fünf Kanäle zeigt exemplarisch der Plan in Abbildung 5.1.

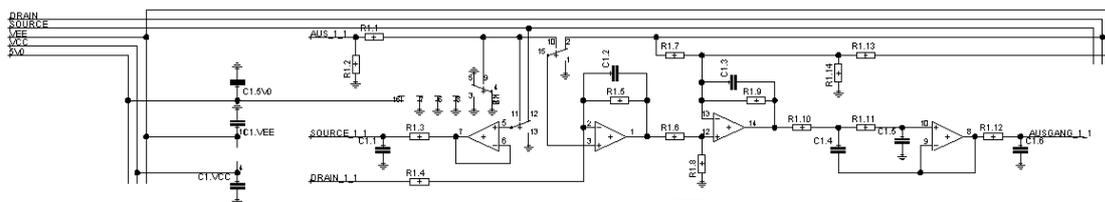


Abb. 5.1: Schaltplan zur Transducer-Ansteuerung von Schaltung DAQS12.

5 Messungen mit FGFET-Sensorarrays und Ergebnisse

Im Gegensatz zur getrennten Kanalauslese sind die extern eingespeisten Spannungen für Source und Drain für alle fünf Kanäle gleich. Besonderes Augenmerk wurde auf die Stabilität der Spannungsversorgung gelegt. Eine Optimierung hinsichtlich der Leistungsaufnahme wurde nicht betrieben.

Angesteuert und ausgelesen werden die Daten des Sensorarrays über ein Notebook mittels einer portablen 16bit DAQ-Card (PCMCIA-Version) der Firma National Instruments. Das Messprogramm ist ebenfalls eine Eigenentwicklung, basierend auf dem Programm Labview 7.1 (Screenshot in Abbildung 5.2).

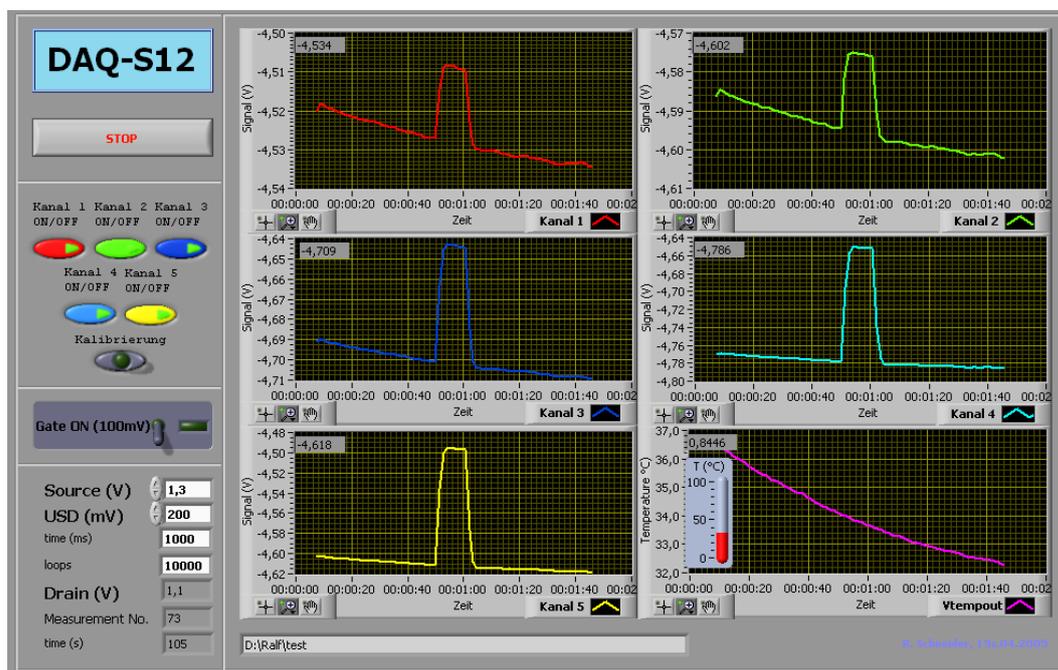


Abb. 5.2: Bildschirmfoto des Labview Programms zur Schaltung DAQS12. Das Foto zeigt die Reaktion eines Sensorarrays mit fünf Kanälen plus Temperatursignal auf einen 100mV Impuls am Suspended Gate.

5.2 Kelvinmessungen

Die sensitiven Schichten werden einzeln nach der zerstörungsfreien Kelvinmethode (siehe Kapitel 3.1.2.2) vermessen. Wie bereits erwähnt, handelt es sich bei der hier verwendeten Apparatur um eine selbstkompensierende Weiterentwicklung der von Zisman [27]

vorgestellten schwingenden Kelvinsonde der Firma Besocke Delta Phi [28], dargestellt in Abbildung 5.3. Die Proben sind ungeheizt. Der Gesamtfluss des Gases liegt konstant bei 1l/min und besteht prinzipiell aus synthetischer Luft, d.h. 20% Sauerstoff in einer 80%-igen Stickstoffatmosphäre.

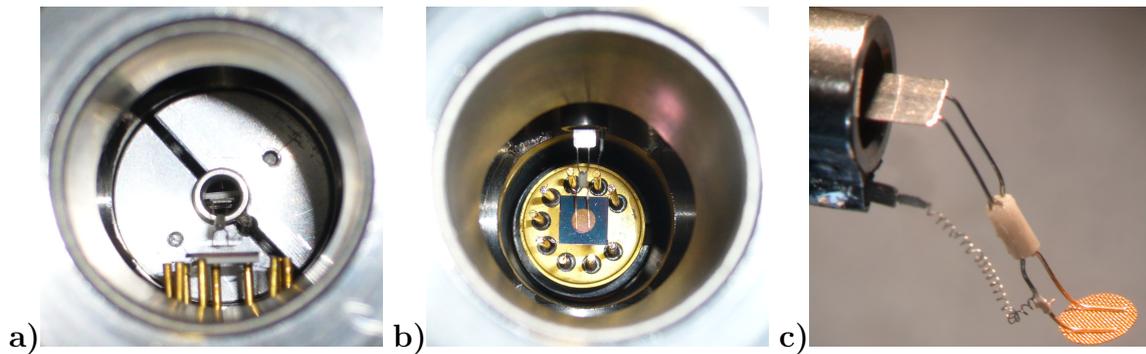


Abb. 5.3: Kelvinsonde nach Besocke. a) Foto der eingebauten Probe seitlich. b) Foto der eingebauten Probe von oben. c) Referenzelektrode mit Goldbeschichtung.

Das Messprogramm ist für sämtliche Gasmessungen einheitlich. Es kann in sechs Phasen unterteilt werden.

- I. Stabilisierungsphase von 180 Minuten
- II. Änderung des relativen Feuchtegehalts im Bereich von 23% bis 40%
- III. Variation des CO-Partialdrucks in Stufen von 10 und 100ppm
- IV. Beaufschlagung mit CO₂ in Stufen von 1000 und 10000ppm
- V. Beaufschlagung von NH₃ in Stufen von 5 und 50ppm
- VI. Beaufschlagung von NO₂ in Stufen von 1 und 10ppm

Die überlagerten Ergebnisse der Einzelmessungen zeigt die Abbildung 5.4.

Die Ergebnisse werden im folgenden für jede Schicht einzeln aufbereitet, diskutiert und mit Literaturdaten verglichen.

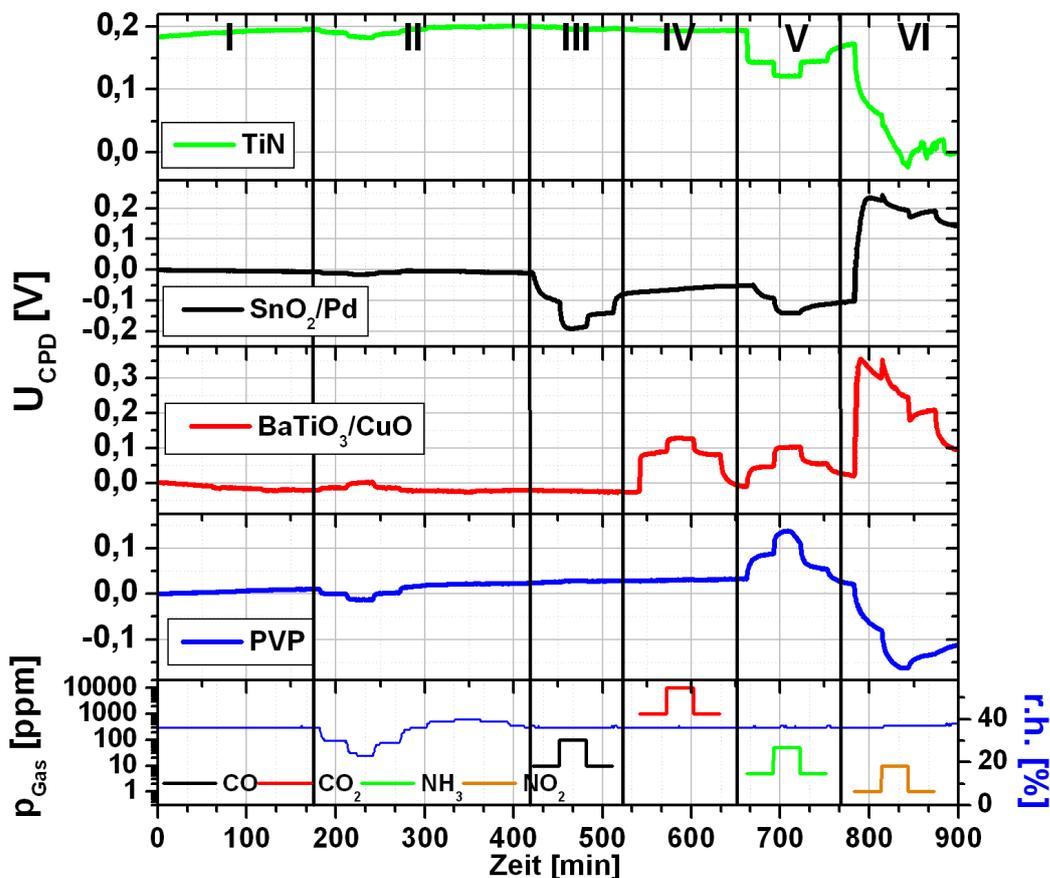


Abb. 5.4: Zusammengefasste Darstellung der Kelvinmessungen für die sensitiven Schichten, TiN, SnO_2/Pd , $\text{BaTiO}_3/\text{CuO}$ und PVP.

5.2.1 Titannitrid

Die Dicke des gesputterten TiN beträgt 50nm auf einem 10nm dicken Ti-Haftvermittler-Untergrund. Das näher untersuchte zu detektierende Zielgas ist NH_3 . Die Abbildung 5.5 zeigt den vergrößerten Ausschnitt der Phase V. Man erkennt deutlich ein reversibles, durch schnelles Ansprechen gekennzeichnetes Signalverhalten.

Die Änderung der Kontaktpotentialdifferenz wird mit ca. 23mV pro Dekade (Sprung von 5 auf 50 ppm) Gaskonzentration gemessen. Bei der Erstbeaufschlagung mit einem Konzentrationswechsel von 0 auf 5ppm liegt die Änderung der Kontaktpotentialdifferenz bei 52mV. Die Ansprechzeit t_{90} liegt unter 1,5 Minuten. Die Desorption erfolgt sehr langsam. Ein Intervall von 30 Minuten zum Erreichen der Basislinie ist nicht ausreichend.

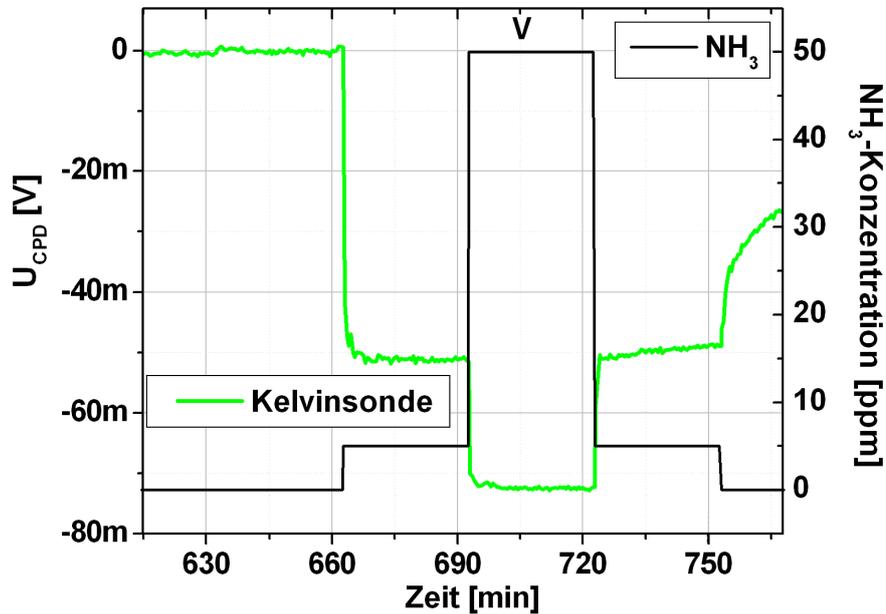


Abb. 5.5: Phase V im Detail, Basislinie nullpunktkorrigiert. Ergebnis der Kelvinsondenmessung für TiN als Reaktion auf die Variation des NH_3 -Konzentrationswechsels.

Untersuchungen zur Gasempfindlichkeit von TiN als Dünnschicht findet man auch z.B. in [61]. Ostrick et al. berichten über eine reversible Verringerung der Kontaktpotentialdifferenz im Bereich von ca. 30mV pro Dekade Ammoniak-Konzentrationserhöhung bei einer relativen Feuchte von mehr als 20%. Die Ansprechzeiten t_{90} liegen unter einer Minute. Eine geringe Querempfindlichkeit gegenüber H_2O liegt bei ca. 2mV.

In Bezug auf Querempfindlichkeiten wird aus der Abbildung 5.4 ersichtlich, dass TiN nicht auf die reaktionsträgen Gase CO und CO_2 reagiert. Eine reversible Reaktion auf einen Wechsel der relativen Feuchte von 36% auf 30% liegt bei 5mV. Die Reaktion auf NO_2 ist sehr ausgeprägt mit einer ersten, schnellen Anstiegsflanke innerhalb von zwei Minuten, verflacht danach jedoch stark, so dass der Gleichgewichtszustand innerhalb des 30-minütigen Intervalls nicht erreicht wird.

5.2.2 Zinndioxid/Palladium

Das detaillierte Ergebnis der Phase III aus Abbildung 5.4 für SnO_2/Pd zeigt die Abbildung 5.6. Die Änderung der Kontaktpotentialdifferenz beträgt ca. 87mV pro Dekade

5 Messungen mit FGFET-Sensorarrays und Ergebnisse

beim CO-Gaswechselsprung von 10 auf 100ppm. Die Ansprechzeit liegt bei $t_{90}=5,8\text{min}$. Wie beim TiN besteht auch für das SnO_2/Pd eine logarithmische Abhängigkeit des Sensorsignals vom Partialdruck.

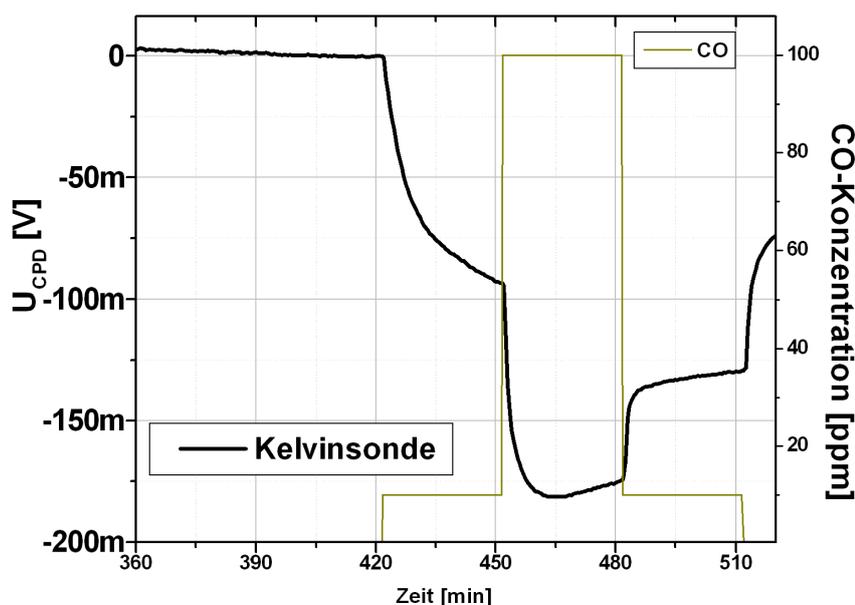


Abb. 5.6: Phase III im Detail, Basislinie nullpunktkorrigiert. Ergebnis der Kelvinsondenmessung für SnO_2/Pd als Reaktion auf die Variation des CO-Konzentrationswechsels.

In [80] zeigen Lampe et al. für SnO_2/Pd als Dickschicht eine reversible Änderung der Kontaktpotentialdifferenz im Bereich von 30mV bei einer Erstbeaufschlagung mit 3ppm CO, gemessen bei einer Temperatur von 40°C in feuchter Atmosphäre. Die Ansprechzeiten t_{90} liegen unter einer Minute. Die Querempfindlichkeiten gegenüber NH_3 von 70mV bei 30ppm und 300mV bei 30ppm NO_2 decken sich ebenfalls nicht mit den obigen Ergebnissen. Die unterschiedliche Zusammensetzung der verwendeten Pasten sowie die Art der Imprägnierung mit dem Palladium scheinen hierbei entscheidend. In internen Versuchen konnte festgestellt werden, dass die Signalhöhe stark von Art der Aufbringung des Pd abhängt.

In Bezug auf Querempfindlichkeiten erkennt man aus der Abbildung 5.4 ausgeprägte Reaktionen auf die Gase NH_3 (47mV pro Dekade) und NO_2 mit mehr als 300mV bei der Erstbeaufschlagung. Die Desorption von NO_2 ist sehr langsam und ähnelt sehr einer irreversiblen Verschiebung der Basislinie durch dauerhafte Oberflächenbelegung.

Die reversible Reaktion auf einen Wechsel der relativen Feuchte von 36% auf 30% liegt bei 4mV. Auf CO_2 reagiert SnO_2/Pd nicht.

5.2.3 Bariumtitanat/Kupferoxid

Das mehrfach siebgedruckte $\text{BaTiO}_3/\text{CuO}$ zur Detektion von CO_2 wird untersucht. Zur besseren Illustration der Abbildung 5.4 liefert die Abbildung 5.7 detailliertere Erkenntnisse für Partialdruckwechsel von CO_2 .

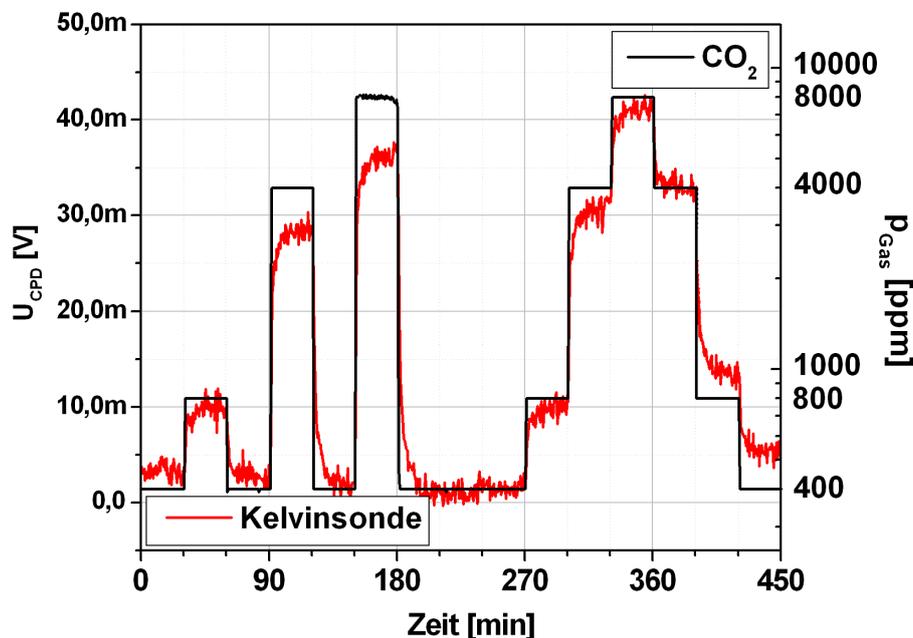


Abb. 5.7: Ergebnis einer Kelvinsondenmessung für $\text{BaTiO}_3/\text{CuO}$ als Reaktion auf die Variation des CO_2 -Konzentrationswechsels, Basislinie nullpunktkorrigiert.

CO_2 ist ein sehr reaktionsträges Gas. Die gemessene Änderung der Kontaktpotentialdifferenz beträgt ca. 30mV pro Dekade Gaskonzentration. Die Abhängigkeit des Signals vom Partialdruck ist logarithmisch. Die Adsorptionszeit t_{90} liegt bei weniger als 2,5min. Die Desorptionszeit ist mit $t_{10} \approx 6,8\text{min}$ für einen Abfall von 1000ppm auf 400ppm schnell im Vergleich mit anderen sensitiven Schichten und deren Zielgasen, was auf schwache Bindungskräfte zwischen $\text{BaTiO}_3/\text{CuO}$ und CO_2 schließen lässt.

Ishihara et al. zeigen eine Kapazitätsänderung von 0,15 auf $0,4\mu\text{F}$ bei Beaufschlagung mit 2% CO_2 und einer Sensortemperatur von 948K [81].

5 Messungen mit FGFET-Sensorarrays und Ergebnisse

Ebenso berichten Haeusler und Meyer von einer signifikanten Sensitivität des halbleitenden BaTiO₃/CuO bei einer Beaufschlagung mit CO₂. Sie untersuchten die Änderung des elektrischen Widerstands in einem Temperaturbereich von 350°C bis 600°C und konnten eine Verstärkung der Empfindlichkeit durch Zufügen von Additiven feststellen [82].

Im Vergleich dazu zeigen Simon et al. [63] in ihren Kelvinmessungen eine Sensitivität auf CO₂ von 40mV pro Dekade bei 30°C mit einer Ansprechzeit t_{90} von ungefähr drei Minuten.

Im Gegensatz zum BaTiO₃/CuO-Gemisch hat Ostrick intensiv das System BaCO₃ für Temperaturen im Bereich von 300K untersucht. Er hat dabei festgestellt, dass das System, abgesehen von seiner Instabilität, ebenfalls sensitiv ist. Er berichtet auch von einer Kontaktpotentialdifferenz-Änderung von ca. 30mV pro Dekade CO₂ [30] für die geheizten Proben (ca. 100°C).

Deutlich zu erkennen sind in Abbildung 5.4 auch die Reaktionen auf Ammoniak und NO₂ sowie beim Feuchtewechsel. Die Erstbeaufschlagung mit **NH₃** führt zu einer ausgeprägten Signaländerung. Die Ansprechzeit von $t_{90} \simeq 11,1$ min (Anstieg von 5 auf 25ppm) ist ebenfalls schneller als der entsprechende Abfall. Die Desorptionszeit t_{10} kann während der anschließenden 30minütigen Spülphase nicht erreicht werden.

NO₂ ist ein stark reaktives oxidierendes Gas. Eine schnelle Signaländerung ist positiv, gefolgt von einer langsamen Gegenreaktion, vermutlich an der Goldreferenzelektrode [8].

5.2.4 Polyvinyl-Pyrrolidon

Die Darstellung 5.8 zeigt den Kelvinsonden-Signalverlauf für PVP bei Feuchte-Adsorption. Ein 10%-iger Wechsel von 30% auf 40% in der relativen Feuchte führt zu einer Änderung der Kontaktpotentialdifferenz von ca. 28mV als reversibles Signal.

Eine ausgiebige Diskussion zur Evaluierung von Polyvinyl-Pyrrolidon findet man bei Simon et al. in [69]. Neben der linearen Änderung der Kontaktpotentialdifferenz wurde eine verringerte Sensitivität bei einer erhöhten Gastemperatur beobachtet und somit eine Abhängigkeit von der relativen Feuchte, nicht der absoluten.

Die Reaktionen auf die Quergase erhält man aus der Abbildung 5.4. PVP scheint inert gegenüber **CO** und **CO₂**.

Die Reaktion auf **NH₃** besteht zunächst aus einer sprungähnlichen Signalantwort, schlägt nach 16 Minuten jedoch als gegenläufige Drift um. Dies spricht für Physisorption in einem ersten Schritt und eine anschließende chemische Reaktion in einem zweiten

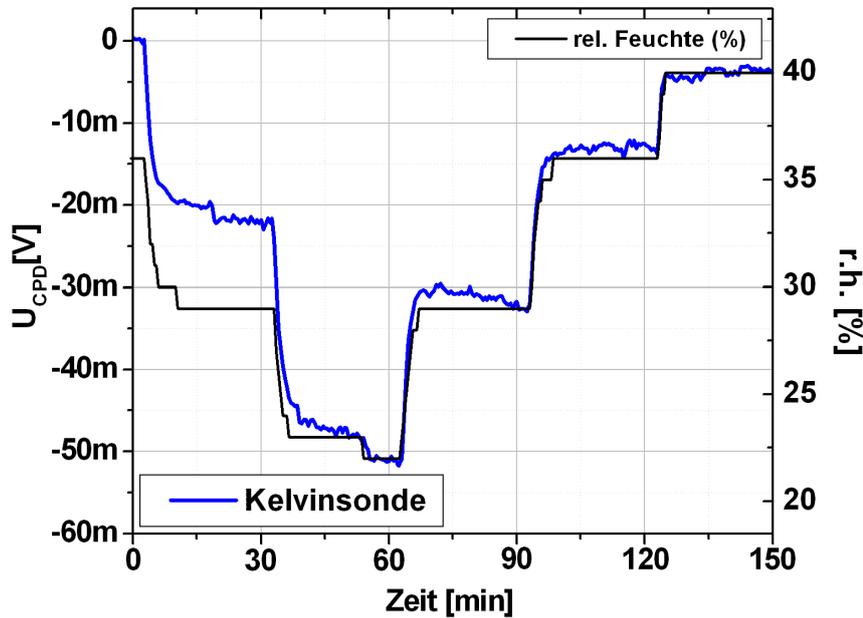


Abb. 5.8: Signalverlaufverlauf der Kelvinsondenmessung für Polyvinyl-Pyrrolidon, Basislinie nullpunktkorrigiert.

Schritt.

NO_2 gibt ein deutliches Signal mit einer Ansprechzeit von $t_{90}=20\text{min}$. Die Änderung der Kontaktpotentialdifferenz beträgt hier $+82\text{mV}$ pro Dekade. Die langsame Desorption wirkt ähnlich einer Basislinienverschiebung.

5.3 Elektrische Charakterisierung des Arrays

Die elektrische Charakterisierung erfolgt mit dem Semiconductor Parameter Analyzer. Zwei unterschiedliche Sensorarrays werden untersucht.

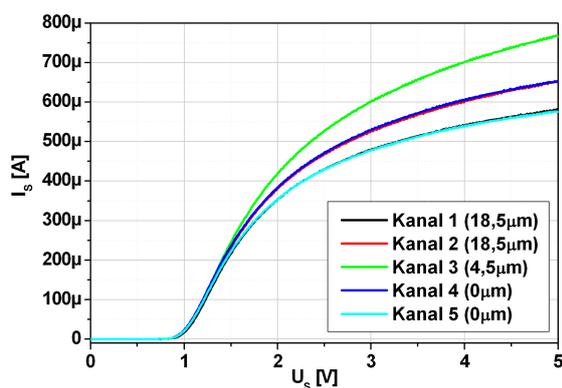
5 Messungen mit FGFET-Sensorarrays und Ergebnisse

Die Einstellung des Transistor-Arbeitspunktes erfolgt durch

- Steuerung durch Source und Drain, das Suspended Gate liegt auf Masse nach dem Prinzip der Transistor-Feedback-Schaltung. Der Vorteil liegt in der weitgehend Feldfreiheit innerhalb des Luftspaltes.
- Steuerung durch eine Variation der Gatespannung bei gleichzeitig niedriger, konstanter Spannungsdifferenz zwischen Source und Drain. Ein Vorteil liegt in der Möglichkeit für die Einkopplung über den Luftspalt einen steileren Bereich der Kennlinie zu wählen. Andererseits ist ein negatives Potential in dem Falle der hier verwendeten Sensoren nicht beliebig wählbar, da die einzelnen externen Kontakte mit ESD-Schutzstrukturen versehen sind. Eine negative Spannung unterhalb von $-0,7V$ führt zu einem Durchbruch der Dioden.

5.3.1 Sensorarray ohne sensitive Schichten

Der erste Schritt ist die Messung des Sensorarrays mit strukturiertem Gate nach der ersten oben erwähnten Messmethode, aber ohne sensitive Schichten. Das Suspended Gate besteht aus dem dotierten Silizium und ist in derselben Art mit Vertiefungen strukturiert und kontaktiert wie in Kapitel 4.1 beschrieben. Reale Messungen am verwendeten Sensortyp ergaben Kurven wie Bild 5.9. Es handelt sich hierbei um die typische Kennlinie eines normally-off-Transistors. In den folgenden Graphen wird der Sourcestrom aufgetragen. Der Drainstrom verläuft analog spiegelbildlich im negativen Bereich. Die Messungen sind bei Raumtemperatur in synthetischer Luft durchgeführt worden.



Die Einsatzspannung liegt bei ca. 1V. Die äußeren Kanäle eins und fünf sowie die Kanäle zwei und vier weisen den gleichen Sättigungsverlauf auf. Der lineare Bereich scheint für den Kanal 3 ausgeprägter zu sein.

Abb. 5.9: Transistorkennlinie.

5.3 Elektrische Charakterisierung des Arrays

Bei der Ansteuerung über Source und Drain ist die Steilheit der Kennlinie im linearen Bereich trotz unterschiedlicher Luftspalthöhen für alle Kanäle nahezu identisch.

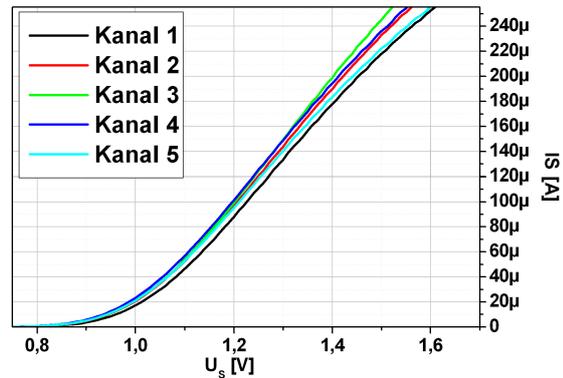


Abb. 5.10: Bereich der Transistor-Einsatzspannung.

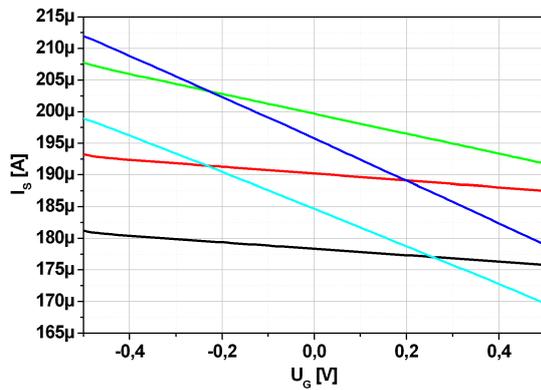


Abb. 5.11: Potential-Einkopplung des Suspended Gate.

Im Gegensatz zu Abbildung 5.10 sieht man hier, dass die Einkopplung eines Oberflächenpotentials an dem Suspended Gate über den Luftspalt zum Transistorkanal von der Höhe des Luftspaltes abhängig ist. Das Signal/Rausch-Verhältnis wird umso besser, je kleiner der Luftspalt ist. Aus diesem Grund wird bei der Präparation der sensitiven Schichten eine möglichst hohe Planarität der Gate-

Änderung des Kanalstromes in Abhängigkeit von der relativen Feuchte. Trotz Variation der relativen Luftfeuchte ist eine Feuchteabhängigkeit der Transistorsteigung oder eine Verschiebung der Einsatzspannung auf Grund von Austrittsarbeitsänderung nicht auszumachen.

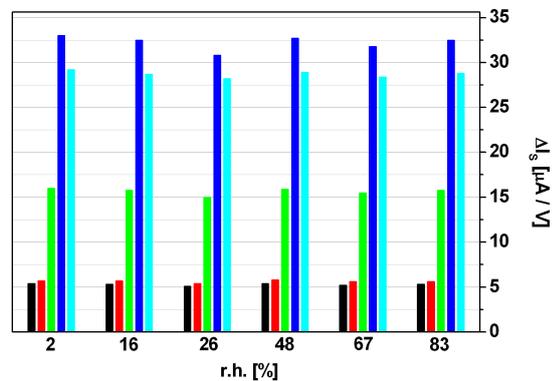


Abb. 5.12: Feuchteabhängigkeit des ein-koppelnden Gate-Signals.

5.3.2 Sensorarray mit sensitiven Schichten

Die Auswertung der Transistorkennlinien für das Sensorarray mit den präparierten Schichten SnO_2/Pd (Kanal 1), $\text{BaTiO}_3/\text{CuO}$ (Kanal 2), PVP (Kanal 3) und TiN (Kanal 4 und 5) zeigt die Abbildung 5.13.

Wie zuvor sind die Messungen bei Raumtemperatur in synthetischer Luft durchgeführt worden. Die Abbildungen 5.13a)-c) zeigen die Ergebnisse an trockener Luft. Die Abbildung 5.13d) zeigt den Einfluss der Feuchte auf die Transducer.

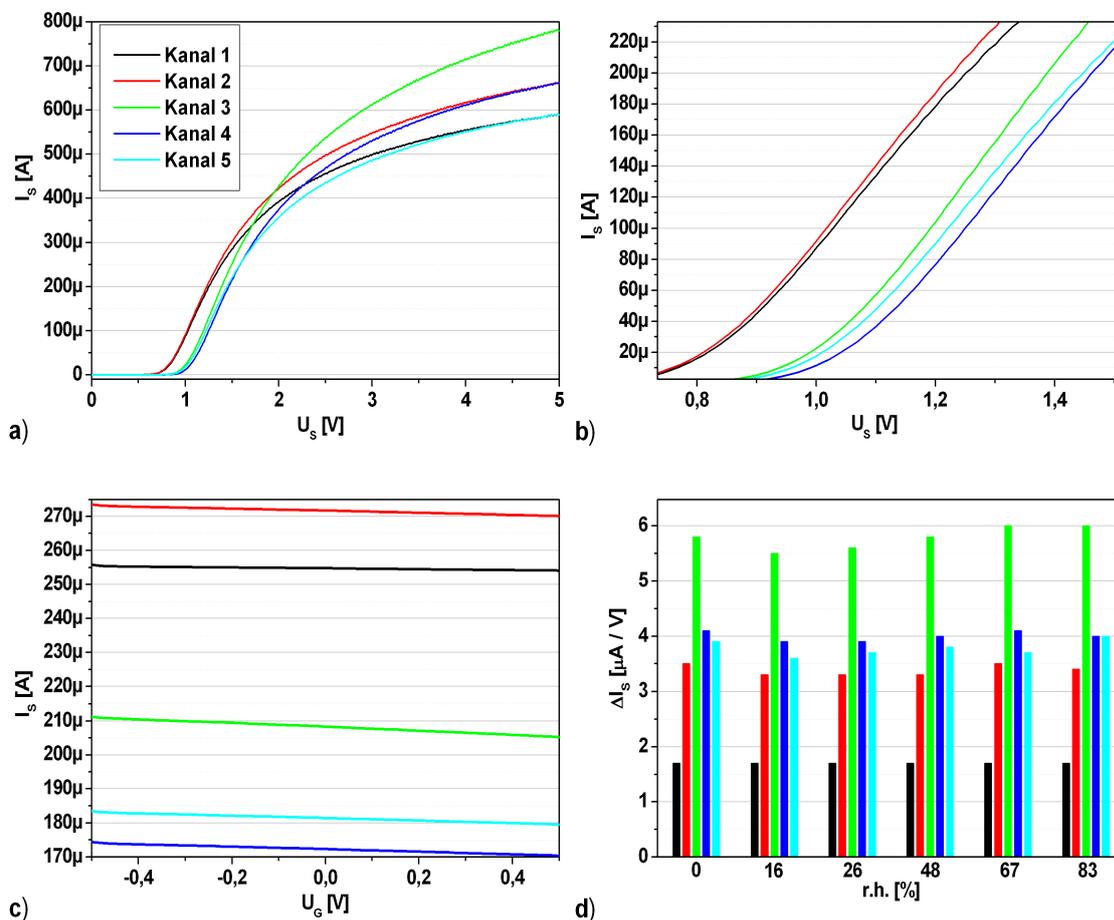


Abb. 5.13: Elektrische Charakterisierung eines Sensorarrays mit sensitiven Schichten. a) Transistorkennlinie. b) Detailausschnitt für den Bereich um die Einsatzspannung. c) Einkopplung eines Potentials am Suspended Gate bei trockener Luft. d) Vergleich der fünf Kanäle hinsichtlich der Änderung des Kanalstromes bei unterschiedlichen Feuchten.

Bei dem Vergleich mit den Erkenntnissen aus dem vorhergehenden Kapitel 5.3.1 (Sensorarray ohne sensitive Schichten) sind folgende Tatsachen auffallend:

- Die Steilheit der Transistoren ist bei Steuerung über Source, Drain und Wanne identisch zu den Ergebnissen des Arrays ohne sensitive Schichten (Abbildung 5.13a)
- Wie zuvor erreichen die Kanäle unterschiedliche Stromwerte für die Sättigung (Abbildung 5.13a)
- Eine Parallelverschiebung der Kennlinie für die Halbleiter-Kanäle eins und zwei (SnO_2/Pd , $\text{BaTiO}_3/\text{CuO}$) lässt auf eine Änderung der Austrittsarbeit aufgrund der unterschiedlichen Materialien schließen (Abbildung 5.13b)
- Die Verschiebung der PVP-Kennlinie ist weniger ausgeprägt
- Die Kanäle vier und fünf (TiN) liegen auf den Kennlinien des dotierten Siliziums. Ihre leichte Verschiebung gegeneinander wird in der unterschiedlich ausgeprägten Aufoxidation, entstanden während der Temperung der Dickschichten SnO_2/Pd , $\text{BaTiO}_3/\text{CuO}$, vermutet (Abbildung 5.13b)
- Die Einkopplung des Potentials am Gate ist deutlich niedriger als zuvor. Sie ist für alle Kanäle ähnlich, was auf eine gleichmäßige, aber erhöhte Luftspalthöhe von ca. $20\mu\text{m}$, vermutlich hervorgerufen durch Schmutzpartikel, schließen lässt (Abbildung 5.13c). Aufgrund der Kennlinienverschiebungen liegen die Ströme der einzelnen Kanäle trotz gleicher Potentiale an Source (1,4V) und Drain (1,2V) auf deutlich verschiedenen Niveaus
- Die Einkopplung des Suspended Gate Potentials über den Luftspalt ist feuchteunabhängig (Abbildung 5.13d)

Fazit: Das Array ist elektrisch gesehen funktionsfähig und daher zur Gasetektion auf Grund einer Änderung der Austrittsarbeit geeignet.

5.4 Gasmessungen

Es werden im folgenden die Ergebnisse der Gasmessungen für das dotierte Silizium und im Anschluss für das vollständig aufgebaute Sensorarray dargestellt.

5 Messungen mit FGFET-Sensorarrays und Ergebnisse

Der Gesamtfluss des Gases liegt konstant bei 1l/min und besteht aus synthetischer Luft mit einer relativen Feuchte von 33% (bei Raumtemperatur). Zur Messdatenerfassung wurde die Ausleseschaltung DAQ-S12 ohne Regelungsfunktion verwendet. Die hier dargestellten Ergebnisse wurden anschließend mit der Feedback-Schaltung überprüft und konnten bestätigt werden.

Das Versuchsprofil kann wie bereits bei den Kelvinsondenmessungen in sechs Phasen unterteilt werden.

- I. Stabilisierungsphase von 180 Minuten
- II. Beaufschlagung mit CO_2 in Stufen von 2000 bis 20000ppm
- III. Variation des CO-Partialdrucks in Stufen von 1000 bis 10000ppm
- IV. Beaufschlagung von NH_3 in Stufen von 5 bis 50ppm
- V. Beaufschlagung von NO_2 mit 12ppm
- VI. Änderung des relativen Feuchtegehalts im Bereich von 0% bis 40%

5.4.1 Sensorarray ohne sensitive Schichten

Die Ergebnisse für das ungeheizte Sensorarray mit strukturiertem Silizium-Gate, aber ohne sensitive Schichten zeigt Abbildung 5.14.

Die Signaländerungen aufgrund der Beaufschlagung mit den Zielgasen oder Feuchtwechseln sind gering. Zu sehen ist ein Oszillieren während der gesamten Messdauer. Dabei handelt es sich um ein Einstreuen externer elektromagnetischer Felder wegen der großen Anzahl an Messgeräten und Anlagen im Umfeld des Labors. Weiterhin erkennbar ist ein gewisses zeitabhängiges Driftverhalten des Arrays auf Grund von externen und internen Ladungsausgleichsvorgängen.

Zur besseren Interpretation der Gasmessung zeigt die Tabelle 5.1 die Signaleinkopplung über den Luftspalt bei Anlegen eines 100mV Impulses an das Suspended Gate.

Im Falle der reaktionsträgen Gase CO und CO_2 sind keine Signaländerungen zu erkennen. Die Antwort auf NO_2 ist im Oszillieren des Ausgangssignals kaum zu bestimmen. NH_3 zeigt eine schwache Reaktion für die Kanäle drei bis fünf. Die Ansprechzeit t_{90} für die Kanäle vier und fünf liegt mit $\simeq 4\text{min}$ um den Faktor vier über der Ansprechzeit bei den Kelvinsondenmessungen. Die Signaländerung, umgerechnet auf $\Delta\Phi$ am Suspended

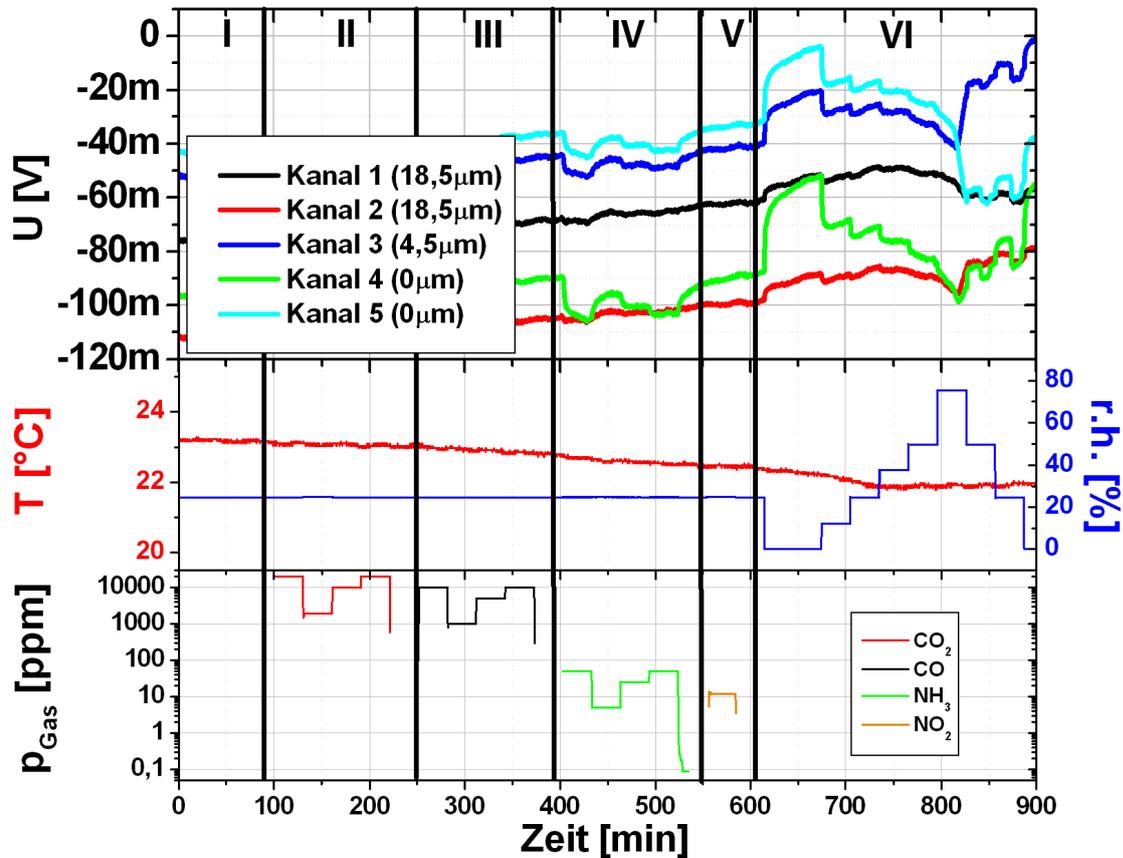


Abb. 5.14: Die Änderung der Austrittsarbeit als Reaktion des Sensorarrays mit strukturiertem Suspended Gate aus Silizium ohne sensitive Schichten.

Kanal Nr.	Vertiefung	Reaktion auf 100mV Gate-Impuls
1	18,5 μm	19,8mV
2	18,5 μm	21,1mV
3	4,5 μm	50,5mV
4	-	127,3mV
5	-	114mV

Tab. 5.1: Signalantwort für Silizium ohne sensitive Schichten auf 100mV Gate-Impuls.

Gate beträgt für die Erstbeaufschlagung mit 50ppm NH_3 maximal 13mV bzw. 8mV pro Dekade für den Anstieg von 5 auf 50ppm. Für die Kanäle eins und zwei geht das Ammoniak induzierte Signal fast vollständig im Rauschen des Sensors unter. Ob es sich bei den Reaktionen wirklich um eine Reaktion an dem Suspended Gate oder eine Oberflächenreaktion des Transducers handelt, ist schwer zu beurteilen.

5 Messungen mit FGFET-Sensorarrays und Ergebnisse

Ausgeprägtere Signaländerungen stellt man bei Feuchtewechseln fest. Bis zu einer relativen Feuchte von ungefähr 50% resultiert die Sensorverhalten in klaren Sprungantworten. Darüberhinaus ist eine klare Antwort nicht mehr gegeben. Die Sensorsignale driften stark, was auf einen geschlossenen Wasserfilm auf der Oberfläche und einem verstärkten Ladungsträgertransport schließen lässt.

5.4.2 Sensorarray mit sensitiven Schichten

In Analogie zu der obigen Messung wurde dasselbe Versuchsprofil für das vollständig aufgebaute Sensorarray benutzt. Das Array wurde ungeheizt bei Raumtemperatur betrieben. Die Umsetzung eines 100mV-Gate-Impulses fasst die folgende Tabelle 5.2 zusammen.

Kanal Nr.	Sensitive Schicht	Reaktion auf 100mV Gate-Impuls
1	SnO ₂ /Pd	6,3mV
2	BaTiO ₃ /CuO	15,4mV
3	PVP	20,5mV
4	TiN	14,6mV
5	TiN	15,1mV

Tab. 5.2: *Signalantwort der einzelnen sensitiven Kanäle des Sensorarrays auf 100mV Gate-Impuls.*

Man erkennt die gleichmäßigere, aber schwache Einkopplung, was auf einen größeren Luftspalt hinweist. Die Gründe dafür sind neben dem nicht einwandfreien Siebdruck (siehe z.B. Abbildung 4.11) eventuelle Verunreinigungen mit Partikeln während der Montage des Suspended Gate sowie eine nicht ausreichende Kontrolle der Kleberdosierung bzw. eine nicht genügend ausgeprägte Vertiefung für die Klebelaschen während des Flip Chip Prozesses. Bei Versuchen mit anderen aufgebauten Sensorarrays konnten Antworten von bis zu maximal 90mV erreicht werden, entsprechend einer zusätzlichen Luftspaltvergrößerung von ungefähr nur 1,5 μ m. Der Einfluss der Oberflächenrauigkeit aufgrund des Siebdrucks konnte bisher nicht eliminiert werden.

Das Ergebnis der Gasmessungen zeigt die Abbildung 5.15. Ein eindeutiges Ansprechverhalten auf die Zielgase ist erkennbar. Querempfindlichkeiten bei Beaufschlagung mit NH₃, NO₂ sowie bei Feuchtewechsel sind ebenso zu erkennen.

Eine vergrößerte Darstellung der einzelnen Intervalle der Zielgase zeigen die Abbildungen 5.16 - 5.19.

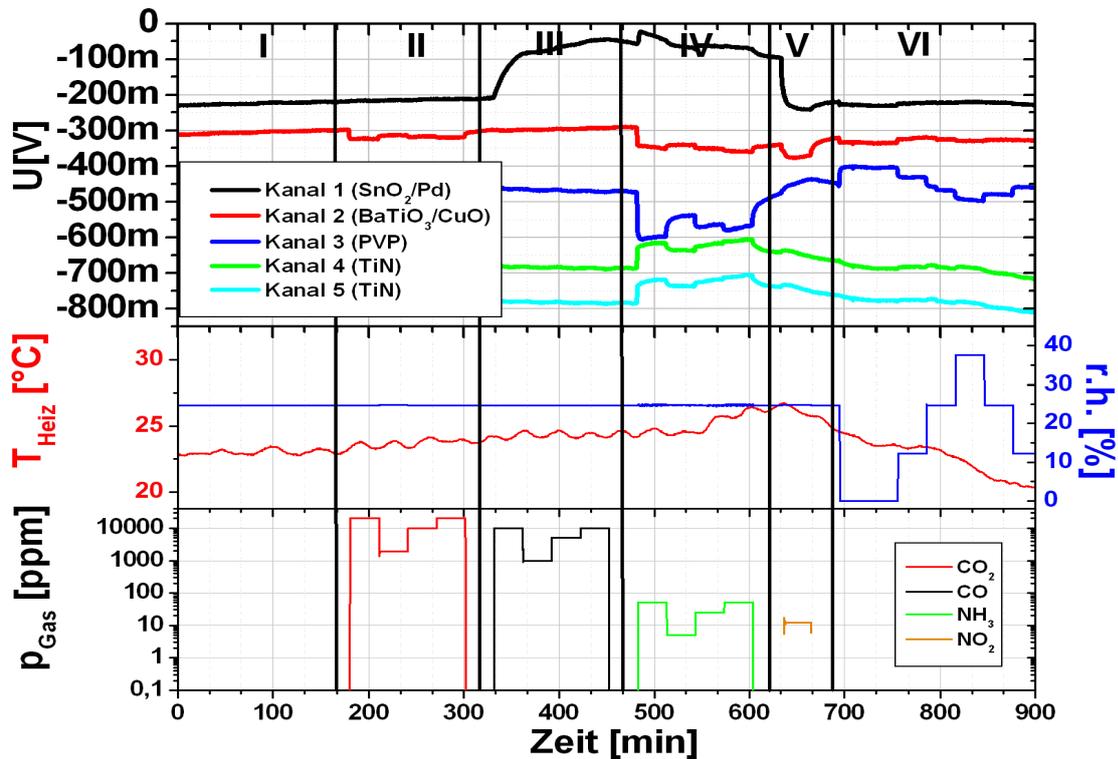


Abb. 5.15: Reaktion des Sensorarrays auf unterschiedliche Zielgase.

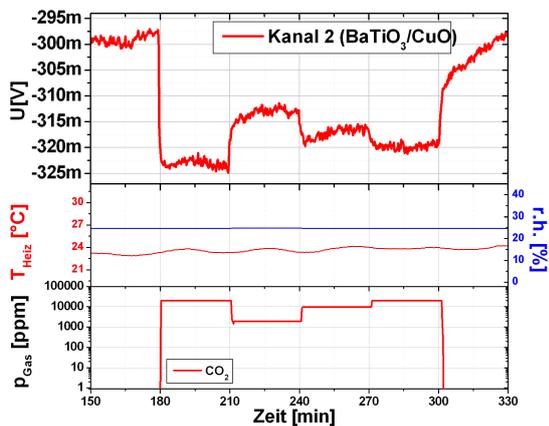


Abb. 5.16: Detektion von CO_2 mit $\text{BaTiO}_3/\text{CuO}$.

Die niedrigen Werte von 10mV pro Dekade bei $\text{BaTiO}_3/\text{CuO}$ werden auf Alterungserscheinungen der sensitiven Schicht zurückgeführt. Der Adsorptionsmechanismus beruht bei den Metalloxiden auf einer Verdrängung des auf der Oberfläche adsorbierten Sauerstoffs durch das Zielgas. Mit fortschreitender Lagerung sowohl der Kelvinproben als auch der FETs wurde ein zunehmender Verlust der Sensitivität festgestellt. Durch Temperung bei Temperaturen um 200°C konnte die Sensitivität durch Aufoxidation wieder teilweise reaktiviert werden. Den Effekt der geringeren CO_2 -Sensitivität des FETs verglichen mit den Kelvinmessungen findet man auch bei Simon et al. in [63].

5 Messungen mit FGFET-Sensorarrays und Ergebnisse

Für die CO-Detektion liegen die Werte der Austrittsarbeitänderung mit 33mV pro Dekade deutlich niedriger als bei den Kelvinmessungen, decken sich aber immer noch mit den Ergebnissen aus [80]. Neben den Alterungserscheinungen kann hier die Art der Palladiumpräparation als Grund angesehen werden. Die Kelvinproben wurden in eine Lösung getaucht. Die FET-Proben dagegen wurden partiell mit Hilfe einer Maske besprüht, um eine Kontamination der übrigen sensitiven Bereiche zu verhindern.

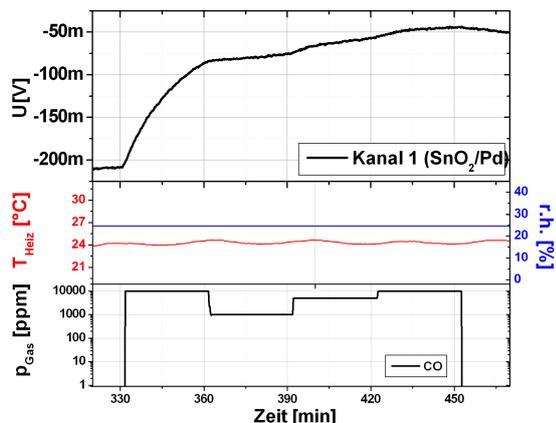


Abb. 5.17: CO-Detektion mit SnO_2/Pd .

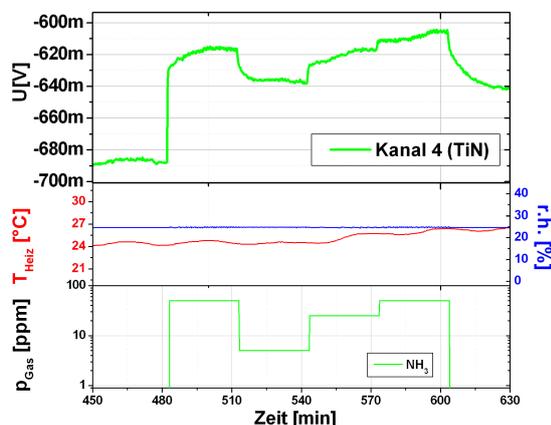


Abb. 5.18: Detektion von NH_3 mit TiN .

Die Sensitivität des PVP liegt mit 22mV auf +10% r.h. nur leicht unterhalb der durch die Kelvinsonden ermittelten Sensitivität von 28mV. Vermutet wird eine geringe Deformation des Druckbildes auf Grund der engen Vertiefungsstrukturen sowie eine teilweise Schädigung während des Versuchs der Aufoxidation von $\text{BaTiO}_3/\text{CuO}$ und SnO_2/Pd .

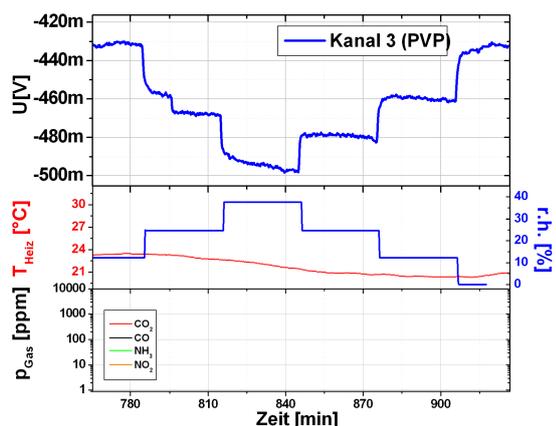


Abb. 5.19: Feuchte-Detektion mit PVP.

5.5 Realmessungen im Brandversuchslabor

Die Gassensitivität auf die Zielgase, umgerechnet auf $\Delta\Phi$, ist nochmals in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

Sensitive Schicht	Zielgas	Änderung
BaTiO ₃ /CuO	CO ₂	-10mV/Dekade
SnO ₂ /Pd	CO	+33mV/Dekade
TiN	NH ₃	+27mV/Dekade
PVP	H ₂ O	-22mV (auf+10% r.h.)

Tab. 5.3: Übersicht über die Austrittspotentialänderungen der verschiedenen, sensitiven Kanäle auf das jeweilige Zielgas.

Fazit: Trotz der geringen Werte für die Änderungen der Austrittsarbeit sind die Zielgase aufgrund der Wahl geeigneter sensitiver Schichten und Auslese-Elektroniken eindeutig zu detektieren und quantitativ zu bestimmen. Es erwies sich als möglich, mit dem hybrid integrierten Sensorarray qualitativ gleichwertige Signale im Vergleich zu Einzelsensoren zu erreichen.

5.5 Realmessungen im Brandversuchslabor

Die Messungen im Brandversuchslabor wurden an der Fachhochschule Aargau, Institut für Sensoren und Signale, in der Schweiz durchgeführt. Sie orientieren sich an den nach der Normenreihe DIN EN 54, insbesondere DIN EN 54-7:2000 *Brandmeldeanlagen* [78], durchgeführten Testfeuern TF1 bis TF6.

5.5.1 Brandversuchskammer und Sensoraufbau

Als Brandversuchsraum stand eine miniaturisierte Version des normierten Brandversuchsraums nach DIN EN 54 zur Verfügung. Ein Foto der Kammer zeigt die Abbildung 5.20. Das Volumen des Innenraums beträgt ca. 1m³. Die Wände sind aus Acrylglas. Die Decke und der Boden bestehen aus Metall.

Für die Analyse der Brandverläufe standen ein Gasanalysegerät (Horiba, Modell PG 250), ein kommerzieller Feuchte-/Temperatursensor (Rotronic) sowie ein optischer Transmissionsensor (Mirex) zur Verfügung. Die Lichtquelle des Mirex (rechte Seite außerhalb der Box) strahlt durch die Box und wird an einem Spiegel auf der anderen Seite außerhalb der Kammer reflektiert. Die Verringerung der Reflexion auf Grund von

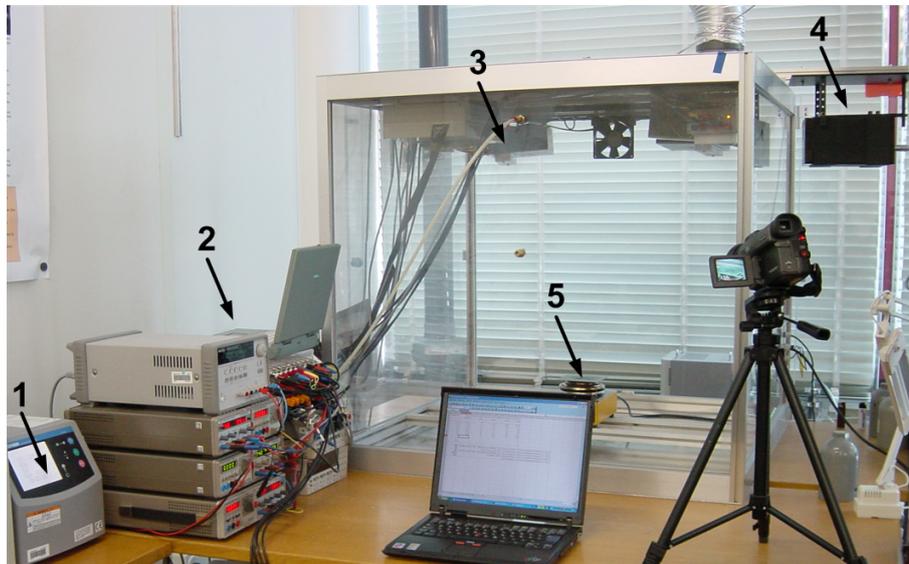


Abb. 5.20: Foto der verwendeten miniaturisierten Brandkammer an der FH Aargau und dem dazugehörigen Messaufbau mit Gasanalysegerät (1), Stromversorgung und Messdatenerfassung (2), Sensoren (3), Durchlichtmessgerät (4) und Brandherd (5).

Partikelstreuung in der Kammer bestimmt den Transmissionswert. Der kombinierte Feuchte-/Temperatursensor befindet sich im oberen Deckenbereich. Mit dem portablen Gas-Analysator wurden die Gase CO_2 , CO , SO_2 , NO_x und Sauerstoff aufgezeichnet. Die zusammengefasste Auflistung der verwendeten Analysegeräte zeigt Tabelle 5.4.

Messparameter	Analysegerät	Messbereich
Temperatur	Rotronic	0-100°C
relative Luftfeuchte	Rotronic	5-95%
CO_2	Horiba	0-5%
CO	Horiba	0-2000ppm
SO_2	Horiba	0-200ppm
NO_x	Horiba	0-50ppm
Transmission	Mirex	0-100%

Tab. 5.4: Auflösevermögen der eingesetzten Analysegeräte.

Der Brandherd befindet sich zentral am Boden in der Mitte der Kammer. Um mit der Größe des Brandraumes zu korrespondieren, werden die Brandmaterialien gemäß der Skalierung des Norm-Brandversuchsraumes ebenfalls herunterskaliert, siehe Tabelle 5.5. Die durchgeführten Brandversuche werden mit Testfeuer (TF) 1 bis 6 bezeichnet.

5.5 Realmessungen im Brandversuchslabor

Testfeuer	Brandmaterial und Zusammensetzung
TF1	5 Buchenklötze a $20 \times 35 \times 10 \text{mm}^3$ in Pyramidenanordnung (2-2-1) in 55mm Durchmesser Glasschale mit 5ccm Ethanol
TF2	2 Buchenklötze a $20 \times 35 \times 10 \text{mm}^3$
TF3	13 Lunten a 135mm, Dicke 4mm, 0,6g/Stck
TF4	2 Schaumstoff $70 \times 70 \times 20 \text{mm}^3$ + 0,2ccm Spiritus
TF5	10ml n-Heptan mit 3% Toluol in Eisenschale $32 \times 32 \times 15 \text{mm}^3$
TF6	10ml Ethanol, Reinheit 90% in Eisenschale $32 \times 32 \times 15 \text{mm}^3$

Tab. 5.5: Art der Testfeuer und die verwendeten Brandmaterialien.

Zur besseren Beurteilung der Brandgassignale waren die Sensoren zur Temperaturisolation durch ein Teflongehäuse geschützt. Die Entfernung von der Brandherdoberfläche zu den Sensorarrays betrug ca. 76cm. Ein poröser Teflonfilter schützte vor dem Eindringen von Partikeln und somit vor der Zerstörung des Sensors (siehe Abbildung 5.21).

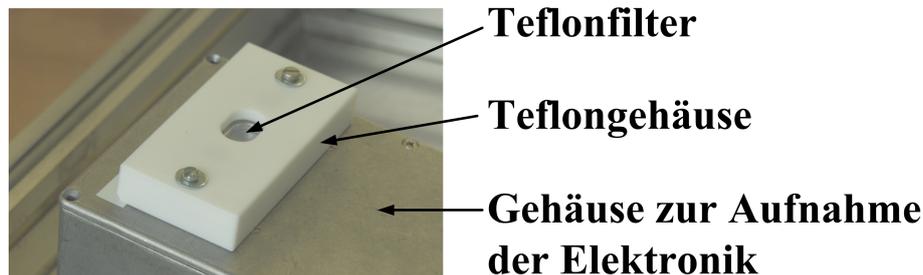


Abb. 5.21: Foto des Sensoraufbaus. Das Sensorarray ist durch Teflonfilter und Teflongehäuse vor Verschmutzung durch Rauchpartikel und unkontrolliertem Temperaturanstieg geschützt. Die Feedback-Schaltung befindet sich darunter in einem massiven Metallgehäuse.

Für sämtliche Brandversuche wurde die Feedback-Schaltung mit einem hohen Verstärkungsfaktor für das Ausgangssignal verwendet. Jede Art Testfeuer wurde mehrfach wiederholt. Jedem Brand ging eine kurze, fünfminütige Stabilisierungsphase voraus. Jedem Brand folgte eine zweite Stabilisierungsphase zur weiteren Beobachtung des Sensorverhaltens.

Eine Zusammenfassung der Signalverläufe aus den Kapiteln 5.2 - 5.4 zur besseren Interpretation der folgenden Brand-Messergebnisse gibt die Tabelle 5.6.

Zielgas	Sensitive Schicht	Oberflächenpotential bei Gasbeaufschlagung	Kelvin-signal	Strom $ I_{DS} $	DAQ-S12 $ U(I_{DS}) $	Feedback-Schaltung
CO	BaTiO ₃ /CuO					
CO	PVP					
CO	SnO ₂ /Pd	positiv	negativ	sinkt	sinkt	↑
CO	TiN					
CO ₂	BaTiO ₃ /CuO	negativ	positiv	steigt	steigt	↓
CO ₂	PVP					
CO ₂	SnO ₂ /Pd					
CO ₂	TiN					
H ₂ O	BaTiO ₃ /CuO	positiv	negativ	sinkt	sinkt	↑
H ₂ O	PVP	negativ	positiv	steigt	steigt	↓
H ₂ O	SnO ₂ /Pd	positiv	negativ	sinkt	sinkt	↑
H ₂ O	TiN	positiv	negativ	sinkt	sinkt	↑
NH ₃	BaTiO ₃ /CuO	negativ	positiv	steigt	steigt	↓
NH ₃	PVP	negativ	positiv	steigt	steigt	↓
NH ₃	SnO ₂ /Pd	positiv	negativ	sinkt	sinkt	↑
NH ₃	TiN	positiv	negativ	sinkt	sinkt	↑
NO ₂	BaTiO ₃ /CuO	negativ	positiv	steigt	steigt	↓
NO ₂	PVP	positiv	negativ	sinkt	sinkt	↑
NO ₂	SnO ₂ /Pd	negativ	positiv	steigt	steigt	↓
NO ₂	TiN	positiv	negativ	sinkt	sinkt	↑

Tab. 5.6: Qualitative Gegenüberstellung der Signalauswertung bei der Gasadsorption an den unterschiedlichen, sensitiven Schichten.

5.5.2 Offener Buchenholzbrand

Die durchgeführten Versuche zum offenen Buchenholzbrand orientieren sich an dem Testfeuer TF1 der Norm DIN EN 54. Die Fotos in der Abbildung 5.22 zeigen den Versuchsaufbau und den Ablauf des Brandes.

Die Holzklötze werden pyramidenförmig gestapelt, mit 5ccm Ethanol als Zündhilfsmittel getränkt und entzündet. Zunächst verbrennt ausschließlich der Alkohol. Das Buchenholz schwelt. Beim Erreichen der Zündtemperatur entflammt das Holz und brennt selbserhaltend.

5.5 Realmessungen im Brandversuchslabor

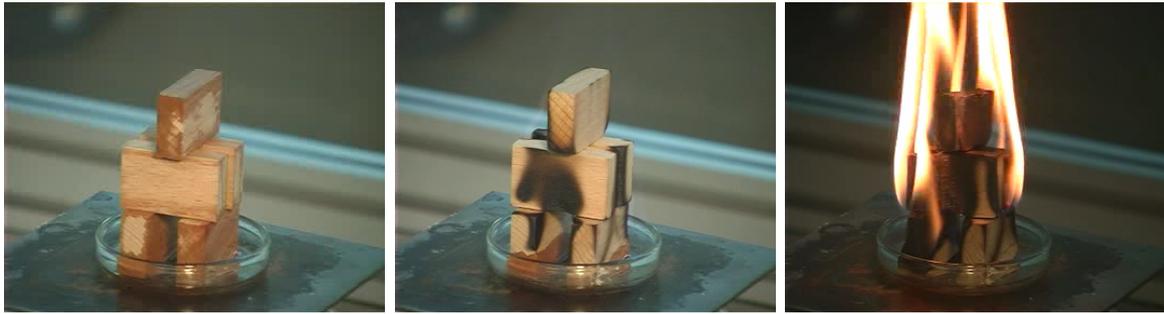


Abb. 5.22: Brandverlauf des offenen Zellulosebrandes (Buchenholz). a) Pyramidenartiger Aufbau, getränkt mit Ethanol. b) Abbrennphase des Ethanols während der ersten Minuten. c) Vollentwickelter Brand nach fünf Minuten.

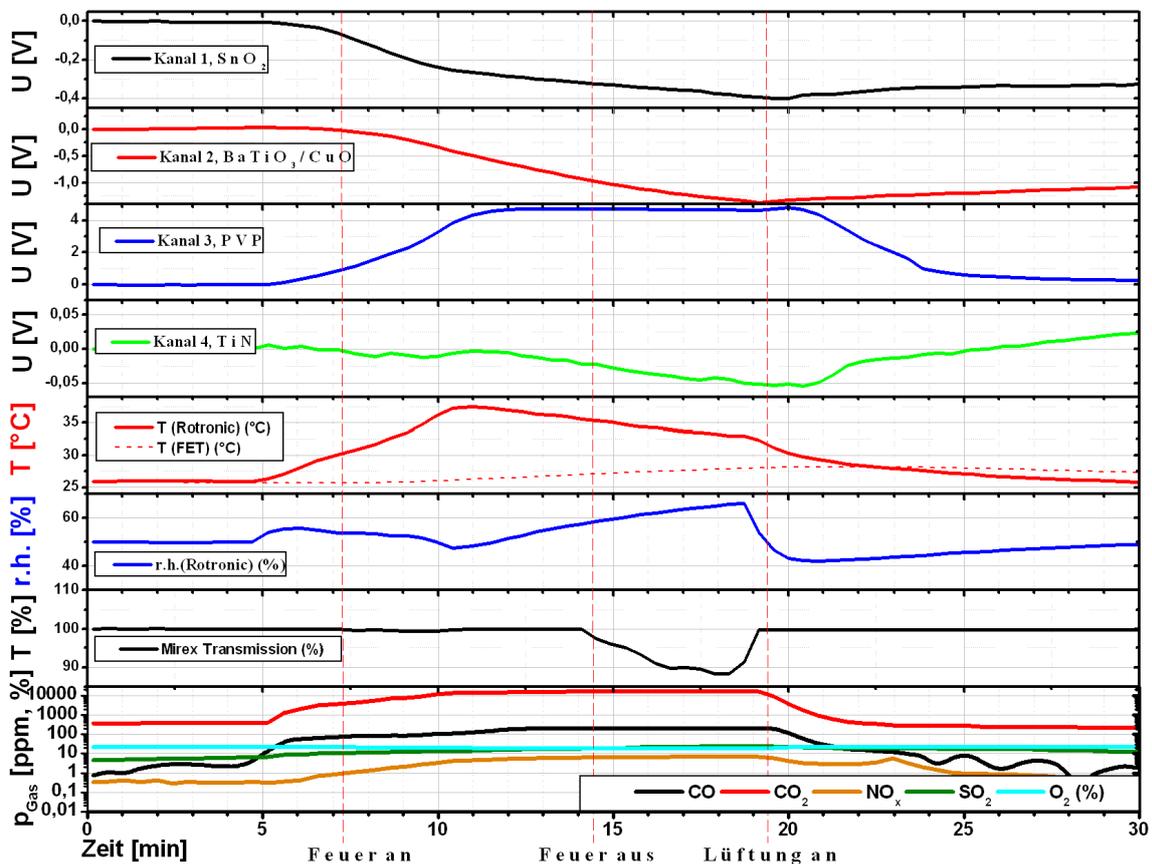


Abb. 5.23: Brandverlauf des offenen Zellulosebrandes (Buchenholz)

Brandgasentwicklung: Zu erwartende Gase sind CO_2 , NO_x , H_2 , Wasser, niedere Alkohole und Aldehyde, Essigsäure, verschiedene Kohlenwasserstoffe (siehe Tabelle 2.1). Beobachtet wird eine sofort einsetzende Gasentwicklung von CO_2 bis 16800ppm bis

5 Messungen mit FGFET-Sensorarrays und Ergebnisse

zum Einschalten der Lüftung. Die CO-Konzentration steigt bis auf 520ppm und NO_x auf 8ppm. Sie erreichen nach dem Abbrennen des Ethanol's ein erstes Plateau und steigen mit der Entzündung des Holzes selber weiter an. Nach fünf Minuten erreicht der Brand seine maximale Intensität und klingt langsam wieder ab. Die Werte der Brandgasentwicklung stagnieren.

Temperatur, Feuchte, Transmission: Die Temperatur in der Box steigt zügig mit der Zündung an, die Temperatur der FETs nur gering. Mit dem Erreichen der maximalen Temperatur innerhalb der Kammer beginnt der Feuchteanstieg. Die Rauchentwicklung erfolgt erst nach Abbrennen des Ethanol's, ca. 7 Minuten nach Zündung des Brandes. Der Temperaturanstieg beträgt 12,5K, gemessen mit dem Rotronic-Sensor, bzw. ca. 4K, gemessen mit dem Array-Temperatursensor. Die Transmission sinkt auf Werte von ca. 54%.

Sensorarray: Die Reaktion der Kanäle 1 (SnO₂/Pd) und 3 (PVP) folgen unmittelbar der Zündung, jedoch mit unterschiedlichem Vorzeichen. Die positive Entwicklung des PVP-Kanals kann auf NO_x deuten, ebenso die negative Änderung von Kanal 1. Der Kanal 2 (BaTiO₃/CuO) folgt mit einer Verzögerung von zwei Minuten, was in etwa der Abbrandphase des Ethanol's entspricht. Die Signaländerung ist negativ als ein Indiz für CO₂ und/oder NO_x.

5.5.3 Offener Kunststoffbrand

Der offene Kunststoffbrand (TF4 nach DIN EN 54) von Polyurethan, dargestellt in Abbildung 5.24, ist der Brand mit der größten Dynamik aller durchgeführten Testbrände. Der Brand ist mit der Zündung bereits voll entwickelt.



Abb. 5.24: Ablauf des offenen Kunststoffbrandes. Polyurethan vor der Zündung, nach 30 Sekunden, nach einer Minute.

5.5 Realmessungen im Brandversuchslabor

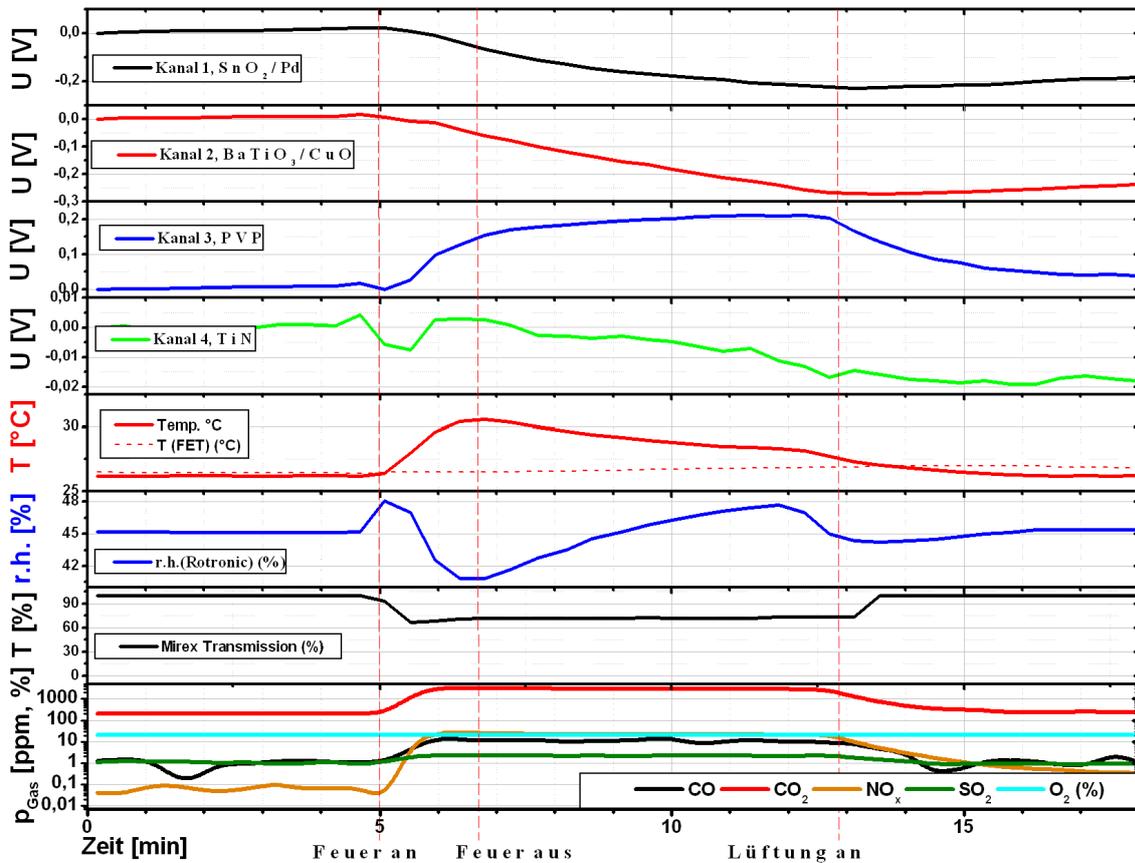


Abb. 5.25: Brandverlauf des offenen Kunststoffbrandes (Polyurethan).

Brandgasentwicklung: Zu erwartende Gase sind CO , CO_2 , NO_x , Wasser, verschiedene Kohlenwasserstoffe, Amine, Ammoniak, Cyanwasserstoff, Nitrile, z.T. Aldehyde, Carbonsäuren, Isocyanate (siehe Tabelle 2.1).

CO_2 , CO und NO_x entwickeln sich unmittelbar nach dem Zünden des Brandes. Nach weniger als zwei Minuten erlischt der Brand. Die Brandgaswerte stagnieren bis zum Einschalten der Lüftung. Bei den entstehenden Brandgasen werden Konzentrationen von 3200ppm für CO_2 , 12ppm CO und beachtenswerte 26ppm für NO_x aufgezeichnet.

Temperatur, Feuchte, Transmission: Die Temperatur in der Box entwickelt sich mäßig. Der Temperaturanstieg am FET ist vernachlässigbar. Die relative Feuchte ist leicht oszillierend. Trotz heftiger Rußentwicklung sinkt der Wert für die Transmission innerhalb von 40 Sekunden auf lediglich 66% aufgrund der Kürze des Brandes. Der Temperaturanstieg beträgt auf Grund der kurzen Dauer nur 4K, gemessen mit dem Rotronic-Sensor, bzw. 0,5K, gemessen mit dem Array-Tempersensur.

Sensorarray: Alle Kanäle reagieren unmittelbar nach der Zündung. Die Signalände-

5 Messungen mit FGFET-Sensorarrays und Ergebnisse

rungen der Kanäle weisen dieselben Tendenzen auf wie beim offenen Buchenholzfeuer. Die langsamen Änderungen der Kanäle 1, 2 und vier in Verbindung mit dem schnellen Abfall des Kanals 3 deuten auf NO_x hin.

5.5.4 Pyrolyseschwelbrand

Die Abbildung 5.26 zeigt den Aufbau und Ablauf der Brandentwicklung durch Pyrolyse (TF2 nach DIN EN 54). Zwei Holzklötzchen werden nebeneinander auf eine Herdplatte gelegt, und die Platte wird mit einer Leistung von 450 Watt betrieben. Es entwickelt sich ein Schwelbrand mit leichtem Glimmen, einem Verkohlen des Holzes und starker Partikelbildung. Die Dynamik ist mäßig. Ein eindeutiges Ende des Brandes ist aufgrund der starken Verrauchung nicht erkennbar. Nach 23 Minuten wird die Heizplatte ab- und die Lüftung eingeschaltet.



Abb. 5.26: Brandverlauf des Pyrolyseschwelbrandes. Pyrolyse mit Rauchentwicklung nach drei Minuten und vollständig verrauchter Kammer nach sieben Minuten.

Brandgasentwicklung: Zu erwartende Gase sind CO_2 , NO_x , H_2 , Wasser, niedere Alkohole und Aldehyde, Essigsäure, verschiedene Kohlenwasserstoffe (siehe Tabelle 2.1). Der Konzentrationsanstieg von CO setzt unmittelbar mit dem Testfeuerbeginn ein und erreicht stetig steigend, bis zum Einschalten der Lüftung einen Wert von über 700ppm. Der Wert für Kohlendioxid steigt ebenfalls mit dem Testbeginn kontinuierlich an und erreicht bis zum Einschalten der Lüftung 2500ppm. Die Bildung von NO_x setzt verzögert ein und steigt bis auf knapp 1ppm.

Temperatur, Feuchte, Transmission: Der Temperaturanstieg beträgt acht Kelvin, gemessen mit dem Rotronic-Sensor, bzw. 2,5K, gemessen mit dem Array-Temperatursensor. Der Feuchtesensor zeigt zunächst einen leichten Anstieg und nach 5 Minuten einen Abfall. Bei dem Abfall handelt es sich wahrscheinlich um ein Artefakt, entstanden durch

5.5 Realmessungen im Brandversuchslabor

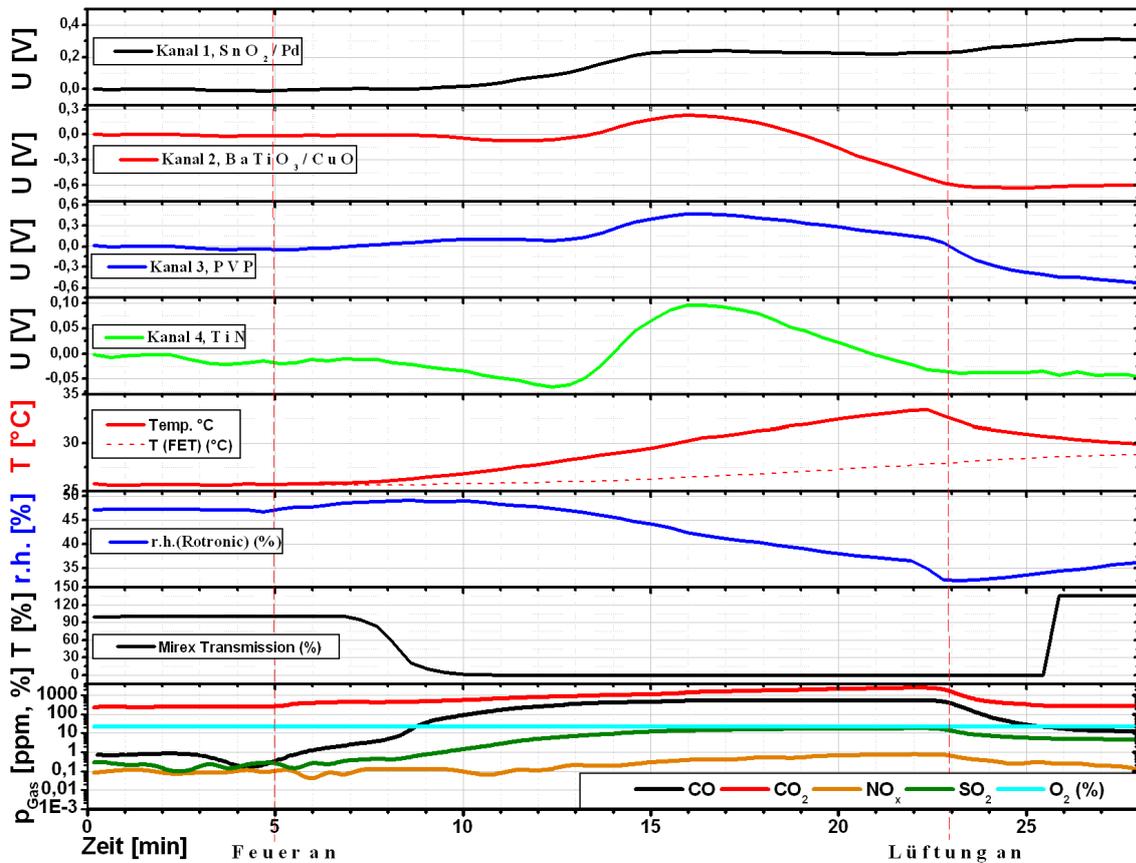


Abb. 5.27: Brandverlauf des Pyrolyseschmelbrandes.

die höhere Temperatur. Die Transmission sinkt nach einer Verzögerung von ungefähr 1,5 Minuten innerhalb von fünf Minuten auf Null.

Sensorarray: Die Signalentwicklung ist träge. Die Änderung für SnO₂/Pd ist positiv, entsprechend der Signaländerung bei CO-Beaufschlagung. Mit Einsetzen der NO_x-Konzentration und der sinkenden relativen Feuchte entwickelt sich das Signal des PVP-Kanals, während die Kanäle TiN und BaTiO₃/CuO sich jedoch entgegen gesetzt verhalten.

5.5.5 Glimmschmelbrand

Die Abbildung 5.28 zeigt den Aufbau und Ablauf eines Baumwoll-Schmelbrandes (TF3 nach DIN EN 54).

13 Baumwollfäden mit einer Länge von jeweils 13cm werden ringförmig aufgehängt und mittels Feuerzeug zum Glimmen ohne Flammenbildung gebracht. Es entwickelt sich ein



Abb. 5.28: Brandverlauf des Glimmschwelbrandes. a) Baumwollfäden. b) Pyrolyse mit Rauchentwicklung nach fünf Minuten. c) Stark verrauchte Kammer nach zehn Minuten.

Schwelbrand mit leichtem Glimmen, starker heller Partikelbildung. Die Verrauchung setzt nach ca. zweieinhalb Minuten bei mäßiger Dynamik ein. Eine exakte Bestimmung des Brandendes ist aufgrund der starken Verrauchung nicht möglich. Nach 15 Minuten wird die Lüftung eingeschaltet.

Brandgasentwicklung: Zu erwartende Gase sind CO , CO_2 , NO_x , H_2 , Wasser, verschiedene Kohlenwasserstoffe, Ammoniak, Cyanwasserstoff, Schwefelwasserstoff (siehe Tabelle 2.1).

Die Konzentrationen steigen unverzüglich mit der Zündung an. Die CO -Konzentration erreicht hier ihr Maximum aller Brände von über 1000ppm nach acht Minuten. Der Wert für das Kohlendioxid liegt bei 3600ppm. Für NO_x wird ein Wert von 3ppm gemessen.

Temperatur, Feuchte, Transmission: Die Temperaturentwicklung kann vernachlässigt werden. Es wird am Sensorarray eine Erhöhung von 0,5K gemessen, in der Kammer 1 Kelvin. Eine Erhöhung der relativen Feuchte ist daher gut möglich. Sie steigt von 51% bei Brandanfang auf 57% bei Einschalten der Lüftung. Die Transmission sinkt innerhalb von drei Minuten auf 50 Prozent und bis zum Einschalten der Lüftung bis auf Null.

Sensorarray: Die Signalentwicklung der Kanäle 1 bis 3 besitzt eine linear-ähnliche Ausprägung. SnO_2/Pd verhält sich ähnlich wie beim Pyrolyseschwelbrand. Das stetig steigende PVP-Signal kann vom NO_x -Anteil verursacht werden.

5.5 Realmessungen im Brandversuchslabor

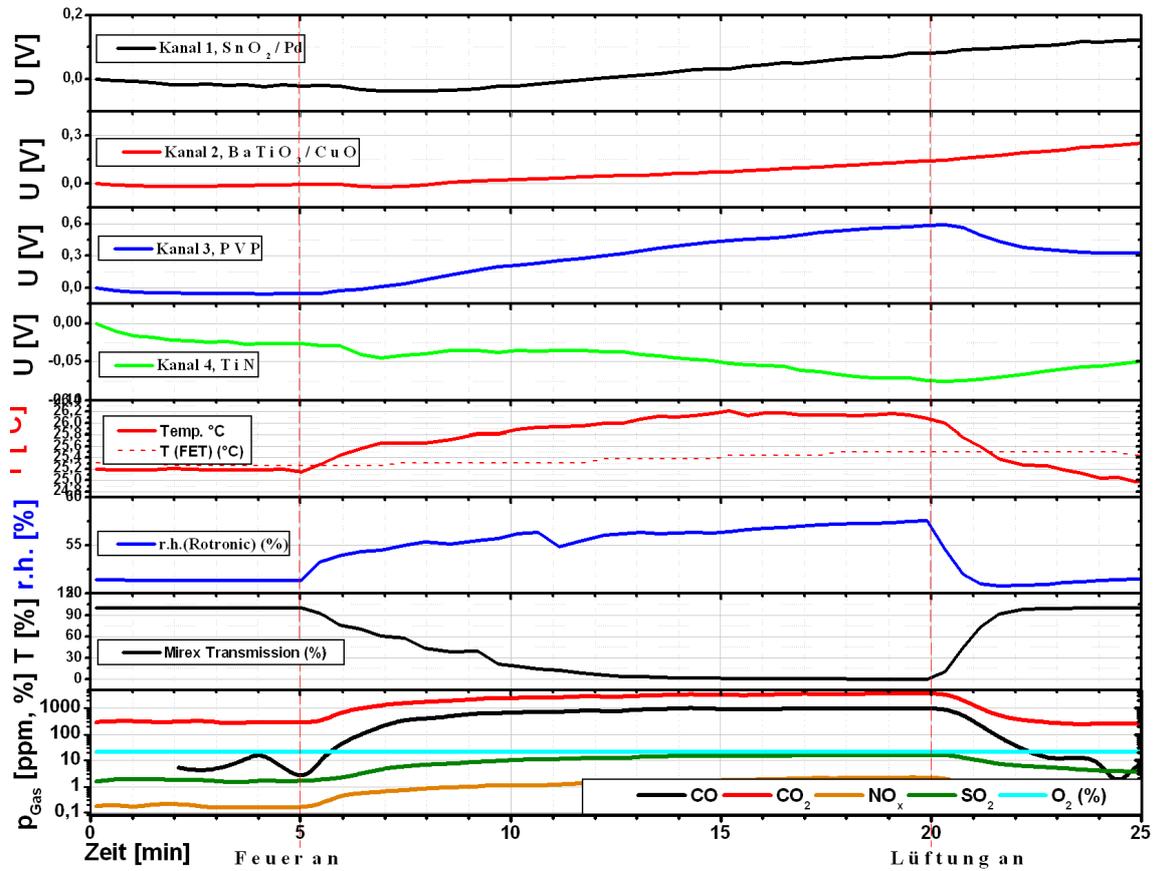


Abb. 5.29: Brandverlauf des Glimmschmelbrandes.

5.5.6 Offener Flüssigkeitsbrand (n-Heptan)

Die Abbildung 5.30 zeigt den Aufbau und Ablauf eines offenen Flüssigkeitsbrandes mit n-Heptan und 3% Toluol (TF5 nach DIN EN 54).



Abb. 5.30: Brandverlauf des offenen Flüssigkeitsbrandes (n-Heptan). a) Versuchsaufbau. b) Vollentwickelter Brand sechs Minuten nach der Zündung.

5 Messungen mit FGFET-Sensorarrays und Ergebnisse

10ml Flüssigkeit werden mit einem Feuerzeug entzündet. Nach knapp vier Minuten hat der Brand sich voll entwickelt. Er brennt mit einer ausgeprägten intensiv leuchtenden Flamme, begleitet von leichter Rußbildung. Nach acht Minuten ist der Brand beendet.

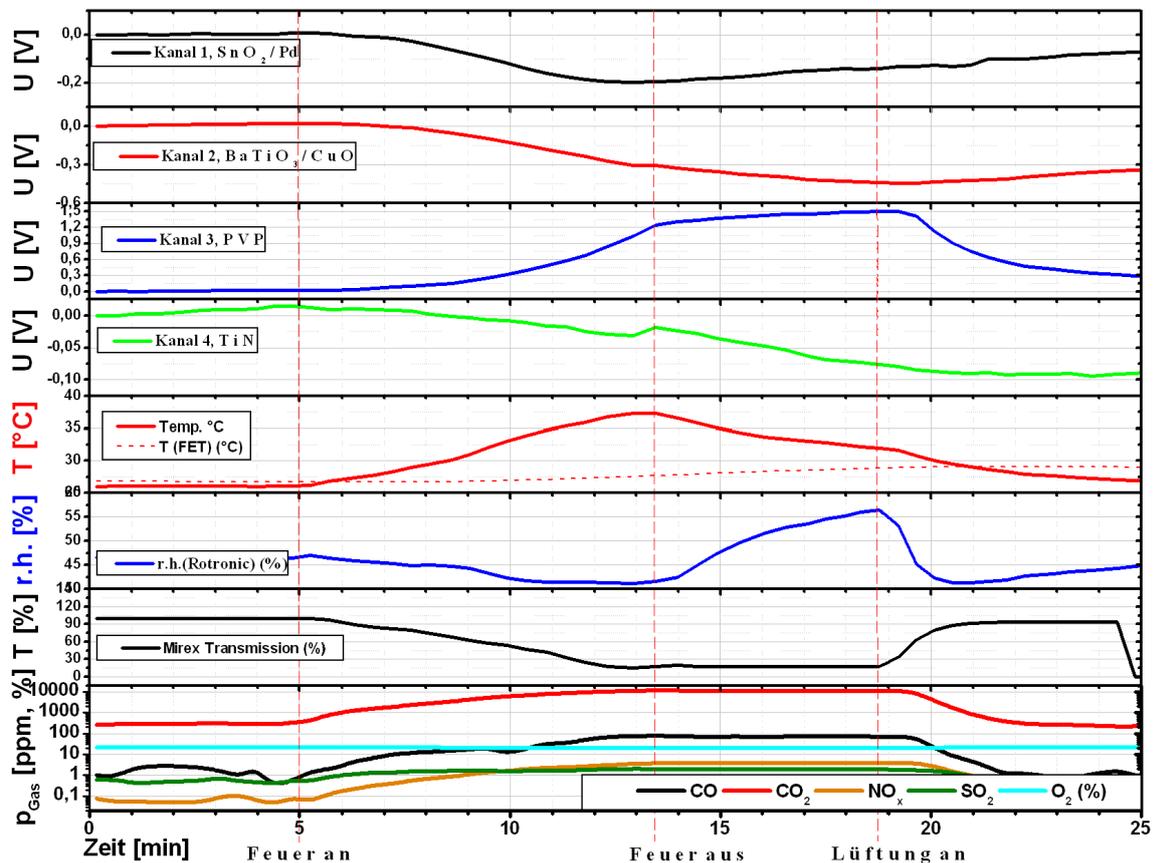


Abb. 5.31: Brandverlauf des offenen Flüssigkeitsbrandes (*n*-Heptan).

Brandgasentwicklung: Zu erwartende Gase sind CO, CO₂, Wasser (siehe Tabelle 2.1).

Der Konzentrationsanstieg von CO und CO₂ setzt unmittelbar mit dem Testfeuerbeginn ein. Das Konzentrationsmaximum wird nach ca. fünf Minuten erreicht, also vor dem Brandende. Die Werte liegen für CO₂ bei 11500ppm und für CO bei 50ppm. Für NO_x wird ein Wert von knapp 4ppm aufgezeichnet.

Temperatur, Feuchte, Transmission: Die Temperatur steigt kontinuierlich bis zum Einschalten der Lüftung an. Der Anstieg beträgt innerhalb der Kammer 11K, gemessen mit dem Rotronic-Sensor, bzw. 2K, gemessen mit dem Array-Temperatursensor. Der Feuchtesensor zeigt zunächst einen leichten Abfall aufgrund der schnell ansteigenden Temperatur und nach dem Brandende bei abfallender Temperatur schließlich

einen Anstieg der relativen Feuchte. Ein Verlust der Transmission setzt bereits nach 30 Sekunden ein, sie sinkt bis zum Brandende auf einen Wert von 15%.

Sensorarray: Der Signalverlauf des Sensorarrays ähnelt sehr dem Verlauf beim offenen Buchenholzfeuer. Die Absolutwerte der Signaländerungen sind jedoch geringer und ähneln diesbezüglich dem offenen Kunststoffbrand.

5.5.7 Offener Flüssigkeitsbrand (Ethanol)

Die Abbildung 5.32 zeigt den Aufbau und Ablauf eines offenen Flüssigkeitsbrandes mit Ethanol (TF6 nach DIN EN 54). 10ml Flüssigkeit werden mit einem Feuerzeug entzündet. Das Ethanol verbrennt mit einer schwachen, blassen Flamme. Nach 13 Minuten ist der Brand beendet.



Abb. 5.32: Brandverlauf des offenen Flüssigkeitsbrandes (Ethanol). a) Versuchsaufbau. b) Vollentwickelter Brand mit schwacher, blasser Flamme zehn Minuten nach dem Brandbeginn.

Brandgasentwicklung: Zu erwartende Gase sind CO_2 , Wasser (siehe Tabelle 2.1). Der Konzentrationsanstieg erfolgt unmittelbar mit der Zündung. Es werden 8000ppm CO_2 und 5ppm CO gemessen. Für NO_x wird ein Wert von ca. 1,5ppm registriert.

Temperatur, Feuchte, Transmission: Die Temperatur steigt kontinuierlich bis zum Erlöschen des Brandes um 7K innerhalb der Kammer, bzw. 2K am Sensor an. Der Feuchtesensor zeigt ebenfalls einen kontinuierlichen Anstieg der relativen Feuchte von 46% auf 61% bei Brandende an, was auf die Bildung von Wasser schließen lässt. Eine Änderung der Transmission kann nicht festgestellt werden.

Sensorarray: Die Signalantworten entsprechen qualitativ denjenigen der übrigen offenen Brände.

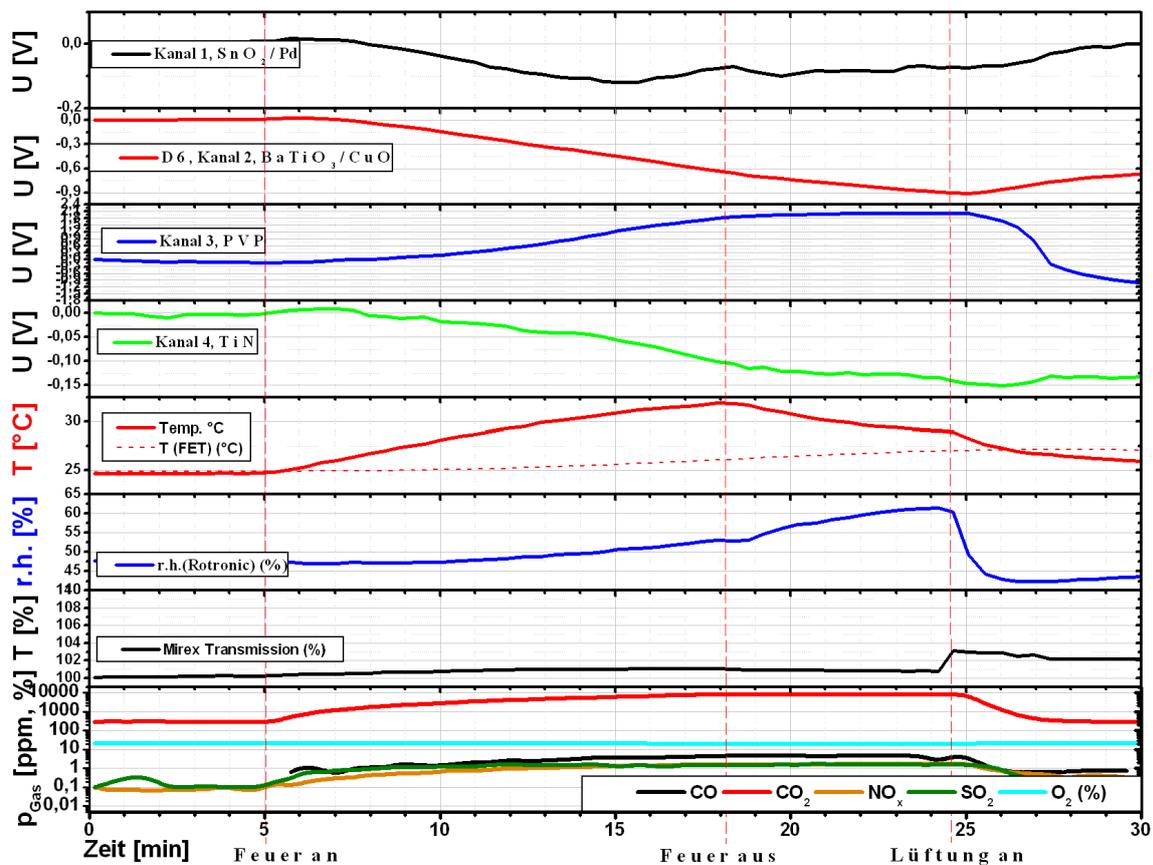


Abb. 5.33: Brandverlauf des offenen Flüssigkeitsbrandes (Ethanol).

Zusammenfassung und Fazit der Messergebnisse:

Die oben gezeigten Ergebnisse stehen exemplarisch für eine Versuchsreihe von insgesamt 34 Testfeuern innerhalb von einer Woche. Sämtliche hier in dem Kapitel 5 vorgestellten Messungen konnten mit demselben Sensorarray defektfrei durchgeführt werden. Sowohl die elektrische Charakterisierung mit dem Semiconductor Analyzer, die Gasmessungen unter definierten Bedingungen mit der Schaltung DAQ-S12 als auch die Brandmessungen mit der Feedback-Schaltung konnten ohne Ausfall bewerkstelligt werden. Trotz der teilweise intensiven Rauchentwicklung, insbesondere bei den Schwelbränden, wurden nach den Brandtests keine sichtbaren Verschmutzungen festgestellt. Allerdings wurde im Anschluss an die Brandversuche ein signifikanter Sensitivitätsverlust auf CO_2 und CO beobachtet. Erst eine Regenerierung durch mehrstündiges Heizen bei knapp 200°C zur Aufoxidation des SnO_2/Pd und des $\text{BaTiO}_3/\text{CuO}$ stellte die Sensitivität wieder her.

5.5 Realmessungen im Brandversuchslabor

Im Verlauf der 34 Brandversuche wurden die in Tabelle 5.7 aufgelisteten Maximalwerte für die jeweilige Gaskonzentration und den entsprechenden Temperaturanstieg aufgezeichnet.

	Testfeuer					
	TF1	TF2	TF3	TF4	TF5	TF6
max. Gaskonzentration [ppm]						
CO ₂	17800	2570	3800	3640	11800	8400
CO	590	715	1020	20	74	8
NO _x	8	0,7	3	30	4	2
max. Temperaturanstieg [K]						
Rotronic	12,5	7,6	1	4,6	11,3	7,4
FET	3,8	2,8	0,7	0,7	3,7	3,1

Tab. 5.7: *Gemessene Maximalwerte für Gas- und Temperaturentwicklungen.*

Für alle Testbrände wurden auswertbare Signale erreicht. Die Interpretation dieser Signale wird dadurch eingeschränkt, dass nicht alle Brandgase vollständig erfasst und analysiert werden konnten. Überwiegend handelt es sich um Signaländerungen ins Negative, verursacht durch die sauren Gase wie NO_x. Der zumeist sehr geringe Temperatureinfluss auf das Sensorarray scheint vernachlässigbar.

Die Signalverläufe können für die einzelnen Kanäle wie folgt beschrieben werden:

- **Kanal 1, SnO₂/Pd:** negative Signale bei den offenen Bränden als Reaktion auf die sauren Gase wie NO_x, positive Signale bei den stark CO-haltigen Schwelbränden
- **Kanal2, BaTiO₃/CuO:** abgesehen von TF3 durchweg negative Signale als Reaktion auf die teils beachtlichen CO₂-Konzentrationen im Prozentbereich und/oder NO_x
- **Kanal 3, PVP:** ausschließlich positive Signaländerungen als mögliche Reaktion auf NO_x
- **Kanal 4 und 5, TiN:** im Vergleich zu den anderen Kanälen quantitativ sehr geringe Signaländerungen mit negativem Vorzeichen, entgegengesetzt zu den in der Tabelle 5.6 dargestellten Werten als Indiz für nicht identifizierte Brandgase

5 Messungen mit FGFET-Sensorarrays und Ergebnisse

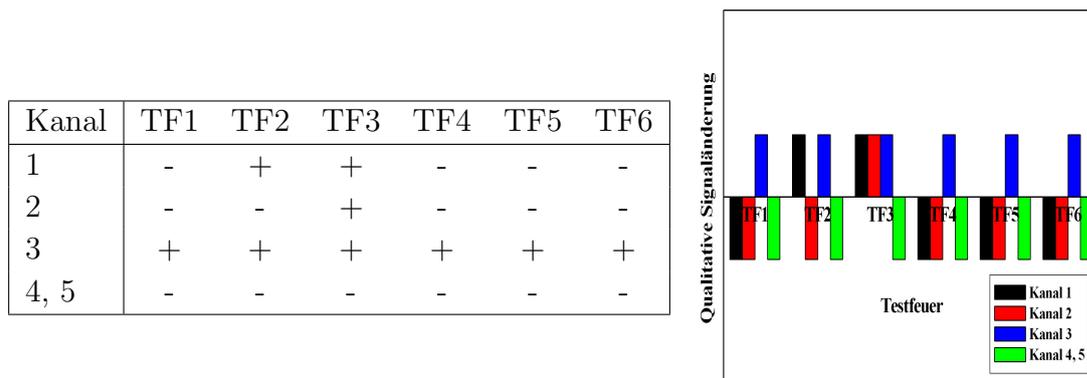


Abb. 5.34: Qualitative Signalanalyse zu den Brandversuchen.

Der qualitative Vergleich der Signalvorzeichen macht eine Einteilung in offene Brände und Schwelbrände leicht möglich.

Der quantitative Vergleich der Signale in Abbildung 5.35 gibt Aufschluss über die Branddynamik. Bei einer differenzierten Betrachtung der offenen Brände stellt man fest, dass bei gleichen Vorzeichen der Signaländerungen die Absolutwerte stark differieren.

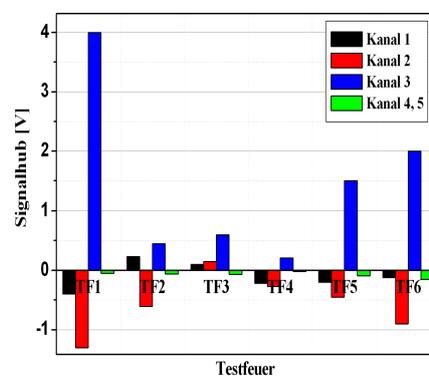


Abb. 5.35: Quantitative Signalanalyse zu den Brandversuchen. Absolutwerte des Signalhubs bei Brandende.

Allen Bränden gemeinsam ist eine gewisse Bildung von NO_x . Der Ersatz von TiN durch einen NO_2 sensitiven Kanal oder die Erweiterung des Arrays um einen NO_2 sensitiven Kanal könnte der nächste Entwicklungsschritt zum marktfähigen Brandgas-Sensorarray sein.

6 Zusammenfassung

Das Ziel der Arbeit ist es, gassensitive Sensorarrays mit heterogenen Detektionsmaterialien und Feldeffekttransistoren als Transducer zu entwickeln und diese am Beispiel der Brandgasdetektion zu untersuchen. Die Integration mehrerer FETs und unterschiedlicher sensitiver Schichten im hybriden Aufbau soll eine Ein-Chip-Lösung ergeben, die den Anforderungen des niedrigen Energiebedarfs, d.h. Detektion im ungeheizten Betrieb bei Raumtemperatur, gerecht wird.

Die bisherigen Gassensoren sind meist nur sensitiv auf ein Gas und müssen mittels vernetzter Elektronik zu einem Array zusammengeschaltet werden. Dies führt zu komplexen, überdimensionierten Geräten, die eine hohe Leistungsaufnahme haben und hohe Kosten verursachen.

Die vorliegende Arbeit stellt zum ersten Mal ein System vor, welches die Detektion verschiedener Gase mit sensitiven Schichten unterschiedlicher Materialgruppen ermöglicht, integriert in einem einzelnen Chip. Dies stellt eine große Herausforderung an die Prozessierbarkeit dar, gibt aber die Möglichkeit, eine kostengünstige Low-Power-Applikation zu implementieren.

Ein Überblick über den Stand der Brandmeldersensorik zeigt, dass Gassensoren in diesem Bereich bisher eine untergeordnete Rolle spielen. Die Komplexität der Brandgase macht die Anwendung von Mehr-Sensoren-Systemen, Arrays, unerlässlich. Insbesondere die Brandgase CO_2 , CO und NO_x sowie der Feuchteanteil der Luft sind zu berücksichtigen. Die kommerziellen Systeme hingegen reagieren vor allem auf die bei einem Brand entstehende Wärme, die Strahlung und/oder die Rauchpartikel. Die Art und Intensität der brandbegleitenden Gase findet selten Berücksichtigung. Die etablierten Brandmelder mit geringem Energieverbrauch basieren zumeist auf einfachen Detektionsprinzipien, insbesondere dem Streulichtprinzip. Vorhandene Gassensoren werden entweder ergänzend zu den konventionellen Brandmeldern eingesetzt (z.B. Optoden oder elektrochemische Zellen) oder in spezialisierten Applikationsfeldern wie im Falle der Metalloxid-Sensorsysteme. Querempfindlichkeiten, Kurzlebigkeit oder hohe Kosten erschweren die weite Verbreitung in Volumenmärkten.

Die Feldeffekttransistoren bieten eine optimale Plattform für den Aufbau von gassensitiven Arrays. Die Prozesse der CMOS-Technologie bieten einen großen Spielraum

6 Zusammenfassung

für zukünftige Erweiterungen vom einfachen Gassensor bis zum vollständigen Sensorsystem mit integrierter Temperaturmessung, Signalverstärkung, Referenzierung, etc. Die Produktion ist bei einer hohen Integrationsdichte gleichzeitig kostengünstig. Durch die Fortschritte bei der Entwicklung und die damit verbundenen Möglichkeiten der Floating Gate FETs stehen Transducer der Firma Micronas mit einem ausreichenden Leistungsspektrum zur Verfügung. Die Möglichkeit zum hybriden Aufbau, wie er an der Universität der Bundeswehr entwickelt worden ist, erlaubt die getrennte Prozessierung von Transducer und Suspended Gate. Die Materialeigenschaften der sensitiven Schichten können so besser berücksichtigt werden.

Durch den Betrieb bei Raumtemperatur eröffnet sich ein weiter Bereich nutzbarer Detektionsmaterialien, selbst aus den Gruppen der weniger temperaturstabilen Materialien wie organisches Polyvinyl-Pyrrolidon (PVP). Um ein breites Anwendungsspektrum abzudecken, wurden als sensitive Schichten $\text{BaTiO}_3/\text{CuO}$, SnO_2/Pd , TiN und PVP ausgewählt und charakterisiert.

Die Eignung von $\text{BaTiO}_3/\text{CuO}$ zur Detektion des reaktionsträgen Gases CO_2 bzw. von SnO_2/Pd zur Bestimmung von CO wurde mit ausreichender Signalthöhe durch Kelvinsondenmessungen ermittelt. Die Eignung von PVP für die Reaktion auf Feuchtwechsel sowie TiN zur Detektion von NH_3 als Zielgas wurde ebenso gezeigt. Desweiteren wurde TiN zur Rückseitenkontaktierung des Suspended Gate genutzt. Die Diskussion der Ergebnisse der Kontaktpotentialdifferenzänderungsmessungen mit der Literatur haben in weiten Bereichen Übereinstimmungen mit den darin vorgestellten Ergebnissen gezeigt.

Als Substratmaterial für das Suspended Gate wurde Silizium gewählt, welches durch einen reaktiven SF_6 -Ätzprozess strukturiert wurde. Die verschiedenen Materialsysteme wurden mittels unterschiedlicher Präparationstechniken aufgebracht. Titanitrid wurde mittels Sputtertechnologie abgeschieden, die drei Dickschichten in Siebdrucktechnik.

Es wurde das elektrische Ansprech- und Einkopplungsverhalten von Oberflächenpotentialen am Suspended Gate untersucht. Es wurde gezeigt, dass es bei der Verwendung unterschiedlicher Materialien zu einer Änderung der Austrittsarbeit am Suspended Gate und somit zu einer Verschiebung der Transistorkennlinie kommt. Eine enge Ankopplung durch eine geringe Luftspalthöhe bewirkt dabei eine signifikante Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses.

Die Reaktionen auf definierte Gaswechsel in künstlicher Atmosphäre wurden simuliert. Für alle sensitiven Schichten konnten die Zielgase detektiert werden. Durch die Auswahl einer geeigneten Messdatenerfassung ist die Detektion der Gase selbst bei kleinen Signaländerungen möglich.

Abschließend wurden die Sensorarrays bei Brandversuchen in Anlehnung an die Normreihe DIN EN 54 getestet. Dazu wurde eine miniaturisierte Brandkammer an der

Fachhochschule Aargau benutzt. Die Sensorarrays zeigten für jedes einzelne Testfeuer ein ausgeprägtes Reaktionsverhalten. Eine Klassifizierung der Brände in die Kategorien offene Brände und Schwelbrände war möglich. Bei den offenen Bränden konnten quantitative Unterschiede in den Signalhöhen aufgrund der unterschiedlichen Dynamik beobachtet werden.

Diese Arbeit zeigt die Möglichkeiten, unterschiedliche Materialsysteme wie metallische Leiter (TiN), Halbleiter (SnO_2/Pd , $\text{BaTiO}_3/\text{CuO}$) und Isolatoren (PVP) in einem einzelnen Sensorarray zu kombinieren. Charakteristische Brandgase können sowohl im Laborversuch als auch unter realen Bedingungen qualitativ unterschieden werden und erlauben somit eine schnelle und sichere Detektion von Bränden. Aber auch weitere Einsatzgebiete wie die Überwachung der Luftgüte in Gebäuden und Automobilen oder die Anwendung als elektronische Nase sind mit dem vorgestellten Aufbau denkbar. Dem Einsatz der Sensorarrays zur Gasetektion scheinen somit lediglich Grenzen in Bezug auf die Verfügbarkeit der sensitiven Materialien gesetzt zu sein.

6 Zusammenfassung

Abkürzungen und Formelzeichen

Abkürzungen	Bedeutung
Gase	
Cl ₂	Chlor
CO	Kohlenmonoxid
CO ₂	Kohlendioxid
H ₂	Wasserstoff
H ₂ O	Wasser
H ₂ S	Schwefelwasserstoff
NH ₃	Ammoniak
NO	Sickstoffmonoxid
NO ₂	Stickstoffdioxid
O ₂	Sauerstoff
S ₂ O	Schwefeldioxid
Sonstige chemische Elemente und Verbindungen	
BaTiO ₃ /CuO	Bariumtitanat/Kupferoxid
C	Kohlenstoff
e ⁻	Elektron
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PVP	Polyvinyl-Pyrrolidon
Pd	Palladium
Pt	Platin
PTFE	Polytetrafluorethylen
SnO ₂ /Pd	Zinndioxid/Palladium
Ti	Titan
TiN	Titannitrid

Abkürzungen und Formelzeichen

Feldeffekttransistoren (FET)

CCFET	engl. Capacitively Controlled FET
CMOS	engl. Complementary Metal Oxide Semiconductor
FGFET	engl. Floating Gate FET
HSGFET	engl. Hybrid Suspended Gate FET
MISiCFET	engl. Metal Insulator Silicon Carbide FET
MOS	engl. Metal Oxide Semiconductor
MOSFET	engl. Metal Oxide Semiconductor FET
SGFET	engl. Suspended Gate FET

Sonstiges

CPD	engl. Contact Potential Difference, Kontaktpotentialdifferenz
DAQ	engl. Data Acquisition, Datenerfassung
ESD	engl. Electro Static Discharge, elektrostatische Entladung
IR	Infrarot
LED	engl. Light Emitting Diode, Leuchtdiode
MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
MFC	engl. Mass Flow Controller, Massenflussregler
PVD	engl. Physical Vapor Deposition, physikalische Gasphasenabscheidung
TF	Testfeuer
UV	Ultraviolett
VIS	Sichtbarer Bereich des Spektrums

Formelzeichen	Bedeutung	Einheit
A	Kondensatorfläche	m ²
C, C(t)	Kapazität	F
C _{ox}	Flächenspezifische Oxidkapazität	F/m ²
d _{ox}	Oxiddicke	m
\vec{E}	elektrische Feldstärke	V/m

E	Energie	J, eV
e	Elementarladung	$-1,6 \cdot 10^{-19} \text{C}$
F	Helmholtzsche Freie Energie	eV
h	Plancksches Wirkungsquantum	$6,6 \cdot 10^{-34} \text{Js}$
I, i(t)	elektrischer Strom	A
I_{DS}	Drain-Source-Strom	A
L	Kanallänge	m
m	Masse	kg
p_{Gas}	Partialdruck des Gases	ppm
Q, Q(t)	Ladung	C
W	Kanalweite	m
W_{A}	Austrittsarbeit	eV
U	elektrische Spannung	V
U_{CPD}	Kontaktpotentialdifferenz-Spannung	V
U_{GS}	Gate-Source-Spannung	V
U_{DS}	Drain-Source-Spannung	V
U_{T}	Einsatzspannung	V
V	Geschwindigkeit	ms^{-1}
ε_0	Permittivität des Vakuums	$8,854 \cdot 10^{-12} \text{Fm}^{-1}$
ε_r	relative Permittivität	
μ_p	Ladungsträgerbeweglichkeit Löcher	$\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
ν	Frequenz	s^{-1}
Φ	Austrittsarbeitspotential	V
φ	elektrostatisches Potential	V
Θ	Oberflächenbedeckung	

Abbildungsverzeichnis

2.1	Grafische Darstellung des Temperaturverlaufs in Abhängigkeit der verschiedenen Brandphasen [12].	5
2.2	Grafische Darstellung des Brandtetraeders nach Emmons als Voraussetzung für die Primärzündung eines Brandes.	8
2.3	Grafische Darstellung der toxischen Auswirkungen brandbegleitender Gase [14].	10
2.4	Beispiele für offene Brände. a) Offener Zellulosebrand (Buchenholz), b) Offener Kunststoffbrand (Polyurethan).	11
2.5	Beispiele für Schwelbrände. a) Pyrolyseschwelbrand (Buchenholz), b) Glimmschwelbrand (Baumwolle).	12
2.6	Beispiele für Flüssigkeitsbrände. a) n-Heptan, b) Ethanol.	13
2.7	Funktionsprinzip eines optischen Rauchmelders nach dem Streulichtprinzip.	14
2.8	Funktionsprinzip eines Linienmelders.	15
2.9	Funktionsweise des Ionsiationsmelders, bestehend aus a) geschlossener Referenzkammer mit konstantem Ionenstrom und b) offene Messkammer mit Partikelabhängigem Ionenstrom.	17
2.10	Schematischer Schaltungsaufbau eines Thermo-Differentialmelders. Der Abgleich von Referenzwiderstand mit einem temperaturabhängigen Messwiderstand liefert das Auswertesignal.	18
2.11	a) Schematischer Aufbau einer einfachen elektrochemischen Zelle mit Referenzelektrode. Durch Oxidation oder Reduktion des Gases an der Messelektrode wird ein Stromfluss erzeugt. b) Grafische Darstellung eines Brandmelders mit integrierter elektrochemischer Zelle und einem Rauchmelder nach dem Streulicht-Prinzip.	19
2.12	Funktionsprinzip einer gassensitiven Optode. a) Optode mit reaktiver Polymermembran ohne Gasabsorption. b) Farbumschlag der Polymermembran als Reaktion auf die Gasabsorption. Durch die geänderte Transmission ändert sich die Fotospannung der Diode.	21

Abbildungsverzeichnis

2.13	Abbildung der miniaturisierten Gassensoren auf Optoden-Basis von Hensel [17].	22
2.14	Schematische Darstellung des Adsorptionsverhaltens von Gasen an Metalloxid-Halbleiter-Oberflächen am Beispiel von Sauerstoff und Kohlenmonoxid an SnO ₂	23
3.1	Schematische Darstellung der Versuchsanordnung zur Entdeckung des Phänomens der Austrittsarbeitänderung durch Lord Kelvin (Abbildung aus [20]).	26
3.2	Schematische Darstellung des Potentialverlaufs E_{pot} und der Ladungsverteilung $\rho(z)$: a) für ein Metall, b) für einen Halbleiter im oberflächennahen Bereich eines Festkörpers nach [23].	27
3.3	Schema des Photoeffekts. Bei Energiezuführung durch kurzwelliges Licht werden aus der Oberfläche des Materials Elektronen herausgelöst.	29
3.4	Schematischer Aufbau einer Fozelle. Durch Lichteinfall werden Elektronen aus der Kathode herausgelöst und zur Anode beschleunigt.	29
3.5	Schematischer Aufbau eines Kelvinschwingers.	31
3.6	Darstellung der Bänderdiagramme beim Kontakt zweier Metalle mit unterschiedlicher Austrittsarbeit [26]. a) Bänderdiagramme zweier Metalle ohne Kontakt, b) mit Kontakt, c) bei angelegter Kompensationsspannung.	32
3.7	Blockdiagramm der Kelvinsonde von Besocke Delta Phi, elektronische Steuerung und Auswertung.	32
3.8	a) Bänderdiagramm der MOS-Struktur am Beispiel eines n-Typ-Halbleiters ohne externe Spannung, b) mit extern angelegter Spannung $U_{GB} < 0V$	34
3.9	a) Schematische Darstellung eines p-Kanal MOSFET. b) MOSFET mit Drain und Source in Wanne.	35
3.10	Kennlinie eines p-Kanal-MOSFETs vom Anreicherungstyp.	36
3.11	Schema eines n-Kanal-Lundström-FETs. Auf einer 10nm dicken SiO ₂ -Kanalisolierung wird durch Kathodenzerstäubung eine 10nm dicke Palladiumschicht als Gate abgeschieden.	37
3.12	Darstellung der Kennlinie eines Transistors bei verschobener Einsatzspannung aufgrund der Änderung der Austrittsarbeit.	38
3.13	Verhalten von Wasserstoff und wasserstoffhaltigen Verbindungen an Metalloberflächen bzw. Metall-Isolator-Grenzflächen [42]. Der Wasserstoff löst sich atomar in Palladium. Als Folge der Wechselwirkungen zwischen Palladium und Wasserstoff verschieben sich die Energiebänder und somit die Fermienergie.	38
3.14	Schematische Darstellung der Energiebänder bei Wasserstoff-Diffusion an katalytischen Metallen und Halbleiter-Grenzflächen.	39

3.15	Schematischer Aufbau und Funktionsprinzip eines SGFET.	40
3.16	Ersatzschaltbild des Suspended Gate FET mit der Reihenschaltung bestehend aus Luftspaltkapazität C_{air} und der Transistorkapazität C_{ox}	41
3.17	Schematischer Aufbau des Capacitively Controlled FET.	43
3.18	Schematischer Aufbau des Floating Gate FET. Das Gate wird mittels Flip-Chip-Prozess auf den Transducer aufgesetzt.	43
3.19	Ersatzschaltbild des FGFET als Beispiel für einen kapazitiven Spannungsteiler.	44
3.20	Modell der Physisorption und der Chemisorption nach Lenard-Jones.	45
3.21	Schematische Darstellung der Adsorption von NH_3 an TiN. a) Verdrängung der OH-Gruppen. b) Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung.	49
3.22	Schematische Darstellung der Adsorption von CO_2 an $BaTiO_3/CuO$. a) Übergang und Bildung der Raumladungszone (RLZ) in O_2 -Atmosphäre. b) Verdrängung des angelagerten Sauerstoffs an $BaTiO_3$ durch CO_2	50
3.23	Schematische Darstellung der Umwandlung von CO an SnO_2 in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre.	51
3.24	Darstellung von a) dem Monomer Vinyl-Pyrrolidon, b) einem Element der Polyvinyl-Pyrrolidon-Kette.	52
3.25	Schematische Darstellung der Adsorption von H_2O an PVP. a) Bildung von zusätzlichen OH-Gruppen. b) Aufquellen des PVP.	52
4.1	Silizium-Chip (FGFET) der Firma Micronas.	54
4.2	Schematischer Querschnitt der Transducer-Chip-Oberfläche (Maße in μm).	54
4.3	Prinzipieller Aufbau des strukturierten Gates durch Bildung von Vertiefungen. a) Unbehandeltes Substrat. b) Unterschiedliche Vertiefungen für die sensitiven Schichten. c) Abscheiden der sensitiven Schichten in die Vertiefungen. d) Montage des Suspended Gate und des Transducers zum Sensorarray.	55
4.4	Laser-Profilometer-Aufnahme des strukturierten, geätzten Siliziums.	56
4.5	Schematische Darstellung des Aufbaus einer Gleichstrom-Sputteranlage. Durch Gasentladung erzeugte energiereiche Argon-Ionen lösen aus einer Festkörperoberfläche neutrale Materialteilchen heraus, welche sich ungerichtet im Rezipienten verteilen.	57
4.6	Prinzipieller Ablauf eines Siebdruckvorgangs (nach [76]).	59
4.7	Kathodenzerstäubungsanlage Leybold-Hereaus Z400S.	61
4.8	Aufnahme des Suspended Gate. a) Strukturierte, mit TiN ganzflächig besputterte Gate-Oberfläche. b) REM-Detailaufnahme der geätzten Kanten.	62
4.9	Aufnahme der Siebdruckmaschine M-II PC der Firma EKRA.	63

Abbildungsverzeichnis

4.10	Elektronenmikroskopaufnahmen des Siebdruckbildes von SnO ₂ /Pd, aufgenommen bei der Firma Micronas. a) Gesamtaufnahme. Deutlich zu erkennen ist die starke Oberflächenrauigkeit. b) Nahaufnahme der Schicht. Auf der SnO ₂ -Schicht sind Palladium-Kristallite sichtbar. c) Detailaufnahme des SnO ₂ . Die Schicht ist recht homogen. d) Detailaufnahme der Palladium-Kristallite.	64
4.11	Elektronenmikroskopaufnahmen des Siebdruckergebnisses von BaTiO ₃ /CuO, aufgenommen bei der Firma Micronas: a) Gesamtaufnahme, b) Detailaufnahme der Kornstruktur.	65
4.12	Elektronenmikroskopaufnahme zum Siebdruck von Polyvinyl-Pyrrolidon, aufgenommen bei der Firma Micronas.	66
4.13	Aufnahme des FlipChip-Bonders in den Laboren von Siemens, Corporate Technology. a) Aufnahme des gesamten computergesteuerten Systems. b) Detailaufnahme zur mikroskopischen Feinausrichtung.	67
4.14	Packaging des Sensorarrays, Einbau in ein DIL 40 Gehäuse.	68
4.15	Vergleich der Heizleistungsaufnahme bei der Verwendung unterschiedlicher Isolationsmaterialien, sortiert nach Leistungsaufnahme.	68
4.16	a) Aufnahme des halbautomatischen Dünn Drahtbonders HB16 der Firma TPT. b) Detailaufnahme des mit Aluminium im Wedge-Wedge-Verfahren gebondeten Arrays.	69
5.1	Schaltplan zur Transducer-Ansteuerung von Schaltung DAQS12.	73
5.2	Bildschirmfoto des Labview Programms zur Schaltung DAQS12. Das Foto zeigt die Reaktion eines Sensorarrays mit fünf Kanälen plus Temperatursignal auf einen 100mV Impuls am Suspended Gate.	74
5.3	Kelvinsonde nach Besocke. a) Foto der eingebauten Probe seitlich. b) Foto der eingebauten Probe von oben. c) Referenzelektrode mit Goldbeschichtung.	75
5.4	Zusammengefasste Darstellung der Kelvinmessungen für die sensitiven Schichten, TiN, SnO ₂ /Pd, BaTiO ₃ /CuO und PVP.	76
5.5	Phase V im Detail, Basislinie nullpunktkorrigiert. Ergebnis der Kelvinsondenmessung für TiN als Reaktion auf die Variation des NH ₃ -Konzentrationswechsels.	77
5.6	Phase III im Detail, Basislinie nullpunktkorrigiert. Ergebnis der Kelvinsondenmessung für SnO ₂ /Pd als Reaktion auf die Variation des CO-Konzentrationswechsels.	78
5.7	Ergebnis einer Kelvinsondenmessung für BaTiO ₃ /CuO als Reaktion auf die Variation des CO ₂ -Konzentrationswechsels, Basislinie nullpunktkorrigiert.	79

5.8	Signalverlaufverlauf der Kelvinsondenmessung für Polyvinyl-Pyrrolidon, Basislinie nullpunktkorrigiert.	81
5.9	Transistorkennlinie.	82
5.10	Bereich der Transistor-Einsatzspannung.	83
5.11	Potential-Einkopplung des Suspended Gate.	83
5.12	Feuchteabhängigkeit des einkoppelnden Gate-Signals.	83
5.13	Elektrische Charakterisierung eines Sensorarrays mit sensitiven Schichten. a) Transistorkennlinie. b) Detailausschnitt für den Bereich um die Einsatzspannung. c) Einkopplung eines Potentials am Suspended Gate bei trockener Luft. d) Vergleich der fünf Kanäle hinsichtlich der Änderung des Kanalstromes bei unterschiedlichen Feuchten.	84
5.14	Die Änderung der Austrittsarbeit als Reaktion des Sensorarrays mit strukturiertem Suspended Gate aus Silizium ohne sensitive Schichten.	87
5.15	Reaktion des Sensorarrays auf unterschiedliche Zielgase.	89
5.16	Detektion von CO ₂ mit BaTiO ₃ /CuO.	89
5.17	CO-Detektion mit SnO ₂ /Pd.	90
5.18	Detektion von NH ₃ mit TiN.	90
5.19	Feuchte-Detektion mit PVP.	90
5.20	Foto der verwendeten miniaturisierten Brandkammer an der FH Aargau und dem dazugehörigen Messaufbau mit Gasanalysegerät (1), Stromversorgung und Messdatenerfassung (2), Sensoren (3), Durchlichtmessgerät (4) und Brandherd (5).	92
5.21	Foto des Sensoraufbaus. Das Sensorarray ist durch Teflonfilter und Teflongehäuse vor Verschmutzung durch Rauchpartikel und unkontrolliertem Temperaturanstieg geschützt. Die Feedback-Schaltung befindet sich darunter in einem massiven Metallgehäuse.	93
5.22	Brandverlauf des offenen Zellulosebrandes (Buchenholz). a) Pyramidenartiger Aufbau, getränkt mit Ethanol. b) Abbrennphase des Ethanols während der ersten Minuten. c) Vollentwickelter Brand nach fünf Minuten.	95
5.23	Brandverlauf des offenen Zellulosebrandes (Buchenholz)	95
5.24	Ablauf des offenen Kunststoffbrandes. Polyurethan vor der Zündung, nach 30 Sekunden, nach einer Minute.	96
5.25	Brandverlauf des offenen Kunststoffbrandes (Polyurethan).	97
5.26	Brandverlauf des Pyrolyseschwelbrandes. Pyrolyse mit Rauchentwicklung nach drei Minuten und vollständig verrauchter Kammer nach sieben Minuten.	98
5.27	Brandverlauf des Pyrolyseschwelbrandes.	99

Abbildungsverzeichnis

5.28	Brandverlauf des Glimmschmelbrandes. a) Baumwollfäden. b) Pyrolyse mit Rauchentwicklung nach fünf Minuten. c) Stark verrauchte Kammer nach zehn Minuten.	100
5.29	Brandverlauf des Glimmschmelbrandes.	101
5.30	Brandverlauf des offenen Flüssigkeitsbrandes (n-Heptan). a) Versuchsaufbau. b) Vollentwickelter Brand sechs Minuten nach der Zündung. . . .	101
5.31	Brandverlauf des offenen Flüssigkeitsbrandes (n-Heptan).	102
5.32	Brandverlauf des offenen Flüssigkeitsbrandes (Ethanol). a) Versuchsaufbau. b) Vollentwickelter Brand mit schwacher, blasser Flamme zehn Minuten nach dem Brandbeginn.	103
5.33	Brandverlauf des offenen Flüssigkeitsbrandes (Ethanol).	104
5.34	Qualitative Signalanalyse zu den Brandversuchen.	106
5.35	Quantitative Signalanalyse zu den Brandversuchen. Absolutwerte des Signalhubs bei Brandende.	106

Tabellenverzeichnis

2.1	Pyrolyse- und Verbrennungsprodukte verschiedener Materialien [14]. . .	9
5.1	Signalantwort für Silizium ohne sensitive Schichten auf 100mV Gate-Impuls.	87
5.2	Signalantwort der einzelnen sensitiven Kanäle des Sensorarrays auf 100mV Gate-Impuls.	88
5.3	Übersicht über die Austrittspotentialänderungen der verschiedenen, sensitiven Kanäle auf das jeweilige Zielgas.	91
5.4	Auflösevermögen der eingesetzten Analysegeräte.	92
5.5	Art der Testfeuer und die verwendeten Brandmaterialien.	93
5.6	Qualitative Gegenüberstellung der Signalauswertung bei der Gasadsorption an den unterschiedlichen, sensitiven Schichten.	94
5.7	Gemessene Maximalwerte für Gas- und Temperaturentwicklungen. . . .	105

Tabellenverzeichnis

Literaturverzeichnis

- [1] STEINAU, H.-U.: *Der Tod kommt mit dem Rauch*. Brandaktuell, FVLR - Fachverband Lichtkuppel, Lichtband und RWA e.V., 13, 2002.
- [2] FVLR FACHVERBAND LICHTKUPPEL, LICHTBAND UND RWA E.V.: *Brandschadenstatistik - Geld ins Feuer geschmissen*. Brandaktuell, 11, 2002.
- [3] GROSSER, J., C. KUBON, H. HÖLEMANN und O. LINDEN: *Sensorarray für die Untersuchung von Signalen aus Bränden und Umwelteinflüssen - Aufbau einer Messapparatur*. Projektbericht; Bergische Universität GH Wuppertal, 2000.
- [4] KELLETER, J., D. KOHL und H. PETIG: *Signalverarbeitung bei der Branderkennung: Melder mit Gas-Multisensoren*. Multisensorikpraxis, Edt. H. Ahlers, Springer, Berlin, 1996.
- [5] CLEARY, T.: *Beschreibung der Leistungsmerkmale von Multisensor-/Mehrkriterien-Brandmeldern mit dem Fire Emulator/Detector Evaluator: Partikel-, Wärme und Gassensor-Kombinationen*. In: *VdS-Fachtagung Gassenso-rik in der Brandmeldetechnik*, Köln, 2000.
- [6] SHIMANOE, K., K. GOTO, K. OBATA, S. NAKATA, G. SAKAI und N. YAMAZOE: *Development of FET-type CO₂ sensor operative at room temperature*. Sensors and Actuators, B 102:14–19, 2004.
- [7] BURGMAIR, M.: *Einsatz von Metalloxiden in Gas-Sensoren*. Doktorarbeit, Universität der Bundeswehr, 2003.
- [8] ZIMMER, M.: *Mikrosensoren auf Transistor-Basis zur Wasserstoff- und Ozonde-ktion*. Doktorarbeit, Universität der Bundeswehr München, 2003.
- [9] KARTHIGEYAN, A., R.P. GUPTA, K. SCHARNAGL, M. BURGMAIR, S.K. SHARMA und I. EISELE: *A room temperature HSGFET ammonia sensor based on iridium oxide thin film*. Sensors and Actuators, B 85:145–153, 2002.

Literaturverzeichnis

- [10] EISELE, I., T. DOLL und M. BURGMAIR: *Low power gas detection with FET sensors*. Sensors and Actuators, B78:19–25, 2001.
- [11] FLEISCHER, M., B. OSTRICK, R. POHLE, E. SIMON, H. MEIXNER, C. BILGER und F. DAECHÉ: *Low-Power Gas Sensors Based on Work Function Measurement in Low-Cost Hybrid Flip-Chip Technology*. Sensors and Actuators, B80:169–173, 2001.
- [12] SAND, H.: *Korrelation von Brandatmosphären bei Labor- und Großbrandversuchen*. Zeitschrift für Forschung und Technik im Brandschutz vfdb, 3:113–119, 1989.
- [13] JACKSON, M. A. und I. ROBINS: *Gas Sensing for Fire Detection: Measurements of CO, CO₂, H₂, O₂, and Smoke Density in European Standard Fire Tests*. Fire Safety Journal, 22:181–205, 1994.
- [14] WITTBECKER, F.-W. und B. BANSEMER: *Rauchgastoxizität*, 2004.
- [15] BUSSENIUS, S.: *Wissenschaftliche Grundlagen des Brand- und Explosionsschutzes*. Kohlhammer, Stuttgart, 1996.
- [16] HAUPTMANN, P.: *Sensoren: Prinzipien und Anwendungen*. Carl Hanser Verlag, München, 1991.
- [17] HENSEL, A.: *Gassensoren für die Brandmeldung*. Technische Überwachung, 1/2:11–15, 1999.
- [18] HENSEL, A.: *Untersuchung von Optoden zur selektiven Gaserkennung für die Brandmeldetechnik*. Doktorarbeit, Universität der Bundeswehr, 2001.
- [19] LINDEN, O.: *Branderkennung durch Detektion brandspezifischer Gase - Untersuchungen zum Ansprechverhalten von Gassensorsystemen*. Diplomarbeit, Bergische Universität - Gesamthochschule Wuppertal, 1998.
- [20] KELVIN, W. T.: *Contact Electricity of Metals*. Philosophical Magazine, (46):82–120, 1898.
- [21] RENNERT, P., H. SCHMIEDEL und C. WEISSMANTEL: *Kleine Enzyklopädie der Physik*. VEB Bibliographisches Institut Leipzig, 1986.
- [22] WISSMANN, P.: *Thin Metal Films and Gas Chemisorption*. Elsevier Science Publishers B.V., 1987.
- [23] GÖPEL, W.: *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Teubner Studienbücher, 1991.

- [24] HALLWACHS, W.: *Über den Einfluss des Lichtes auf elektrostatisch geladene Körper*. Wiedmann'sche Annalen, 33, 1888.
- [25] SACHTLER, W. M. H., G. J. H. DORGELO und A. A. HOLSCHER: *The Work Function of Gold*. Surface Science, 5:221–229, 1966.
- [26] BAIKIE, I.: *An introduction to the Kelvin Probe*. <http://www2.rgu.ac.uk>, 1996.
- [27] ZISMAN, W. A.: *A New Method of Measuring Contact Potential Differences in Metals*. Review of Scientific Instruments, 3:367–370, 1932.
- [28] BESOCKE, K. und S. BERGER: *Piezoelectric driven Kelvin probe for contact potential difference studies*. Review of Scientific Instruments, 47(7):840–842, 1976.
- [29] SURPLICE, N. A. und R. J. D'ARCY: *A critique of the Kelvin method of measuring work functions*. Journal of Physics E: Scientific Instruments, 3:477–482, 1970.
- [30] OSTRICK, B.: *Die Untersuchung der Karbonat-Kohlendioxid-Wechselwirkung im Feuchtefilm der Oberfläche*. Doktorarbeit, Justus-Liebig-Universität, 2000.
- [31] LILIENFELD, J. E.: *Method and Apparatus for Controlling Electric Currents*. US Patent No. 1745175, 1930.
- [32] HEIL, O.: *Improvements in or relating to Electrical Amplifiers and other Control Arrangements and Devices*. British Patent No. 439457, 1935.
- [33] BARDEEN, J. und W. H. BRATTAIN: *Three-Electrode Circuit Element Utilizing Semiconductive Materials*. US Patent No. 2524035, 1948.
- [34] SHOCKLEY, W. B.: *Circuit Element Utilizing Semiconductive Material*. US Patent No. 2569347, 1948.
- [35] KAHNG, D. und M. M. ATALLA: *Silicon-Silicon Dioxide Field Induced Surface Devices*. In: *IRE Solid-State Device Res. Conf.*, Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, Pa., 1960.
- [36] HANSEN, W. N. und K. B. JOHNSON: *Work function measurements in gas ambient*. Surface Science, 316:373–382, 1994.
- [37] BERGVELD, P., J. HENDRIKSE und W. OLTHUIS: *Theory and application of the material work function for chemical sensors based on the field effect principle*. Meas. Sci. Technol., 9:1801–1808, 1998.

- [38] POHLE, R., R. SCHNEIDER, E. SIMON, M. FLEISCHER, H. MEIXNER, H.-P. FRERICHS und M. LEHMANN: *Realization of a new sensor concept: Improved CC-FET and SGFET type gas sensors in hybrid Flip-Chip technology*. Transducers, 12th International Conference on Solid State Sensors, Actuators and Microsystems, Seiten 135–138, 2003.
- [39] SZE, S. M.: *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley and Sons, New York, 2. Auflage, 1981.
- [40] LUNDSTRÖM, K. I., M. S. SHIVARAMAN und C. M. SVENSSON: *A hydrogen-sensitive MOS-field-effect transistor*. Appl. Phys. Lett., 26:55–57, 1975.
- [41] PETERSSON, L.-G., H.-M. DANNETUN, J. FOGELBERG und I. LUNDSTRÖM: *Hydrogen adsorption states at the external and internal palladium surfaces of a palladium-silicon dioxide-silicon structure*. J. Appl. Phys., 58(1):404–413, 1985.
- [42] LUNDSTRÖM, I.: *Hydrogen sensitive MOS-structures. Part 1: Principles and applications*. Sensors and Actuators, 1:403–426, 1981.
- [43] ARMGARTH, M. und C. NYLANDER: *Blister Formation in Pd Gate MIS Hydrogen Sensors*. IEEE Electron Device Letters, EDL-3(12):384–386, 1982.
- [44] WINQUIST, F., A. SPETZ, M. ARMGARTH, C. NYLANDER und I. LUNDSTRÖM: *Modified palladium metal-oxide-semiconductor structures with increased ammonia gas sensitivity*. Appl. Phys. Lett., 43:839–841, 1983.
- [45] SHIVARAMAN, M. S.: *Detection of H₂S with Pd-gate MOS field-effect transistors*. J. Appl. Phys., 47(8):3592–3593, 1976.
- [46] SENSISTOR: *www.sensistors.se*, 2005.
- [47] WINGBRANT, H., I. LUNDSTRÖM und A. LLOYD SPETZ: *The speed response of MISiCFET devices*. Sensors and Actuators, B93:286–294, 2003.
- [48] LUNDSTRÖM, I.: *Why bother about gas-sensitive field-effect devices?* Sensors and Actuators, A56:75–82, 1996.
- [49] LUNDSTRÖM, I., E. HEDBORG, A. SPETZ, H. SUNDGREN und F. WINQUIST: *Electronic noses based on field effect structures*. J. W. Gardner and P.N. Bartlett (eds.), Sensors and Sensory Systems for an Electronic Nose, NATO ASI Series E: Applied Sciences, 212:303–319, 1992.
- [50] JANATA, J.: *Apparatus and method for measuring the concentration of components in fluids*. US Patent 4,411,741, 1983.

- [51] DOLL, T.: *Aufbau und Einsatz von hybriden Suspended Gate Feldeffekt-Transistoren (HSGFET)*. Dissertation, Universität der Bundeswehr, 1995.
- [52] FLIETNER, B., T. DOLL, J. LECHNER, M. LEU und I. EISELE: *Fabrication of a hybrid field-effect structure for gas detection with diverse sensitive materials*. Sensors and Actuators, B 18-19:632–636, 1994.
- [53] DOLL, T., K. SCHARNAGL, R. WINTER, M. BÖGNER, I. EISELE, B. OSTRICK und M. SCHÖNING: *Work Function Gas Sensors - Reference Layers and Signal Analysis*. Proceedings Eurosensors XII, Southampton, Seiten 143–146, 1998.
- [54] BURGMAIR, M. und I. EISELE: *Contribution of the gate insulator surface to work function measurements with gas sensitive FET*. IEEE International Conference on Sensors, Seiten 439–442, 2002.
- [55] BURGMAIR, M., M. ZIMMER und I. EISELE: *Field effect transducers for work function gas measurements: Device improvements and comparison of performance*. In: *Eurosensors XVI*, Seiten 1093–1094, Prague, 2002.
- [56] SCHARNAGL, K.: *Feldeffekttransistoren mit Luftspalt für den Nachweis von Wasserstoff*. Dissertation, Universität der Bundeswehr, 2002.
- [57] GERGINTSCHEW, Z., P. KORNETZKY und D. SCHIPANSKI: *The capacitively controlled field effect transistor (CCFET) as a new low power gas sensor*. Sensors and Actuators, B35-36:285–289, 1996.
- [58] MOORE, W. J.: *Physikalische Chemie*. de Gruyter, Berlin, 3 Auflage, 1983.
- [59] WOLKENSTEIN, T.: *The elektron theory of catalysis on semiconductors*. McMillan, New York, 1963.
- [60] GEISTLINGER, H., I. EISELE, B. FLIETNER und R. WINTER: *Dipole- and Charge Transfer Contributions to the Work Function Change of Semiconducting Thin Films: Experiment and Theory*. Sensors and Actuators, B34:499–505, 1996.
- [61] OSTRICK, B., R. POHLE, M. FLEISCHER und H. MEIXNER: *TiN in work function type sensors: a stable ammonia sensitive material for room temperature operation with low humidity cross sensitivity*. Sensors and Actuators, B 68:234–239, 2000.
- [62] ISHIHARA, T., K. KOMETANI, M. HASHIDA und Y. TAKITA: *Application of Mixed Oxide Capacitor to the Selective Carbon Dioxide Sensor*. J. Electrochem. Soc., 138(1):173–176, 1991.

Literaturverzeichnis

- [63] SIMON, E., U. LAMPE, R. POHLE, M. FLEISCHER, H. MEIXNER, H.-P. FRIEDRICH, M. LEHMANN und H. VERHOEVEN: *Novel Carbon Dioxide Gas Sensors based on Field Effect Transistors*. In: *Euroensors XVII*, Seiten 339–342, Portugal, 2003.
- [64] ISHIHARA, T., Y. NISHI, H. NISHIGUCHI und Y. TAKITA: *Detection mechanism of CuO-BaTiO₃ capacitive type CO₂ sensor*. In: *190th Meeting of the Electrochemical Society*, Band 96-27, San Antonio, USA, 1997.
- [65] HÜBNER, H.-P.: *Gassensoren*. In: REICHL, H. (Herausgeber): *Halbleitersensoren: Prinzipien, Entwicklungsstand, Technologien, Anwendungsmöglichkeiten*. Expert Verlag, 1989.
- [66] GÖPEL, W. und K. D. SCHIERBAUM: *SnO₂ Sensors: current status and future prospects*. *Sensors and Actuators*, B 26-27:1–12, 1995.
- [67] BARSAN, N., J.R. STETTER, M. FINDLAY und W. GÖPEL: *High performance gas sensing of CO: comparative tests for (SnO₂-based) semiconducting and for electrochemical sensors*. *Sensors and Actuators*, B66, 2000.
- [68] YAMAZOE, N.: *New approaches for improving semiconductor gas sensors*. *Sensors and Actuators*, B 5:7–19, 1991.
- [69] SIMON, E., M. FLEISCHER und H. MEIXNER: *Polyvinylpyrrolidone a new material for humidity sensing using work function read out*. In: *8th International Meeting on Chemical Sensors*, Basel, Switzerland, 2000.
- [70] GROVE, W. R.: *On the Electro-Chemical Polarity of Gases*. *Philosophical Transactions Royal Society London*, 142:87–101, 1852.
- [71] WRIGHT, A. W.: *On the Production of Transparent Metallic Films by Electrical Discharge in Exhausted Tubes*. *Am. J. Sci.*, 13:49–55, 1877.
- [72] HILLERINGMANN, U.: *Silizium-Halbleitertechnologie*. Teubner Verlag, Stuttgart, 3. Auflage Auflage, 2002.
- [73] SIGMUND, P.: *Sputtering by Particle Bombardment I*. *Topics in Applied Physics*, Vol. 47. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1981.
- [74] RIEMER, D. E.: *Ein Beitrag zur Untersuchung der physikalisch-technischen Grundlagen des Siebdruckverfahrens*. Doktorarbeit, Technische Universität Berlin, 1988.

- [75] SCHMIDT, H. und S. FEHLBERG: *Dickschicht - eine Alternative zu Dünnschicht-Mikrowellenschaltungen im GHz-Bereich*. I-MAPS Deutschland-Konferenz, 2001.
- [76] REICHL, H.: *Hybridintegration*. Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg, 1986.
- [77] FUCHS, A., T. DOLL und I. EISELE: *Flip-Chip Mounting of Hybrid FET Gas Sensors with Airgap*. Proceedings Micro System Technologies, Potsdam, 1998.
- [78] *Brandmeldeanlagen Teil 7: Rauchmelder - Punktförmige Melder nach dem Streulicht-, Durchlicht- oder Ionisationsprinzip*. Technischer Bericht, DIN EN 54-7, 2000.
- [79] KNITTEL, T.: *Stabilisierung von Gassensoren auf FET-Basis*. Doktorarbeit, Universität der Bundeswehr München, 2005.
- [80] LAMPE, U., E. SIMON, R. POHLE, M. FLEISCHER, H. MEIXNER, H.-P. FRERICHS, M. LEHMANN und G. KISS: *GasFET for the Detection of Reducing Gases*. In: *Euroensors XVIII*, Rom, 2004.
- [81] ISHIHARA, T., T. TAKAGI, M. ITO, H. NISHIGUCHI und Y. TAKITA: *CO₂ Sensing Property of CuO-BaTiO₃ Mixed Oxide Film Prepared by Self-Assembled Multilayered Film as a Precursor*. Journal of Electroceramics, 4(1):207–214, 2000.
- [82] HAEUSLER, A. und J.-U. MEYER: *A novel thick film conductive CO₂ sensor*. Sensors and Actuators, B 34:388–395, 1996.
- [83] SIMON, E., R. POHLE, U. LAMPE, M. FLEISCHER, H. MEIXNER, THORSTEN KNITTEL, I. EISELE, H.-P. FRERICHS, CH. WILBERTZ und M. LEHMANN: *Gas-FET for the Detection of Ammonia*. In: *Euroensors XVIII*, Rome, 2004.

Literaturverzeichnis

Stichwortverzeichnis

- Φ, 28
- Ätzen, 53

- Austrittsarbeit, 26
- Auswerte-Elektroniken, 72

- Bariumtitanat, 50
- BaTiO₃, 50
- BaTiO₃/CuO, 65
- Baumwolle, 11, 99
- Bonden, 69
- Brandarten, 9
- Brandkenngrößen, 6
- Brandmaterialien, 8
- Brandopfer, 1
- Brandphasen, 5
- Brandschaden, 1
- Brandversuchskammer, 91
- Buchenholz, 10, 94
- Buchenholz Schwelbrand, 98

- C₂H₅OH, 13
- Capacitively Controlled FET, 42
- CCFET, 42
- CO₂, 50
- CPD, 30
- CuO, 50

- DAQ-S12, 73
- Datenerfassung, 72
- DIL 40, 67

- EKRA, Siebdruckmaschine, 62
- elektrochemische Zelle, 19
- Emmons, 8
- Epoxydharzplatte, 69
- Ethanol, 13, 103

- Feldeffekttransistor, 2, 33
- FET, 33
- FGFET, 43
- Finetech, Flip-Chip-Bonder, 67
- Flüssigkeitsbrände, 12
- Flammenmelder, 15
- Flip-Chip, 66
- Floating Gate FET, 43
- Fotolithografie, 54
- Fotozelle, 29

- Gas-Brandmelder, 18
- Gasmessung, 85
- Gasmischanlage, 71
- Gergintschew, 42
- Glimmschelbrand, 11, 99

- Heil, 33
- Heizleistungsaufnahme, 68
- Horiba, 91
- HSGFET, 40
- Hybrid Suspended Gate FET, 40

- Ionisationsmelder, 17
- Ionisationsrauchmelder, 17

Stichwortverzeichnis

- Isolation, 69
- Kathodenzerstäubung, 56
- Kelvin, 25
- Kelvinmessung, 74
- Kelvinmessung, BaTiO₃/CuO, 79
- Kelvinmessung, PVP, 80
- Kelvinmessung, SnO₂/Pd, 77
- Kelvinmessung, TiN, 76
- Kelvinmethode, 30
- Kohlendioxid, 50
- Kontaktpotentialdifferenz, 30
- Kupfer(II)-oxid, 50

- Langmuir, 46
- Lenard-Jones, 45
- Leybold, Sputteranlage, 61
- Lilienfeld, 33
- Linienmelder, 15
- Lundström, 37
- Lundström FET, 37

- Metalloxid-Sensor, 22
- Mirex, 91
- MOS-Kondensator, 33
- MOS-Struktur, 33
- MOSFET, 33

- n-Heptan, 13, 101

- offene Brände, 10
- offener Buchenholzbrand, 94
- offener Flüssigkeitsbrand, 101, 103
- offener Kunststoffbrand, 96
- Optoden, 20
- Oxidation, 7

- Packaging, 67
- PAK, 9
- passives Sputtern, 58
- Photoeffekt, 28
- Polyurethan, 11, 96

- Polyvinyl-Pyrrolidon, 52
- PVP, 52, 65
- Pyrolyseschmelbrand, 11, 98

- Rauchgase, 8
- Rauchmelder, 14
- reaktives Sputtern, 58
- Redoxreaktion, 7
- Reduktion, 7
- Rotronic, 91

- Sachschaden, 1
- Schmelbrände, 11
- Semiconductor Parameter Analyzer, 72
- Sensorarray, elektrisch, 84
- Sensorarray, Gasmessung, 88
- SGFET, 40
- Shockley, 33
- Siebdruck, 59
- Silizium Gate, elektrisch, 82
- Silizium Gate, Gasmessung, 86
- SnO₂/Pd, 51, 63
- Sputtern, 56
- Streulicht-Rauchmelder, 14
- Suspended Gate FET, 40

- TF 1, 94
- TF 2, 98
- TF 3, 99
- TF 4, 96
- TF 5, 101
- TF 6, 103
- Thermo-Differentialmelder, 18
- Thermo-Maximalmelder, 18
- Ti, 61
- TiN, 49, 61
- Titan, 61
- Titannitrid, 49
- Toxizität, 10
- TPT, Dünndraht-Bonder, 69

Transistor-Feedback-Schaltung, 73

Transistorkennlinie, 84

Verbrennungsprozess, 8

Wärmemelder, 17

W_A , 26

Zinndioxid, 51

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in den Laboren der Corporate Technology, Abteilung PS 8, der Siemens AG in München.

Mein erster Dank gilt meinem wissenschaftlichen Betreuer, Herrn Prof. Dr. Ignaz Eisele von der Universität der Bundeswehr in München für die herzliche Betreuung und die nötige Freiheit in der Durchführung.

Ebenso gern möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Hans Meixner und Herrn Dr. habil. Maximilian Fleischer für die Aufnahme in ihre Arbeitsgruppe und die Unterstützung während der gesamten Dauer der Promotion bedanken.

Mein besonderer Dank gilt den Kollegen Frau Dr. Elfriede Simon, Herrn Dr. Roland Pohle und Herrn Dr. Uwe Lampe für die intensive Zusammenarbeit, ihre ständige Hilfsbereitschaft und das angenehme Arbeitsklima. Ohne ihre Ratschläge, Anregungen und Diskussionen wäre die erfolgreiche Anfertigung dieser Arbeit nicht möglich gewesen.

Bei Frau Christine Mrotzek, Herrn Max Mayer und Herrn Herbert Huber bedanke ich mich für ihre tatkräftige Unterstützung bei der Herstellung diverser Proben und Aufbauten.

Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Thorsten Knittel von der Universität der Bundeswehr München für die Unterstützung bei der Strukturierung des Suspended Gate und den Herren Dr. Heinz-Peter Frerichs, Dr. Christoph Wilbertz und Dr. Mirco Lehmann der Firma Micronas für den unerschöpflichen Nachschub an Chips.

Bei Frau Dr. Kerstin Wiesner möchte ich mich bedanken für ihre Unterstützung in ungezählten organisatorischen Fragen und die abwechslungsreichen Diskussionen.

Bei Frau Agnes Jahnke bedanke ich mich ebenfalls für die netten Unterhaltungen und insbesondere für ihren nimmermüden Einsatz bei der orthographischen Überarbeitung dieser Arbeit.

Mein aufrichtigster Dank gilt meiner Familie, die mich stets in jeder Hinsicht unterstützt hat, ohne dabei irgendwelchen Druck auf mich auszuüben.

Über allem steht aber die Dankbarkeit, die ich meiner Frau Claudia schulde. Ohne ihre Liebe wäre all dies nicht zu Stande gekommen. **Danke!**