

**SiO₂-Membranen mit
Dickegradient zur
Selektivitätseinstellung
von Wolframtrioxid-
Gassensor-Mikroarrays**

T. Schneider

**Institut für Instrumentelle Analytik
Projekt Mikrosystemtechnik**

Juli 2000

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6460

**SiO₂-Membranen mit Dickegradient
zur Selektivitätseinstellung
von Wolframtrioxid-Gassensor-Mikroarrays**

Thomas Schneider

Institut für Instrumentelle Analytik
Projekt Mikrosystemtechnik

Von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
2000

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe
Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)
ISSN 0947-8620

SiO₂-Membranen mit Dickegradient zur Selektivitätseinstellung von Wolframtrioxid-Gassensor-Mikroarrays

Kurzfassung

Gasdetektoren auf der Basis halbleitender Metalloxide weisen verschiedenste Gase empfindlich nach, indem die Leitfähigkeit der Metalloxydoberfläche gemessen wird, die von Art und Konzentration der Gase in der umgebenden Atmosphäre abhängig ist. Von Nachteil ist jedoch die geringe Selektivität einzelner Sensoren. In der vorliegenden Arbeit wurden Gassensor-Mikroarrays mit Wolframtrioxid (WO₃) als Detektormaterial erstmals mit ultradünnen SiO₂-Membranen beschichtet, deren Dicke lateral kontinuierlich über die Sensorelemente variierte. Zur Beschichtung ist eine ionenstrahlgestützte Gasphasenabscheidung (IBAD-Verfahren) angepaßt worden, die das Dichteprofil eines Ionenstrahls ausnutzt, das durch eine zwischen Ionenquelle und Substrat sitzende Schlitzblende erzeugt wird. Ziel der Arbeit war es durch die Beschichtung mit einer SiO₂-Membran mit variierender Dicke die Selektivität des Nachweises der einzelnen Sensorelemente derart einzustellen, daß gascharakteristische Leitfähigkeitsmuster erhalten werden.

Der Einfluß unterschiedlicher Temperbedingungen auf die kristallinen Eigenschaften des Metalloxids wurde mit Röntgendiffraktometrie (XRD) untersucht. Durch Temperung bei 500, 600 und 700 °C und unterschiedlicher Zeitdauer wurde eine WO₃-Modifikation höherer Gasempfindlichkeit mit annähernd orthorhombischer Modifikation erhalten. Die Bestimmung der mittleren Kristallitgröße ergab Werte zwischen 60 und 80 nm.

Die Charakterisierung der Oberflächenmorphologie mittels Rasterkraftmikroskopie lieferte eine mittlere Rauigkeit von unter einem nm für die mit dem IBAD-Verfahren hergestellte Schicht. Nach dem anschließenden Tempern erhöhte sich die mittlere Rauigkeit des gebildeten SiO₂ auf zwei bis drei nm.

Untersuchungen mit Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS) und Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) ergaben mittlere Schichtdicken in der Größenordnung mehrerer nm und einen Dickegradienten von einigen nm/mm. Die XPS-Ergebnisse weisen auf ein gestörtes SiO₂-Gitter hin. Die Charakterisierung der Form des Dickegradienten mittels Augerelektronen-Spektroskopie (AES) zeigte einen nichtlinearen Verlauf.

Um die gassensorischen Eigenschaften der mit inhomogenen SiO₂-Membranen beschichteten WO₃-Mikroarrays zu prüfen, wurden pulsformige Expositionen mit den Gasen NO₂, CO, CH₄, C₃H₈ und NH₃ an drei Mikroarrays mit unterschiedlich dicken SiO₂-Schichten durchgeführt. Bereits mit konstanter Temperatur von 250 °C bewirkte die IBAD-Beschichtung mit SiO₂ mit 8 nm mittlerer Dicke die Ausbildung von charakteristischen Leitfähigkeitsmustern für die Gase NH₃ und CO im Vergleich zum unbeschichteten Mikroarray. Die Nachweisgrenze des beschichteten Mikroarrays lag für NH₃ und CO bei etwa 0.5 ppm und für NO₂ bei ungefähr 2 ppm. Für CH₄ und C₃H₈ lag die Nachweisgrenze jeweils oberhalb von 100 ppm.

Zusätzlich zum Dickegradienten der SiO₂-Membran wurde auch ein Temperaturgradient von 250..300 °C erprobt. Das Unterscheidungsvermögen für die Gase NO₂, CO und NH₃ wurde mit einer Keilmembran mit 8 nm mittlerer Dicke deutlich verbessert. Die Reproduzierbarkeit der IBAD-Beschichtung für formal gleiche Bedingungen wurde mit drei Mikroarrays durchgeführt. Für die beiden Beschichtungen mit im Mittel 2 nm Dicke, die mit derselben Ionenquelle in zeitlich aufeinanderfolgender Reihenfolge hergestellt wurden, ergab sich sehr gute Übereinstimmung sowohl für die Nachweisgrenze als auch für das zeitliche Ansprechverhalten für die Gase NH₃ und CO. Langzeituntersuchungen über 60 Tage zum Nachweisverhalten der SiO₂-beschichteten Mikroarrays für 100 ppm NH₃ zeigten eine Standardabweichung von nur 15% des Mediansignals vom Langzeitmittel ohne jegliche Tendenz.

Die gassensorische Erprobung der nanometerstarken SiO₂-Membranen mit Dickegradient auf WO₃-Gassensor-Mikroarrays zeigt somit grundsätzlich eine vorteilhafte Wirkung auf das Gasunterscheidungsvermögen des WO₃-Gassensor-Mikroarrays ohne die Empfindlichkeit und die Ansprechzeit unakzeptabel zu beeinträchtigen. So wurde im Vergleich zum nackten WO₃-Gassensor-Mikroarray eine deutliche Erhöhung der Selektivität für NH₃, CO und NO₂ gegenüber den Alkanen CH₄ und C₃H₈ gefunden. Insofern bieten die WO₃-Mikroarrays mit SiO₂-Membran beste Voraussetzungen ausreichend empfindlich die nichtorganischen Bestandteile von Verkehrsemissionen oder landwirtschaftlichen Gerüchen differenziert zu charakterisieren.

Silicon dioxide membrane with thickness gradient to tune selectivity of tungsten trioxide micro arrays

Abstract

Gas sensors based on semiconducting metal oxides are able to detect different gases by measuring the electric conductivity of the metal oxide surface, which depends on the composition of the surrounding atmosphere. However, single sensors of this type show only low selectivity. The subject of this work is the deposition of ultrathin silicon dioxide membranes with laterally varying thickness on gas sensor micro arrays with tungsten trioxide as the detecting material. An ion beam assisted chemical vapor deposition (IBAD technique) was applied using the current density profile of the ion beam, which is generated by a slit aperture situated between ion source and substrate. The aim of this work was to differentiate the selectivity of sensor elements in order to obtain gas-characteristic conductivity patterns.

The influence of different annealing conditions on the crystalline properties of the metal oxide was examined by X-ray diffraction (XRD). By annealing at 500, 600 and 700 °C and different annealing times tungsten trioxide close to orthorhombic modification was obtained. A mean crystallite size between 60 and 80 nm was determined.

The characterization of the surface morphology yielded a mean roughness below one nm for the film prepared by the IBAD technique. After annealing, the mean roughness increased up to two to three nm.

Investigations by secondary neutral mass spectrometry (SNMS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) yielded mean thicknesses of the silicon dioxide membrane of several nm and a thickness gradient of several nm/mm. The XPS results showed a disordered silicon dioxide lattice.

In order to test the gas-sensing properties of tungsten trioxide micro arrays, coated with the laterally inhomogeneous silicon dioxide membrane, were exposed to the gases NH₃, CO, CH₄, C₃H₈ and NO₂. Already at an operating temperature of 250 °C with a SiO₂-coating of 8 nm thickness a good discrimination for the gases NH₃ and CO was achieved compared to the uncoated micro array. The detection limit for the coated micro array was 0.5 ppm for the gases NH₃ and CO, and 2 ppm for NO₂. For CH₄ and C₃H₈ the detection limit was above 100 ppm.

In addition to the thickness gradient of the silicon dioxide membrane a temperature gradient of 250..300 °C was applied. The ability to distinguish between the gases NH₃, CO and NO₂ was improved for a micro array with a SiO₂-coating of 8 nm thickness. The reliability of the IBAD technique under the same coating conditions was tested on three micro arrays. For the two micro arrays with a mean thickness of 2 nm, which were coated with the same ion source in direct succession, a good correspondence for gas-sensing properties was found. Investigations on the long term stability for 100 ppm NH₃ only showed a mean deviation of 15% from the median value.

The gassensoric test of silicon dioxide membranes with thickness gradient on tungsten trioxide micro arrays in principle shows an advantageous effect on the ability to distinguish between different gases without significantly diminishing the sensitivity and response time. Compared to the uncoated micro array a significant increase of the selectivity for NH₃, CO and NO₂ with regard to CH₄ and C₃H₈ was found. Hence the tungsten trioxide micro array offers best qualifications to characterize the non-organic components of vehicle emissions and agricultural-related smells with sufficient sensitivity.

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG	1
2. GRUNDLAGEN	3
2.1 Funktionsprinzip von Metalloxid-Gasdetektoren	3
2.2 Konzept des Gassensor-Mikroarrays mit Membranen variierender Dicke	4
2.3 Kenngrößen von Leitfähigkeitssensoren und Arrays solcher Sensoren	5
2.4 Chemische und physikalische Eigenschaften von Wolframtrioxid	8
2.5 CVD-Verfahren zur Herstellung von ultradünnen SiO ₂ -Membranen variierender Dicke	9
2.6 Analytische Methoden	10
2.6.1 Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS)	10
2.6.2 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)	12
2.7.3 Augerelektronen-Spektroskopie (AES)	14
2.7.4 Röntgendiffraktometrie (XRD)	15
2.7.5 Raster-Kraft-Mikroskopie (AFM)	16
3. EXPERIMENTELLES	17
3.1 Herstellung des Gassensor-Mikroarrays	17
3.1.1 Herstellung der Grundstruktur durch HF-Sputtern	17
3.1.2 IBAD-Apparatur zur Herstellung der SiO ₂ -Membran variierender Dicke	19
3.1.3 Apparatur zur Herstellung von lateral homogenen SiO ₂ Membranen durch CVD mit thermischer Aktivierung	20
3.1.4 Verzeichnis der hergestellten Mikroarrays	21
3.2 Durchführung der gassensorischen Untersuchungen	22
3.2.1 Sensorteststand und verwendete Prüfgase	22
3.2.2 Referenzanalytik	23
3.3 Analyseinstrumente und -bedingungen	25
3.3.1 SNMS-Anlage INA 3	25
3.3.2 Multianalysenanlage MAX-200	28
3.3.3 Analysenapparatur für AFM	29
4. VORUNTERSUCHUNGEN	30
4.1 Kristallinität der WO ₃ -Gasdetektorschichten	30
5. HERSTELLUNG UND OBERFLÄCHENANALYTISCHE CHARAKTERISIERUNG VON SiO₂-MEMBRANEN	34
5.1 Herstellung der definiert lateral inhomogenen Membranen durch IBAD	34
5.2 Vorversuche zur Herstellung von inhomogenen SiO ₂ - Membranen durch CVD mit thermischer Aktivierung	35
5.3 Charakterisierung der SiO ₂ -Membranen durch SNMS	36

5.3.1 Charakterisierung der durch CVD mit thermischer Aktivierung abgeschiedenen SiO ₂ -Membranen durch SNMS	36
5.3.2 Charakterisierung homogener IBAD-SiO ₂ -Membranen vor und nach dem Tempern durch SNMS	37
5.3.3 Charakterisierung einer IBAD-SiO ₂ -Membran mit Dickegradient durch SNMS	39
5.4 Charakterisierung der SiO₂-Membran durch XPS	41
5.5 Charakterisierung der SiO₂-Membran mit Raster-AES	44
5.6 Charakterisierung der SiO₂-Membran mit der SNMS Zweipunktmethode	45
5.7 Diskussion der Ergebnisse aus oberflächenanalytischen Untersuchungen	49
6. GASSENSORISCHE UNTERSUCHUNGEN	51
6.1 Wirkung von IBAD-SiO₂-Membranen auf das gassensorische Verhalten von WO₃-Mikroarrays	51
bei verschiedenen Betriebstemperaturen	51
6.1.1 Einfluß der inhomogenen SiO ₂ -Membran (IBAD) auf das Nachweisverhalten	51
6.1.2 Wirkung eines zusätzlichen Gradienten der Betriebstemperatur 250..300 °C	57
6.1.3 Wirkung eines Gradienten der Betriebstemperatur 300..350 °C	63
6.1.4 Diskussion der Ergebnisse	68
6.3 Vergleich der gassensorischen Eigenschaften dreier IBAD-beschichteter Mikroarrays	72
6.4 Gassensorische Eigenschaften eines Mikroarrays vor und nach der IBAD-Beschichtung	77
6.4.1 Gassensorische Eigenschaften von Mikroarray bei inhomogener Betriebstemperatur von 250..240 °C	77
6.4.2 Gassensorische Eigenschaften bei 250..300 °C bzw. 300..250 °C	81
6.5 Untersuchung der gassensorischen Eigenschaften eines SiO₂-beschichteten Mikroarrays über den Zeitraum von 60 Tagen	85
6.7 Wirkung einer durch thermische CVD abgeschiedenen SiO₂-Membran	88
6.8 Diskussion der Ergebnisse	91
7. ZUSAMMENFASSUNG	99
8. LITERATURVERZEICHNIS	102
9. ANHANG	106

1. Einleitung

Anwendungsbereiche wie die Detektion gefährlicher Gase in Industrie und Haushalt [1], die Qualitätskontrolle von Lebensmitteln [2,3] oder die Überwachung der Luftgüte in Fahrgastzellen von Kraftfahrzeugen [4-6] erfordern Gassensorsysteme, die nicht nur ausreichende analytische Leistung, sondern auch geringen Energiekonsum und niedrige Anschaffungs- und Betriebskosten bieten müssen.

Gasdetektoren auf der Basis halbleitender Metalloxide weisen verschiedenste Gase empfindlich nach, indem die elektrische Leitfähigkeit der Metalloxydoberfläche gemessen wird, die von Art und Konzentration der Gase in der umgebenden Atmosphäre abhängig ist. Gassensoren dieses Typs können preiswert hergestellt werden, wie auch die Meßelektronik wenig aufwendig ist. Die Selektivität des Nachweises kann durch die Auswahl des halbleitenden Metalloxids [7] und auch durch dessen kristalline Eigenschaften [8] innerhalb gewisser Grenzen variiert werden. Weitere Verfahren zur Beeinflussung der Selektivität sind die Dotierung des Metalloxids mit Edelmetallen, der Einsatz unterschiedlicher Betriebstemperaturen [9,10] oder das Aufbringen einer gasdurchlässigen keramischen Membran [11-14]. Allerdings reicht der Einsatz eines einzelnen Gassensors meist nicht aus, weil sich einerseits bei Bestimmung eines Einzelgases Restquerempfindlichkeiten nie vermeiden lassen und andererseits in der Regel ein Multikomponentennachweis gefragt ist. Benutzt man ein Feld (Array) vieler solcher Gassensoren mit unterschiedlichen Empfindlichkeitsspektren [15], so ergeben sich gascharakteristische Signalmuster, die einen Nachweis von mehreren Komponenten mit hoher Selektivität erlauben. Bei einem solchen Sensorarray wird die geringe Selektivität der einzelnen Metalloxidsensoren sogar zum Vorteil, weil nicht nur einige wenige Gase wie bei einem Array spezifischer Gasdetektoren gemessen werden können, sondern viele Gase, weit mehr als der Zahl der Detektoren entspricht.

Am Forschungszentrum Karlsruhe ist ein hochintegriertes Gassensor-Mikroarray [15] entwickelt worden, bei dem auf einem Siliziumsubstrat ein monolithisches Dünnschichtmetalloxidfeld nur durch Elektrodenstreifen in 40 Sensorelemente unterteilt wird. Da ein solches Array mit Methoden der Mikrosystemfertigung auf einfache und kostengünstige Weise hergestellt werden kann, ist es in besonderem Maße für die Integration in Massenprodukte geeignet, weil hierfür ein besonders niedriges Kostenniveau erforderlich ist.

In der vorliegenden Arbeit wurden Gassensor-Mikroarrays mit Wolframtrioxid als Detektormaterial erstmals mit ultradünnen SiO_2 -Membranen beschichtet, deren Dicke lateral kontinuierlich über die Sensorelemente variiert. Ziel ist es mit einer keilförmigen Membranen das Ansprechverhalten der einzelnen Sensorelemente durch geeignete Dickegradienten so zu differenzieren, daß Gase anhand eines möglichst intensiven Leitfähigkeitsmusters unterschieden werden können. Als ergänzendes Verfahren wurden Temperaturunterschiede entlang des Detektorfeldes zur Differenzierung der Sensorelemente eingesetzt.

Die mit Ionenstrahlunterstützter Gasphasenabscheidung hergestellten SiO_2 -Keilschichten wurden mit Sekundärneutronenteilchen-Massenspektrometrie, Röntgen-Photoelektronenspektroskopie und Raster-Augerelektronenspektroskopie charakterisiert. Ergänzend wurde die Morphologie des unbeschichteten Wolframtrioxids und der abgeschiedenen SiO_2 -Schichten mit Raster-Kraft-Mikroskopie untersucht. Um den Einfluß der SiO_2 -Keilschichten auf die gas-

sensorischen Eigenschaften der Metalloxid-Detektorschicht eingehend zu prüfen, sind an unterschiedlich beschichteten Wolframtrioxid-Gassensor-Mikroarrays Pulsexpositionen mit Modellgasen durchgeführt worden. Das Hauptaugenmerk lag auf der Erfassung von Schadgasen der Verkehrsemission und der Detektion landwirtschaftlicher Gerüche. Dementsprechend wurden als Modellgase für die Prüfung der gassensorischen Eigenschaften Stickstoffdioxid, Kohlenmonoxid, Methan, Propan und Ammoniak benutzt.

2. Grundlagen

2.1 Funktionsprinzip von Metalloxid-Gasdetektoren

Wolframtrioxid ist ein n-halbleitendes Metalloxid, dessen elektrische Leitfähigkeit von der Zusammensetzung der umgebenden Atmosphäre abhängig ist. Bei Raumtemperatur wird Sauerstoff in ionischer Form überwiegend als O_2^- chemisorbiert, wodurch eine Immobilisierung von Leitungselektronen im oberflächennahen Bereich resultiert [16]. Dies führt zu einer Erniedrigung der elektrischen Leitfähigkeit des WO_3 . Bei Temperaturen oberhalb von $200\text{ }^\circ\text{C}$ dissoziiert O_2^- in die reaktivere O^- -Spezies, wobei sich ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen den chemisorbierten Sauerstoffspezies einstellt. Mit oxidierbaren Gasen findet eine Reaktion unter Bildung von gasförmigen Produkten statt. Dabei werden Elektronen an das Leitungsband abgegeben, was zu einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit führt. Ist das oxidierbare Gas aus der umgebenden Atmosphäre verschwunden, so stellt sich bei genügend hoher Temperatur des Metalloxids wieder das ursprüngliche Gleichgewicht der Sauerstoffspezies ein. Die elektrische Leitfähigkeit nimmt deswegen wieder ab. Der Vorgang ist also reversibel.

Eine Leitfähigkeitsänderung kann aber auch durch andere Nachweismechanismen verursacht werden. So führt die Reaktion von Wasserdampf mit den O^- -Spezies zu einer Leitfähigkeits-erhöhung unter Bildung von OH-Gruppen auf der Oberfläche. Bei Elektronenakzeptoren tritt eine Immobilisierung von Leitungselektronen auf, woraus eine Erniedrigung der Leitfähigkeit resultiert. Das gilt für Stickstoffdioxid, weil wie beim Sauerstoff negativ geladene adsorbierte Spezies gebildet werden, die Leitungselektronen an der Oberfläche binden. Untersuchungen mit Thermodesorptions-Massenspektrometrie belegen, daß NO_2 in ionischer Form chemisorbiert [17].

Die elektrische Leitfähigkeit G eines Halbleiters hängt von der Konzentration der Ladungsträger ab. Der Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit G und dem Partialdruck des Meßgases bzw. dessen Konzentration wird durch folgendes empirisches Gesetz [18] beschrieben:

$$G(c) = G_0 + a \cdot c^\beta \quad (1)$$

- a, β : Gas- und temperaturabhängige Konstanten
- c: Konzentration des Meßgases
- G_0 : Leitfähigkeit in reiner Luft bei Abwesenheit des Meßgases $c = 0$

2.2 Konzept des Gassensor-Mikroarrays mit Membranen variierender Dicke

Im Gegensatz zu den herkömmlichen Sensor-Arrays, die aus separaten Sensorelementen aufgebaut sind, besteht das Gassensor-Mikroarray aus einem einzigen Metalloxidfilm, der durch parallele Anordnung von Elektroden in Einzelelemente aufgeteilt wird (Abbildung 1) [15]. Die Leitfähigkeit wird jeweils von einer Elektrode zur nächsten gemessen, d. h. die Meßstrecke zwischen zwei Kontakten bildet jeweils ein Sensorelement.

Durch das Beschichten des Metalloxids mit einer ultradünnen SiO_2 -Membran wird eine Trennung von Detektion und Rezeption der nachzuweisenden Gase erreicht. Damit soll eine vom Metalloxid weitgehend unabhängige Steuerung der Selektivität erreicht werden. SiO_2 zeichnet sich durch thermische und chemische Resistenz aus und wurde deshalb als Membranmaterial ausgewählt. Die Funktion der Membran besteht in der Differenzierung der einzelnen Sensorelemente, vor allem durch die Beeinflussung der Nachweiselektivität durch eine unterschiedliche Dicke der SiO_2 -Membran. Besonders der Gastransport (Diffusion) durch die Membran wird durch die Membrandicke beeinflusst. Bei der geringen Dicke der Membran von wenigen Atomlagen ist mit abnehmender Dicke auch ein zunehmender Einfluß der Kristallstruktur der Metalloxidschicht auf die SiO_2 -Morphologie zu erwarten, sodaß sich mit wechselnder Dicke der Membran auch die Adsorptionseigenschaften für Gase ändern können. Die veränderte Oberfläche des Metalloxids und katalytische Eigenschaften der Membran selbst sind weitere Effekte, die die Nachweiselektivität beeinflussen können.

Zur Einstellung der notwendigen Betriebstemperatur sind vier separate Mäander aus Platin auf der Rückseite des Mikroarrays integriert, die das Anlegen eines Temperaturgradienten erlauben, indem die Platinmäander mit unterschiedlicher Leistung betrieben werden. Der Temperatur- und Membrangradient ermöglichen eine unterschiedliche Einstellung der Selektivität von Sensorelement zu Sensorelement, wobei zwei unterschiedliche Betriebsweisen möglich sind: eine parallele oder antiparallele Orientierung des Temperaturgradienten bezüglich des Membrangradienten. Bei paralleler Orientierung befindet sich die dickere Seite der Membran auf der höheren Temperatur, bei antiparalleler Orientierung ist es umgekehrt.

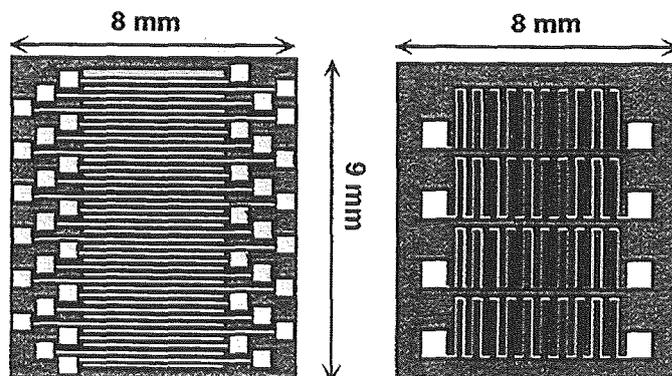


Abbildung 1: Detektorfeld mit 40 Meßelektroden (links), vier separate Platin-Heizbänder (rechts)

Es ergeben sich gascharakteristische Leitfähigkeitsmuster des Mikroarrays, mit denen einzelne Gase oder auch Gaskollektive unterschieden werden können. Die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit des Metalloxids von der Gaskonzentration nach Gleichung (1) erlaubt zudem eine Quantifizierung.

2.3 Kenngrößen von Leitfähigkeitssensoren und Arrays solcher Sensoren

a) Sensorsignal und

Ist ein nachweisbares Gas (Prüfgas) in der Atmosphäre zugegen, die das Metalloxid umgibt, so ändert sich dessen Leitfähigkeit. Als Signal eines einzelnen Sensorelementes wird die relative Leitfähigkeit, das Verhältnis der Leitfähigkeiten in einer Atmosphäre mit und ohne Prüf-gas definiert:

$$S = \frac{G}{G_0} = \frac{R_0}{R_G} \quad (2)$$

- G: elektrische Leitfähigkeit in Prüfgasatmosphäre
- G₀: elektrische Leitfähigkeit in reiner Atmosphäre als Referenz
- R_G: elektrischer Widerstand in Prüfgasatmosphäre
- R₀: elektrischer Widerstand in reiner Atmosphäre als Referenz

Die Empfindlichkeit ist üblicherweise als Verhältnis Sensorsignal/Analytkonzentration definiert. Für Metalloxidgassensoren besteht ein nichtlinearer Zusammenhang zwischen Signal und Analytkonzentration:

$$\frac{G(c) - G_0}{G_0} = \frac{a}{G_0} c^\beta = S(c) - 1 \quad (3)$$

- c: Prüf-gaskonzentration
- a,β: Gas- und temperaturabhängige Sensorkonstanten

Durch Linearisierung von Gleichung (3) läßt sich eine entsprechende logarithmische Empfindlichkeit β definieren, die der Geradensteigung bei der Auftragung log(S-1) gegen log(c) entspricht.

b) Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze wird durch Extrapolation der linearisierten Empfindlichkeitskurve auf die Signifikanzgrenze, für die üblicherweise die dreifache Rauschamplitude S_R [19] eingesetzt wird, in der Auftragung log(S-1) gegen log(c) bestimmt. Die Standardabweichung δ der Rauschamplitude wurde durch wiederholte Messung der Sensorwiderstände in feuchter Luft (50% rel. Luftfeuchtigkeit) ermittelt.

$$\left(\frac{\bar{R}_0}{\bar{R}_0 - 3\delta} \right) - 1 = S_R = S(c_{\text{NWG}}) \quad (4)$$

- \bar{R}_0 : gemittelter Grundwiderstand
 3δ : dreifache Standardabweichung des Grundwiderstands
 S_R : Sensorsignal des dreifachen Rauschens
 c_{NWG} : Nachweisgrenze

c) Signalmuster

Das Gassensor-Mikroarray besteht aus 40 Sensorelementen, die durch die Unterteilung des Metalloxidfelds mit 41 Meßelektroden erhalten werden. Zur Auswertung der Signalschar des Mikroarrays wird jedes Signal in den Mittelwert und in die Abweichung des jeweiligen Signals vom Mittelwert unterteilt (Gleichung 5). Vor allem wegen seiner geringen Beeinflussung durch Ausreißer wird als Mittelwert der Medianwert eingesetzt.

$$S_i = S_{i,n} \cdot \text{Median}(S_i) \quad (5)$$

- $S_{i,n}$: normiertes Signal des i-ten Sensorelementes
 S_i : absolutes Signal des i-ten Sensorelementes

Die auf den Median normierten Signalwerte $S_{i,n}$ geben die Abweichungen der individuellen Sensorsignale vom gemeinsamen Medianwert an, mithin bilden sie das gascharakteristische Signalmuster. Auf diese Weise wird eine formale Trennung der rein quantitativen Wirkung der Konzentration eines Gases, die den Median bestimmt, von der Wirkung der Gasart erreicht, die das normierte Signalmuster bestimmt.

Zur Auswertung der Signalmuster wird das Sensorsignal des i-ten Sensorelementes S_i auf den Median aller Sensorsignale normiert (Gleichung 6):

$$S_{i,n} = \frac{S_i}{\text{Median}(S_{i=1-40})} \quad (6)$$

d) Ansprechgeschwindigkeit

Die Geschwindigkeit der Gasdetektion des Mikroarrays wird durch den t_{90} -Wert des Median-signals definiert. Bei Exposition eines Sensors mit einem Rechteckgaspuls wird als t_{90} -Wert die Zeit definiert nach der 90% des stationären Endwertes des Sensorsignals erreicht sind.

e) Hauptkomponentenanalyse (PCA)

Zur eingehenden Analyse der Signalmuster wurde die Methode der Hauptkomponentenanalyse (Principal Component Analysis = PCA) verwendet. Die PCA [20, 21] gehört zu den Methoden der multivarianten Datenanalyse: freie, meßbare Variablen werden durch anschaulichere, nichtmeßbare Variablen ersetzt. Die Sensorsignale sind hierbei die meßbaren Variablen.

In einem 40-dimensionalen Werteraum werden die Signalmuster des Mikroarrays als Punkt abgebildet. Durch die PCA kann diese unanschauliche Darstellung in eine Darstellung niedrigerer Dimension umgewandelt werden. Üblicherweise wird eine Darstellung in nur zwei Dimensionen gewählt. Dies geschieht durch eine Hauptachsentransformation, wobei die neuen Koordinatenachsen als Hauptkomponenten oder auch als Faktoren bezeichnet werden. Die Meßdaten werden in Form einer Matrix X vorgegeben. Dabei entspricht die Anzahl der Spalten der Anzahl der Sensorelemente des Mikroarrays. Die Zeilen geben die zu verschiedenen Zeiten bestimmten Sensorsignale an. Bei der PCA-Transformation wird die Datenmatrix X in eine sogenannte Scoresmatrix T und eine sogenannte Loadingsmatrix L^T zerlegt (Gleichung 7).

$$X=TL^T+E \quad (7)$$

X: Datenmatrix
T: Scoresmatrix
 L^T : Loadingsmatrix
E: Residualmatrix

In der Loadingsmatrix sind die berechneten Hauptkomponenten enthalten. Die Scoresmatrix enthält die Projektionen der ursprünglichen Meßdaten auf die Hauptkomponenten. Eine Hauptkomponente ist eine Linearkombination der ursprünglichen Variablendaten. Die erste Hauptkomponente wird bestimmt, indem eine Regressionsgerade derart durch den ursprünglichen Datenraum gelegt wird, daß die Abstände der Datenpunkte maximal sind. Für die weiteren Hauptkomponenten, die orthogonal zur ersten stehen, wird auf gleiche Weise vorgegangen. Die Residualmatrix E enthält den Fehler bei der Datentransformation, wenn man das Verfahren nach mehreren Komponenten abbricht und die höheren Komponenten vernachlässigt.

Die Hauptkomponentenanalyse von Signalmustern wurde mit einer kommerziellen Software (MATLAB, Fa. The Math Works, Inc., Natick, MA) durchgeführt. Als Datenmatrix wurden die Signalmuster von Mikroarrays verwendet, die bei der Messung mit verschiedenen Gasen erhalten wurden.

2.4 Chemische und physikalische Eigenschaften von Wolframtrioxid

Wolframtrioxid ist ein n-Halbleiter und weist bei Raumtemperatur eine geringe Leitfähigkeit von 10^{-6} bis $10^{-4} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ [25] auf. Der Schmelzpunkt liegt bei $1473 \text{ }^\circ\text{C}$. WO_3 sublimiert unter Normaldruck bei $930 \text{ }^\circ\text{C}$.

Wolframtrioxid liegt in Abhängigkeit von der Temperatur in verschiedenen Modifikationen vor [22]. Die monokline Raumtemperaturmodifikation existiert zwischen 17 und $330 \text{ }^\circ\text{C}$. Oberhalb dieser Temperatur findet eine Umwandlung in die orthorhombische Modifikation statt, die bis $740 \text{ }^\circ\text{C}$ stabil ist. Die Hochtemperaturmodifikation ist tetragonal. Neben der monoklinen Modifikation wird auch die triklone Modifikation bei Raumtemperatur gefunden, die eigentlich nur zwischen -50 und $17 \text{ }^\circ\text{C}$ stabil ist. Oberhalb von $200 \text{ }^\circ\text{C}$ wandelt sich diese dann in die thermodynamisch stabilere monokline Form um.

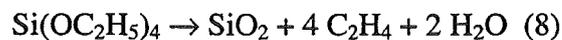
Wolframtrioxid, das durch Sputtern bei Raumtemperatur abgeschieden wird, wie die in dieser Arbeit verwendeten Detektorschichten (s. Kapitel 3.1), liegt in amorpher Form vor [23]. Durch Tempern oberhalb von $300 \text{ }^\circ\text{C}$ findet der Übergang in die kristalline Form statt. Mit der Umwandlung in die kristalline Form wird auch eine Verbesserung der gassensorischen Eigenschaften beobachtet [24, 25].

Wird die Wolframtrioxidschicht bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ durch Sputtern abgeschieden, so werden nach [26] mittlere Kristallitgrößen von 300 nm erhalten. Eine alternative Präparationsmethode ist die Hydrolyse von Ammoniumwolframat $(\text{NH}_4)_{10}(\text{W}_{12}\text{O}_{14})$ und anschließendes Tempern des ausgefallten Niederschlags bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Hierbei werden Kristallitgrößen in der Größenordnung von 16 nm und weniger erhalten [27].

2.5 CVD-Verfahren zur Herstellung von ultradünnen SiO₂-Membranen variierender Dicke

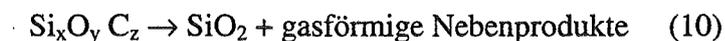
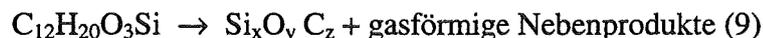
SiO₂ findet in der Halbleiterindustrie als dielektrische Schicht Verwendung und wird dafür hauptsächlich durch Chemische Gasphasenabscheidung (CVD) hergestellt. Bei diesem Verfahren reagieren flüchtige Vorgängersubstanzen (Precursor) an der Oberfläche des Substrates durch Energiezufuhr, z.B. durch thermische Energie oder durch Ionenbombardment aus einem Plasma, unter Bildung einer kompakten Schicht.

Zur Herstellung von SiO₂-Schichten werden in neuerer Zeit Alkoxysilane als Precursor verwendet, weil sie besser handhabbar sind und homogenere Schichten erzielt werden als mit bis dahin eingesetzten Silanen (SiH₄) [28]. Tetraethoxysilan (TEOS) wird am häufigsten verwendet. Niederdruck-CVD-Verfahren arbeiten mit Substrat-Temperaturen zwischen 700 und 900 °C [29].



Bei niedrigeren Substrattemperaturen kann gearbeitet werden, indem Sauerstoff oder Ozon als Reaktionspartner beigemischt werden [30] oder über Aktivierung des Precursors durch ein Hochfrequenzplasma (PECVD) [31]. Die Kombination PECVD/Sauerstoffbeimengung ermöglicht Substrat-Temperaturen von 200 °C [32]. Allerdings erlauben diese Verfahren keine laterale Strukturierung der Schicht.

Eine Alternative dazu ist die Aktivierung des Precursors durch einen Ionenstrahl (IBAD = Ion Beam Assisted Deposition) [33-35]. Das Verfahren bietet mehrere Vorteile. Zum einen wird bei noch niedrigeren Substrat-Temperaturen gearbeitet und andererseits erlaubt es die Strukturierung der Schichten, während der Abscheidung, da das Schichtwachstum von der Stromdichte des Ionenbeschusses abhängt. So wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit durch das von einer Schlitzblende erzeugte Ionenstrahlprofil lateral inhomogene Schichten abgeschieden. Anstelle von TEOS wurde das Derivat Phenyltriethoxysilan eingesetzt. Im Gegensatz zu TEOS verbleibt ein höherer Kohlenstoffanteil in der abgeschiedenen Schicht (Gleichung 9), der dann im anschließenden Tempersschritt (Gleichung 10) entfernt wird [11]. So lassen sich hochgradig gaspermeable Membranen herstellen.



2.6 Analytische Methoden

Um die chemische Zusammensetzung der WO_3 -Schichten und der mit dem IBAD-Verfahren hergestellten SiO_2 -Membranen an der Oberfläche und im Schichtinnern zu charakterisieren, wurden verschiedene analytische Methoden eingesetzt.

2.6.1 Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS)

Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie [36] erlaubt eine tiefenaufgelöste Elementanalyse von Festkörpern. Die Probe wird mit Ionen beschossen, was zum schichtweisen Materialabtrag an der Probe führt. Man bezeichnet diesen Prozeß als Zerstäubung oder Sputtern. Bei den emittierten Teilchen handelt es sich neben Photonen und Elektronen vor allem um neutrale Atome oder Cluster. Die neutralen Teilchen werden während des Probenabtrags kontinuierlich massenspektrometrisch analysiert. Da durch den Abtrag immer tiefere Schichten analysiert werden, ergibt sich ein Tiefenprofil, d.h. eine tiefenaufgelöste Analyse der Probe. Aufgrund der sehr geringen mittleren freien Weglänge von Ionen und Atomen in Festkörpern, stammen die nachgewiesenen Neutralteilchen nur aus den obersten zwei bis drei Atomlagen. SNMS ist somit eine sehr oberflächenempfindliche Methode und erlaubt im dynamischen Abtragsbetrieb eine hohe Tiefenauflösung.

SNMS ermöglicht so eine quantitative Elementbestimmung in Abhängigkeit von der Tiefe der Probe. Für eine Verbindung im Sputtergleichgewicht [36] bestimmt sich die atomare Intensität des Elementes X wie folgt:

$$I_X = I_P \cdot c_X \cdot Y \cdot \alpha_X \cdot \beta \cdot g_X \cdot T_X = i_P \cdot c_X \cdot Y \cdot D_X^0 \quad (11)$$

- I_X : atomare Intensität des Elementes X (Summe der Zählrate der Isotope)
 I_P : Primärteilchenstrom
 c_X : Konzentration der Atomsorte X in der Verbindung
Y: Sputterausbeute (Zahl der gesputterten Atome pro Primärteilchen) der Probe
 α_X : effektive Ionisationswahrscheinlichkeit für Atomsorte X
 β : Anteil der neutralen Atome an allen gesputterten Spezies
 g_X : ionisationsunabhängiger Empfindlichkeitsanteil (Geometriefaktor)
 T_X : Transmissionsfunktion des Spektrometers
 D_X^0 : absoluter Detektionsfaktor des Elementes X

Zur Bestimmung von Konzentrationsverhältnissen werden relative Detektionsfaktoren verwendet, die mit Substanzen bekannter Zusammensetzung (Elemente X bzw. R) nach Gleichung 12 ermittelt werden können.

$$\frac{I_X}{I_R} = \frac{c_X}{c_R} \cdot D_X^R \quad (12)$$

- I_X, I_R : Atomare Intensität des Elementes X bzw. des Referenzelementes R
 c_X, c_R : Konzentrationen der Elemente X und R
 D_X^R : relativer Detektionsfaktor des Elementes X bezüglich R

Zur Messung der Tiefenverteilung werden die atomaren Intensitäten im zeitlichen Verlauf aufgenommen. Um die Zeitskala in eine Tiefenskala umrechnen zu können, muß der Tiefenvorschub (Gleichung 13) bekannt sein. Er kann z.B. durch Messung einer Referenzprobe mit bekannter Schichtdicke bestimmt werden.

$$\dot{z} = \frac{\Delta z}{\Delta t} \quad (13)$$

\dot{z} : Tiefenvorschub [nm/s]

Δz : bekannte Schichtdicke [nm]

Δt : Zeitspanne für das Durchsputtern der Schicht [s]

2.6.2 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie [37] basiert auf dem photoelektrischen Effekt. Wenn Röntgen-Photonen von einem Atom absorbiert werden, so können sie Elektronen kernnaher Orbitale herauslösen, die sogenannten Photoelektronen. Aus der kinetischen Energie der so emittierten Elektronen läßt sich nach dem Energieerhaltungssatz deren Bindungsenergie näherungsweise bestimmen:

$$E_{\text{kin}} \approx h \cdot \nu - E_{\text{B}} \quad (14)$$

E_{kin} : kinetische Energie des Elektrons

E_{B} : Bindungsenergie des Elektrons.

Bei der Photoelektronenspektroskopie (XPS) werden nun Anzahl und Energie der Elektronen gemessen, die bei Beschuß mit Röntgenstrahlung einer bestimmten Wellenlänge emittiert werden. Die anregende Röntgenstrahlung dringt zwar viele Atomlagen tief in die Probe ein, doch die emittierten Elektronen besitzen im Festkörper nur eine geringe inelastische mittlere freie Weglänge (Weglänge zwischen Stößen mit Energieverlust), so daß 95% der gemessenen Elektronen aus einer Tiefe kleiner 10 nm stammen. XPS ist daher eine sehr oberflächenempfindliche Methode.

XPS ermöglicht die Identifizierung der Elemente im Oberflächenbereich der Probe. Die ermittelten Bindungsenergien entsprechen nach dem Koopmann'schen Theorem annähernd den Orbitalenergien der Atome, welche die Photoelektronen emittieren. Weil die Energie eines Orbitals durch die effektive Kernladungszahl des Atoms bestimmt ist und diese elementspezifisch ist, kann aus dem Auftreten von Photosignalen bestimmter Energie auf das Vorhandensein bestimmter Elemente geschlossen werden. Die Nomenklatur der Photosignale setzt sich aus dem Elementsymbol und der Bezeichnung des Herkunftorbitals zusammen (z.B. C 1s, Si 2p). Tritt Spin-Bahnkopplung auf, so wird zusätzlich die Quantenzahl für den Gesamtdrehimpuls angegeben ($W4f_{7/2}$).

Außerdem ist es möglich, eine chemische Speziation durchzuführen. Die genaue Energielage der XPS-Signale ist nicht nur charakteristisch für das Element, sondern läßt auch Aussagen über dessen Oxidationsstufe oder dessen chemische Umgebung zu. Die chemische Verschiebung gegenüber der Energielage des Elementes ist darauf zurückzuführen, daß die Valenzelektronen, die stark durch die chemische Umgebung des Elementes beeinflußt werden, eine gewisse Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Nähe des Kerns besitzen und damit auch zur Abschirmung der kernnahen Elektronen beitragen. Dies führt zu einer Variation der Bindungsenergie der kernnahen Elektronen, die in der Größenordnung einiger eV liegt. Je höher die Oxidationsstufe eines Elementes ist, desto geringer ist die Abschirmung der Kernladung und desto größer ist die Bindungsenergie der kernnahen Elektronen.

Zur quantitativen Auswertung eines Photosignales wird das Integral über die Signalfläche gebildet und so die Intensität bestimmt. Die Atomkonzentration eines Elementes A im analysierten Bereich ergibt sich aus der allgemeinen Quantifizierungsgleichung (Gleichung 15) unter der Annahme einer homogenen Tiefenverteilung der Elemente:

$$I_A = R_0 \cdot A \cdot N_A \cdot S_A \cdot \lambda \cdot T \cdot L \quad (15)$$

- I_A : Intensität des Photosignales des Elementes A
- R_0 : Röntgenfluß
- A : bestrahlte Probenoberfläche
- N_A : Atomkonzentration des Elementes A im beobachteten Volumen
- S_A : Wirkungsquerschnitt der Photoionisation des Orbitals
- λ : mittlere freie Weglänge des Elektrons im Festkörper
- T : Transmissionsfaktor des Spektrometers
- L : Asymmetriefaktor (Anteil der räumliche Intensitätsverteilung vom Spektrometer)

Die Tiefe des zum Signal beitragenden Oberflächenbereiches wird durch die Austrittstiefe der Photoelektronen bestimmt, die in der Größenordnung einiger nm liegt. Die Intensität der austretenden Elektronen nimmt wegen der inelastischen Streuung im Festkörper mit zunehmender Tiefe z exponentiell ab. Gleichung (16) beschreibt den quantitativen Zusammenhang:

$$I_d = I_0 \cdot \exp \frac{-d}{\lambda \cdot \cos \tau} \quad (16)$$

- I_0, I_d : Intensität der Photoelektronen in der Tiefe 0 bzw. d
- z : Austrittstiefe
- λ : mittlere freie Weglänge
- τ : Beobachtungswinkel (bezogen auf die Probennormale)

Die Oberflächenempfindlichkeit wird durch die mittlere freie Weglänge und den Beobachtungswinkel bestimmt. Als Informationstiefe von XPS wird die Schichtdicke einer Probe bezeichnet, aus der 95% der Intensität stammen.

2.7.3 Augerelektronen-Spektroskopie (AES)

Die Augerelektronen-Spektroskopie (AES) [37] basiert auf dem Augereffekt, bei dem es sich um einen Relaxationsprozeß ionisierter Atome handelt. Die Anregung erfolgt bei AES im Gegensatz zu XPS mit einem Strahl von Elektronen mit einer kinetischen Energie zwischen 1 und 10 keV. Diese Elektronen wirken ionisierend, indem sie u.a. Elektronen aus kernnahen Orbitalen herausschlagen. Die so entstandenen Ionen relaxieren indem ein Elektron aus einem kernferneren Orbital in die Elektronenlücke fällt. Die Energie, die bei diesem Prozeß freigesetzt wird, wird entweder in Form eines Photons (Röntgen-Fluoreszenzstrahlung) oder durch die Emission eines weiteren Elektrons abgegeben. Dieser zweite Effekt wird als Augereffekt bezeichnet. Gleichung 17 gibt diesen Zusammenhang wieder.

$$E_{\text{kin}} \approx E_{\text{K}} - E_{\text{L}} - E_{\text{M}} \quad (17)$$

E_{kin} : kinetische Energie des Augerelektrons

E_{K} : Energie des Orbitals, auf dem sich die Elektronenlücke befindet

E_{L} : Bindungsenergie des in die Lücke fallenden Elektrons

E_{M} : Bindungsenergie des Augerelektrons

Die Energie der Augerelektronen ist elementspezifisch und unabhängig von der Energie des anregenden Elektronenstrahls. Wie bei XPS weisen auch die Augerelektronen eine geringe mittlere freie Weglänge im Festkörper auf. AES ist daher ebenso wie XPS eine sehr oberflächenempfindliche Methode. Im Gegensatz dazu ist aber eine chemische Spezifikation selten möglich, weil die Energielage kaum von Bindungspartnern beeinflusst wird.

2.7.4 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Um die mikrokristalline Struktur von Wolframtrioxid zu charakterisieren, wurde Röntgendiffraktometrie [38] verwendet. Die Methode erlaubt bei ausreichender Dicke der untersuchten Schichten die Bestimmung der Kristallinität und die Ermittlung der mittleren Kristallitgröße.

Die Abstände von Netzebenen in Kristallgittern liegen in der Größenordnung der Wellenlänge von Röntgenstrahlen. Mittels Beugungseffekten von Röntgenstrahlung kann die Struktur von Kristallgittern untersucht werden. Die Abhängigkeit der Interferenzmaxima von der Wellenlänge der Röntgenstrahlung und dem Beugungswinkel wird durch die Braggsche Gleichung (18) beschrieben.

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (18)$$

- n: ganze Zahl
- λ : Wellenlänge der Röntgenstrahlung
- d: Abstand der Netzebenen
- θ : Beugungswinkel

Die Braggsche Gleichung setzt jedoch voraus, daß die untersuchte Probe genügend groß ist. Beugungslinien von idealen Kristallen sind sehr schmal. Für Kristallitgrößen unterhalb von 100 nm wird jedoch eine Verbreiterung der Linien gefunden, die durch unvollständige Auslöschung verursacht wird. Die Scherrer-Gleichung beschreibt den Zusammenhang zwischen Kristallitgröße und Linienbreite:

$$\langle L \rangle = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (19)$$

- $\langle L \rangle$: Mittlere Kristallitgröße
- λ : Wellenlänge der Röntgenstrahlung
- β : Halbwertsbreite: FWHM
- θ : Winkel zwischen dem Strahl und der Senkrechten der reflektierenden Ebene
- k: Formfaktor, normalerweise $k=1$

Aus Gleichung 19 folgt, daß die Kristallitgröße umgekehrt proportional zur Linienbreite ist.

2.7.5 Raster-Kraft-Mikroskopie (AFM)

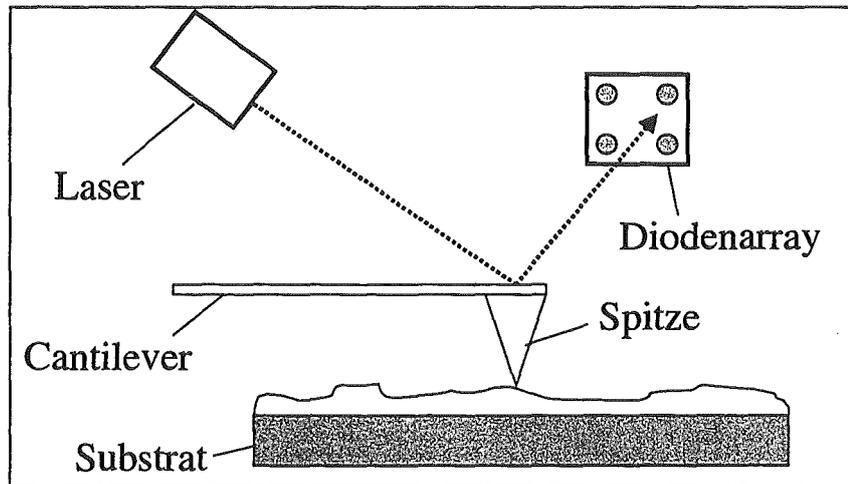


Abbildung 2: Prinzip der Raster-Kraft-Mikroskopie.

Um die Morphologie der Wolframtrioxid- und SiO_2 -Schichten zu charakterisieren, wurde Raster-Kraft-Mikroskopie (AFM=Atomic Force Microscopy) [39,40] verwendet. AFM erlaubt die Untersuchung der Topologie der Oberfläche auch von nichtleitenden Proben mit nahezu atomarer Auflösung. Der Meßeffect basiert auf den kleinen aber nachweisbaren Kräften in der Größenordnung weniger Nano-Newton zwischen einer scharfen Spitze (Tip) und den Atomen in der Oberfläche. Die Spitze ist auf einem flexiblen Arm montiert, Cantilever genannt, und in Subnanometer-Entfernung von der Oberfläche positioniert. Im Rastermodus wird die Probe in der XY-Ebene unter der Spitze gescannt. Die Spitze wird durch anziehende oder abstoßende Kräfte in z-Richtung ausgelenkt.

AFM wird hauptsächlich in zwei verschiedenen Modi angewendet. Im Kontaktmodus wird die Spitze im Abstand weniger Ångström von der Oberfläche bewegt. Im Gegensatz dazu oszilliert der Cantilever im Tapping-Modus auf der Probe mit seiner Eigenfrequenz, wobei dessen Höhe genau kontrolliert wird. Auch daraus lassen sich die zwischen Oberfläche und Spitze wirkenden Kräfte bestimmen.

3. Experimentelles

3.1 Herstellung des Gassensor-Mikroarrays

Die Herstellung der WO_3 -Gassensor-Mikroarrays erfolgte mit verschiedenen Verfahren der Dünnschichttechnologie, wobei als Substrat 3 Zoll Silizium-Wafer verwendet wurden.

3.1.1 Herstellung der Grundstruktur durch HF-Sputtern

Als Substrat zur Herstellung des Gassensor-Mikroarrays dienen Silizium-Wafer mit einem Durchmesser von 3 Zoll und einer Dicke von $500\ \mu\text{m}$. Beide Seiten tragen eine Oxidschicht mit einer Dicke von jeweils $500\ \text{nm}$, um das Detektorfeld auf der Oberseite und die Platinmäander auf der Unterseite des Mikroarrays vom elektrisch leitenden Silizium-Substrat zu isolieren. Sensorfeld, Elektrodenstruktur und die Platin-Mäander der Heizung werden durch Hochfrequenzzerstäubung (HF-Sputtern) abgeschieden (Abbildung 3), wobei die Mikrostrukturierung der Schichten durch Schattenmaskentechnik erreicht wird.

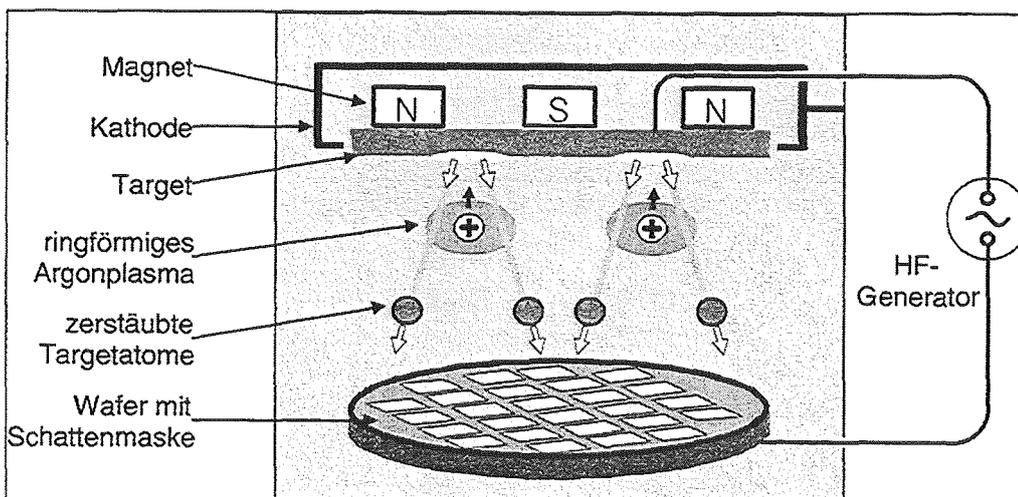


Abbildung 3: Schichtherstellung durch HF-Sputtern mit Schattenmaskentechnik

Zur Herstellung des Mikroarrays werden drei verschiedene Schattenmasken benötigt (Abbildung 4). 26 Einzelstrukturen finden auf einem 3 Zoll Silizium-Wafer Platz, d. h. in einem Zyklus können 26 Mikroarrays gleichzeitig gefertigt werden.

Die Herstellung gliedert sich in folgende Teilschritte: Zuerst wird eine $500\ \text{nm}$ dicke WO_3 -Schicht durch HF-Sputtern in Reaktivgasatmosphäre (Ar/O_2 : $80\%/20\%$) abgeschieden. Die so erhaltene Schicht ist amorph und zeigt im Gegensatz zu mikrokristallinem WO_3 nur geringe Empfindlichkeit für die nachzuweisenden Gase [41]. Oberhalb einer Temperatur von $400\ ^\circ\text{C}$ findet der irreversible Phasenübergang von amorph nach kristallin statt [24]. Aus diesem Grund wird der Wafer bei Temperaturen von 500 bis $700\ ^\circ\text{C}$ getempert (s. Kapitel 4.1). Anschließend wird die Elektrodenstruktur abgeschieden: Zuerst wird jeweils der Bereich des WO_3 -Feldes abgedeckt und dann $30\ \text{nm}$ Ti als Haftvermittler aufgesputtert. Danach werden die Platinelektroden (Schichtdicke $1000\ \text{nm}$) und in einem folgenden Arbeitsschritt die Gold-Kontaktflächen (Schichtdicke $1000\ \text{nm}$) abgeschieden. Zur Herstellung der Heizung auf der Rückseite wird analog zur Elektrodenstruktur zuerst $30\ \text{nm}$ Titan als Haftvermittler abge-

schieden, dann die Platin-Mäander (Schichtdicke 1000 nm) und schließlich die Gold-Kontaktflächen (Schichtdicke 1000 nm). Als nächster Schritt der Mikroarray-Herstellung erfolgt im Institut für Mikrostrukturtechnik (IMT) des Forschungszentrums die Vereinzelung der Mikroarrays. Mit einem Laserstrahl wird in einem Abstand von 0.5 mm von der jeweiligen Struktur der Wafer durchtrennt. Zuletzt wird der Chip in ein 3 x 3 cm großes Gehäuse mit 120 Kontaktflächen (Typ PGA-120, Fa. KYOCERA) eingebaut. Die Verbindung der Elektrodenkontaktflächen mit denen des Gehäuses auf der Oberseite und die Fixierung der Heizungsdrähte auf der Unterseite des Mikroarrays wird durch Ultraschallkontaktieren mit einem 50 µm dicken Golddraht hergestellt.

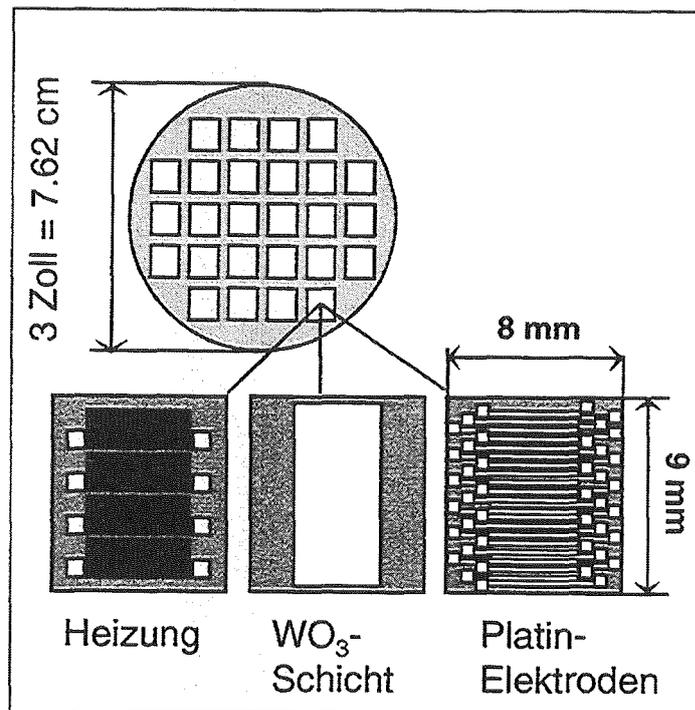


Abbildung 4: Anordnung der 26 Einzelstrukturen auf der 3 Zoll Sputtermaske

3.1.2 IBAD-Apparatur zur Herstellung der SiO₂-Membran variierender Dicke

Zur Präparation von SiO₂-Membranen variierender Dicke auf dem Gassensor-Mikroarray wurde die Ionenstrahlunterstützte Gasphasenabscheidung (IBAD) eingesetzt. In Abbildung 5 ist der Aufbau der Beschichtungsapparatur gezeigt. Die Präparationskammer wurde mit einer Drehschieber- und einer Turbomolekularpumpe evakuiert, wobei ein Basisdruck von 10⁻⁸ mbar erreicht wird.

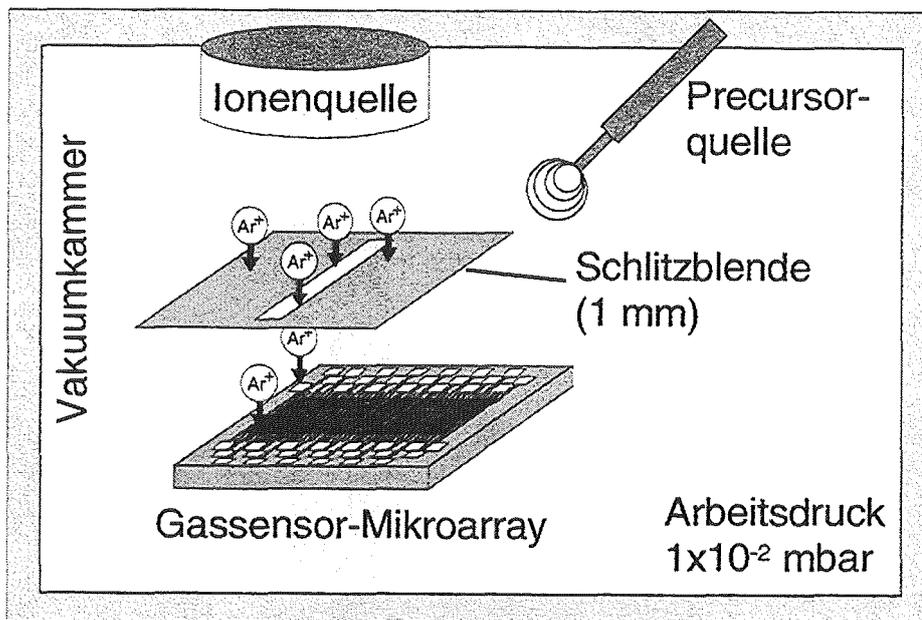


Abbildung 5: Präparationskammer zur Herstellung von SiO₂-Gradientenmembranen

Die Präparationskammer besteht aus Penning-Ionenquelle, differentieller Pumpstufe, isotroper Gasquelle und einer fixierten Schlitzeblende. Die differentielle Pumpstufe verhindert das Eindringen des Precursors in die Ionenquelle aufgrund des Druckunterschieds und gewährleistet somit einen stabilen Betrieb. Der Abstand zwischen Penning-Ionenquelle und Schlitzeblende beträgt ca. 20 cm, der Abstand Schlitzeblende (Schlitzebreite: 1 mm) zur Substratoberfläche ca. 5 mm. Der Precursor Phenyltriethoxysilan (Phenyl-TEOS) wird in einer Gasquelle bei 40 °C verdampft und über ein Eckventil in die Präparationskammer eingelassen.

Während der Beschichtung des Mikroarrays mit Phenyl-TEOS als Precursor stellt sich ein Phenyl-TEOS-Partialdruck von 2×10^{-2} mbar ein. Zur Erzeugung eines Dickegradienten wird die Probe so unter der Schlitzeblende positioniert, daß sich ein Ende des Sensorfeldes genau unter der Blendenöffnung befindet. Das Substrat befindet sich auf Raumtemperatur und wird mit Argon-Ionen der Energie 3 keV beschossen. Durch die Schlitzeblende wird ein Profil der Ionenstromdichte erzeugt, wodurch es zu lateral unterschiedlichen SiO₂-Aufwachsrate kommt. Der Ionenstrom, der auf den Probenträger auftrifft, beträgt in Abhängigkeit von den jeweiligen Bedingungen der Beschichtung zwischen 1 bis 5 μ A.

3.1.3 Apparatur zur Herstellung von lateral homogenen SiO₂ Membranen durch CVD mit thermischer Aktivierung

Die Beschichtungen wurden in einer Vakuumapparatur (s. Abbildung 6) durchgeführt, die mit einer Turbomolekularpumpe und einer Drehschiebervorpumpe betrieben wurde. Es wurde ein Basisdruck von 1×10^{-8} mbar erreicht.

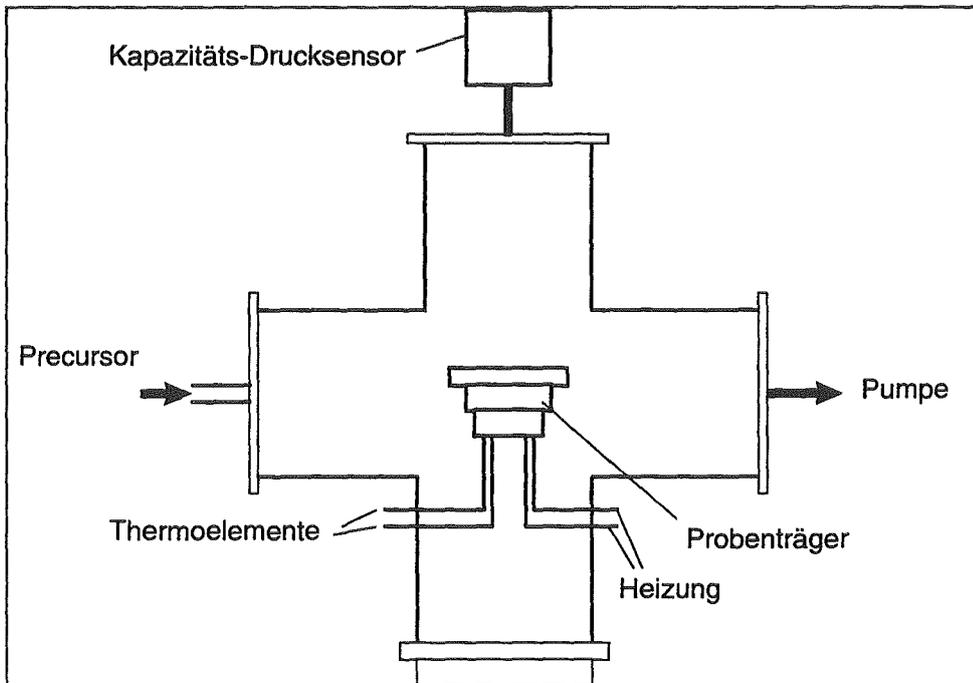


Abbildung 6: Präparationskammer zur Herstellung von lateral homogenen SiO₂-Membranen

Das Substrat war auf einem Probenträger fixiert, der mit einer elektrischen Widerstandsheizung und einem Thermoelement ausgestattet war. Die Temperatur des Probenträgers wurde mit einem PID-Regler kontrolliert (PID = Proportional Integral Differential). Es wurden Beschichtungen bei Substrattemperaturen zwischen 150 und 450 °C (50 °C Schritte) und einer Zeitdauer von drei Stunden durchgeführt. Als Vorläufersubstanz wurde Phenyltriethoxysilan eingesetzt, das bei 40 °C verdampft wurde. Der Arbeitsdruck stieg von 1.5×10^{-1} mbar zu Beginn auf 1 mbar am Ende der Beschichtung an und wurde mit einem Kapazitäts-Drucksensor gemessen.

3.1.4 Verzeichnis der hergestellten Mikroarrays

Die hergestellten Mikroarrays werden in der vorliegenden Arbeit mit großen Buchstaben bezeichnet. Falls eine SiO₂-Beschichtung durchgeführt wurde, ist dies in Klammern zusätzlich vermerkt.

In Tabelle 1 sind die verwendeten Mikroarrays aufgelistet. Für den Herstellungsprozess der nackten Mikroarrays sind die Temperbedingungen des Wolframtrioxids in Klammern angegeben. Die Parameter der SiO₂-Beschichtungen sind in Kapitel 3.1.2 bzw 3.1.3 für das IBAD- bzw. thermische Verfahren aufgeführt.

Tabelle 1: Verzeichnis der verwendeten Mikroarrays:

Mikroarray	WO ₃ - Charge	Tempern des WO ₃	SiO ₂ -Beschichtung/Dauer
A bzw. A(IBAD)	1	(700 °C/1h)	IBAD/90 Minuten
B	1	(700 °C/1h)	
C(IBAD)	1	(700 °C/1h)	IBAD/90 Minuten
D(IBAD)	2	(600 °C/16h)	IBAD/90 Minuten
E(IBAD)	2	(600 °C/16h)	IBAD/90 Minuten
F bzw. F(IBAD)	2	(600 °C/16h)	IBAD/90 Minuten
G bzw. G(IBAD)	2	(600 °C/16h)	IBAD/180 Minuten
I(IBAD)	4	(600 °C/16h)	IBAD/90 Minuten
K bzw. K (Therm-CVD)	5	(600 °C/16h)	Thermisches CVD, Substrattemperatur 350 °C, Beschichtungszeit 180 Minuten

3.2 Durchführung der gassensorischen Untersuchungen

3.2.1 Sensorteststand und verwendete Prüfgase

Die Empfindlichkeit der unbeschichteten und beschichteten Mikroarrays für verschiedene Gase und das zeitliche Ansprechverhalten wurden durch die Beprobung mit Gaspulsen unterschiedlicher Konzentration mit einer Dauer von 30 Minuten getestet. Das Mikroarray wurde im Wechsel Gaspulsen aus reiner feuchter Luft oder Testgaspulsen aus reiner feuchter Luft mit Prüfgasanteilen ausgesetzt. Dazu wurden in einem Gasmischsystem vorverdünnte Gase (s. Tabelle 2) mit synthetischer Luft weiter verdünnt. Dies geschah mit Hilfe von computergesteuerten Massendurchflußreglern (MFC=Mass Flow Controller). Gaspulse bis zu einer minimalen Prüfgaskonzentration von 1 ppm in synthetischer Luft sind auf diese Weise herstellbar. Außerdem ließ sich die relative Luftfeuchtigkeit des Gasstroms im Bereich von 0 bis 100% einstellen. Für alle Messungen wurde eine relative Luftfeuchtigkeit von 50% gewählt. Die verwendeten Gase sind Komponenten typischer Verkehrsemissionen mit der Ausnahme von Ammoniak, das repräsentativ für Emissionen der Landwirtschaft gemessen wurde. Methan und Propan wurden als Modellgase für unverbrannte Kohlenwasserstoffe in Verkehrsemissionen ausgewählt, wobei Methan auch Bestandteil von Emissionen in der Landwirtschaft ist.

Tabelle 2: Aufstellung der verwendeten Prüfgase und Gasmischungen

Gas	Trägergas	Konzentration [ppm]	Hersteller
synthetische Luft			Messer-Griesheim
NO ₂	synthetische Luft	16 ± 2%	Air Liquide
Methan	synthetische Luft	2000 ± 2%	Air Liquide
Propan	synthetische Luft	2000 ± 2%	Air Liquide
CO	synthetische Luft	2000 ± 2%	Air Liquide
NH ₃	synthetische Luft	1000 ± 2%	Messer-Griesheim

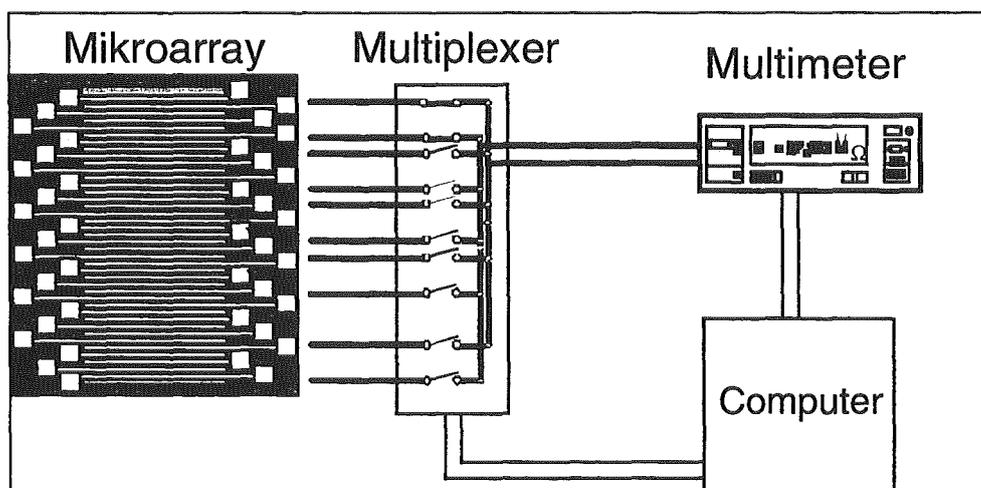


Abbildung 7: Aufbau zur Widerstandsmessung am Mikroarray

Zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit wird das Gassensor-Mikroarray mit einem automatischen Meßstellenumschalter verbunden (Multiplexer: Keithley 7001, Keithley Instru-

ments GmbH, Germering). Der Multiplexer schaltet jeweils zwei benachbarte Elektroden mit einem Widerstandsmessgerät zusammen (Multimeter: Keithley 2001, Keithley Instruments GmbH, Germering). Das Multimeter stellt über eine Konstantstromquelle je nach Meßbereich einen bestimmten Strom ein und mißt die an dem Sensorelement abfallende Spannung, woraus sich der Widerstand des Sensorelementes berechnet. Mit dieser Anordnung lassen sich Widerstände bis zu $1\text{ G}\Omega$ bestimmen. Die Genauigkeit der Messung läßt sich durch Auswahl der Auflösung, die von 3 bis 7 Stellen des Widerstands reicht, einstellen. Bei einer Messung mit der maximalen Auflösung von 7 Stellen ergibt sich eine Dauer von ca. 50 s für die sequentielle Messung aller 40 Sensor-elemente des Gassensor-Mikroarrays. Multimeter und Multiplexer sind über GPIB-BUS-System mit dem Steuerungsrechner verbunden.

Die Messung der Oberflächentemperatur des Mikroarrays erfolgt durch zwei Thermoelemente, die jeweils an den Stirnseiten des Chips fixiert sind. Die Regelung der Chipheizung wird mit einem Proportional-Integral-Differential-Regler (PID-Regler) über einen separaten Kanal für jede der vier Heizungen realisiert. Daran angekoppelt ist eine Verstärkerstufe, die eine maximale Ausgangsspannung von 20 V liefert. Um eine Temperatur von $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu erreichen, ist eine Ausgangsspannung von ca. 10 V notwendig. Dabei fließt ein Strom von ungefähr 0.5 A, woraus eine Leistungsaufnahme von ca. 5 W zur Beheizung des Mikroarrays resultiert.

3.2.2 Referenzanalytik

3.2.2.1 Feuchtesensor

Zur Überprüfung der relativen Luftfeuchte (r.F.) der Testgasmischungen aus dem Gasmischsystem wurde ein Feuchtemeßgerät (Typ Testo-610, Fa. Testoterm, Lenzkirch) verwendet. Der Meßbereich beträgt 0 bis 100% r.F. mit einer Meßgenauigkeit von $\pm 2\%$. Die Ansprechdauer liegt im Bereich weniger Sekunden. Die Messung der Luftfeuchte erfolgt bei diesem Gerät mit einem Keramik-Sensor. Durch Adsorption von Wassermolekülen an einer Aluminiumoxid-Oberfläche mit definierter Porenstruktur ändert sich in Abhängigkeit der Wasserkonzentration die Kapazität des Sensors.

3.2.2.2 Fourier Transform Infrarot Spektrometer

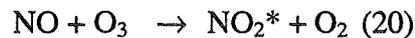
Zur Überprüfung der Konzentration der Gaspulse, die mit dem Gasmischsystem erzeugt wurden, ist ein FT-IR-Gerät vom Typ GasMet FT-IR Gas Analyzer (TEMET Instruments, Helsinki, Finnland) eingesetzt worden [42]. Der Meßeffect basiert auf der Absorption von Infrarotstrahlung durch Anregung von Molekülschwingungen. Nach der allgemeinen Auswahlregel sind nur die Molekülschwingungen IR-aktiv, die eine Veränderung des Dipolmomentes bewirken.

Das zu analysierende Gas fließt durch eine Meßzelle, die ein Volumen von 200 ml besitzt. Durch Mehrfachreflektion der anregenden Infrarotstrahlung wird innerhalb der Meßzelle eine Wechselwirkungstrecke von zwei Metern erreicht. Die IR-Quelle besteht aus einem Siliziumcarbid-Stab, der bei einer Temperatur von $1277\text{ }^{\circ}\text{C}$ betrieben wird. Die Aufnahme eines IR-Spektrums dauerte 20 Sekunden. Die Kalibrierung für ein bestimmtes Gas wurde mit einer Zweipunkt-Methode durchgeführt: Es wurde jeweils synthetische Luft und eine bestimmte Konzentration des Prüfgases gemessen. Die Auswertung eines Spektrums erfolgte durch An-

passung mit einer Linearkombination aus bereits gemessenen Referenzspektren. Für organische Gase liegt die Nachweisgrenze im Bereich einiger ppm.

3.2.2.3 Stickoxidanalysator

Die Durchführung der Referenzmessungen bei Pulsexpositionen mit NO₂ erfolgten mit einem Stickoxid-Analysator vom Typ ML 9841 (Rohde und Schwarz, Köln). Zur kontinuierlichen Detektion von NO und NO₂ wird die Gasphasen-Chemolumineszenz genutzt. Der Analysator besteht aus folgenden Komponenten: Pneumatiksystem, einem NO₂-zu-NO-Konverter (Molycon), einem Vorreaktor, einem Ozongenerator, der Reaktionszelle und einem Photodetektor. Der Nachweis basiert auf der Lichtemission von NO₂-Molekülen, die bei der chemischen Reaktion von NO mit O₃ in einer Vakuumkammer gebildet werden. Die NO₂-Moleküle befinden sich in einem angeregten Energiezustand und geben beim Übergang in den Grundzustand die Energie in Form von Licht ab (Gleichung 20).



Das von den aktivierten NO₂-Molekülen abgestrahlte Licht umfaßt den Spektralbereich von 500 nm bis 3000 nm, wobei das Maximum bei 1100 nm liegt. Aus dem Reaktionsmechanismus ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der NO-Konzentration und der Lichtintensität der Chemolumineszenz-Reaktion. Um NO₂ nachzuweisen, wird dieses vorher im katalytischen Konverter zu NO reduziert und anschließend nach Gleichung 20 umgesetzt. Der Meßbereich beträgt 0.05-20 ppm, mit einer Meßgenauigkeit von 0.002 ppm [43].

3.3 Analyseinstrumente und -bedingungen

3.3.1 SNMS-Anlage INA 3

Zur Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung und der Schichtdicke der mit IBAD abgeschiedenen SiO_2 -Membranen auf WO_3 wurde Plasma-SNMS verwendet. Die Methode ist eine Kombination von Massenabtrag mittels Ionenbeschuß und gleichzeitiger kontinuierlicher massenspektrometrischer Analyse der emittierten Neutralteilchen. Die Messungen wurden mit einem Ionen-Neutralteilchen-Analysator INA3 der (Fa. Leybold, Köln) durchgeführt. Die Anlage besteht aus drei Hauptkomponenten: Probentransfersystem, Probenkammer und Analysenkammer. Mit einer Turbomolekular- und einer zweistufigen Drehschieberpumpe kann die INA 3-Anlage bis zu einem Restgasdruck bis 10^{-9} mbar evakuiert werden.

In der zylindrischen Probenkammer wird über die Spule eines Schwingkreises ein Hochfrequenzfeld eingekoppelt, dem mit einer Helmholtzspule ein zusätzliches Magnetfeld überlagert wird. Damit wird elektrodenlos durch Elektron-Cyclotron-Wellen-Resonanz ein Plasma erzeugt. Als Plasmagas wurde Argon der Reinheit 6.0 verwendet. Durch Anlegen eines negativen Probenpotentials von typischerweise -360 V, werden Argonionen (Primärionen) aus dem Plasma auf die Probe beschleunigt und zerstäuben diese. Die durch den Sputterprozeß emittierten Sekundärteilchen sind überwiegend neutral (Anteil größer als 95 %) und werden im Plasma durch Elektronenstoß ionisiert. Dem Massenspektrometer ist ein ionenoptisches System vorgeschaltet, dessen einzelne Linsen unterschiedliche Funktion haben: die ersten drei Linsen dienen der Abtrennung thermischer Ionen und negativen Sekundärionen, daran schließt sich ein weiterer Energiefilter an, der als elektrisch simuliertes 90° -Segment eines Kugelkondensators aufgebaut ist. Hier werden Ionen mit thermischer Energie oder die zu hochenergetisch sind, ausgeblendet.

Im nachfolgenden Quadrupol-Massenanalysator werden die nachionisierten Neutralteilchen nach ihren Massen aufgetrennt, wobei der Massenfilter jeweils nur für eine Masse durchlässig ist und für alle anderen nicht. Die Sekundärionen werden dann mit einem Sekundärelektronenvervielfacher detektiert.

Die Energie der Primärionen beträgt 400 eV. Dieser Wert setzt sich aus dem Potential der Argonionen im Plasma und dem an der Probe anliegenden Potential von -360 V zusammen. Dieser Betriebsmodus wird als Direct Bombardment Mode (DBM) bezeichnet. Wird eine elektrisch schlecht leitende Probe oder ein elektrischer Isolator im DB-Modus untersucht, so kann es zu einer positiven Aufladung der Probenoberfläche kommen, die zu einem immer geringer werdenden Massenabtrag führt. Durch Verwendung des Hochfrequenzmodus (HFM) kann die Aufladung der Probe vermieden werden, dabei werden anstelle eines statischen Probenpotentials mit Hilfe eines Hochfrequenzmoduls (Fa. Specs, Berlin) Rechteckspannungspulse mit einer Amplitude zwischen 0 und -1000 V und einer Frequenz bis maximal 1 MHz an die Probe angelegt [44]. Während des negativen Rechteckpulses werden Argonionen aus dem Plasma auf die Probe beschleunigt und es findet damit ein Abtrag der Probenoberfläche statt. Gleichzeitig kann es zu einer positiven Aufladung der Oberfläche kommen. Anschließend wird die Probe geerdet, was zu einem Ladungsausgleich durch die Elektronen des Plasmas führt. Im Vergleich zum DB-Modus sind die Erosionsraten damit niedriger, weil während der Erdungsphase kein Probenabtrag stattfindet. Für die SNMS-Messungen

wurde ein Tastverhältnis von 1:1 mit einer Frequenz von 500 kHz verwendet. Die Primärstromdichte betrug bei allen Messungen 1 mA/cm^2 [45].

Für die Messung eines SNMS-Zeitprofils wurde für die verschiedenen Elemente jeweils das Isotop mit der größten Häufigkeit erfaßt. Anschließend wurden die Intensitäten der einzelnen Isotope mit der jeweiligen Isotopenhäufigkeit auf 100% korrigiert. Empfindlichkeitskorrigierte Intensitäten wurden nach der Umrechnung mit den elementspezifischen Detektionsfaktoren (s. Kap. 2.7.1) erhalten. Die Werte der elementspezifischen relativen Detektionsfaktoren für Sauerstoff, Kohlenstoff und Silizium wurden von Schuricht [45], der Wert für Wolfram von Schütt [23] bestimmt.

Die Zeitdauer für die Messung eines Isotopes betrug jeweils 0.1 sec, d.h. ein kompletter Meßzyklus mit den Elementen Kohlenstoff, Silizium, Sauerstoff und Wolfram dauerte 0.4 Sekunden. Zur Untergrundkorrektur wurde jeweils Indium-Folie mit demselben Probenträger unter gleichen Betriebsbedingungen gemessen. Die Umrechnung der Zeitskala in die Tiefenskala erfolgte mit dem entsprechenden Tiefenvorschub. Zur Bestimmung des SiO_2 -Tiefenvorschubs wurden Standardproben (105 nm SiO_2 auf Si-Standardwafer) sowohl im DB- als auch im HF-Modus gemessen. Dabei sollte überprüft werden, ob im HF-Modus bei einem Tastverhältnis von 1:1 der erwartete halbe Tiefenvorschub gefunden wird. Es wurde ein Wert von 0.6 nm/s im DB-Modus bzw. von 0.3 nm/s im HF-Modus ermittelt, was mit Ergebnissen von Zudock [46] übereinstimmt. Der Tiefenvorschub für WO_3 wurde von Schütt im DB-Modus bestimmt und beträgt 0.4 nm/s [23]. Ausgehend vom Ergebnis für SiO_2 wurde daher ein WO_3 -Tiefenvorschub von 0.2 nm/s für den HF-Modus verwendet.

Bei Mehrschichtsystemen kommt es an der Grenzschicht zu einer Änderung der Sputterausbeute und damit auch der Erosionsrate [47]. Der aktuelle Tiefenvorschub im Übergangsbereich berechnet sich aus den prozentualen Anteilen an der Gesamtintensität :

$$z(t) = \sum_i \frac{I_i(t)}{v_i \sum I(t)} \cdot z_i \quad (21)$$

- i: Index der Komponente
- v_i : stöchiometrischer Faktor des Elements i in einer Verbindung
- z_i : Tiefenvorschub der Komponente i
- $z(t)$: Gesamttiefenvorschub zum Zeitpunkt t
- $I_i(t)$: empfindlichkeitskorrigierte Intensität der Komponente i zum Zeitpunkt t

Für den Schichtübergang $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ wurde der aktuelle Tiefenvorschub im Übergangsbereich nach Gleichung 21 berechnet. Dagegen wurde für den Schichtübergang SiO_2/WO_3 aufgrund annähernd übereinstimmender Werte für den Tiefenvorschub ein Mittelwert von 0.25 nm/s für die Umrechnung der Zeit- in die Tiefenskala verwendet.

Bei der Analyse von Proben, die aus mehreren Schichten aufgebaut sind, kommt es durch lateral inhomogenen Abtrag, der durch lateral variierende Ionenstromdichte verursacht ist, zu einer Abweichung vom idealen Signalverlauf für einen scharfen Schichtwechsel. Das reale Intensitätsprofil zeigt an der Schichtgrenze einen Wechsel der Elementintensität, der näherungsweise durch die Gauß'sche Fehlerfunktion beschrieben wird [48]. Laut Definition ist die

Schichtgrenze dann erreicht, wenn der Wert der Intensität auf 50% des Anfangswertes abgefallen ist. Als Tiefenauflösung des Instruments unter den eingestellten Bedingungen wird die Differenz Δz zwischen 16 und 84% des gemessenen Intensitätsverlaufs definiert, was der doppelten Standardabweichung entspricht [48].

Die Tiefenauflösung bei den gewählten Meßbedingungen wurden mit einer Standardschichtprobe mit definierter Schichtdicke bestimmt (105 nm SiO₂ auf Si). Im Tiefenprofil (Abbildung 8) ist nach ca. 100 nm ein Anstieg des Siliziumsignals zu beobachten. Aus der Differenz der Zeiten für 16 bzw. 84% des Si-Signals ergibt sich mit dem bekannten Tiefenvorschub für SiO₂ von 0.3 nm/s eine Tiefenauflösung von 6 nm.

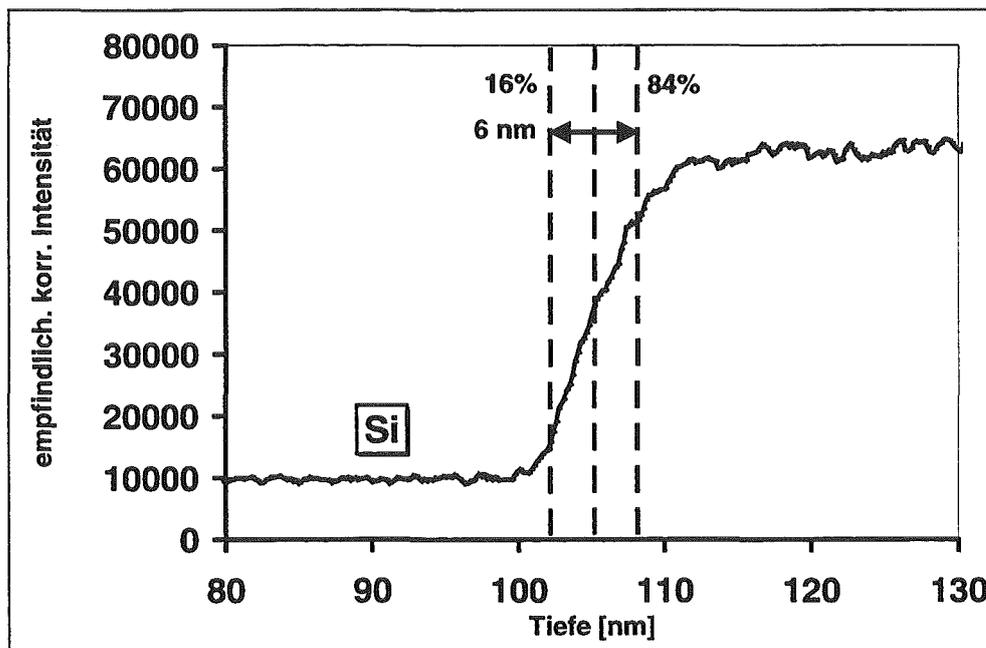


Abbildung 8: SNMS-Tiefenprofil (400 eV Ar⁺, 1 mA/cm², HFM-Modus: 500 kHz, Tastverhältnis 1:1) einer Schichtstandardprobe (105 nm SiO₂ auf Si)

3.3.2 Multianalysenanlage MAX-200

Die XPS- und AES-Messungen wurden mit einer Multianalysenanlage vom Typ MAX-200 (Fa. Leybold Heraeus, Köln) durchgeführt. Die Ultrahochvakuum-Anlage besteht aus Transfer- und Analysenkammer. Beide Teilbereiche werden jeweils mit einer Turbomolekular- und Drehschiebervorpumpe unabhängig voneinander evakuiert und sind durch ein pneumatisch betriebenes Torventil voneinander getrennt. In der Analysenkammer kann noch zusätzlich eine Titansublimationspumpe zugeschaltet werden. Während der Durchführung der Untersuchungen war der Druck in der Analysenkammer kleiner als 10^{-9} mbar. Für die Evakuierung der Röntgenquelle, Elektronen- und Ionenkanone wird noch eine weitere separate Turbomolekularpumpe eingesetzt.

3.3.2.1 XPS-Untersuchungen

Die zur Anregung verwendete Röntgenstrahlung wurde mit einer Mg-Anode erzeugt, die mit einer Leistung von 150 W (Emissionstrom: 10 mA, Hochspannung 15 kV) betrieben wurde. Die Energie der Mg- K_{α} -Strahlung beträgt 1253.6 eV mit einer Halbwertsbreite von 0.6 eV. Der Nachweis der Photoelektronen erfolgte durch einen Energieanalysator (Typ EA-11, Fa. Leybold Heraeus, Köln), der als 180° -Halbkugelkondensator aufgebaut und mit einem 18 Kanaldetektor ausgestattet ist. Der Energieanalysator wurde mit einer konstanten Paßenergie von 50 eV betrieben. In diesem Betriebsmodus werden alle Photoelektronen durch das Anlegen eines ansteigenden Potentials am Eintrittsspalt auf die konstante Durchlaßenergie von 50 eV abgebremst. Daraus resultiert eine von der Elektronenenergie unabhängige Energieauflösung der XPS-Spektren von 1.0 eV.

Zur Bestimmung der Intensität wurde zuerst ein Untergrundabzug nach der Shirley-Methode [49] durchgeführt. An den untergrundkorrigierten Intensitätsverlauf wurden Gaußkurven angepaßt und durch Integration über die Fläche die Signalintensität bestimmt. Die Energielage des Maximums einer angepaßten Gaußkurve lieferte die Bindungsenergie für das jeweilige Photosignal. Die Bindungsenergie für intensive Signale kann mit einer Genauigkeit von ± 0.2 eV bestimmt werden. Die Nachweisgrenze bei XPS liegt bei ungefähr 1 Atom% [37]. Zur Kalibrierung der Energieskala wurde als interner Standard das C 1s-Photosignal bei der Energielage von 284.6 eV verwendet [37]. Das Signal stammt von geringen Oberflächenkontaminationen durch Kohlenwasserstoffe, die auf Probenoberflächen in Ultrahochvakuumanlagen mit ölbetriebenen Vorpumpen vorhanden sind.

3.3.2.2 AES-Untersuchungen

Die Anregung der Probe erfolgte mit Elektronen der Energie 5.5 keV. Mittels einer Ablenkheit für den Elektronenstrahl ist die ortsaufgelöste Analyse von Mikrobereichen möglich. Der Strahldurchmesser des Elektronenstrahls betrug ca. $2.5 \mu\text{m}$ bei einem Probenstrom von 25 nA. Zum Nachweis der emittierten Augerelektronen wurde ein hemisphärischer Analysator (Typ EA11, Fa. Leybold Heraeus) eingesetzt, der im CRR-Modus (constant retard ratio=4) betrieben wurde.

3.3.3 Analysenapparatur für AFM

Zur Untersuchung der Morphologie der Wolframtrioxid- und der SiO₂-Schichten wurde ein Raster-Kraft-Mikroskop vom Typ Nanoscope (Fa. Digital Instruments) eingesetzt [50]. Die Positionierung der Probe im Rastermodus erfolgt mit Piezokristallen. Dies sind elektromechanische Transducer aus Keramik, die sich ausdehnen, wenn eine Spannung angelegt wird. Da die Verbiegung über einen bestimmten Bereich proportional zur angelegten Spannung ist, kann die Probe sehr genau positioniert werden. Die Umwandlung der Höhenunterschiede, die mit der Spitze gemessen werden, in Meßsignale erfolgt mit einem Lasersystem. Eine Linse fokussiert einen Laserstrahl auf das Ende des Cantilevers, der den Strahl auf einen Photodetektor lenkt, welcher aus einem Array von vier Photodioden besteht. Wenn die Spitze durch den Einsatz der x- und y-Komponente des Piezokristalls über die Probe gescannt wird, ändern sich durch die Auslenkung der Spitze die Intensitätsanteile des Laserlichts auf die einzelnen Dioden des Photodetektors. Die Auswertung der Differenzsignale der gemessenen Intensitäten liefern somit ein zur Auslenkung der Spitze proportionales Meßsignal. Die mittlere Rauigkeit R_a wird nach Gleichung 22 berechnet:

$$R_a = \frac{1}{L_x L_y} \int_0^{L_y} \int_0^{L_x} f(x,y) dx dy \quad (22)$$

L_x, L_y : Länge in x bzw. y-Richtung

4. Voruntersuchungen

4.1 Kristallinität der WO₃-Gasdetektorschichten

Durch Variation der Parameter Temperatur und Dauer eines Temperprozesses im Anschluß an die Sputterdeposition sollte ein kristalliner Zustand des Wolframtrioxid gefunden werden, der bei der Betriebstemperatur des Mikroarrays von 200 bis 350 °C ein zeitlich stabiles Nachweisverhalten für Gase aufweist. Mittels Röntgendiffraktometrie wurde deshalb die Kristallinität der bei verschiedenen Bedingungen getemperten WO₃-Schichten untersucht. Um störende Beugungsreflexe, die durch das Substrat verursacht werden, möglichst gering zu halten, wurden Modellproben mit Si(111)-Scheiben als Substrat verwendet. Die Durchführung der Untersuchungen erfolgte mit einem Diffraktometer (Fa. Seifert & Co., Ahrensburg) im Institut für nukleare Festkörperphysik des Forschungszentrums Karlsruhe GmbH. Es wurde Cu-K_α-Strahlung der Wellenlänge 1.54 Å bei einer Leistung von 4 kW verwendet. Zur Detektion der an der Probe reflektierten Röntgenstrahlung diente ein Szintillationszähler.

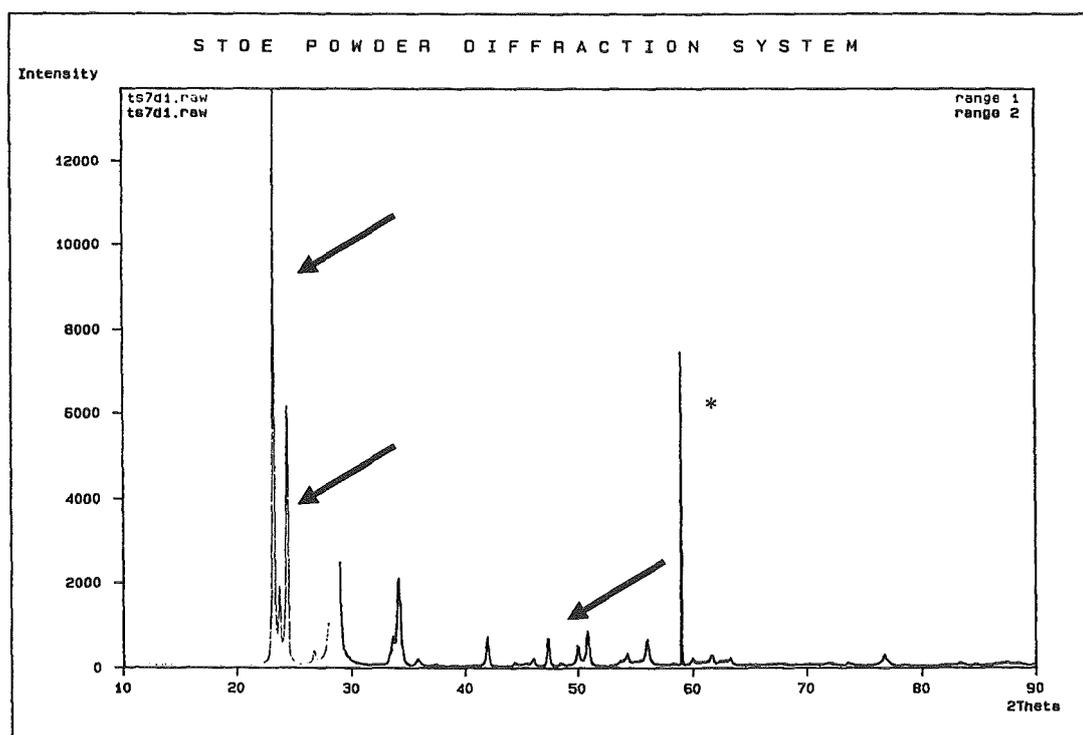


Abbildung 9: XRD-Muster für WO₃ nach Tempern bei 700 °C für 1h. Der Beugungsreflex für das Si(111)-Substrat ist mit einem Stern markiert. Die für die Bestimmung der mittleren Kristallitgröße verwendeten Beugungsreflexe sind mit einem Pfeil kenntlich gemacht

Die gesputterten WO₃-Schichten wurden bei 500, 600 und 700 °C jeweils eine, acht und sechzehn Stunden lang in Umgebungsluft getempert. Die einstündige Temperbehandlung führt

sowohl bei 500 als auch bei 600 und 700 °C zu Wolframtrioxid in kristalliner Form erkenntlich an deutlichen Beugungsmustern. Die XRD-Beugungsmuster für die drei unterschiedlichen Temperaturen sind annähernd gleich.

Abbildung 9 zeigt das XRD-Muster für die Temperung bei 700 °C für 1 Stunde. Der Beugungsreflex für das Si(111)-Substrat ist mit einem Stern markiert. Die für die Bestimmung der mittleren Kristallitgröße verwendeten Beugungsreflexe sind mit Pfeilen kenntlich gemacht. Eine sichere Indexierung der einzelnen Beugungsreflexe und damit eine Identifizierung der Modifikation ist jedoch nicht möglich. Die größte Übereinstimmung besteht mit der orthorhombischen Modifikation (JCPDS 20-1324), die im Bereich zwischen 330 und 740 °C stabil ist, d.h. während des Temperprozesses wird beim Phasenübergang von amorph nach kristallin vermutlich diese Modifikation gebildet. Beim Abkühlen bleibt sie erhalten, obwohl die thermodynamisch stabilere monokline Modifikation gebildet werden sollte, was auf eine kinetische Stabilisierung hindeutet. In der Literatur wird für Wolframtrioxid, das durch Reaktivsputtern hergestellt und anschließend bei 600 °C getempert wurde, eine Mischung aus monoklinem und orthorhombischem Wolframtrioxid gefunden [51].

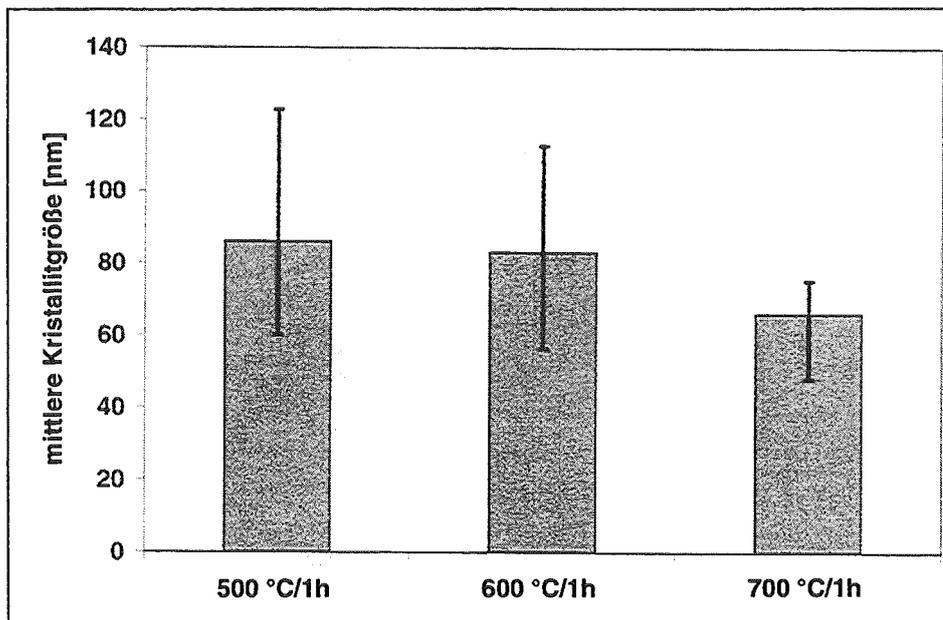


Abbildung 10: Mittlere Kristallitgrößen von gesputtertem WO_3 in Abhängigkeit von der Temperbedingung, die über die Scherrer Gleichung (s. Kap. 2.6.4) bestimmt wurden. Die Fehlerbalken geben jeweils den maximalen bzw. minimalen Wert an.

Die Bestimmung der mittleren Kristallitgrößen des WO_3 ergibt Werte zwischen 60 und 80 nm für die angewendeten Temperaturen bereits nach einer Stunde Temperzeit. Die eingezeichneten Fehlerbalken geben den maximalen bzw. minimalen Wert an, der durch die Berechnung mit der jeweiligen Linienbreite der drei in Abbildung 10 gekennzeichneten Beugungsreflexe erhalten wurde. Für die längeren Temperzeiten von acht und sechzehn Stunden werden ungefähr gleiche Linienbreiten gefunden. Mit der Scherrer methode lassen sich Kristallitgrößen im Bereich zwischen 10 und 100 nm bestimmen. Mit zunehmender Kristallitgröße wird der Effekt der Linienverbreiterung immer kleiner bis bei etwa 100 nm nur noch die durch apparative Faktoren verursachte Linienbreite auftritt. Die Kristallitgrößen der acht und sechzehn Stunden getemperten WO_3 -Schichten können also 100 nm und mehr betragen.

Für die Durchführung der gassensorischen Untersuchungen wurde Wolframtrioxid verwendet, das bei 600 °C für 16 Stunden und bei 700 °C für 1 Stunde getempert wurde. Im ersten Fall

soll durch die Temperzeit von 16 Stunden eine Alterung erreicht werden, um instabile Anfangszustände zu vermeiden und die Empfindlichkeit für Gase zu erhöhen. Der gleiche Effekt soll im zweiten Fall mit der höheren Temperatur, aber deutlich kürzerer Temperzeit erzielt werden.

4.2 Morphologie der WO_3 -Gasdetektorschichten und der SiO_2 -Membran

Frühere Untersuchungen von Schütt [23] haben auch gezeigt, daß die Morphologie des Wolframtrioxids großen Einfluß auf dessen gassensorische Eigenschaften hat. Aus diesem Grund wurde die Morphologie der getemperten Wolframtrioxidschichten und deren Veränderung durch die IBAD-Beschichtung bzw. durch die darauffolgende Temperung der SiO_2 -Membran auch mit Raster-Kraft-Mikroskopie (AFM) im Institut für Materialforschung des Forschungszentrums Karlsruhe untersucht.

Bei den untersuchten Proben handelt es sich um die gleichen Modellproben wie für die XRD-Untersuchungen in Abschnitt 4.1: Wolframtrioxid, das bei $700\text{ °C}/1\text{h}$ getempert wurde und zusätzlich durch IBAD (s. Kap. 3.1.2) mit einer SiO_2 -Membran beschichtet wurde. Die SiO_2 -Membran wurde sowohl vor als auch nach der Temperung ($300\text{ °C}/72\text{ Tage}$) untersucht. Es wurden jeweils quadratische Bereiche mit einer Kantenlänge von 1, 4 und $12\text{ }\mu\text{m}$ gemessen. Im Anhang sind die AFM-Bilder für die $4 \times 4\text{ }\mu\text{m}$ Bilder dargestellt.

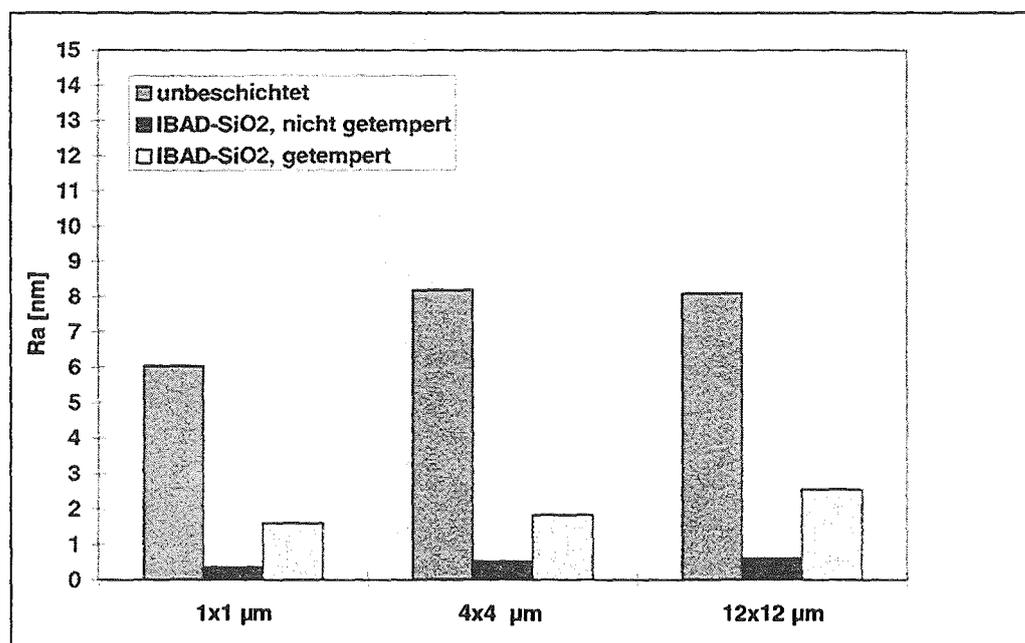


Abbildung 11: Vergleich der mittleren Rauigkeit (s. Kap. 3.3.3) von unbeschichtetem Wolframtrioxid und nicht-getemperten bzw. getemperten SiO_2 -Schichten für unterschiedlich große Meßbereiche der gleichen Probe.

Die in Abbildung 11 dargestellte mittlere Rauigkeit R_a ist die Standardabweichung vom Mittelwert aller im abgerasterten Bereich gemessenen Werte. Die mittlere Rauigkeit des getemperten Wolframtrioxids liegt zwischen 6 und 8 nm. In der Literatur [52] wurde für Wolframtrioxid, das durch thermisches Verdampfen im Hochvakuum und anschließendes Tempern bei $600\text{ °C}/1\text{h}$ hergestellt wurde, ein ähnlicher Wert von ungefähr 11 nm angegeben. Die mit dem IBAD Verfahren bei Raumtemperatur abgeschiedene SiO_2 -Schicht zeigt R_a -Werte, die klei-

ner als 1 nm sind. Ein plasmaunterstütztes CVD-Verfahren zur Abscheidung von SiO₂-Schichten, bei dem das Substrat ebenfalls auf Raumtemperatur gehalten wurde, lieferte gleichfalls mittlere Rauigkeiten unterhalb 1 nm [53]. Für ähnliche Herstellungsverfahren werden also ungefähr gleiche Werte für die mittlere Rauigkeit gefunden.

Das Tempern der IBAD-Schicht zur Entfernung des Kohlenstoffs (s. Kap. 2.5) führt zu einer Schrumpfung der Schichtdicke und zu einer Vergrößerung der Oberflächenrauigkeit [11]. Die AFM-Messungen der Modellproben ergeben für die bei 300 °C für 72 Stunden in Raumluft getemperte SiO₂-Schicht eine im Mittel 5 bis 6 mal so große mittlere Rauigkeit im Vergleich zur ungetemperten Schicht.

Die Beschichtung des Wolframtrioxids mit SiO₂ führt zunächst zu einer starken Verringerung der mittleren Rauigkeit und somit vermutlich zu einer Verkleinerung der sensorisch wirksamen Oberfläche des Metalloxids. Durch den anschließenden Temperschnitt wird die mittlere Rauigkeit wieder leicht erhöht. Die Wirkung auf die gassensorischen Eigenschaften wird in Kapitel 6 genauer untersucht.

5. Herstellung und oberflächenanalytische Charakterisierung von SiO₂-Membranen

5.1 Herstellung der definiert lateral inhomogenen Membranen durch IBAD

Neben einem Gradienten der Betriebstemperatur dient der Dickegradient einer SiO₂-Membran über das Gassensor-Mikroarray der gezielten Differenzierung der Selektivität der einzelnen Sensorelemente (s. Kap. 2.2). Zielgrößen der Optimierung des Beschichtungsprozesses sind eine minimale Beschichtungsdauer und eine kontrollier- und reproduzierbare Einstellung des Dickegradienten. Im folgenden sind die verschiedenen Prozeßparameter und aufgeführt:

- Ausgangssubstanz (Precursor) für die Beschichtungsversuche war immer Phenyltriethoxysilan (Sdp. 112-113 °C bei 10 Torr) [54]. Durch die Phenylgruppe wird im Vergleich zu Tetraethoxysilan (TEOS) mehr Kohlenstoff in die abgeschiedene Schicht eingebaut [11].
- Partialdruck des Precursors: Phenyltriethoxysilan ist bei Raumtemperatur nur schwer flüchtig. Die Beschichtungen wurden deswegen mit einer Verdampfer Temperatur von 40 °C durchgeführt. Vorteilhaft ist allerdings, daß sich über den gesamten Zeitraum der Beschichtung ein nahezu konstanter Phenyl-TEOS-Partialdruck von $1.6-1.7 \times 10^{-2}$ mbar (s. Kapitel 3.1.2) einstellt, weil ein Teil des Phenyl-TEOS an den kalten Wänden der Präparationskammer kondensiert.
- Substrat-Temperatur: Die Gassensor-Mikroarrays wurden bei Raumtemperatur (20 °C) beschichtet. Bei Raumtemperatur findet ein erheblicher Kohlenstoffeinbau in die aufwachsende Schicht statt. Nach dem Tempern führt dies zu hoher Gaspermeabilität und sogar zu katalytischen Eigenschaften [11]. Durch die Beschichtung bei Raumtemperatur wurde auch erreicht, daß das Aufwachsen der SiO₂-Membran allein durch Aktivierung mittels Ionenbeschuß und nicht durch thermische Zersetzung der Ausgangssubstanz stattfindet, die bei ungefähr 180 °C einsetzt. Die Aktivierung durch Ionenbeschuß ist die Voraussetzung, um unter Verwendung einer Schlitzblende lateral unterschiedliche SiO₂-Depositionsraten zu erhalten und damit eine Membran mit lateralem Dickegradienten.
- Abstand des Substrates von der Schlitzblende: Es wurde der minimal einstellbare Abstand zwischen Substrat und Schlitzblende von ungefähr 5 mm verwendet (s. Kapitel 3.1.2).
- Beschichtungsdauer: Die minimale Dauer betrug 90 min, die maximale 180 min.
- Einstellungen an der Ionenquelle: Die verwendete Ionenquelle arbeitet nach dem Penning-Prinzip. Die Beschichtungsversuche wurden bei einer Entladungsspannung von 300 V, einem Entladungsstrom von 0.8 - 3.5 mA und einem Extraktionspotential von 3 kV durchgeführt (s. Kapitel 3.1.2). Nur mit diesen Einstellungen war bedingt durch die Druckverhältnisse in der Kammer ein stabiler Betrieb der Quelle während der Beschichtung möglich. Der Ionenstrom, der am Probenträger während der Beschichtung gemessen wurde, betrug für das verwendete Extraktionspotential zwischen 1 und 2 µA (Messung s. Kapitel 3.1.2).

5.2 Vorversuche zur Herstellung von inhomogenen SiO₂-Membranen durch CVD mit thermischer Aktivierung

Als alternatives Verfahren zur Herstellung von SiO₂-Membranen mit lateral variierender Dicke auf dem Mikroarray wurde CVD mit thermischer Aktivierung eingesetzt. Ziel war es durch Verwendung einer lateral variierenden Substrattemperatur unterschiedliche SiO₂-Depositionsraten zu erreichen, weil die thermische Zersetzung des Precursors stark von der Substrattemperatur abhängig ist [28]. Dazu wurden zuerst SiO₂-Membranen bei verschiedenen homogenen Substrattemperaturen hergestellt. Verschiedene Autoren geben als Temperatur, bei der eine Abscheidung von SiO₂ auf einem Metalloxid mit Tetraethoxysilan als Precursor stattfindet, auf mindestens 180 °C an [55].

Die Beschichtungen wurden bei homogenen Substrattemperaturen von 150 bis 450 °C und einem Kammerdruck von 1.5×10^{-1} mbar zu Beginn und ca. 1 mbar am Ende der Beschichtung in einer speziell für diesen Zweck aufgebauten Präparationskammer durchgeführt (s. Kapitel 3.1.3). Der Prozeß in diesem Druckbereich wird in der Literatur auch als LPCVD bezeichnet (Low Pressure Chemical Vapor Deposition). Die Dauer der Beschichtung betrug jeweils drei Stunden. Anschließend wurden die Dicken der SiO₂-Membranen mit SNMS (s. Kapitel 3.3.1) bestimmt.

In Abbildung 12 sind die mittleren Schichtdicken in Abhängigkeit von der Substrattemperatur dargestellt.

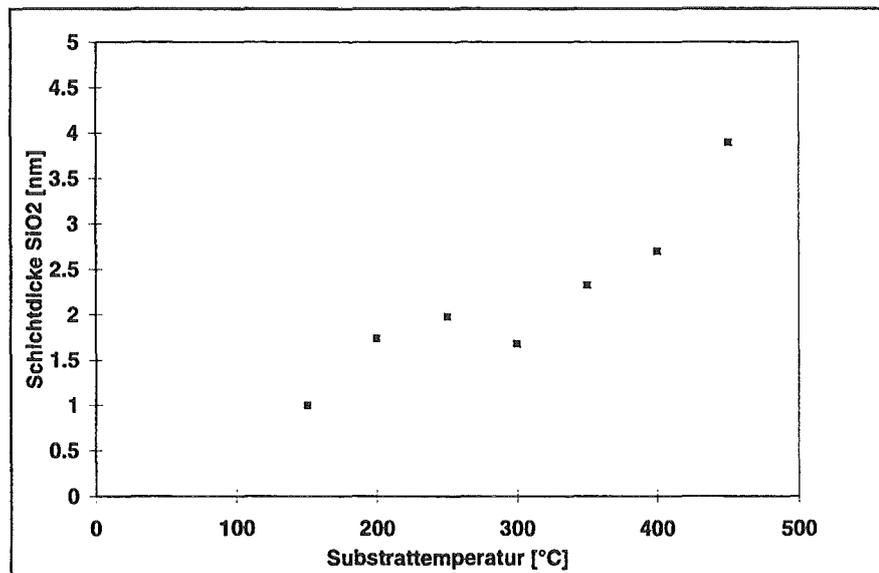


Abbildung 12: Abhängigkeit der SiO₂-Schichtdicke von der Substrattemperatur bei einer Beschichtungsdauer von drei Stunden. Die Schichtdicke für 350 bzw. 450 °C ist der Mittelwert aus zwei Beschichtungen.

Im Temperaturbereich zwischen 150 und 450 °C wird nur ein geringer Einfluß der Substrattemperatur auf die SiO₂-Schichtdicke gefunden. Da beim Mikroarray aufgrund der hohen thermischen Leitfähigkeit des Silizium-Substrats ein maximaler Temperaturunterschied von 70 °C an den 8 mm voneinander entfernten Stirnseiten realisierbar ist, war die Herstellung einer SiO₂-Membran mit merklichem Dickengradient auf dem Mikroarray nach diesem Verfahren nicht möglich.

5.3 Charakterisierung der SiO₂-Membranen durch SNMS

Die Charakterisierung und Schichtdickenbestimmung der SiO₂-Membranen erfolgte durch Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie. Um eventuelle Aufladungseffekte an den elektrisch schlechtleitenden Proben zu kompensieren, wurde im Unterschied zu früheren Untersuchungen an WO₃-Detektorschichten [23] das Probenpotential mit einem Hochfrequenzmodul in Form von Rechteckpulsen periodisch variiert (Amplitude 360 V, Frequenz 500 kHz und Tastverhältnis 1:1, s. Kap. 3.3.1).

5.3.1 Charakterisierung der durch CVD mit thermischer Aktivierung abgeschiedenen SiO₂-Membranen durch SNMS

Abbildung 13 zeigt das Tiefenprofil einer durch thermische Aktivierung abgeschiedenen SiO₂-Schicht. Als Substrat wurde eine WO₃-Modellprobe (Silizium-Wafer mit 500 nm WO₃) verwendet. Zur Umrechnung der Zeitskala des SNMS-Zeitprofils in eine Tiefenskala wurde ein Tiefenvorschub von 0.3 nm/s für SiO₂ (s. Kapitel 3.3.1) verwendet. Für eine Beschichtungszeit von drei Stunden bei einer Substrattemperatur von 450 °C wurde eine Schichtdicke von ungefähr 5 nm erzielt.

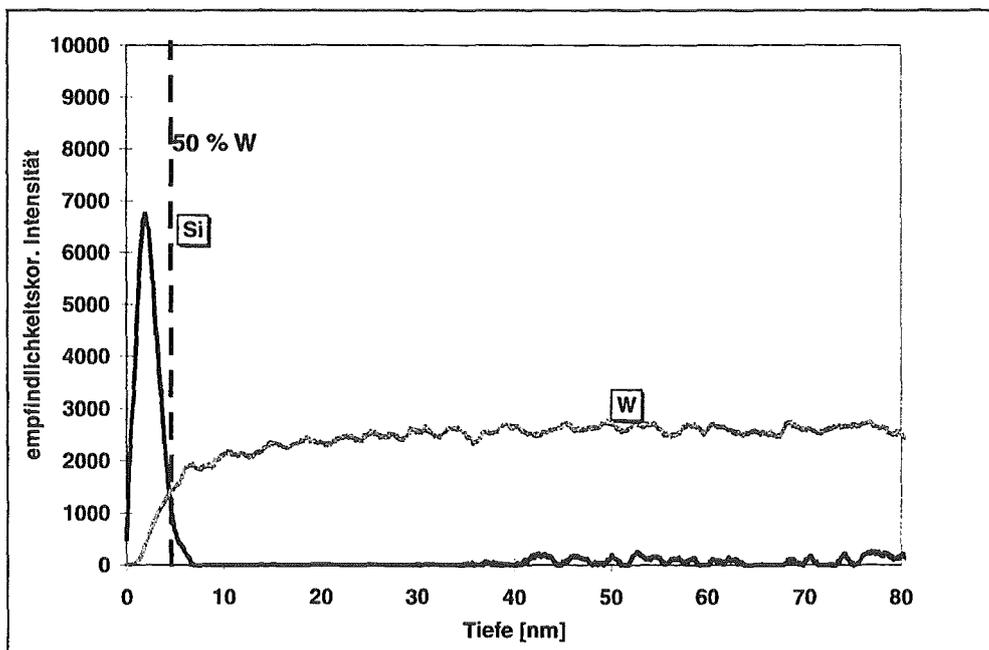


Abbildung 13: SNMS-Tiefenprofil (400 eV Ar⁺, 1 mA/cm², HF-Modus: 500 kHz, Tastverhältnis 1:1) einer durch CVD mit thermischer Aktivierung hergestellten SiO₂-Schicht auf einer WO₃-Modellprobe. Die gestrichelte Linie markiert die Position des Schichtwechsels, bestimmt bei 50 % der maximalen W-Intensität.

5.3.2 Charakterisierung homogener IBAD-SiO₂-Membranen vor und nach dem Tempern durch SNMS

Um den Einfluß einer Temperung bei einer Temperatur im Bereich der Betriebstemperatur des Mikroarrays auf den Kohlenstoffgehalt und die Schichtdicke der mit dem IBAD-Verfahren hergestellten SiO₂-Membranen genauer zu untersuchen, wurde eine Modellprobe (500 nm WO₃ auf Si(111)-Substrat) homogen mit SiO₂ beschichtet und jeweils vor und nach dem Tempern mit SNMS analysiert. Die homogene Beschichtung wurde erreicht, indem beim IBAD-Verfahren keine Schlitzblende verwendet wurde, woraus eine lateral homogene Ionenstromdichte über das gesamte Substrat und damit eine gleichmäßige SiO₂-Abscheidung resultiert. Die SNMS-Untersuchung vor dem Tempern ergab für die homogen beschichtete Probe eine SiO₂-Schichtdicke von ungefähr 110 nm (Abbildung 14). Nach dem Tempern bei 300 °C/40 Stunden verringert sich die Schichtdicke um 50% (Abbildung 15). Das Ausmaß dieser Schichtdickenschumpfung stimmt mit Werten von Dahlke [11] überein. Ursache für die Schumpfung ist die Entfernung des vom Vorläufermolekül Phenyl-TEOS stammenden Kohlenstoffs während des Temperns. Der Kohlenstoff wird während der Abscheidung bei Raumtemperatur in die entstehende SiO₂-Schicht miteingebaut.

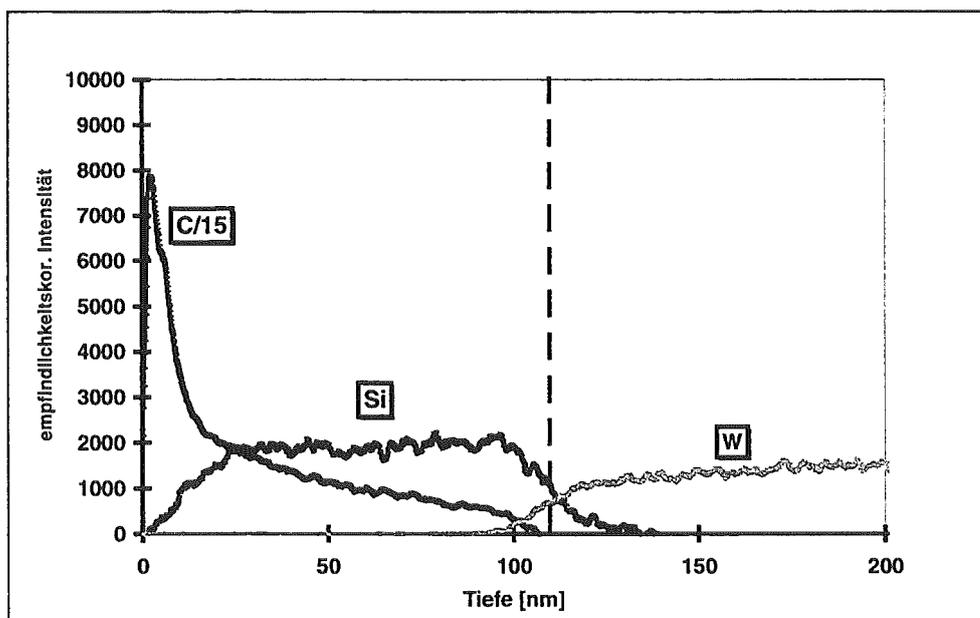


Abbildung 14: SNMS-Tiefenprofilprofil (400 eV Ar⁺, 1 mA/cm², HF-Modus: 500 kHz, Tastverhältnis 1:1) einer SiO₂-beschichteten WO₃-Modellprobe, nicht getempert. Die gestrichelte Linie markiert die Position des Schichtwechsels, bestimmt bei 50 % der maximalen W-Intensität. Die Kurve für Kohlenstoff ist um den Faktor 15 gestaucht.

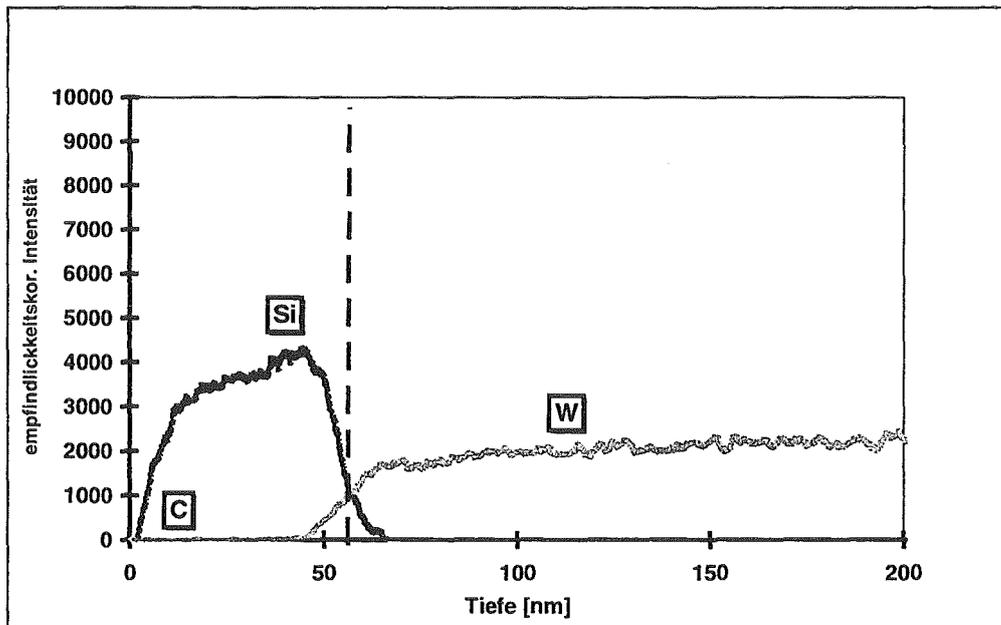


Abbildung 15: SNMS-Tiefenprofil (400 eV Ar^+ , 1 mA/cm^2 , HF-Modus: 500 kHz , Tastverhältnis 1:1) einer SiO_2 -beschichteten WO_3 -Modellprobe, getempert. Die gestrichelte Linie markiert die Position des Schichtwechsels, bestimmt bei 50 % der maximalen W-Intensität.

Im Tiefenprofil der ungetemperten SiO_2 -Schicht (s. Abbildung 14) ist eine sehr hohe Kohlenstoffkontamination insbesondere im Oberflächenbereich erkennbar, wo sich eine deckende kohlenstoffhaltige Schicht findet. Nach Ausschalten der Ionenquelle (s. Kap. 3.1.2) lagert sich vermutlich Phenyl-TEOS auf der Oberfläche der IBAD-Schicht ab. Die höhere Siliziumintensität im Tiefenprofil nach dem Tempern (s. Abbildung 15) ist damit zu erklären, daß nach der Entfernung des Kohlenstoffs die Siliziumkonzentration in der getemperten Schicht höher ist.

Vergleicht man die durch homogene IBAD-Beschichtung, d.h. ohne Verwendung der Schlitzblende, erzielte Schichtdicke mit den Werten der thermischen CVD-Abscheidung (s. Kapitel 5.2), so werden im gleichen Zeitraum von drei Stunden durch die Ionenstrahlunterstützung wesentlich höhere Schichtdicken erzielt

5.3.3 Charakterisierung einer IBAD-SiO₂-Membran mit Dickegradient durch SNMS

Zur Bestimmung des Dickegradienten einer SiO₂-Membran eines beschichteten Mikroarrays wurden zwei kreisrunde Bereiche mit 3 mm Durchmesser auf dem Detektorfeld mit SNMS untersucht (Zweipunktmethode). Die Mittelpunkte der beiden Meßbereiche lagen jeweils 1.5 nm von der Querseite und 1.8 mm von der Längsseite des Detektorfeldes entfernt. Der Abstand zwischen den beiden Mittelpunkten betrug 5 mm.

Abbildung 16 bzw. 17 zeigen die Tiefenprofile, die an den beiden Seiten des Detektorfeldes aufgenommen wurden. Zu Beginn der Messung ist Silizium das Element mit der höchsten relativen Intensität. Der 50%-Wert des Wolframsignals wird nach 6 bzw. 3 nm erreicht, was den mittleren SiO₂-Schichtdicken an den jeweiligen Analyseorten entspricht. Bei beiden Tiefenprofilen startet das Wolframsignal aus dem Untergrund. SiO₂ bildet somit eine deckende Schicht, die auch bei mehrwöchigem Sensorbetrieb bei 300 °C erhalten bleibt. Es liegt ein mittlerer Dickegradient von 0.6 nm/mm für die vorliegende SiO₂-Schicht vor. Die Dicke von 6 bzw. 3 nm entspricht einer Anzahl von ungefähr 24 bzw. 12 Atomlagen [56].

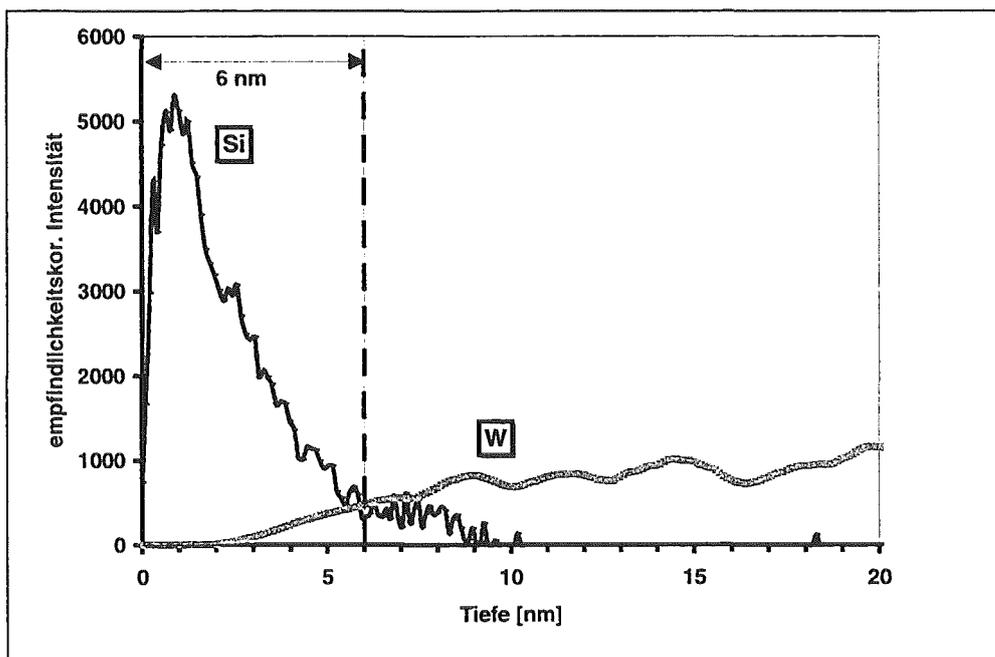


Abbildung 16: SNMS-Tiefenprofil (400 eV Ar⁺, 1 mA/cm², HF-Modus: 500 kHz, Tastverhältnis 1:1) eines IBAD-beschichteten WO₃-Mikroarrays nach mehreren Wochen Sensorbetrieb bei 300 °C. Die gestrichelte Linie markiert die Position des Schichtwechsels, bestimmt bei 50 % der maximalen W-Intensität.

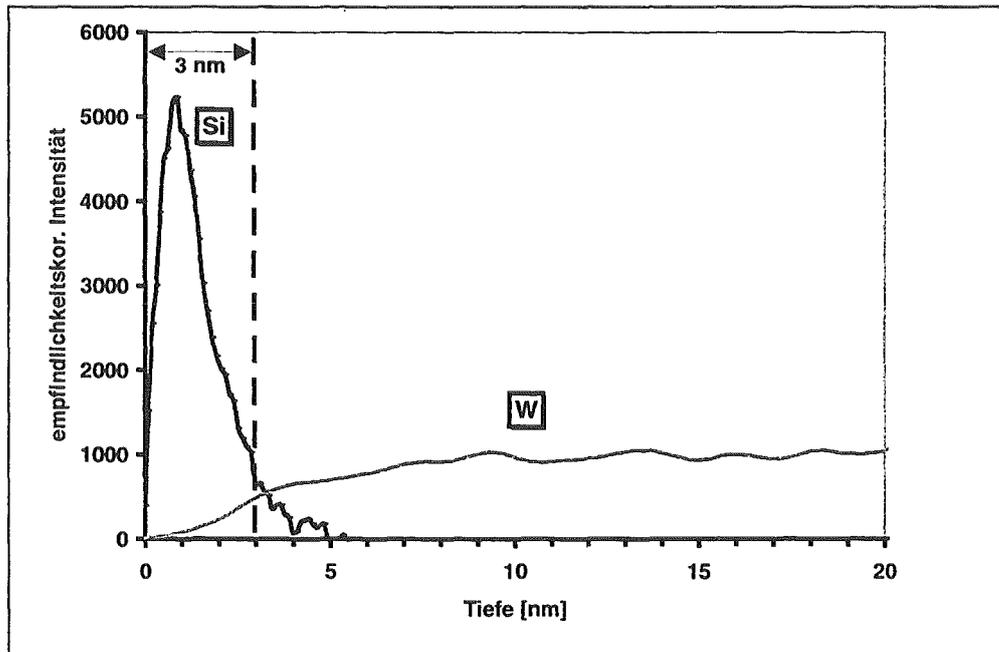


Abbildung 17: SNMS-Tiefenprofil (400 eV Ar^+ , 1 mA/cm^2 , HF-Modus: 500 kHz , Tastverhältnis 1:1) eines IBAD-beschichteten WO_3 -Mikroarrays nach mehreren Wochen Sensorbetrieb bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Die gestrichelte Linie markiert die Position des Schichtwechsels, bestimmt bei 50 % der maximalen W-Intensität.

Durch Verwendung der Schlitzblende beim IBAD-Verfahren konnte ein Dickengradient der SiO_2 -Membran erzielt werden, wobei die Seite des Detektorfeldes, die sich während der IBAD-Beschichtung direkt unter dem Schlitz befand, die größere SiO_2 -Schichtdicke aufwies. Im Vergleich zur IBAD-Beschichtung ohne Schlitzblende (s. Kap. 5.3.2) ist das Schichtwachstum jedoch deutlich geringer.

Dasselbe IBAD-beschichtete Mikroarray wurde vor den SNMS-Untersuchungen mit XPS charakterisiert. Die Ergebnisse dazu sind im nachfolgenden Abschnitt dargestellt.

5.4 Charakterisierung der SiO₂-Membran durch XPS

Ziel der nachfolgenden Untersuchungen war es, SiO₂-Gradientenmembranen, die mit dem IBAD-Verfahren hergestellt wurden, hinsichtlich chemischer Zusammensetzung und Schichtdicke zu charakterisieren. Die Vorgehensweise bei der SNMS-Zweipunktmethode (s. voriges Kapitel) wurde auf XPS übertragen.

Zunächst wurde ein SiO₂-Schichtstandard aus thermisch oxidiertem Silizium (s. voriges Kapitel) untersucht. Dazu wurde die Probe mit einer Tantalblende befestigt, die in der Mitte eine kreisrunde Öffnung des Durchmessers 3 mm hatte. Die Bindungsenergie des Si 2p-Signals des Schichtstandards betrug 103.5 eV, was gut mit dem Literaturwert von 103.4 eV für SiO₂ [37] übereinstimmt. Zur Kalibrierung der Energielage wurde das C 1s-Photosignal auf den Wert von 284.6 eV gesetzt (s. Kapitel 3.3.2).

Zur Charakterisierung des Dickegradienten einer mit IBAD hergestellten SiO₂-Schicht wurden entsprechend zur SNMS-Zweipunktmethode zwei kreisrunde Bereiche des beschichteten Mikroarrays mit jeweils 3 mm Durchmesser gemessen. Das Zentrum von Meßposition 1 (schlitznahe Position, s. Kapitel 3.1.2) bzw. 2 (schlitzferne Position) lag jeweils 1.8 mm von der Längsseite und 1.5 mm von der Querseite des Detektorfeldes entfernt (s. voriges Kap.). Der Abstand zwischen beiden Meßpositionen betrug 5 mm. Abbildung 18 zeigt die Photoelektronensignale in den Bindungsenergie-Bereichen von W 4f, Si 2p bzw. O 1s der Meßposition 1.

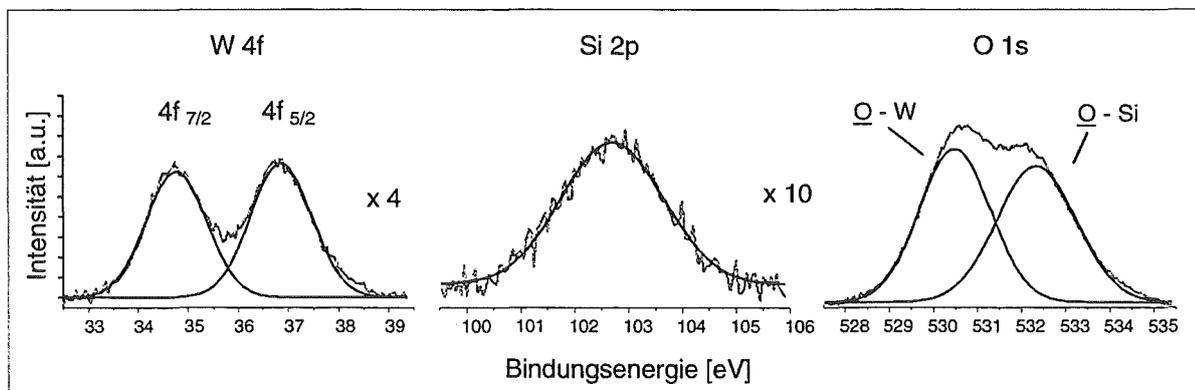


Abbildung 18: W4f, Si2p und O1s-Signale eines IBAD-beschichteten Gassensor-Mikroarrays, Meßposition 1

Tabelle 3: Bindungsenergien der Si2p- und W4f_{7/2}-Photosignale für Meßposition 1 bzw. 2, gemessen an zwei 5 mm auseinanderliegenden Stellen des SiO₂-beschichteten Mikroarrays

	Position 1 [eV]	Position 2 [eV]
Si 2p	102.7	102.7
W 4f _{7/2}	34.8	34.8

Für ein mit dem IBAD-Verfahren beschichtetes Mikroarray sind Bindungsenergiebereiche zwischen 30 und 150 eV das Si 2p-Signal und das Dublett des W 4f-Signals erkennbar. Vergleicht man die Energielage des W 4f_{7/2}-Signals bei ungefähr 34.8 eV mit Literaturwerten für WO₃ [57,58], so ist eine Verschiebung von ungefähr 0.7 eV zu niedrigeren Bindungsenergien hin zu festzustellen. Das gleiche Ergebnis wurde schon von Schütt [23] bei XPS-Untersuchungen an gesputterten Wolframtrioxidensoren gefunden. Der Vergleich der Si 2p-Bindungsenergie mit dem entsprechenden Wert des SiO₂-Schichtstandards ergibt ebenfalls ei-

ne Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien hin. Das O 1s-Signal zeigt eine Aufspaltung in zwei Peaks, die dem Sauerstoff in WO₃ bzw SiO₂ zugeordnet werden können.

Berücksichtigt man die Energieabhängigkeit der mittleren freien Weglänge λ für die inelastische Streuung der Photoelektronen, so kann die Dicke der untersuchten SiO₂-Membran abgeschätzt werden (s. Kap. 2.6.2). In der Literatur wird für W4f-Elektronen mit einer kinetischen Energie von ungefähr 1200 eV in SiO₂ ein Wert von $\lambda = 3.4$ nm angegeben [59]. Die Abschätzung über den dreifachen Wert der mittleren freien Weglänge (s. Kap. 2.6.2) ergibt eine Schichtdicke von ungefähr 10 nm. Da im XPS-Spektrum jedoch auch das W4f-Photosignal erkennbar ist, muß die tatsächliche Schichtdicke kleiner als 10 nm sein. Wenn man in Betracht zieht, daß der Literaturwert für eine kompakte SiO₂-Schicht angegeben wird, dann sollte der Wert für die mit dem IBAD-Verfahren hergestellte und anschließend getemperte SiO₂-Schicht höher liegen, weil in diesem Fall die Dichte vermutlich niedriger ist.

Bei dem untersuchten Mikroarray wird an beiden Meßpositionen eine Verschiebung der Si 2p-Bindungsenergie zu kleineren Bindungsenergien gefunden. In Tabelle 4 sind die Ergebnisse aus der Literatur für ein Modellsystem [60] dargestellt, das durch das Aufbringen einer metallorganischen Wolfram-Verbindung auf die Oxidschicht eines Si-Wafers hergestellt wurde. Durch einen anschließenden Tempersschritt wurde eine WO₃-Monolage auf der Oxidschicht des Wafers erzeugt. Auch hier liegen die Si 2p-Signale der Grenzschicht (Si-O-W) ungefähr 1 eV unter dem Wert für den SiO₂-Standard. Dies könnte darauf hindeuten, daß die mit dem IBAD-Verfahren hergestellten SiO₂-Membranen zu einem gewissen Anteil aus einem Silizium/Wolfram-Mischoxid bestehen, das durch die Überlagerung von Aufwachsen und Zerstäuben durch die anregenden Argonionen (s. Kapitel 3.1.2) gebildet wird. Der Effekt wird um so geringer sein, je größer die Schichtdicke ist. Eine weitere Erklärung für die Verschiebung der Si 2p Bindungsenergie zu niedrigeren Bindungsenergien hin könnten Störungen im Kristallgitter der nur nanometerdicken SiO₂-Schichten sein.

Tabelle 4: Ergebnisse der XPS-Untersuchungen an einem WO₃/SiO₂-Modellsystem [60]

C 1s	284.6
O 1s (SiO ₂)	532.57
O 1s (WO ₃)	530.79
Si 2p _{3/2} (SiO ₂)	102.94
Si 2p _{1/2} (SiO ₂)	103.55
Si 2p _{3/2} (Si-O-W)	101.97
Si 2p _{1/2} (Si-O-W)	102.47
Si 2p _{3/2} Si(0)	98.93
Si 2p _{1/2} Si(0)	99.54
W 4f _{7/2}	35.86

An einem weiteren in gleicher Weise IBAD-beschichteten Mikroarray wurde an zwei ungefähr 5 mm auseinanderliegenden Positionen Messungen mit hoher lateraler Auflösung auf dem Detektorfeld durchgeführt. Für diese Messungen, die am Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik in Stuttgart stattfanden, wurde eine AXIS-Ultra-Anlage der Fa. Kratos verwendet. Der kleinste mögliche Meßfleck hat eine Größe von 25 x 25 µm, damit ist die Untersuchung einzelner Wolframtrioxidsegmente möglich, die eine Breite von 110 µm aufweisen. Neben Silizium, Wolfram und Sauerstoff, wurden auch Platin und Kohlenstoff bei der Analyse berücksichtigt. In Tabelle 5 sind die Bindungsenergien der jeweiligen Photosignale der Elemente gezeigt. Im Vergleich zu Meßposition 1 ist das Si 2p-Signal um ungefähr

1 eV zu kleineren Bindungsenergien hin verschoben. Meßposition 1 ist diejenige Seite des Mikroarrays, die sich während der SiO₂-Abscheidung unter der Schlitzblende (s. Kapitel 3.1.2) befunden hat.

Tabelle 5: Lage der Bindungsenergien an zwei 5 mm auseinanderliegenden Positionen auf dem WO₃-Detektorfeld

	Meßposition 1 [eV]	Meßposition 2 [eV]
O 1s	533	533
C 1s	285	285
Si 2p	104	103
Pt 4f _{7/2}	71	71
W 4f _{7/2}	36	36

Tabelle 6: Verhältnisse der Signalintensitäten an zwei 5 mm auseinanderliegenden Positionen auf dem Detektorfeld

	Meßposition 1	Meßposition 2
Si/W	0.79	0.40
Si/C	3.21	3.45

Das Verhältnis der Silizium/Wolfram-Signalintensitäten unterscheidet sich zwischen den beiden Meßpunkten um den Faktor 2. Im Gegensatz dazu bleibt das Verhältnis der Silizium/Kohlenstoff-Signalintensitäten ungefähr gleich, was darauf hindeutet, daß der Kohlenstoff in der SiO₂-Schicht eingebaut sein muß und nicht an der Oberfläche der Schicht vorliegt. Damit ergibt die Zweipunktmethode unterschiedliche Si/W-Verhältnisse, d.h. es wird die gleiche Tendenz bezüglich des Dickegradienten der SiO₂-Membran wie bei SNMS-Untersuchungen gefunden wird.

5.5 Charakterisierung der SiO₂-Membran mit Raster-AES

Um den Dickengradienten näher zu charakterisieren, werden die Ergebnisse der Untersuchungen mit Augerelektronenspektroskopie vorgestellt und mit denen verglichen, die mit der SNMS-Zweipunktmethode (s. Kapitel 5.3) erhalten wurden. AES ermöglicht im Vergleich zur SNMS-Zweipunktmethode eine höhere laterale Auflösung, da die Anregung der Probe mit einem Elektronenstrahl erfolgt, der auf einige 10 µm fokussiert werden kann. Durch die Anregung mit Elektronen kann es bei elektrisch schlecht leitenden Proben trotz Erdung zu einer elektrischen Aufladung kommen. Bei Raumtemperatur ist die elektrische Leitfähigkeit der untersuchten Wolframtrioxidschichten sehr gering, weshalb starke Aufladungseffekte zu beobachten waren. Bei Wolframtrioxid ist dieser Effekt so groß, daß deswegen keine Messung möglich war. Es wurden folgende Maßnahmen zur Aufladungskompensation durchgeführt: Fixierung der Probe auf einem geerdeten Probenträger mit Leitsilber (ohne Blende), Fixierung der Probe mit einer vergoldeten Blende und Messung der Probe bei 150..200 °C, um die größere Leitfähigkeit des WO₃ bei erhöhter Temperatur auszunützen. Dies führte in keinem Fall zu verwendbaren Ergebnissen. Um die elektrische Aufladung der Probe zu vermeiden, wurden Modellproben aus SiO₂-beschichtetem Zinndioxid untersucht. Zinndioxid kommt ebenfalls als Detektormaterial bei Metalloxidsensoren zum Einsatz. Aufgrund der besseren elektrischen Leitfähigkeit des SnO₂ sind die Aufladungseffekte im Vergleich zu WO₃ wesentlich geringer. Die Abscheidung der inhomogenen SiO₂-Membran auf SnO₂ erfolgte wie beim WO₃ in der in Kap. 3.1.2 beschriebenen Weise.

Die AES-Messungen wurden im Rastermodus durchgeführt. Es wurde jeweils ein Bereich, der vier Sensorelemente umfaßte, untersucht. Insgesamt wurden so zehn nebeneinanderliegende Bereiche entlang des Detektorfeldes analysiert. Die Flächen lagen auf einer Linie parallel zur Längskante in der Mitte des Detektorfeldes. Die Navigation auf der Probenfläche erfolgte mittels Sekundärelektronenmikroskopie. Mit dem Sekundärelektronenbild, das durch Anregung mit dem Elektronenstrahl erzeugt wurde, konnte die jeweilige Analysenposition festgelegt werden. Als Intensitäten der Augersignale wurden wie allgemein üblich [37] die Peak-to-Peak-Abstände des differenzierten Augerspektrums verwendet.

Abbildung 19 zeigt die Intensitäten der Sn-, Si- und Pt-Signale der einzelnen Meßpunkte des SiO₂-beschichteten Zinndioxid-Mikroarrays. Die Signalintensitäten von Zinn und Silizium weisen eine gegenläufige Tendenz auf. Das Platin-Signal bleibt dagegen über das gesamte Detektorfeld annähernd konstant. Berücksichtigt man die mittlere freie Weglänge für die inelastische Streuung der Augerelektronen des Zinns, so kann die SiO₂-Schichtdicke an den jeweiligen Meßpunkten abgeschätzt werden. In der Literatur wird für die inelastische Streuung dieser Elektronen mit der kinetischen Energie von ungefähr 400 eV in SiO₂ für λ ein Wert von ungefähr 1.5 nm [59] angegeben. Im Bereich der ersten acht Sensorelemente, der sich während der IBAD-Beschichtung direkt unter der Schlitzblende befand, ist kein Zinn-Signal meßbar. In diesem Bereich sollte die Dicke der SiO₂-Membran mindestens 4.5 nm betragen (s. Kapitel 2.6.2). Davon ausgehend wurde über den Verlauf des Sn-Signals für den Bereich zwischen 1.5 und 3 mm auf dem Detektorfeld (s. Abbildung 19) ein Gradient von 3 nm/mm abgeschätzt.

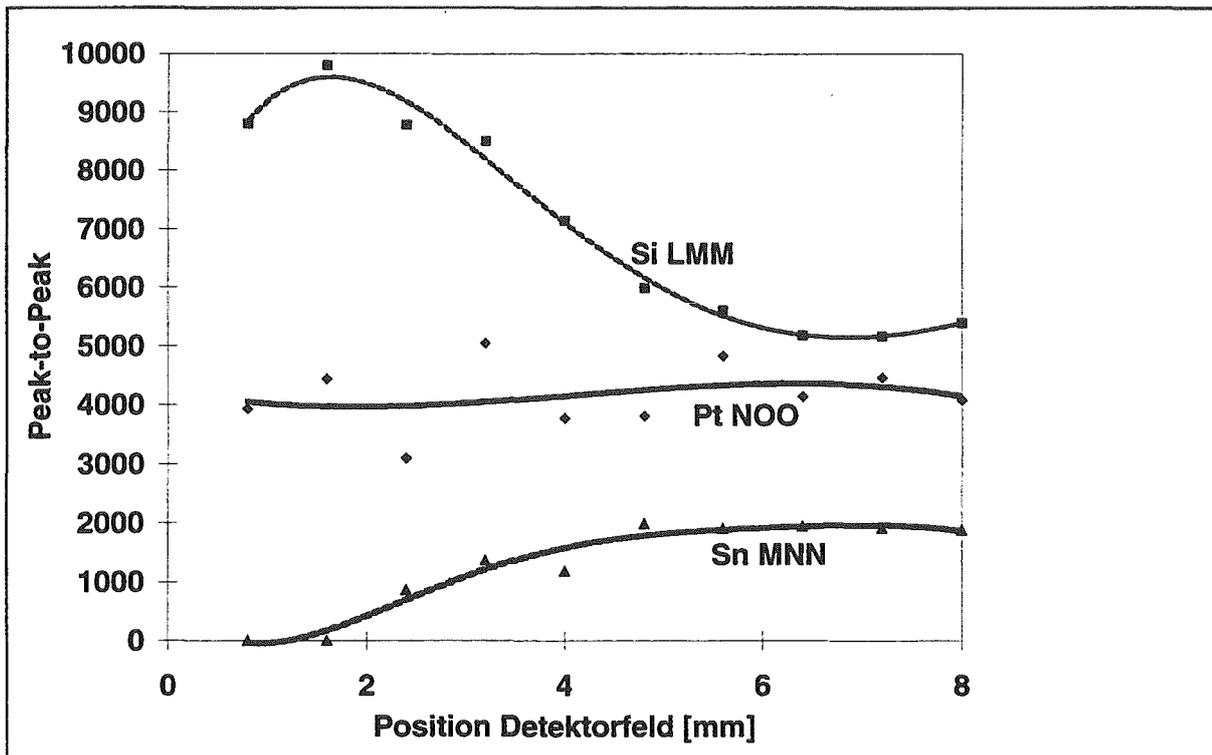


Abbildung 19: Augersignale von Zinn, Platin und Silizium (nicht empfindlichkeitskorrigiert) für zehn nebeneinanderliegende Meßflächen auf einem SiO_2 -beschichteten Zinndioxid-Mikroarray. Eine Meßfläche umfaßt vier Sensorelemente.

5.6 Charakterisierung der SiO_2 -Membran mit der SNMS Zweipunktmethode

Dasselbe Zinndioxid-Mikroarray (zur Herstellung s. 3.1.2), das mit Raster-Augerelektronenspektroskopie bereits untersucht wurde (s. voriges Kapitel), wurde anschließend mittels SNMS-Zweipunktmessungen charakterisiert, um durch eine ergänzende Analysetechnik ebenfalls Informationen über die Form des Dickegradienten zu erhalten.

Die Durchführung der SNMS-Zweipunktmessungen ist in Abschnitt 5.3.2 beschrieben. Analysiert wird jeweils ein kreisrunder Bereich von 3 mm Durchmesser, welcher durch eine Blende zur Probenfixierung festgelegt ist. Die Zentren der beiden Meßbereiche lagen jeweils 1.5 nm von der Querseite und 1.8 mm von den Längsseite des Detektorfeldes entfernt. Der Abstand der beiden Mittelpunkte betrug 5 mm.

In Abbildung 20 ist gezeigt wie durch Auswertung eines Zeitprofils ein mittlerer Dickegradient der SiO_2 -Membran für den untersuchten Bereich bestimmt werden kann. Im Gegensatz zu einer homogen beschichteten Probe wird bei einer Schicht mit Dickegradienten die Grenzschicht zu unterschiedlichen Zeiten erreicht. Neben der bei der Analyse einer homogen beschichteten Probe auftretenden Tiefenauflösung (s. Kapitel 3.3.1) tritt also noch ein zusätzlicher Effekt auf, der zu einer Verbreiterung des Übergangsbereiches führt. Zur Auswertung wurden untergrundkorrigierte Zeitprofile verwendet. Das Verfahren der Blindwertmessung und der Untergrundkorrektur ist in Kapitel 3.3.1 beschrieben. Aus den beiden Zeitprofilen wurde jeweils die Zeitdifferenz zwischen dem ersten Auftreten (Beginn des Freilegens der SnO_2 -Schicht) und dem Erreichen des 50%-Wertes des Sn-Signals bestimmt: $\Delta t = t_{50\%} - t_1$. Über

Gleichung 23 wurde mit dem Tiefenvorschub für SiO_2 und dem Radius der Blendenöffnung der mittlere Dickegradient für den untersuchten Bereich berechnet.

$$s = \frac{(t_{50\%} - t_1) \cdot \dot{z}_{\text{SiO}_2}}{r_{\text{Maske}}} \quad (23)$$

- s : mittlerer Dickegradient [nm/mm]
 t_1 : Zeitpunkt zu dem das Freilegen der SnO_2 -Schicht beginnt [s]
 $t_{50\%}$: Zeitpunkt zu dem 50% der Sn-Endintensität erreicht wird [s]
 \dot{z}_{SiO_2} : Tiefenvorschub SiO_2 [nm/s]
 r_{Maske} : Radius der Blendenöffnung [mm]

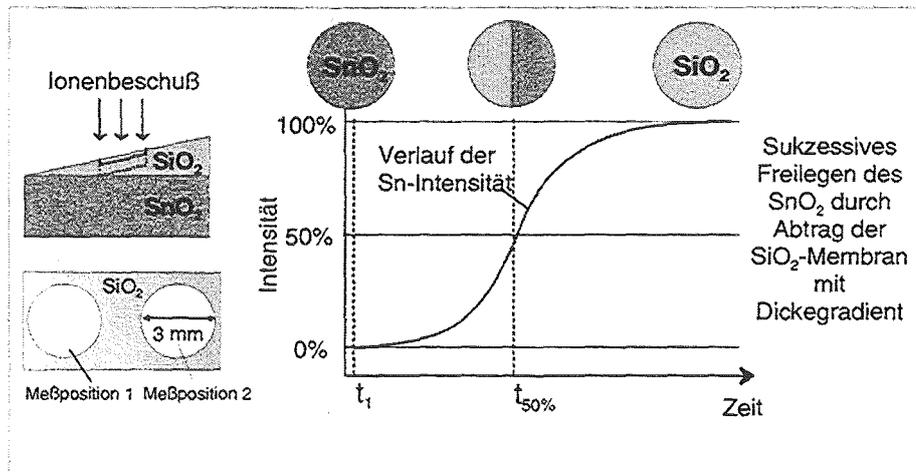


Abbildung 20: Bestimmung der Schichtdicke und des mittleren Dickegradienten der SiO_2 -Membran

In Abbildung 21 bzw. 22 sind die Tiefenprofile, die mit der Zweipunktmessung erhalten wurden, gezeigt. Für Meßposition 2 (Abbildung 22) wird schon zu Beginn der Messung eine empfindlichkeitskorrigierte Intensität von mehr als 1000 für Zinn gefunden, was darauf hindeutet, daß hier keine vollständig deckende SiO_2 -Schicht vorliegt. Es wurden mittlere Schichtdicken von 17 bzw. 4 nm und mittlere Dickegradienten von 11 nm/mm bzw. 1 nm/mm der SiO_2 -Membran an den zwei Meßpunkten bestimmt. Abbildung 23 zeigt die so erhaltenen mittleren Dickegradienten an der jeweiligen Position auf dem Detektorfeld.

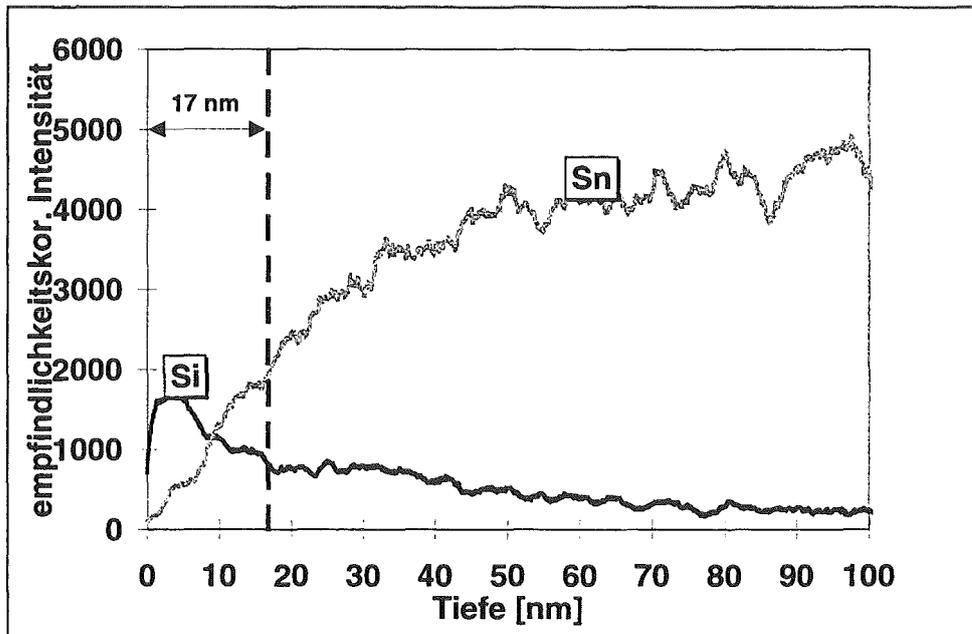


Abbildung 21: SNMS-Tiefenprofil (400 eV Ar^+ , 1 mA/cm^2) eines SiO_2 -beschichteten SnO_2 -Mikroarrays, getempert, Meßposition 1. Die gestrichelte Linie markiert den Schichtwechsel, bestimmt bei 50 % der maximalen Sn-Intensität.

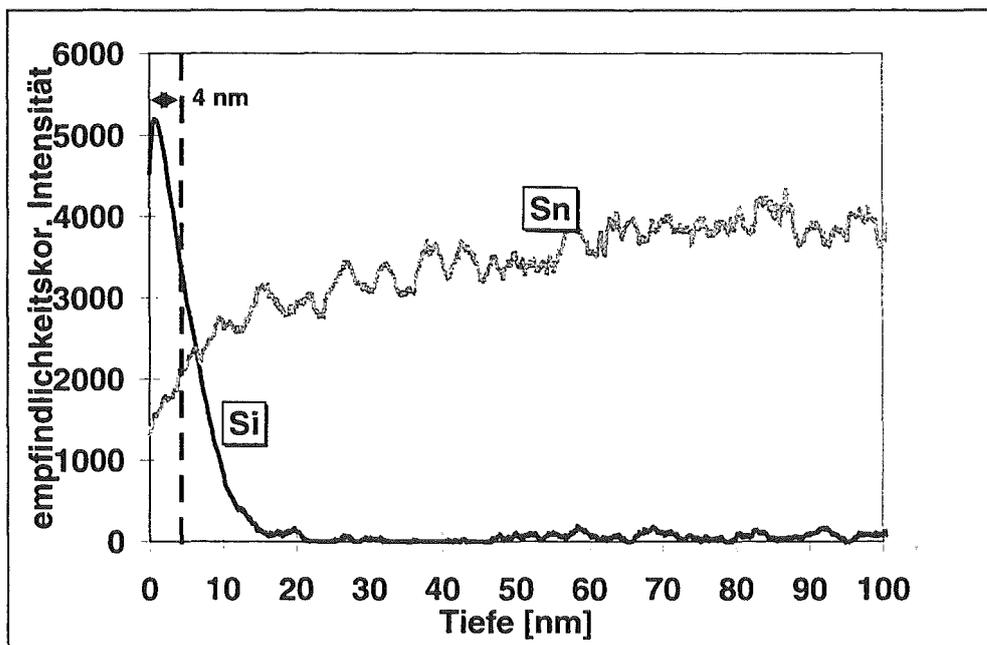


Abbildung 22: SNMS-Tiefenprofil (400 eV Ar^+ , 1 mA/cm^2) eines SiO_2 -beschichteten SnO_2 -Mikroarrays, getempert, Meßposition 2. Die gestrichelte Linie markiert den Schichtwechsel, bestimmt bei 50 % der maximalen Sn-Intensität.

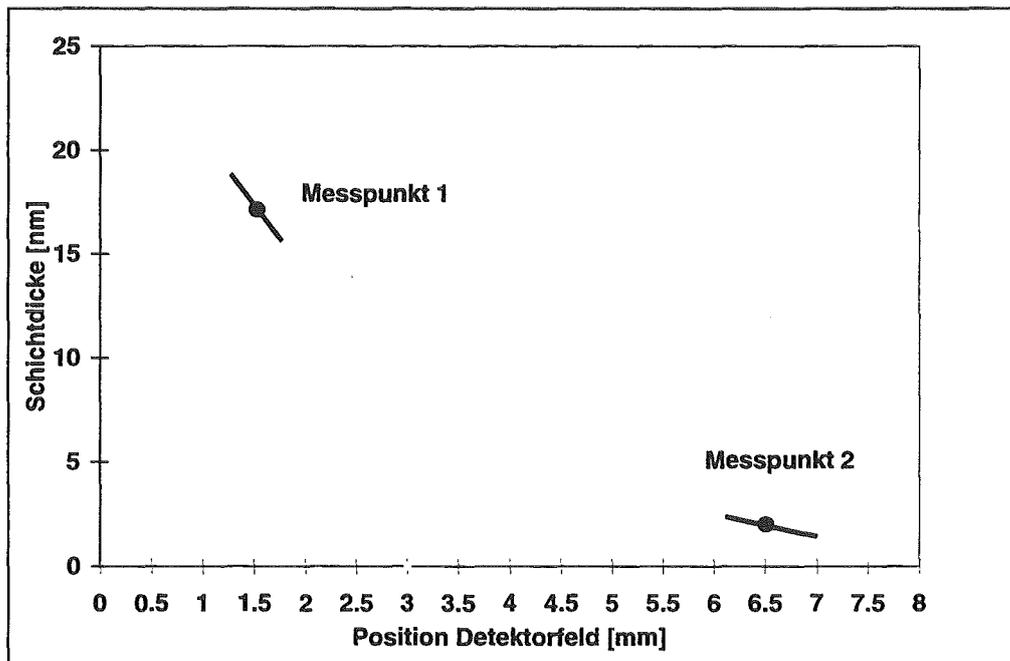


Abbildung 23: Mittlere Dickegradienten mit der SNMS-Zweipunktmethode ermittelt, für die zwei Meßpositionen auf dem Detektorfeld

Vergleicht man das Verhältnis der empfindlichkeitskorrigierten Intensitäten von Silizium zu Zinn für die beiden Meßpositionen, so wird auf der Seite mit der kleineren mittleren Schichtdicke der größere Wert für Si/Sn gefunden (Abbildung 21 und 22). Da die Zinn-Intensität bei beiden Messungen annähernd gleich ist, wird der Unterschied im Intensitätsverhältnis durch verschieden große Silizium-Intensitäten verursacht. Letzteres muß durch unterschiedliche Sputterraten des SiO_2 verursacht sein, da die Silizium-Konzentration in beiden Fällen gleich sein sollte. Aus diesem Grund wurde die Tiefenkalibrierung modifiziert und der Wert für den Tiefenvorschub des SiO_2 auf der dünneren Seite mit dem Faktor des Verhältnisses der Si-Intensitäten korrigiert, was einen Wert von 0.9 nm/s ergibt (s. Kapitel 3.3.1).

Vergleicht man die Resultate der SNMS-Zweipunktmethode mit denen der AES-Zehnpunktmethode für das Zinndioxid-Mikroarray, so wird tendenziell das gleiche Ergebnis gefunden. Beide Methoden ergeben einen Dickegradienten der Membran mit nichtlinearem Verlauf.

5.7 Diskussion der Ergebnisse aus oberflächenanalytischen Untersuchungen

Die Anwendung und Kombination verschiedener oberflächenanalytischer Methoden läßt detaillierte Schlüsse hinsichtlich chemischer Zusammensetzung und Morphologie der mit der Ionenstrahlunterstützten Chemischen Abscheidung (IBAD) hergestellten inhomogenen SiO₂-Membranen zu.

Beim IBAD-Verfahren werden, wenn das Substrat auf Raumtemperatur gehalten und Phenyltriethoxysilan als Vorläufersubstanz verwendet wird, zwischen 10 und 90 % Kohlenstoff in die aufwachsende SiO₂-Schicht eingebaut [11], ein anschließender Tempersschritt bei 300 °C an Raumluft führt zu einem Entweichen des Kohlenstoffs und zu einer Schrumpfung der Schicht. Die SNMS-Untersuchung an einer mit dem IBAD-Verfahren hergestellten SiO₂-Schicht vor und nach dem Tempern ergab eine temperbedingte Verringerung der Schichtdicke um 50 %. Gleichzeitig geht damit eine Veränderung der Morphologie der Oberfläche einher. Messungen mit Raster-Kraft-Mikroskopie (AFM) an Modellproben zeigten eine Zunahme der mittleren Rauigkeit von Werten kleiner 1 nm vor dem Tempern auf 2 bis 3 nm nach dem Tempern.

Die XPS-Messung eines SiO₂-Schichtstandards aus thermisch oxidiertem Silizium (105 nm SiO₂ auf Si-Wafer), ergab eine Bindungsenergie von 103.4 eV für das Si 2p-Photosignal. Bei der Untersuchung von WO₃-Mikroarrays mit SiO₂-Gradientenmembranen nach mehrwöchigem Sensorbetrieb bei 300 °C wurde dagegen mit 102.7 eV eine um 0.7 eV niedrigere Bindungsenergie gefunden. Der Vergleich mit Ergebnissen aus der Literatur für ein WO₃/SiO₂-Modellsystem [60], wo, verglichen mit dem Wert einer SiO₂-Standardprobe, für das Si 2p-Signal an der Grenzschicht ein um ungefähr 1 eV niedrigerer Wert gefunden wurde, lassen folgende Erklärung zu. Beim Abscheiden der SiO₂-Membran mit dem IBAD-Verfahren kommt es durch das gleichzeitige Zerstäuben der Oberfläche durch die Argon-Ionen und das Aufwachsen der SiO₂-Schicht zur Bildung von Wolfram/Silizium-Mischoxiden an der Grenzfläche. Mit zunehmender Dicke der SiO₂-Schicht nimmt dieser Effekt ab. Eine weitere Erklärung für die Verschiebung der Si 2p-Bindungsenergie könnte das Auftreten von Störungen im SiO₂-Gitter der nur nanometerdicken Schichten sein, die bei SiO₂-Schichten mit einer Dicke von 100 nm und mehr nicht auftritt. Für das W 4f-Photosignal wird ebenfalls eine Verschiebung um 0.7 eV zu niedrigeren Bindungsenergien im Vergleich zu WO₃-Standards gefunden. Diese Verschiebung der Bindungsenergie wird jedoch auch für unbeschichtetes WO₃ gefunden, welches auf die gleiche Weise hergestellt wurde [23], und wird daher nicht durch die SiO₂-Beschichtung hervorgerufen.

Die Bestimmung der Schichtdicken der SiO₂-Membranen, die mit dem IBAD-Verfahren ohne bzw. mit Schlitzblende (Vorläufermolekül: Phenyltriethoxysilan, Kammerdruck $p = 1.6 \cdot 10^{-2}$ mbar, Substrat bei Raumtemperatur) und mit einem zweiten Verfahren durch thermische CVD (Vorläufermolekül: Phenyltriethoxysilan, Kammerdruck $p = 1$ mbar, Substrattemperatur zwischen 150 und 450 °C) hergestellt wurden, erfolgte mit SNMS. Mit der thermischen CVD werden für eine Beschichtungsdauer von drei Stunden Schichtdicken bis zu 5 nm erhalten. Für das IBAD-Verfahren bei Raumtemperatur erhält man Schichtdicken, die 20 mal so hoch sind bei gleicher Beschichtungsdauer. Wird die Schlitzblende zwischen Ionenquelle und Substrat eingesetzt, um lateral unterschiedliche Ionenstrahldichten zu erzeugen und damit durch verschiedene SiO₂-Aufwachsraten einen Dickegradienten der Membran zu erhalten, werden

mittlere Schichtdicken von 2 bis 17 nm erzeugt. Für die Kalibrierung der Tiefenskala wurde ein SiO₂-Tiefenvorschub verwendet, der an durch thermische Oxidation hergestellten SiO₂-Schichten ermittelt wurde. Der Einfluß der geringeren Dichte der mit IBAD-Verfahren hergestellten SiO₂-Schichten ist bei dieser Art der Kalibrierung jedoch nicht berücksichtigt. Daher sollte die tatsächliche Dicke der analysierten SiO₂-Schichten größer sein als die auf diese Weise ermittelten Werte.

Bei XPS-Untersuchungen an Mikroarrays mit Gradientenmembran findet man für diese IBAD-Variante ebenfalls Schichtdicken im Bereich mehrerer Nanometer, wenn man die Schichtdicke über die mittlere freie Weglänge für die inelastische Streuung in SiO₂ ermittelt [59]. Hierzu ist anzumerken, daß für die Berechnung der mittleren freien Weglängen aus der Literatur die Dichte von kompaktem SiO₂ vorausgesetzt wurde, d.h. der Einfluß der geringeren Dichte der gaspermeablen IBAD-SiO₂-Schichten ist bei dieser Art der Schichtdickenbestimmung nicht berücksichtigt. Die tatsächlichen Schichtdicken sollten daher größer sein als die ermittelten Werte, da die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen in nicht kompaktem Material größer ist als im kompaktem.

Der mittlere Dickegradient einer SiO₂-Membran auf einem Mikroarray wurde mit zwei Verfahren ermittelt. Mit der Raster-Augerelektronenspektroskopie (AES) wurden entlang des Detektorfeldes zehn nebeneinanderliegende Mikrobereiche analysiert, die jeweils vier Sensorelemente umfaßten. Die nicht empfindlichkeitskorrigierten Signale von Zinn und Silizium weisen eine gegenläufige Tendenz auf. An der Seite des Mikroarrays, die sich während der IBAD-Beschichtung unter der Schlitzblende befand, ist das Silizium-Signal am größten und kein Zinn-Signal in diesem Bereich meßbar. Dieser Bereich umfaßt ungefähr acht Sensorelemente. Das Platin-Signal bleibt dagegen über das gesamte Detektorfeld ungefähr konstant. Es wurde über den Verlauf des Sn-Signals und dem dreifachen Wert der mittleren freien Weglänge (s. Kapitel 2.6.2) für den Bereich zwischen 1.5 und 3 mm auf dem Detektorfeld (s. Abbildung 19) ein Gradient von 3 nm/mm abgeschätzt. Aus den AES-Untersuchungen ergibt sich ein Dickegradient mit nichtlinearem Verlauf.

Bei demselben Mikroarray wurde anschließend an zwei Stellen ein SNMS-Zeitprofil aufgenommen (Zweipunktmethode, s. Kap. 5.3). Die analysierten Flächen waren kreisförmig und hatten einen Durchmesser von 3 mm. Durch eine neuentwickelte Methode der Auswertung der gemessenen Zeitprofile wurden mittlere Dickegradienten für den jeweiligen Meßbereich bestimmt. Es wurden mittlere Dickegradienten von 11 nm/mm bzw. 1 nm/mm für den jeweils untersuchten Bereich bestimmt. Aufgrund der unterschiedlichen Steigung an den beiden Analyseorten kann auf einen Dickegradienten der Membran mit nichtlinearem Verlauf geschlossen werden. Der Unterschied zu dem mit der AES-Untersuchung bestimmten Dickegradienten ist darauf zurückzuführen, daß dieser Wert für einen anderen Bereich auf dem Detektorfeld ermittelt wurde. Ein der Vergleich der Ergebnisse der AES- und SNMS-Untersuchungen zeigt, daß die einfachere und weniger zeitaufwendige Zweipunktmethode ebenfalls zur Ermittlung der Form der Gradientenmembran geeignet ist.

6. Gassensorische Untersuchungen

In den nachfolgenden Kapiteln soll der Einfluß der mittels IBAD hergestellten SiO₂-Gradientenmembranen (s. Kap. 3.1.2), die mittlere Schichtdicken von weniger als zehn Nanometern aufweisen, auf die gassensorischen Eigenschaften von WO₃-Mikroarrays näher untersucht werden.

6.1 Wirkung von IBAD-SiO₂-Membranen auf das gassensorische Verhalten von WO₃-Mikroarrays bei verschiedenen Betriebstemperaturen

Im folgenden werden die gassensorischen Eigenschaften unbeschichteter und IBAD-beschichteter Mikroarrays bei 250 °C und zwei Temperaturgradienten 250..300 °C bzw. 300..350 °C (s. Kap. 2.2) untersucht. Ziel war es optimale Temperaturbedingungen für den Nachweis der Gase hinsichtlich Empfindlichkeit, zeitlichem Ansprechverhalten und Unterscheidbarkeit zu finden. Die untersuchten Mikroarrays stammen aus demselben Herstellungsprozeß, d.h. von demselben Wafer ab.

6.1.1 Einfluß der inhomogenen SiO₂-Membran (IBAD) auf das Nachweisverhalten

Die gassensorischen Eigenschaften zweier unbeschichteter Gassensor-Mikroarrays (Mikroarray A bzw. B, Nomenklatur s. Kapitel 3.1.4) wurden für die Gase Methan, Propan, CO, Ammoniak und NO₂ untersucht und anhand der folgenden Kenngrößen charakterisiert: durch die logarithmische Empfindlichkeit β (s. Kapitel 2.3), die relative Leitfähigkeitsänderung für einen 100 ppm Puls des jeweiligen Prüfgases, die Nachweisgrenze (s. Kapitel 2.3) und die Ansprechzeit t_{90} für 100 ppm (s. Kapitel 2.3). Die angegebenen Konzentrationen sind aus den Ist-Werten der Massendurchflußregler (s. Kapitel 3.2.1) des Gasmischsystems berechnet. Die Gase wurden im Konzentrationsbereich von 1 bis 100 ppm (NH₃) bzw. 1 bis 1000 ppm (CO, Methan, Propan) in der Reihenfolge aufsteigender Konzentrationen gemessen. Anschließend wurde die gleiche Pulsfolge wiederholt. Das in den Abbildungen 29 dargestellte Mediansignal der 40 Sensorelemente für verschiedene Konzentrationen ist der Mittelwert aus den beiden Meßreihen.

Das untersuchte WO₃-Gassensor-Mikroarray A (IBAD) wurde mit den in Kapitel 5.1 angegebenen Parametern beschichtet. Die SNMS-Messungen eines bei gleichen Bedingungen beschichteten und getemperten Mikroarrays ergaben eine Dicke von 4 bis 2 nm über die Länge des Mikroarray von 8 mm (s. Kapitel 5.3). Außerdem wurde ein weiteres beschichtetes Array C (CVD) gemessen. Mittels SNMS wurde für Mikroarray C (IBAD) im Anschluß an die gassensorischen Untersuchungen ein Dickegradient der SiO₂-Membran von 9 bis 7 nm über die Länge des Mikroarrays bestimmt (s. Kapitel 5.3). Die beiden IBAD-beschichteten Mikroarrays wurden unter gleichen Bedingungen bezüglich Luftfeuchte, Konzentration und Reihenfolge der Gaspulse gemessen.

In den Abbildungen 24 bis 26 sind die Signalmuster von Mikroarray C (IBAD) für 100 ppm der Gase Ammoniak, Kohlenmonoxid und für 5 ppm Stickstoffdioxid dargestellt. Die Gaspul-

se wurden jeweils zweimal gemessen. Bei den dargestellten Signalmustern handelt es sich um die auf den Median der 40 Sensorelemente normierten Signale (Leitfähigkeitsänderungen, s. Kapitel 2.3). In dieser Radialdarstellung repräsentiert ein Strahl jeweils ein Sensorelement. Für alle drei Gase führt die Dickevariation zur Ausbildung von Leitfähigkeitsmustern, die je nach Gas unterschiedlich ausfällt. Ammoniak zeigt im Vergleich zu allen anderen Prüfgasen das ausgeprägteste Muster in Form einer Spirale. Die Signalmuster von Kohlenmonoxid und Stickstoffdioxid weichen ebenfalls vom Mediankreis ab. Die Signalmuster von Methan und Propan sind nicht wiedergegeben, da sie aufgrund der geringen Signalhöhe dem Mediankreis entsprechen.

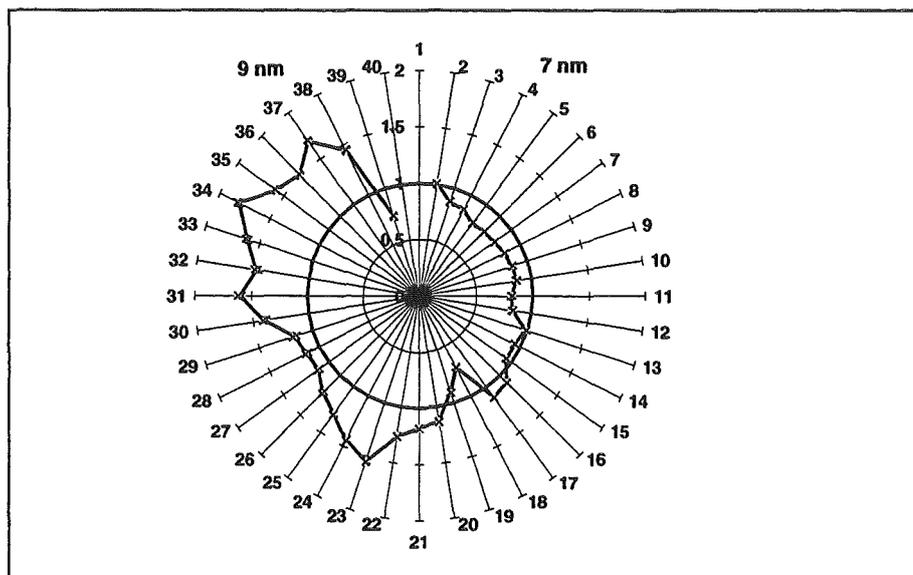


Abbildung 24: Signalmuster von Mikroarray C(IBAD) für 100 ppm Ammoniak bei homogener Betriebstemperatur von 250 °C. Dargestellt ist der Mittelwert und dessen Standardabweichung der auf den Median normierten Signale der letzten 10 Meßzyklen des Testgaspulses.

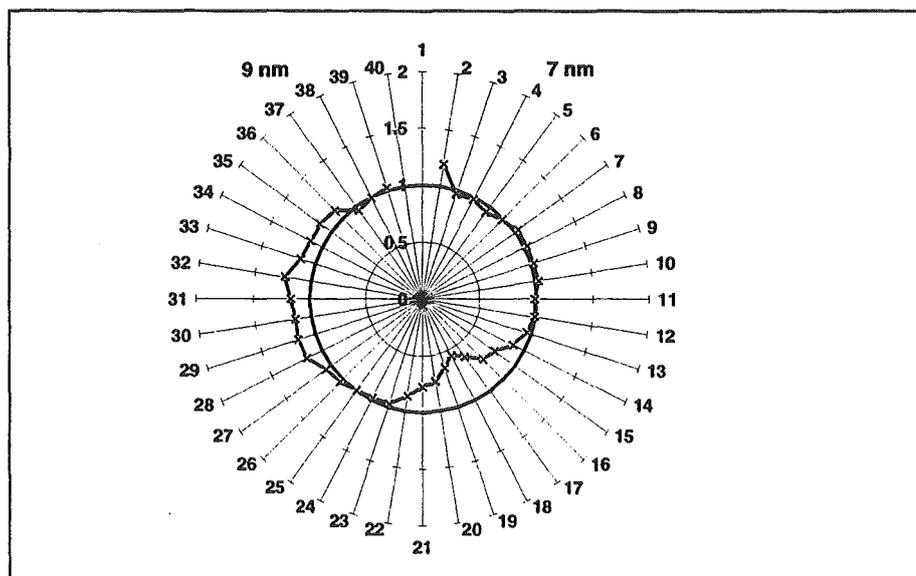


Abbildung 25: Signalmuster von Mikroarray C(IBAD) für 100 ppm Kohlenmonoxid bei homogener Betriebstemperatur von 250 °C. Dargestellt ist der Mittelwert und dessen Standardabweichung der auf den Median normierten Signale der letzten 10 Meßzyklen des Testgaspulses.

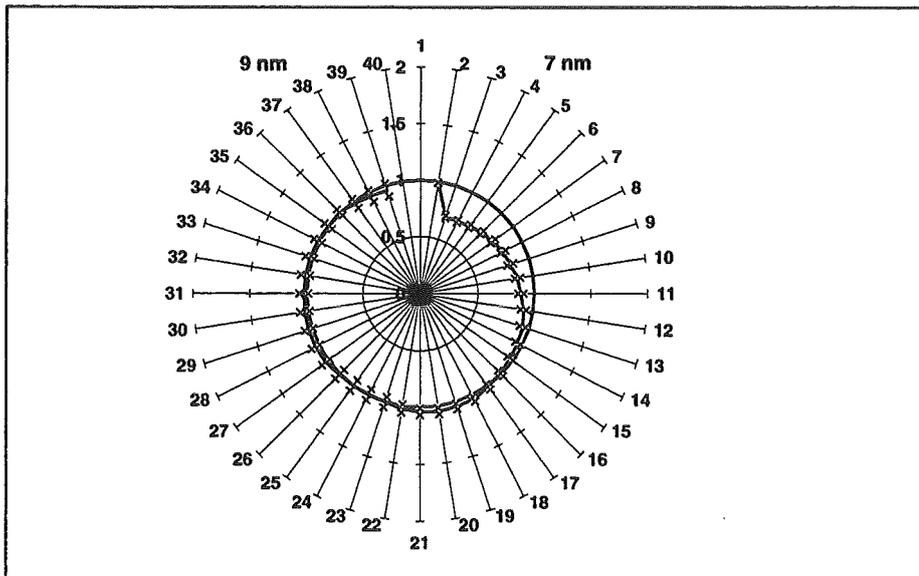


Abbildung 26: Signalmuster von Mikroarray C(IBAD) für 5 ppm Stickstoffdioxid bei homogener Betriebstemperatur von 250 °C. Dargestellt ist der Mittelwert und dessen Standardabweichung der auf den Median normierten Signale der letzten 10 Meßzyklen des Testgaspulses.

Eine Methode zur quantitativen Analyse der Signalmuster ist die Hauptkomponentenanalyse (PCA) (s. Kapitel 2.3). Zur Auswertung wurden die stationären Sensorsignale der letzten zehn Meßzyklen am Ende des jeweiligen Testgaspulses verwendet. Als Referenz diente der Mittelwert aus den letzten zehn Meßzyklen der vorhergehenden Reinluftphase. Durch die Verwendung der Endwerte des Testgaspulses findet nur eine Auswertung der stationären Signalmuster statt, wie sie auch bei der Erstellung der Netzdiagramme erfolgte. Auf diese Weise wird die Signalmusteranalyse in einem wohldefinierten Zustand durchgeführt. Im folgenden sollen nun die Abstände der Signalmuster für die verschiedenen Gase zu dem der Luft betrachtet werden. In Abbildung 27 ist die Hauptkomponentenanalyse der Signalmuster von Mikroarray A vor und nach der SiO_2 -Beschichtung gezeigt. Als einziges Signalmuster zeigt das des Ammoniaks eine Abweichung von dem der Luft schon beim unbeschichteten Mikroarray. Offenbar ist bereits vor der Beschichtung mit der Keilmembran eine Unterschiedlichkeit der Sensorelemente vorhanden, die gaselektives Ansprechverhalten verursacht. Die IBAD-Beschichtung bewirkt, daß auch das Signalmuster von Kohlenmonoxid deutlich von dem der Luft abweicht und außerdem der Abstand des Signalmusters des Ammoniaks zu dem der Luft vergrößert wird. Die Vergrößerung der Abstände im PCA-Diagramm sowie die deutliche Trennung der Punktgruppen (Cluster) der einzelnen Gase ermöglichen eine gute Unterscheidung der Signalmuster. Die Auswertung für das beschichtete Mikroarray C(IBAD) (s. Abbildung 28) mit dem Mikroarray A als Referenz für den unbeschichteten Zustand ergibt ein ähnliches Ergebnis. In beiden Fällen bewirkt die IBAD-Beschichtung eine Unterscheidbarkeit des Signalmusters für Kohlenmonoxid im Vergleich zu Luft.

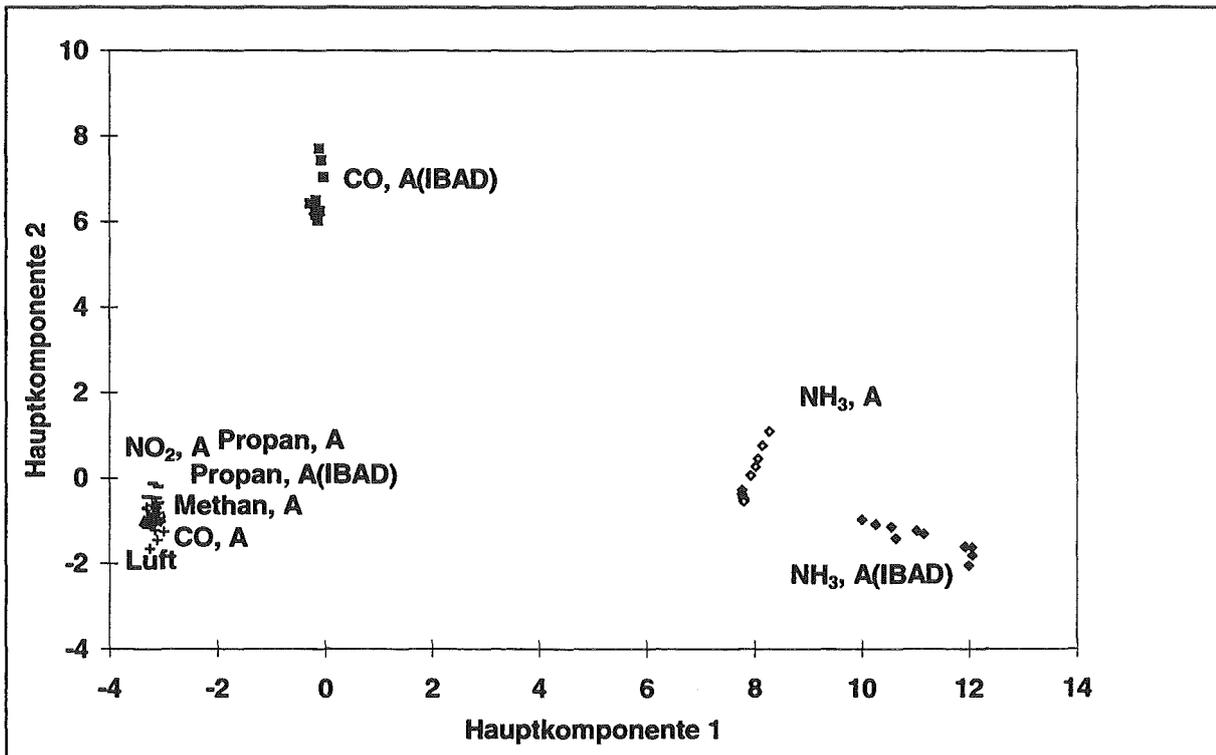


Abbildung 27: Hauptkomponentendiagramm der Muster von Mikroarray A bzw. A(IBAD) für 100 ppm Pulse von Ammoniak, Kohlenmonoxid, Methan und Propan bzw. 5 ppm Stickstoffdioxid bei homogener Betriebstemperatur von 250 °C.

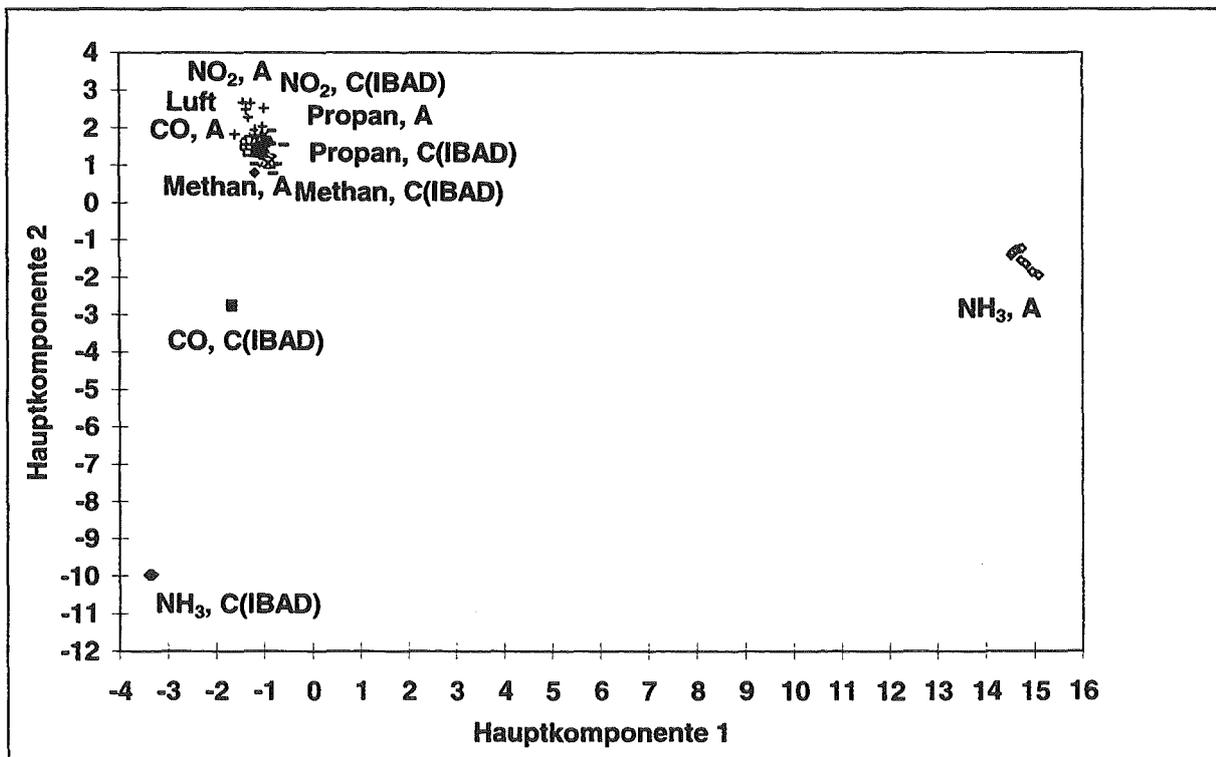


Abbildung 28: Hauptkomponentendiagramm der Muster von Mikroarray A bzw. C(IBAD) für 100 ppm Pulse von Ammoniak, Kohlenmonoxid, Methan und Propan bzw. 5 ppm Stickstoffdioxid bei homogener Betriebstemperatur von 250 °C.

Im folgenden sollen nun die Ergebnisse für die gassensorischen Kenngrößen Empfindlichkeit und das zeitliche Ansprechverhalten der unbeschichteten und SiO₂-beschichteten Mikroarrays für die untersuchten Gase miteinander verglichen werden.

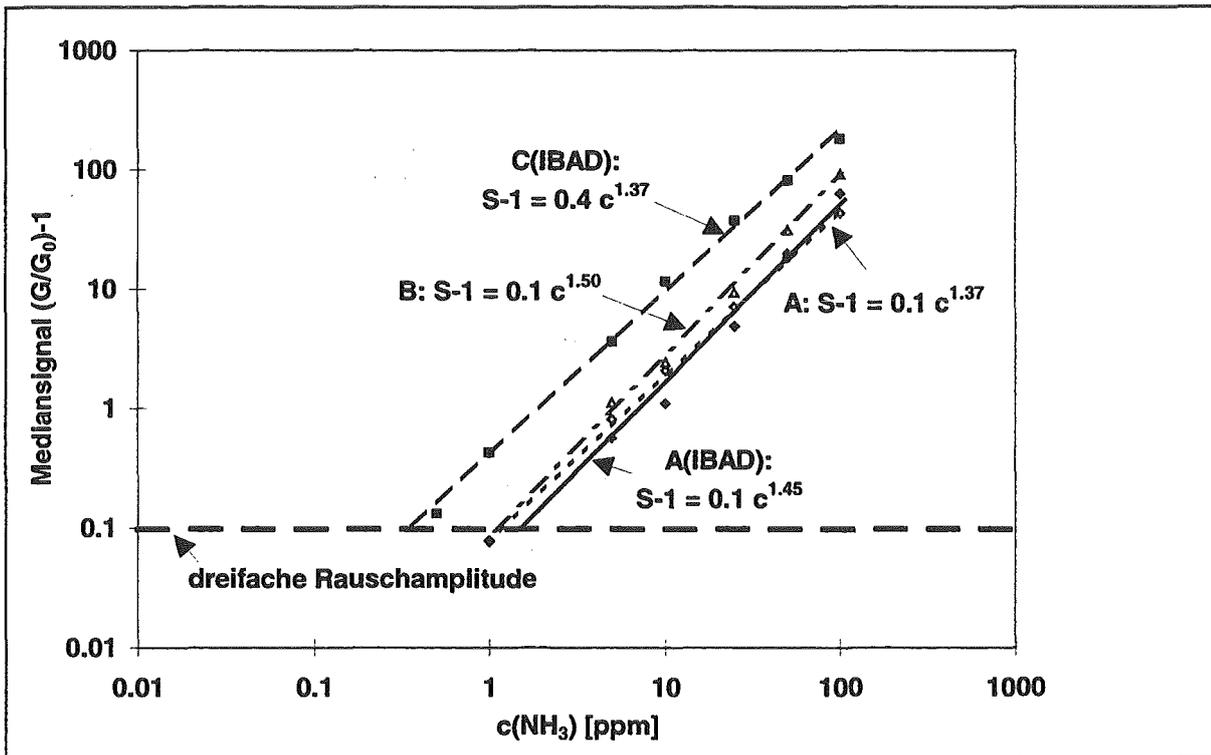


Abbildung 29: Kalibrierkurven der Mikroarrays A, B, A(IBAD) und C(IBAD) für NH_3 bei homogener Betriebstemperatur von 250°C . Die eingezeichneten Linien geben Kurven wieder, die durch Anpassung mit Potenzfunktionen $S-1 = \alpha \cdot c^\beta$ ermittelt wurden.

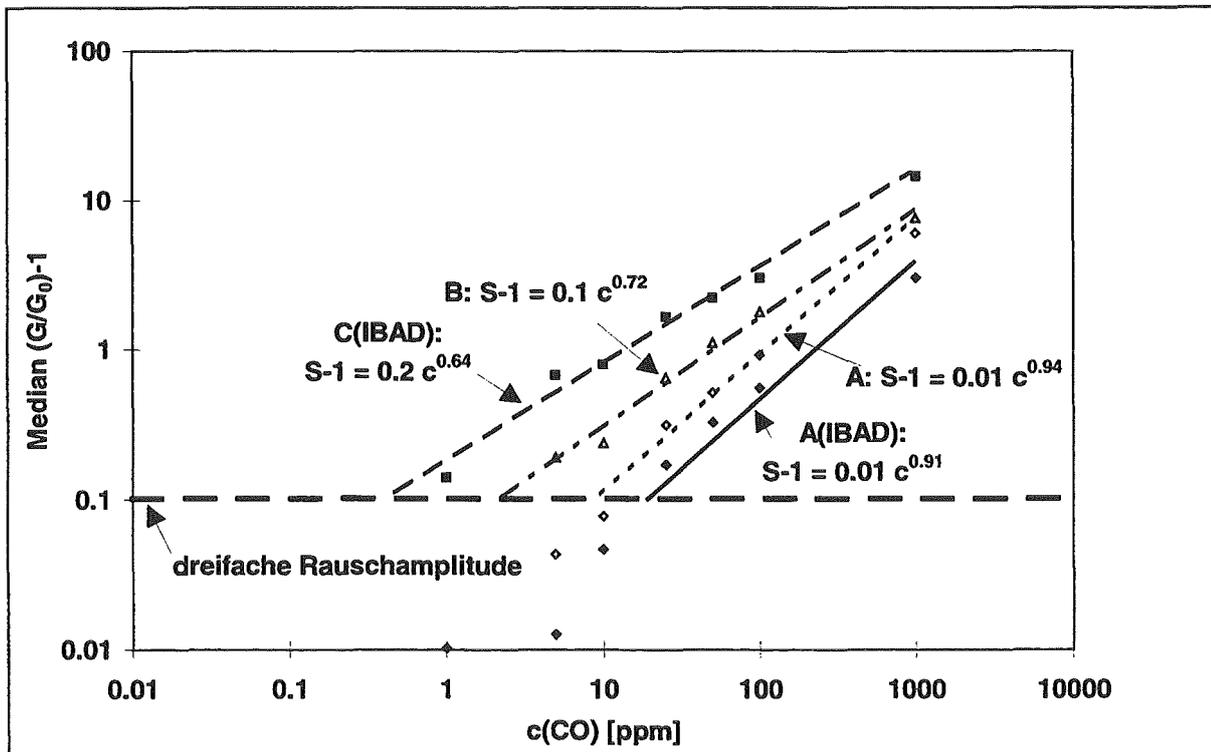


Abbildung 30: Kalibrierkurven der Mikroarrays A, B, A(IBAD) und C(IBAD) für CO bei homogener Betriebstemperatur von 250°C . Die eingezeichneten Linien geben Kurven wieder, die durch Anpassung mit Potenzfunktionen $S-1 = \alpha \cdot c^\beta$ ermittelt wurden.

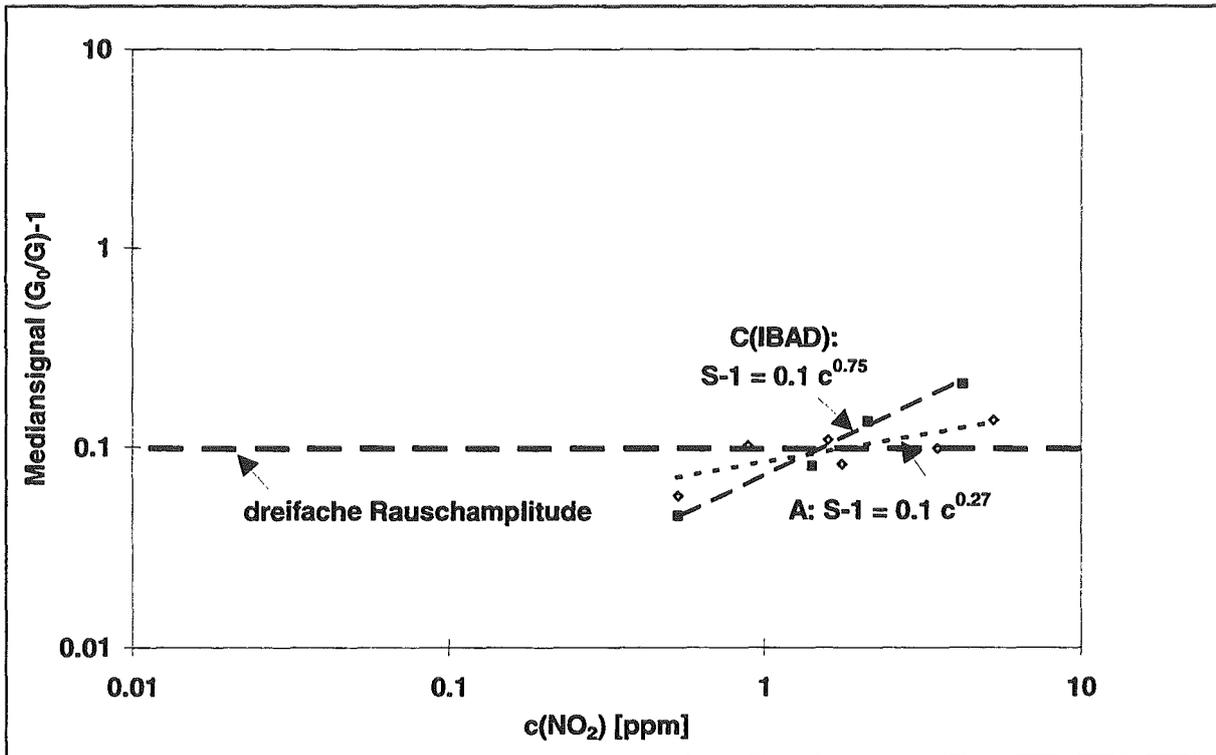


Abbildung 31: NO₂-Kalibrierkurve von Mikroarray A und C(IBAD) bei homogener Betriebstemperatur von 250 °C. Die eingezeichneten Linien geben Kurven wieder, die durch Anpassung mit Potenzfunktionen $S - 1 = \alpha \cdot c^\beta$ ermittelt wurden. Es wurde $(G_0/G)-1$ benutzt, da NO₂ eine Leitfähigkeitserniedrigung bewirkt.

Tabelle 7: Gassensorische Kenngrößen von Mikroarray A, bei homogener Betriebstemperatur von 250 °C

	NH ₃	CO	Methan	Propan
Empfindlichkeit β	1.40	0.9	-	-
G/G ₀ (100 ppm)	44.4	1.9	1.0	1.0
Nachweisgrenze [ppm]	1.0	10.0	-	-
t ₉₀ (100 ppm)[sec]	113 ± 11	122.5	229 ± 6	-

Tabelle 8: Gassensorische Kenngrößen von Mikroarray B, bei homogener Betriebstemperatur von 250 °C

	NH ₃	CO	Methan	Propan
Empfindlichkeit β	1.50	0.7	-	-
G/G ₀ (100 ppm)	93.5	2.8	-	1.0
Nachweisgrenze [ppm]	1.0	2.0	-	-
t ₉₀ (100 ppm)[sec]	143 ± 2	83 ± 25	-	-

Tabelle 9: Gassensorische Kenngrößen von Mikroarray A(IBAD), bei homogener Betriebstemperatur von 250 °C

	NH ₃	CO	Methan	Propan
Empfindlichkeit β	1.4	0.9	-	-
G/G ₀ (100 ppm)	64.1	1.6	-	1.0
Nachweisgrenze [ppm]	1.0	12.0	-	-
t ₉₀ (100 ppm)[sec]	138 ± 2	815 ± 15	-	-

Tabelle 10: Gassensorische Kenngrößen von Mikroarray C(IBAD), bei homogener Betriebstemperatur von 250 °C

	NH ₃	CO	Methan	Propan
Empfindlichkeit β	1.4	0.6	-	-
G/G ₀ (100 ppm)	184.0	4.0	1.1	1.1
Nachweisgrenze [ppm]	0.5	0.5	-	-
t ₉₀ (100 ppm)[sec]	54	54	-	-

Bei Mikroarray A wird eine leichte Erhöhung der Empfindlichkeit für Ammoniak durch die mittels IBAD hergestellte SiO₂-Beschichtung gefunden. Insgesamt aber liegen die Werte der Empfindlichkeit für Ammoniak der beiden IBAD-beschichteten Mikroarrays innerhalb der Streuung der Werte der beiden unbeschichteten Mikroarrays A und B. Für Kohlenmonoxid führt die IBAD-Beschichtung bei Mikroarray A zu keiner signifikanten Änderung. Die Empfindlichkeit für die Alkane Methan und Propan ist gering. Für Stickstoffdioxid ist ebenfalls nur eine geringe Wirkung der Beschichtung erkennbar.

Die Nachweisgrenzen für Ammoniak liegen sowohl bei den unbeschichteten als auch den beschichteten Mikroarrays bei 1 ppm und besser. Für Kohlenmonoxid werden Werte von 0.5 ppm für C(IBAD) bis zu 10 bzw. 12 ppm für A bzw. A(IBAD) gefunden.

Die unbeschichteten Mikroarrays A und B zeigen für Ammoniak die größte Empfindlichkeit, danach folgt CO. Die Alkane Methan und Propan werden bei einer homogenen Betriebstemperatur von 250 °C im Konzentrationsbereich von 1 bis 1000 ppm nur sehr schlecht nachgewiesen. Die in Tabelle 7 bzw. 8 aufgeführten Signale der unbeschichteten Mikroarrays für 100 ppm eines Gases unterscheiden sich maximal um einen Faktor 2. Das gleiche gilt für die t₉₀-Zeiten: die Werte liegen im Bereich von einer bis drei Minuten. Die beiden Mikroarrays A und B, die aus dem gleichen Herstellungsprozeß stammen, zeigen für die Gase Ammoniak, Kohlenmonoxid, Propan und Methan vergleichbare sensorische Eigenschaften. Sowohl die Reihenfolge der Empfindlichkeit für das jeweilige Gas, als auch das zeitliche Ansprechverhalten sind für die untersuchten Arrays ungefähr gleich. Damit konnte gezeigt werden, daß die Streuung der sensorischen Eigenschaften von Mikroarrays, die aus dem gleichen Herstellungsprozeß stammen, gering ist.

Die beiden beschichteten Mikroarrays zeigen für Ammoniak mit Abstand die größte Empfindlichkeit, danach folgt Kohlenmonoxid. Bei Propan und Methan ist nur eine geringe Empfindlichkeit erkennbar. Für Mikroarray C(IBAD) liegen die t₉₀-Zeiten innerhalb eines Meßzyklus, der ca. 50 Sekunden beträgt (s. Kapitel 3.3.1). Mikroarray A(IBAD) reagiert langsamer: Hier liegen die t₉₀-Ansprechzeiten über 2 Minuten. Vergleicht man die beiden Mikroarrays A(IBAD) und C(IBAD) hinsichtlich Empfindlichkeit und zeitlichem Ansprechverhalten, so zeigt Mikroarray C(IBAD) für beide Kriterien das bessere sensorische Verhalten.

6.1.2 Wirkung eines zusätzlichen Gradienten der Betriebstemperatur 250..300 °C auf die gassensorischen Eigenschaften

Um den Einfluß eines Gradienten der Betriebstemperatur auf die gassensorischen Eigenschaften zu untersuchen, wurden die Mikroarrays A, B und C(IBAD) bei 250..300 °C gemessen. Bei Mikroarray C(IBAD) findet damit eine Kombination von Temperaturgradient und

SiO₂-Membrangradient Anwendung. Die Bedingungen der IBAD-Beschichtung für C(IBAD) sind in Kapitel 3.1.2 aufgeführt. Die SNMS-Messungen im Anschluß an die gassensorischen Untersuchungen ergaben einen Dickegradient der SiO₂-Membran von 9..7 nm. Die Mikroarrays wurden unter den gleichen Bedingungen (Luftfeuchte bzw. Konzentration und Reihenfolge der Gaspulse) wie in Kapitel 6.1.1 gemessen. Wieder wurde das Nachweisverhalten für Methan, Propan, CO, NH₃ und NO₂ untersucht.

Im Gegensatz zu den Untersuchungen in Kapitel 6.1.1 wirkt sich zusätzlich zum Dickegradienten der SiO₂-Membran ein Temperaturgradient auf die sensorischen Eigenschaften der einzelnen Sensorelemente aus. In Abbildung 32 bis 34 sind die Signalmuster, die durch Normierung der relativen Leitfähigkeiten auf den Median der 40 Sensorelemente gebildet wurden, dargestellt: Ammoniak zeigt mit Abstand die größte Abweichung vom Mediankreis. Das Signalmuster von Kohlenmonoxid weicht weniger aber dennoch deutlich vom Mediankreis ab. Die Signalmuster von Methan und Propan sind nicht wiedergegeben, da sie aufgrund der geringen Signalhöhe dem Mediankreis entsprechen.

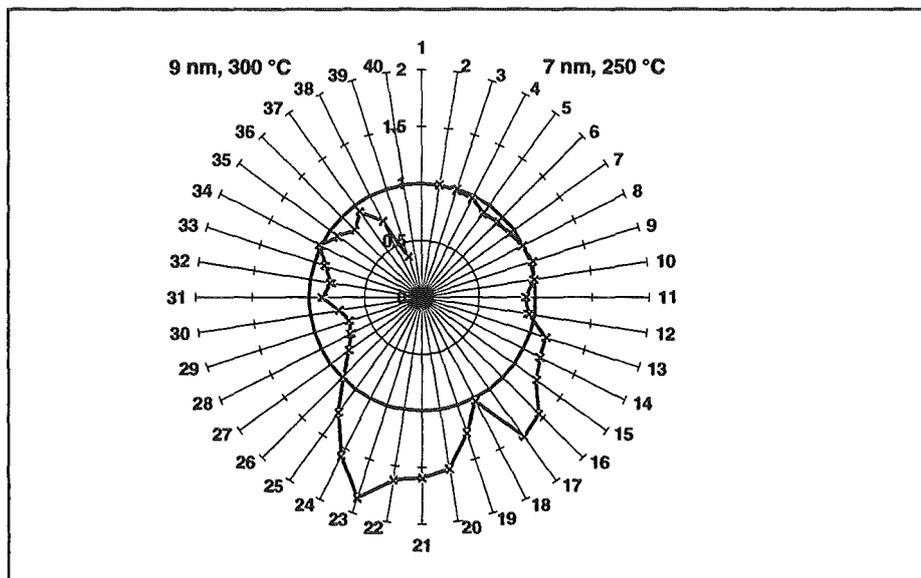


Abbildung 32: Signalmuster von Mikroarray C(IBAD) für 100 ppm Ammoniak bei inhomogener Betriebstemperatur von 250..300 °C. Dargestellt ist der Mittelwert und dessen Standardabweichung der auf den Median normierten Signale der letzten 10 Meßzyklen des Prüfgaspulses.

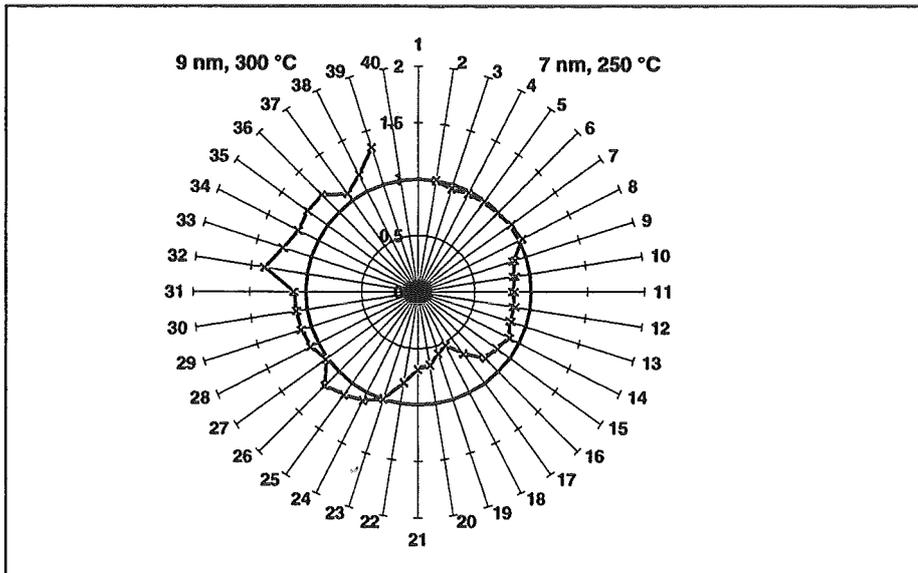


Abbildung 33: Signalmuster von Mikroarray C(IBAD) für 100 ppm Kohlenmonoxid bei inhomogener Betriebstemperatur von 250..300 °C. Dargestellt ist der Mittelwert und dessen Standardabweichung der auf den Median normierten Signale der letzten 10 Meßzyklen des Prüfgaspulses.

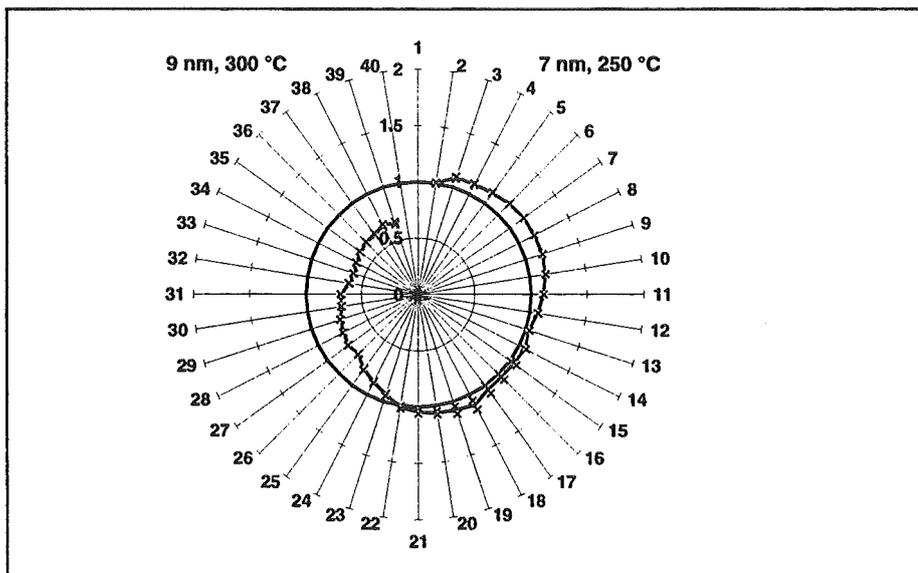


Abbildung 34: Signalmuster von Mikroarray C(IBAD) für 5 ppm Stickstoffdioxid bei inhomogener Betriebstemperatur von 250..300 °C. Dargestellt ist der Mittelwert und dessen Standardabweichung der auf den Median normierten Signale der letzten 10 Meßzyklen des Prüfgaspulses.

Die PCA-Auswertung der Signalmuster für Prüfgaspulse der Konzentration 100 ppm von Ammoniak, Kohlenmonoxid, Methan und Propan bzw. 5 ppm Stickstoffdioxid für das unbeschichtete Mikroarray A und das IBAD-beschichtete Mikroarray C(IBAD) ist in Abbildung 35 gezeigt. Wie bei der Auswertung in Kap. 6.1.1 wurden die Signalmuster der letzten zehn Meßzyklen des Prüfgaspulses verwendet. Als Referenz diente der Mittelwert der letzten zehn Meßzyklen der vorhergehenden Reinluftphase. Für das unbeschichtete Mikroarray A ist der Unterschied Ammoniak zu Luft im Vergleich zu allen anderen Gasen am größten. Weitaus geringer fällt der Abstand Kohlenmonoxid zu Luft aus. Die Signalmuster von Stickstoffdioxid und Methan fallen dagegen mit dem der Luft zusammen. Bei dem beschichteten Mikroarray C(IBAD) ist der Abstand von Ammoniak zu Luft ebenfalls am größten. Im Unterschied zu Mikroarray A sind die Abstände von Kohlenmonoxid bzw. Stickstoffdioxid zu Luft wesentlich größer. Die Kombination von Membrangradient und Temperaturgradient der Betrieb-

stemperatur von 250..300 °C bewirkt also eine Verbesserung der Unterscheidbarkeit der Signalmuster der Gase Kohlenmonoxid bzw. Stickstoffdioxid von Luft.

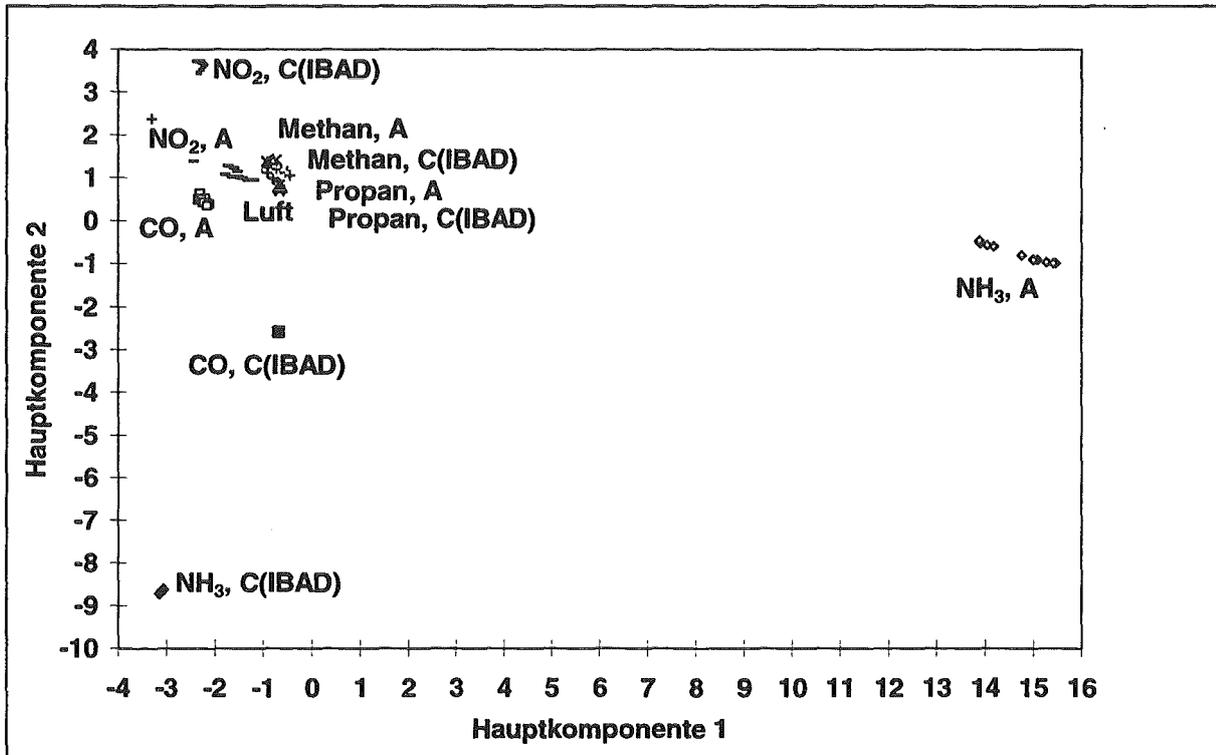


Abbildung 35: Hauptkomponentendiagramm der Muster von Mikroarray A bzw. C(IBAD) für 100 ppm Pulse von Ammoniak, Kohlenmonoxid, Methan und Propan bzw. 5 ppm Stickstoffdioxid bei inhomogener Betriebstemperatur von 250..300 °C.

Im folgenden werden die Ergebnisse für die gassensorischen Kenngrößen Empfindlichkeit (Abbildung 36 und 37) und zeitliches Ansprechverhalten für die untersuchten Gase vorgestellt. Mikroarray C(IBAD) zeigt eine größere Empfindlichkeit für Ammoniak als die beiden unbeschichteten Mikroarrays. Bei Kohlenmonoxid ist die Reihenfolge umgekehrt. Die Alkane Methan und Propan werden nur mit geringer Empfindlichkeit nachgewiesen. Die Nachweisgrenze für Ammoniak liegt für alle drei untersuchten Mikroarrays bei 1 ppm und besser. Die Werte für Kohlenmonoxid liegen zwischen 1 ppm für C(IBAD) und 8 ppm für Mikroarray A. Die Abschätzung der Werte für Methan und Propan ergibt jeweils eine Nachweisgrenze zwischen 100 und 1000 ppm.

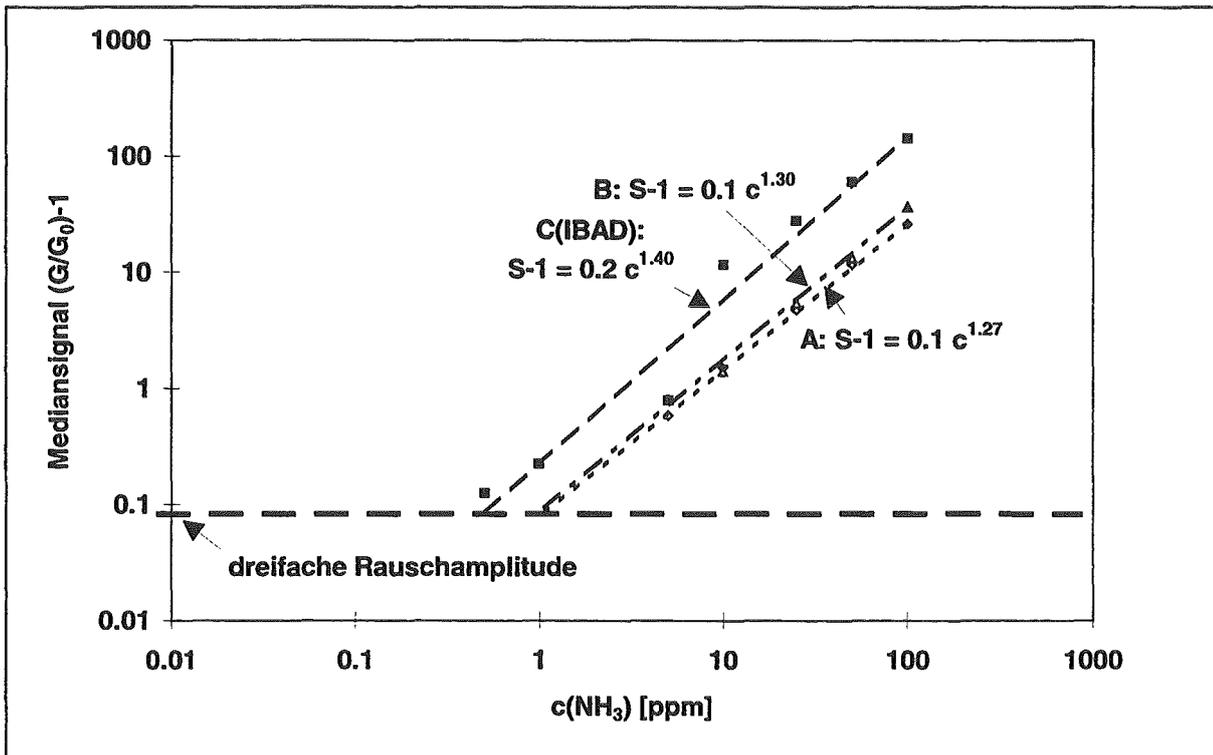


Abbildung 36: Kalibrierkurven von Mikroarray A, B und C(IBAD) für NH₃ bei inhomogener Betriebstemperatur von 250..300 °C. Die eingezeichneten Linien geben Kurven wieder, die durch Anpassung mit Potenzfunktionen $S-1 = \alpha \cdot c^\beta$ ermittelt wurden.

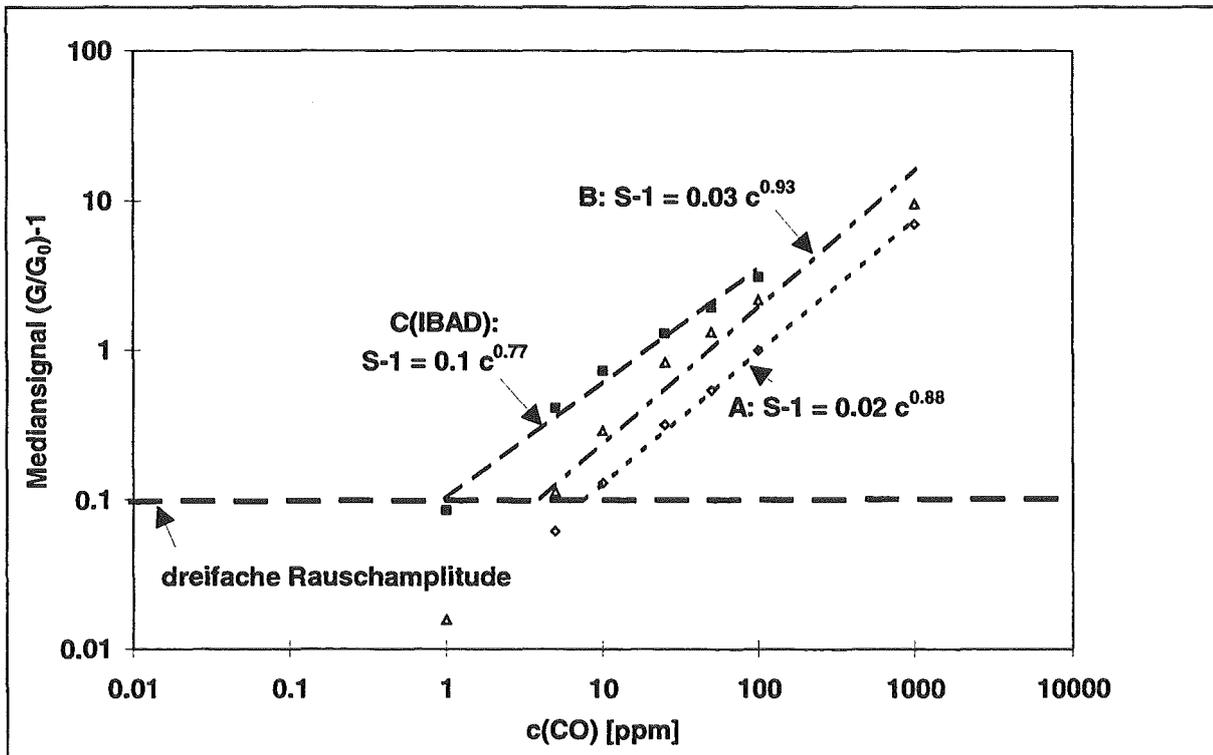


Abbildung 37: Kalibrierkurven von Mikroarray A, B und C(IBAD) für CO bei inhomogener Betriebstemperatur von 250..300 °C. Die eingezeichneten Linien geben Kurven wieder, die durch Anpassung mit Potenzfunktionen $S-1 = \alpha \cdot c^\beta$ ermittelt wurden.

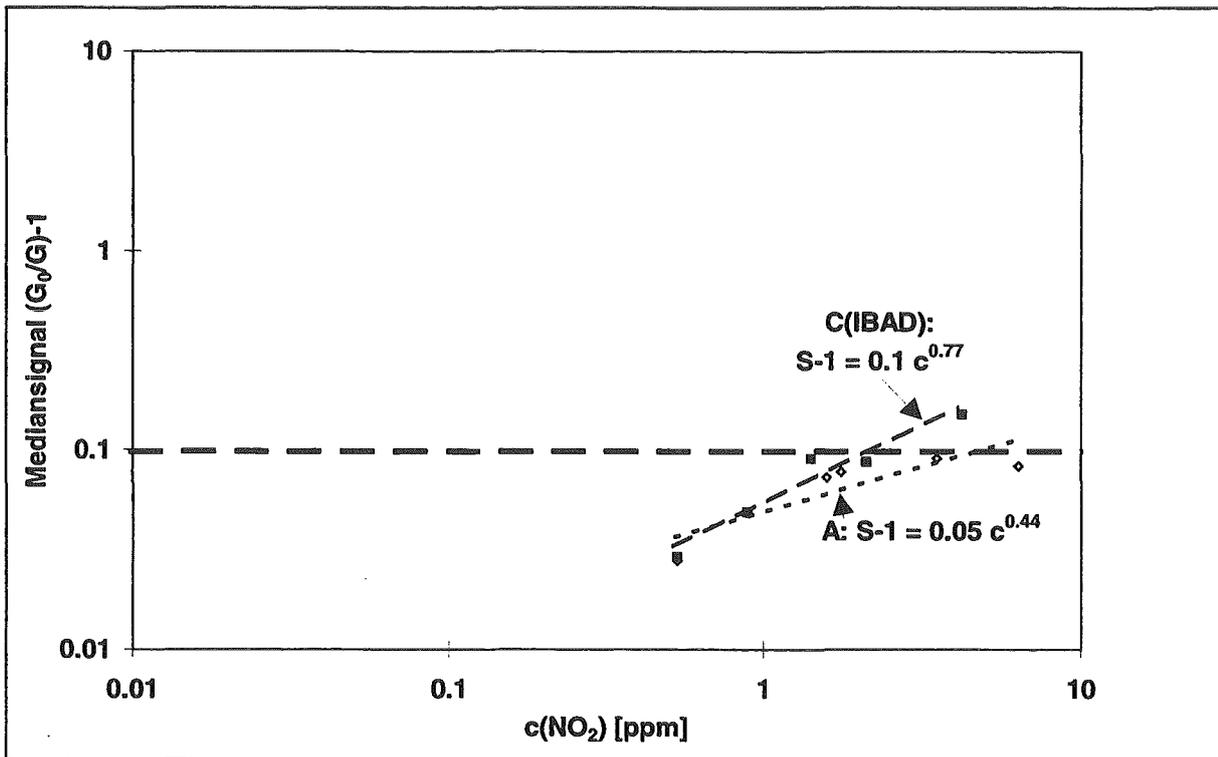


Abbildung 38: NO₂-Kalibrierkurve von Mikroarray A und C(IBAD) bei inhomogener Betriebstemperatur von 250..300 °C. Die eingezeichneten Linien geben Kurven wieder, die durch Anpassung mit Potenzfunktionen $S-1 = \alpha \cdot c^\beta$ ermittelt wurden. Es wurde $(G_0/G)-1$ benutzt, da NO₂ eine Leitfähigkeitserniedrigung bewirkt.

Tabelle 11: Gassensorische Kenngrößen von Mikroarray A, bei inhomogener Betriebstemperatur von 250..300 °C

	NH ₃	CO	Methan	Propan
Empfindlichkeit β	1.3	0.9	-	-
G/G ₀ (100 ppm)	27.1	2.0	1.0	1.0
Nachweisgrenze [ppm]	1	8	-	-
t ₉₀ (100 ppm)[sec]	107 ± 2	633 ± 42	-	-

Tabelle 12: Gassensorische Kenngrößen von Mikroarray B, bei inhomogener Betriebstemperatur von 250..300 °C

	NH ₃	CO	Methan	Propan
Empfindlichkeit β	1.3	0.9	-	-
G/G ₀ (100 ppm)	34.7	3.2	-	1.0
Nachweisgrenze [ppm]	1	4	-	-
t ₉₀ (100 ppm)[sec]	87 ± 2	61 ± 7	-	-

Tabelle 13: Gassensorische Kenngrößen von Mikroarray C(IBAD), bei inhomogener Betriebstemperatur von 250..300 °C

	NH ₃	CO	Methan	Propan
Empfindlichkeit β	1.4	0.8	-	-
G/G ₀ (100 ppm)	143.4	4.1	1.1	1.1
Nachweisgrenze [ppm]	0.5	1	-	-
t ₉₀ (100 ppm)[sec]	53.6	53.9	-	-

Die beiden unbeschichteten Mikroarrays A und B zeigen für Ammoniak die größte Empfindlichkeit, danach folgt Kohlenmonoxid. Die Alkane Methan und Propan werden im untersuch-

ten Konzentrationsbereich nur sehr schlecht nachgewiesen. Das zeitliche Ansprechverhalten der beiden Mikroarrays unterscheidet sich für Ammoniak um einen Faktor 2, für Kohlenmonoxid um einen Faktor 10.

Bei dem IBAD-beschichteten Mikroarray wird Ammoniak am empfindlichsten nachgewiesen, danach folgt Kohlenmonoxid. Das Mikroarray zeigt für Methan und Propan nur sehr geringe Empfindlichkeit. Für Ammoniak und Kohlenmonoxid liegen die t_{90} -Zeiten innerhalb eines Meßzyklus, also unterhalb einer Minute.

6.1.3 Wirkung eines Gradienten der Betriebstemperatur 300..350 °C auf die gassensorischen Eigenschaften

Um den Einfluß einer erhöhten mittleren Temperatur auf die gassensorischen Eigenschaften zu untersuchen, wurden die Mikroarrays A, B und C(IBAD) bei 300..350 °C gemessen. Bei Mikroarray C(IBAD) findet damit eine Kombination eines Gradienten der Betriebstemperatur und einer SiO₂-Membran Anwendung. Die Bedingungen der IBAD-Beschichtung für C(IBAD) sind in Kapitel 3.1.2 aufgeführt. Die SNMS-Messungen im Anschluß an die gassensorischen Untersuchungen ergaben einen Dickengradient der SiO₂-Membran von 9..7 nm. Die Mikroarrays wurden unter den gleichen Bedingungen (Luftfeuchte bzw. Konzentration und Reihenfolge der Gaspulse) wie in Kapitel 6.1.1 gemessen. Wieder wurde das Nachweisverhalten für Methan, Propan, CO und NH₃ untersucht. Für NO₂ ergab sich in diesem Temperaturbereich im untersuchten Konzentrationsbereich von 1-5 ppm kein Signal.

Wie in den Untersuchungen in Kapitel 6.1.1 wirkt sich zusätzlich zum Membrangradient ein Temperaturgradient auf die sensorischen Eigenschaften der einzelnen Sensorelemente aus. In Abbildung 39 und 40 sind die Signalmuster, die durch Normierung der relativen Leitfähigkeiten auf den Median der 40 Sensorelemente gebildet wurden, dargestellt: Methan und Propan zeigen keine bzw. nur geringe Abweichung vom Mediankreis und sind deshalb nicht wiedergegeben. Die Signalmuster von Ammoniak und Kohlenmonoxid weisen eine Spiralform auf, weil die Sensorelemente größere Empfindlichkeit bei niedrigerer Temperatur zeigen.

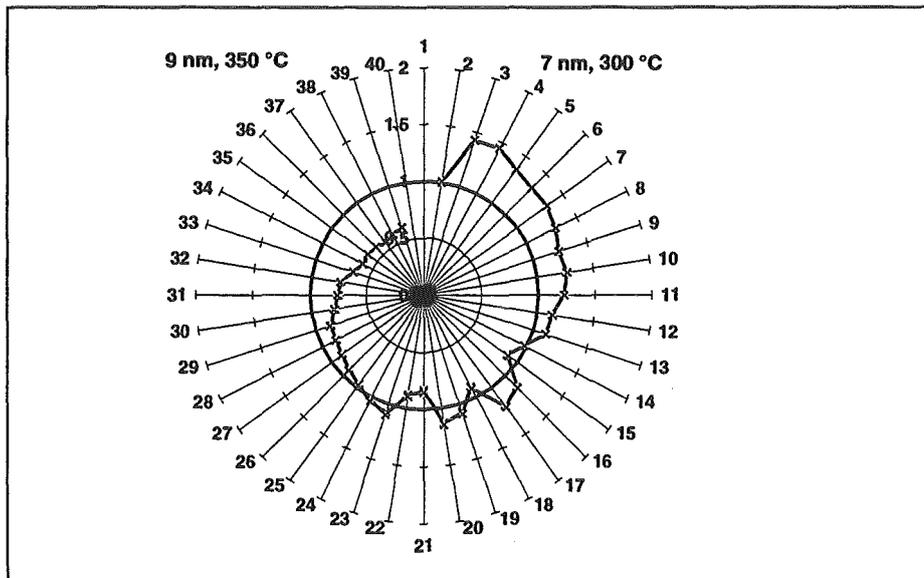


Abbildung 39: Signalmuster von Mikroarray C(IBAD) für 100 ppm Ammoniak bei inhomogener Betriebstemperatur von 300..350 °C. Dargestellt ist der Mittelwert und dessen Standardabweichung der auf den Median normierten Signale der letzten 10 Meßzyklen des Prüfgaspulses.

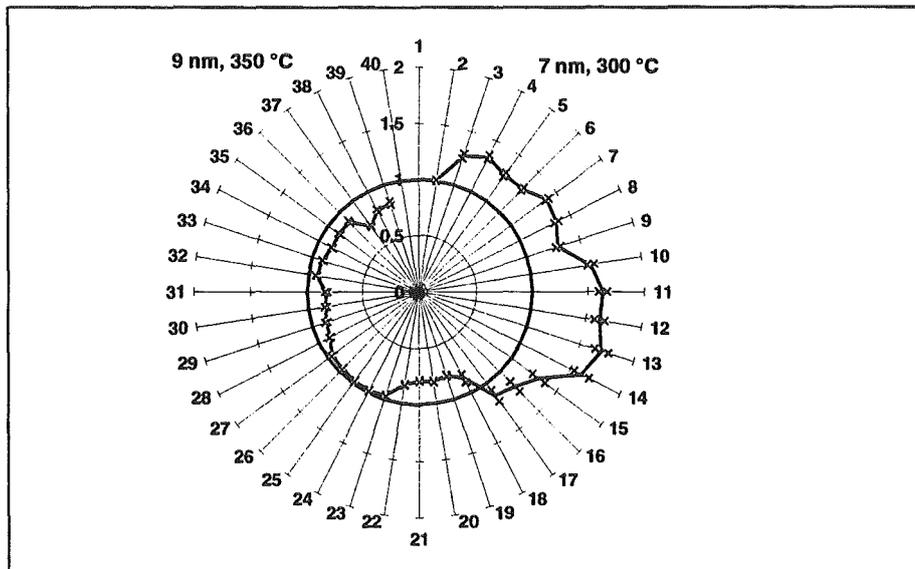


Abbildung 40: Signalmuster von Mikroarray C(IBAD) für 100 ppm Kohlenmonoxid bei inhomogener Betriebstemperatur von 300..350 °C. Dargestellt ist der Mittelwert und dessen Standardabweichung der auf den Median normierten Signale der letzten 10 Meßzyklen des Prüfgaspulses.

Die PCA-Auswertung der Signalmuster für die Pulse mit einer Konzentration von 100 ppm der Gase Ammoniak, Kohlenmonoxid, Methan und Propan des unbeschichteten Mikroarrays A und des beschichteten Mikroarrays C(IBAD) ist in Abbildung 41 gezeigt. Um einen Vergleich stationärer Muster zu erreichen, wurden wie bei der Auswertung in Kap. 6.1.1 die Signalmuster der letzten zehn Meßzyklen des jeweiligen Testgaspulses verwendet. Als Referenz diente der Mittelwert der letzten zehn Meßzyklen der vorhergehenden Reinluftphase. Die Verteilung und die Abstände der einzelnen Cluster unterscheiden sich von dem Ergebnis der Untersuchungen bei 250..300 °C. Für das beschichtete Mikroarray C(IBAD) ist der Abstand Kohlenmonoxid/Luft größer als bei Ammoniak/Luft. Für das Signalmuster von Propan ist im Gegensatz zum Betrieb bei 250 °C bzw. 250..300 °C ein leichter Unterschied im Vergleich zu Luft erkennbar. Insofern ermöglicht die Erhöhung der Meßtemperatur die Erkennung von Propan.

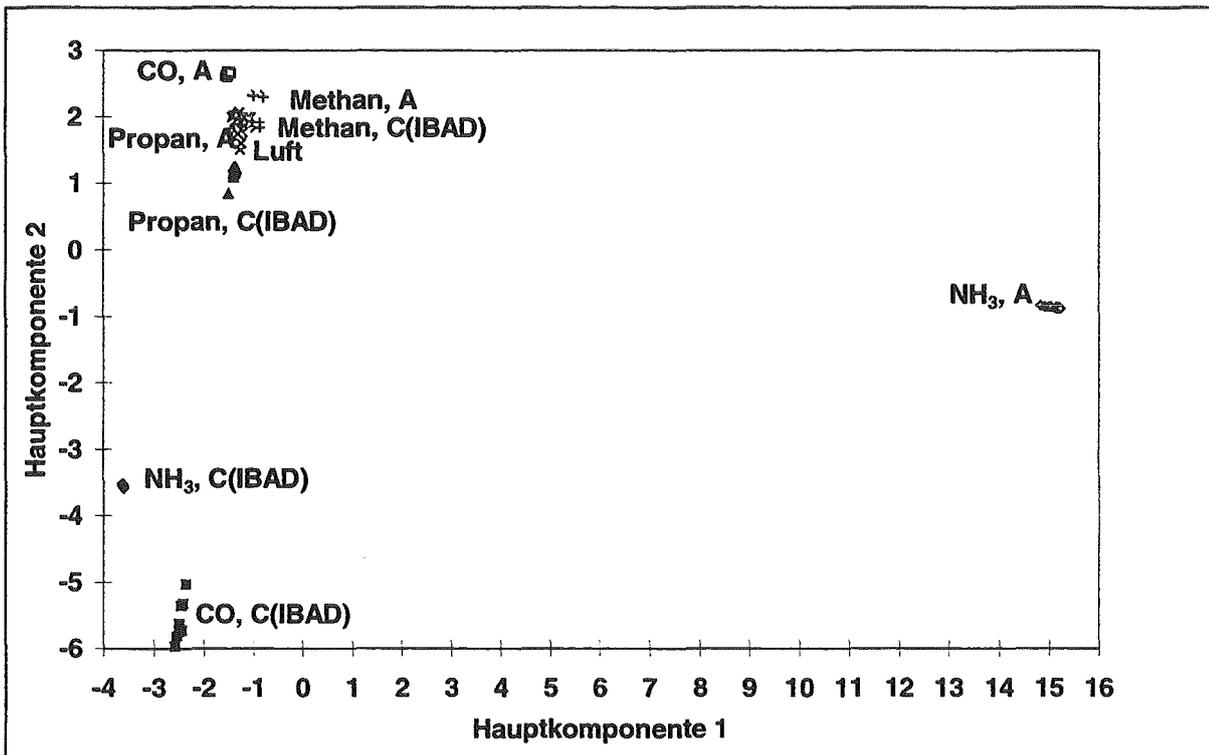


Abbildung 41: Hauptkomponentendiagramm der Muster von Mikroarray A bzw. C(IBAD) für 100 ppm Pulse von Ammoniak, Kohlenmonoxid, Methan und Propan bei inhomogener Betriebstemperatur von 300..350 °C.

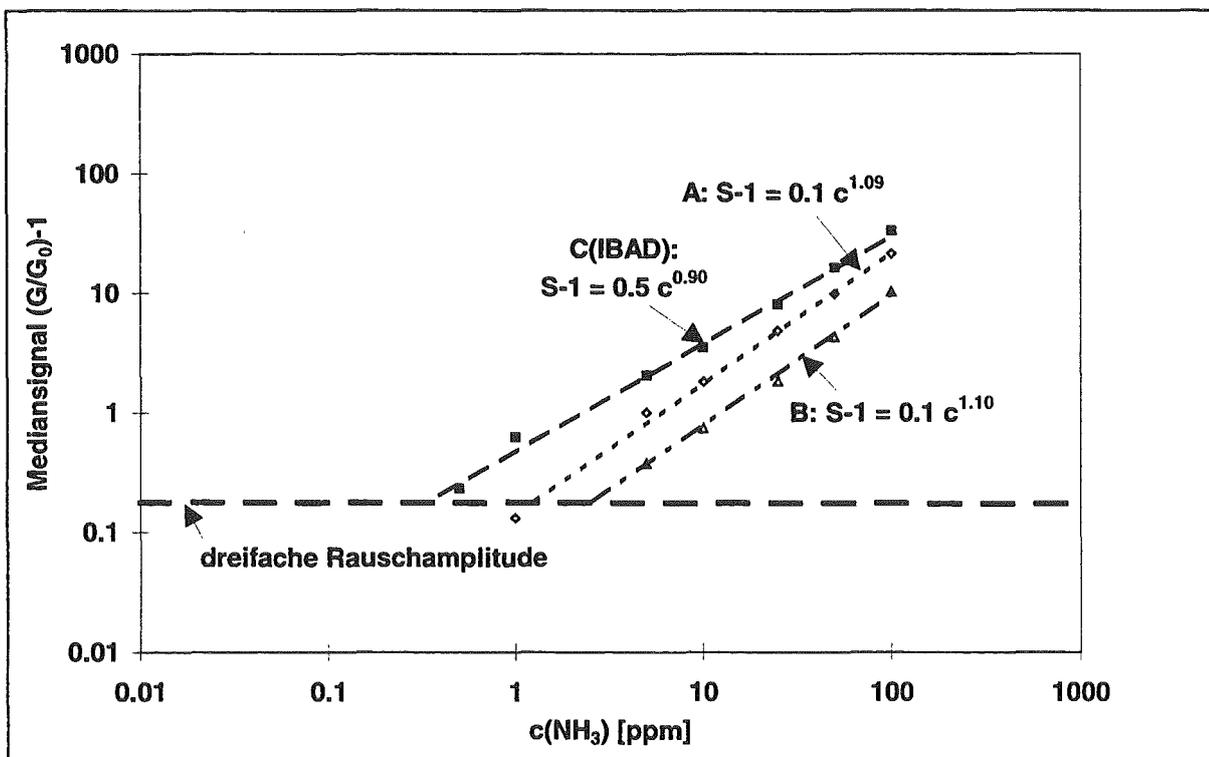


Abbildung 42: Kalibrierkurven von Mikroarray A, B und C(IBAD) für NH₃ bei inhomogener Betriebstemperatur von 300..350 °C. Die eingezeichneten Linien geben Kurven wieder, die durch Anpassung von Potenzfunktionen $S-1 = \alpha \cdot c^{\beta}$ ermittelt wurden.

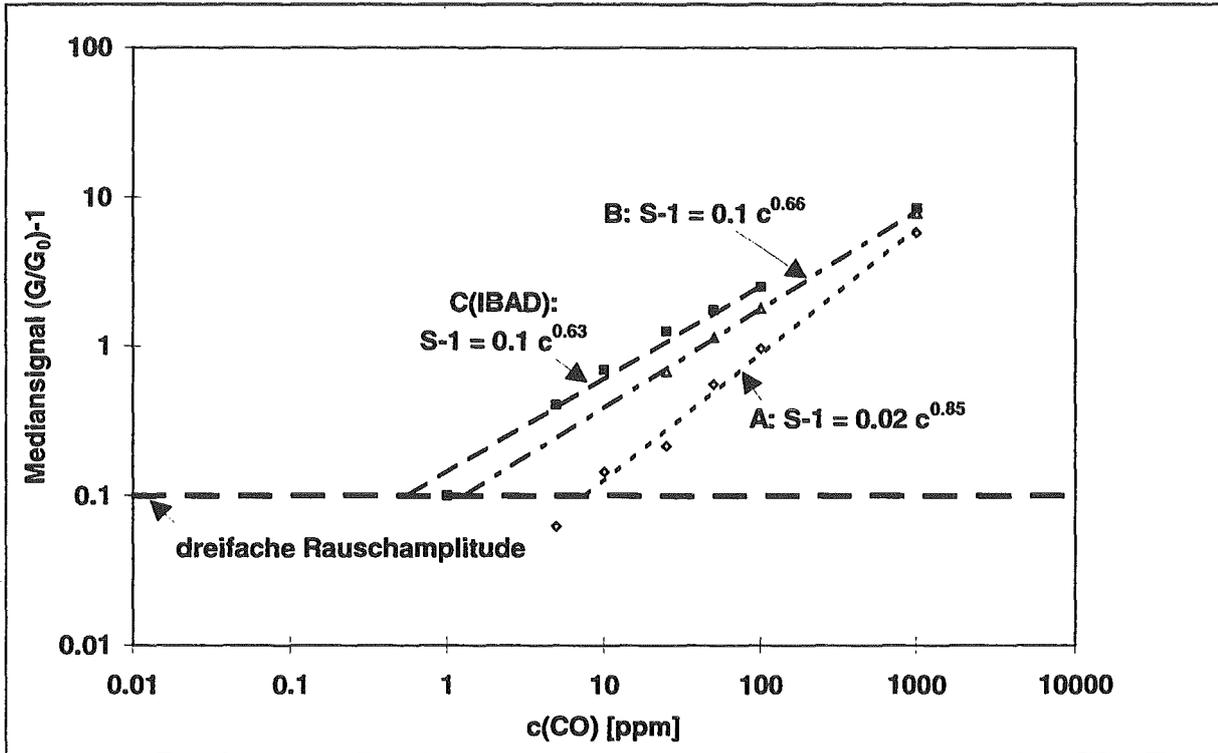


Abbildung 43: Kalibrierkurven von Mikroarray A, B und C (IBAD) für CO bei inhomogener Betriebstemperatur von 300..350 °C. Die eingezeichneten Linien geben Kurven wieder, die durch Anpassung von Potenzfunktionen $S-1 = \alpha \cdot c^\beta$ ermittelt wurden.

Tabelle 14: Gassensorische Kenngrößen von Mikroarray A, bei inhomogener Betriebstemperatur von 300..350 °C

	NH ₃	CO	Methan	Propan
Empfindlichkeit β	1.1	0.9	-	-
G/G ₀ (100 ppm)	22.5	2.0	1.0	1.0
Nachweisgrenze [ppm]	1	8	-	-
t ₉₀ (100 ppm)[sec]	73 ± 2	525 ± 66	-	-

Tabelle 15: Gassensorische Kenngrößen von Mikroarray B, bei inhomogener Betriebstemperatur von 300..350 °C

	NH ₃	CO	Methan	Propan
Empfindlichkeit β	1.1	0.7	-	-
G/G ₀ (100 ppm)	11.3	2.8	-	1.0
Nachweisgrenze [ppm]	3	2	-	-
t ₉₀ (100 ppm)[sec]	186 ± 3	68	-	-

Tabelle 16: Gassensorische Kenngrößen von Mikroarray C (IBAD), bei inhomogener Betriebstemperatur von 300..350 °C

	NH ₃	CO	Methan	Propan
Empfindlichkeit β	0.9	0.6	-	-
G/G ₀ (100 ppm)	34.5	3.5	1.0	1.1
Nachweisgrenze [ppm]	0.5	0.6	-	-
t ₉₀ (100 ppm)[sec]	62	63	-	-

Die beiden unbeschichteten Mikroarrays A und B zeigen eine größere Empfindlichkeit für Ammoniak als Mikroarray C (IBAD). Für Kohlenmonoxid wird die gleiche Tendenz gefunden. Die Alkane Methan und Propan werden dagegen nur schlecht nachgewiesen. Die Nach-

weisgrenzen für Ammoniak bzw. Kohlenmonoxid liegen bei den beiden unbeschichteten Mikroarrays zwischen 1 und 3 ppm bzw. 2 und 8 ppm. Das beschichtete Mikroarray C (IBAD) weist im Gegensatz dazu Werte von 0.5 bzw. 0.6 ppm auf, obwohl die offensichtlich erhebliche Streuung von Mikroarray A und B die Verbesserung der Nachweisgrenze bei Mikroarray C (IBAD) nicht als signifikant erkennen läßt, ist zumindest ableitbar, daß die Beschichtung die Nachweisgrenze nicht verschlechtert. Der Wert für Methan bzw. Propan liegt zwischen 100 und 1000 ppm für die beiden unbeschichteten Mikroarrays. Das IBAD-beschichtete Mikroarray C (IBAD) zeigt einen besseren Wert, der zwischen 10 und 100 ppm zu finden ist.

Die t_{90} -Ansprechzeiten unterscheiden sich bei den beiden unbeschichteten Mikroarrays für Ammoniak um Faktor 2, bei Kohlenmonoxid um Faktor 10. Für das IBAD-beschichtete Mikroarray liegen die t_{90} -Zeiten für Ammoniak und Kohlenmonoxid innerhalb eines Meßzyklus, also ungefähr bei einer Minute. Insofern scheint die Beschichtung die Ansprechgeschwindigkeit nicht zu verschlechtern.

6.1.4 Diskussion der Ergebnisse

6.1.4.1 Wirkung der SiO₂-Membranen auf die Unterscheidbarkeit der untersuchten Gase bei unterschiedlichen Betriebstemperaturen

Um die Wirkung der mit dem IBAD-Verfahren abgeschiedenen SiO₂-Membranen auf die Unterscheidbarkeit für die Gase Stickstoffdioxid, Kohlenmonoxid, Ammoniak, Propan und Methan genauer zu untersuchen, wurden die Signalmuster unbeschichteter und SiO₂-beschichteter Mikroarrays mittels Hauptkomponentenanalyse (s. Kapitel 2.3) ausgewertet.

Der Vergleich der Ergebnisse für das unbeschichtete Mikroarray A mit zwei IBAD-beschichteten Mikroarrays A(IBAD), (Membrangradient 4.2 nm) und Mikroarray C(IBAD) (Membrangradient 9.7 nm) bei konstant 250 °C zeigt, daß die SiO₂-Keilmembran die Sensorelemente des Mikroarrays deutlich differenziert, wodurch die Erkennung von Gasen durch die Ausbildung von Leitfähigkeitsmustern bei Exposition des Arrays mit einer signalbildenden Gaskonzentration ermöglicht wird. So ergibt sich bei konstant 250 °C Betriebstemperatur sowohl für Kohlenmonoxid als auch für Ammoniak und Stickstoffdioxid deutlich unterscheidbare Signalmuster durch die SiO₂-Keilmembran.

Als zusätzliches Mittel zur Differenzierung des Nachweisverhaltens der einzelnen Sensorelemente wurden zwei verschiedene Temperaturvariationen erprobt: 250..300 °C und 300..350 °C. Dabei wird durch unterschiedliche Heizleistung der vier Heizelemente eine über das Mikroarray kontinuierlich steigende Oberflächentemperatur eingestellt, sodaß durch die unterschiedliche Temperatur von Sensorelement zu Sensorelement ebenso wie durch den Dikgradienten der Membran die Selektivität differenziert wird. Die Hauptkomponentenanalyse der Signalmuster von Mikroarray A bzw C(IBAD) ergibt die größte Unterscheidungsfähigkeit für Ammoniak, Kohlenmonoxid und Stickstoffdioxid für die Temperaturvariation 250..300 °C. Es zeigte sich, daß die SiO₂-Membran mit einer mittleren Dicke von 8 nm für die Gase Ammoniak, Kohlenmonoxid und Stickstoffdioxid bei der Temperaturvariation von 250..300 °C verglichen mit dem nackten WO₃ eine deutlich verbesserte Unterscheidungsfähigkeit hervorruft, die gegenüber der alleinigen Differenzierung mit der SiO₂-Keilmembran deutlich verstärkt ist. Bei 300..350 °C nimmt der Unterschied zwischen den Signalmustern von Ammoniak und Kohlenmonoxid ab. Die SiO₂-Beschichtung führt unter diesen Betriebsbedingungen allerdings zu einem Signalmuster für Propan, was weder mit der SiO₂-Membran allein noch bei zusätzlicher Anwendung eines Temperaturgradienten bei niedrigeren Temperaturen möglich war.

6.1.4.2 Wirkung von SiO₂-Beschichtungen auf Empfindlichkeit, Nachweisgrenze und t₉₀-Zeit bei unterschiedlichen Betriebstemperaturen

Die Differenzierung der Sensorelemente durch die SiO₂-Keilmembran und den Temperaturgradienten läßt auch eine Veränderung anderer Sensoreigenschaften wie der Empfindlichkeit, der Nachweisgrenze und der Ansprechgeschwindigkeit erwarten. Deshalb wurde untersucht welche Veränderung dieser Größen das durch Membran- und Temperaturgradient erhaltene Gasunterscheidungsvermögen begleiten.

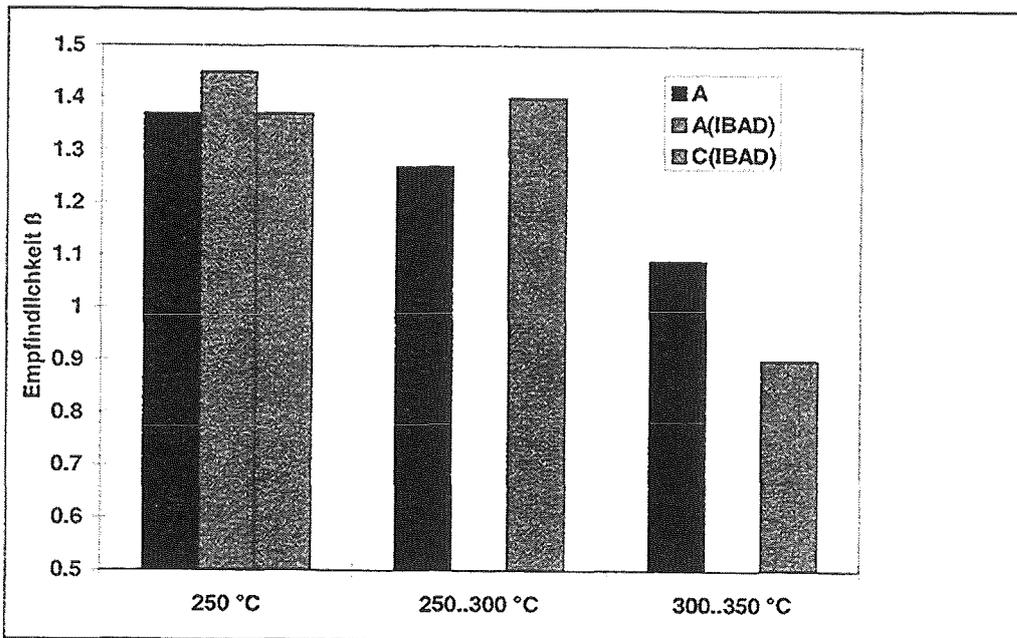


Abbildung 44: Vergleich der Empfindlichkeiten für Ammoniak bei den Betriebsbedingungen von konstant 250 °C, sowie mit einem Temperaturgradienten von 250..300 °C und 300..350 °C.

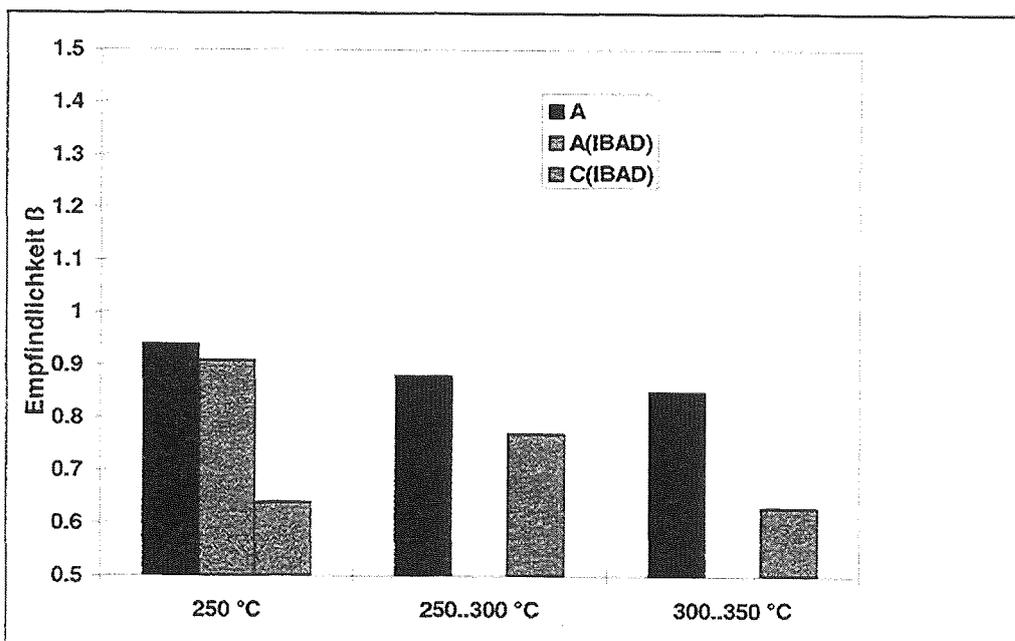


Abbildung 45: Vergleich der Empfindlichkeiten für Kohlenmonoxid bei den Betriebsbedingungen 250 °C, sowie mit einem Temperaturgradienten von 250..300 °C und 300..350 °C.

In Abbildung 44 bzw. 45 werden die Werte der logarithmischen Empfindlichkeit β für Ammoniak bzw. Kohlenmonoxid unter verschiedenen Temperaturbedingungen miteinander verglichen. Die Empfindlichkeit des unbeschichteten Mikroarrays A für Ammoniak ist bei 250 °C am größten, für höhere Temperaturen ist eine Abnahme zu erkennen. Die SiO_2 -Beschichtung führt bei dieser Temperatur und auch bei Anwendung eines Temperaturgradienten von 250..300 °C sogar zu einer leichten Steigerung der Empfindlichkeit. Oberhalb 300 °C Betriebstemperatur tritt dagegen eine Verringerung auf. Für Kohlenmonoxid ist der Temperaturgradient von 250..300 °C die Betriebsbedingung für größte Empfindlichkeit. Die SiO_2 -Beschichtung führt zu einer geringen Abnahme der Empfindlichkeit. Die Temperaturabhängigkeit ist nur schwach ausgeprägt. Dies gilt sowohl für das unbeschichtete, als auch für das

IBAD-beschichtete Mikroarray. Für die Alkane Methan und Propan konnten im untersuchten Konzentrationsbereich (1-1000 ppm) kaum Leitfähigkeitsveränderungen erhalten werden. Durch die IBAD-Beschichtung findet keine Erhöhung der Empfindlichkeit für Alkane statt, wie sie bei Zinndioxid-Mikroarrays gefunden wird [61].

In Abbildung 46 sind die Nachweisgrenzen für Ammoniak gezeigt. Die Nachweisgrenzen liegen bei 1 ppm und werden durch die Beschichtung tendenziell sogar verbessert. Die t_{90} -Zeiten liegen in der Größenordnung von 100 Sekunden (s. Abbildung 47). Mit höherer mittlerer Temperatur werden die Werte geringer, d.h. das zeitliche Ansprechverhalten verbessert sich. Die Beschichtung mit SiO_2 verursacht demnach keine Beeinträchtigung der Ansprechzeit.

In Bezug auf die oben erwähnten sensorischen Eigenschaften erweist sich ein Temperaturgradient von 250..300 °C als die günstigste Bedingung für weitere Untersuchungen. Unterschiede in den sensorischen Eigenschaften zwischen den beiden IBAD-beschichteten Mikroarrays sind wahrscheinlich durch leicht unterschiedliche Beschichtungsbedingungen verursacht, die zu verschiedenen Schichtdicken und Gradientenformen führen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die SiO_2 -Beschichtung erhebliche Verbesserungen im Unterscheidungsvermögen des Mikroarrays für Gase bewirkt und andererseits weder Empfindlichkeit und Nachweisgrenzen noch die Ansprechzeiten dadurch wesentlich verschlechtert werden.

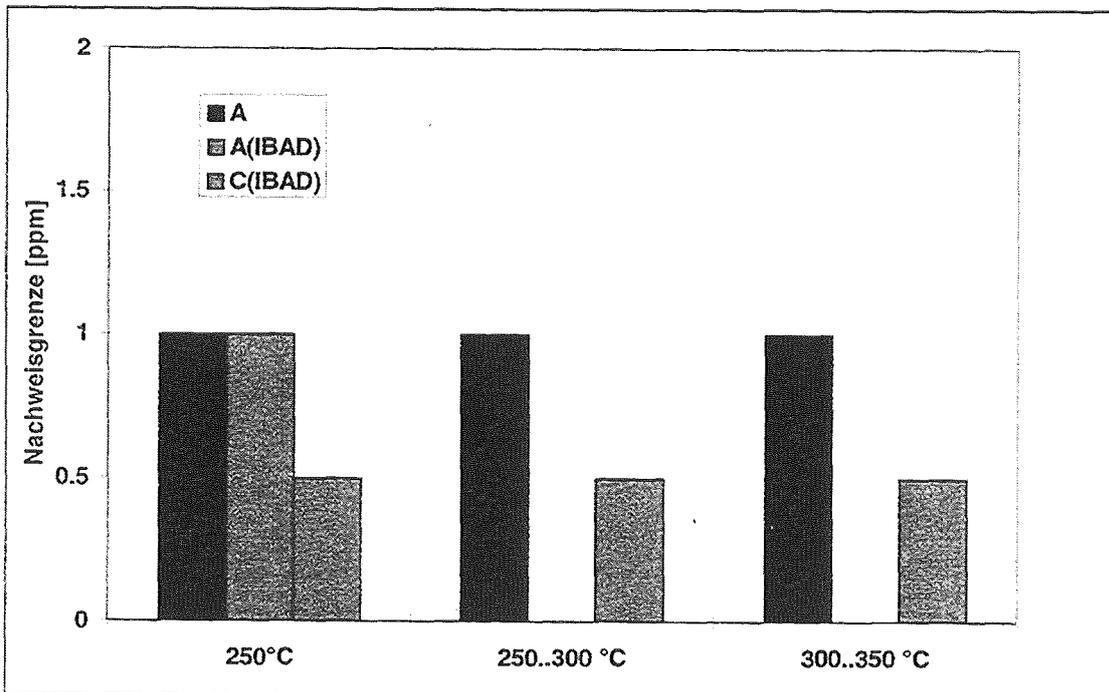


Abbildung 46: Vergleich der Nachweisgrenzen für Ammoniak bei den Betriebsbedingungen 250 °C, sowie mit einem Temperaturgradienten von 250..300 °C und 300..350 °C.

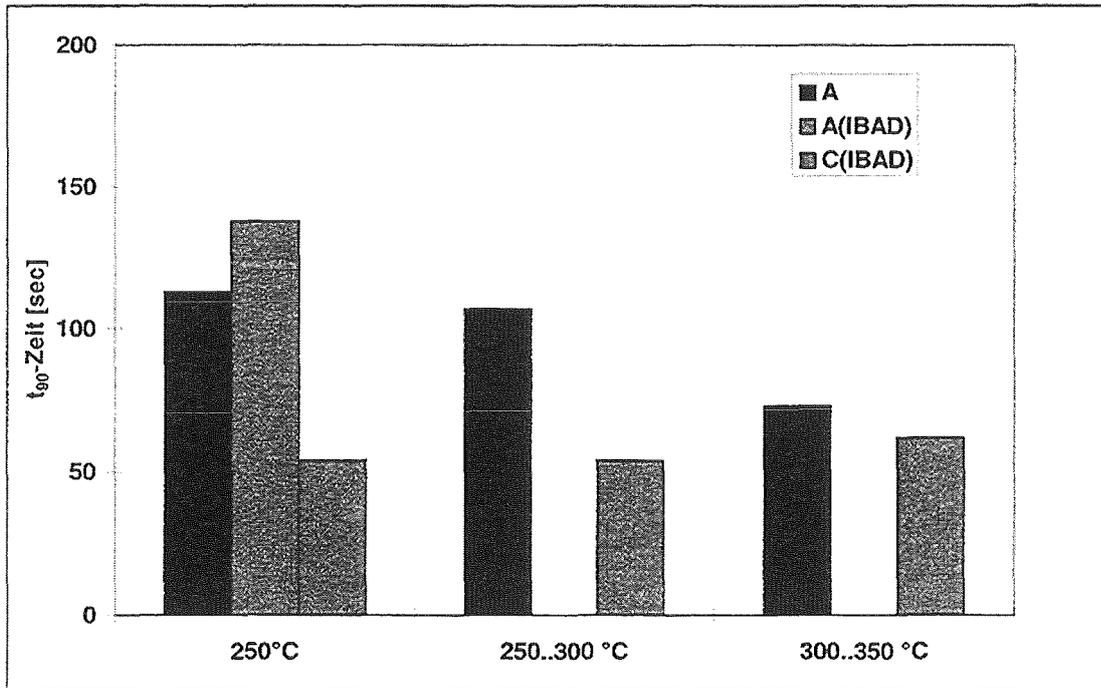


Abbildung 47: Vergleich der t_{90} -Zeiten für Ammoniak bei den Betriebsbedingungen 250 °C, sowie mit einem Temperaturgradienten von 250..300 °C und 300..350 °C.

6.3 Vergleich der gassensorischen Eigenschaften dreier IBAD-beschichteter Mikroarrays

Im folgenden Kapitel soll die Reproduzierbarkeit der IBAD-Beschichtung bei formal gleichen Beschichtungsbedingungen untersucht werden. Dazu wurde die Wirkung der Kombination eines Gradienten der Betriebstemperatur (250..300 °C) mit einem Membrangradienten auf die gassensorischen Eigenschaften dreier Mikroarrays D(IBAD), E(IBAD) und F(IBAD) geprüft. Die Mikroarrays D(IBAD) und E(IBAD) wurden mit der gleichen Ionenquelle unmittelbar hintereinander unter gleichen Bedingungen beschichtet. Im Unterschied dazu wurde für die Beschichtung von Mikroarray F(IBAD), das auch vor der IBAD-Beschichtung gemessen wurde, eine zweite baugleiche Ionenquelle verwendet. Die SNMS-Messungen eines bei gleichen Bedingungen beschichteten und getemperten Mikroarrays ergaben eine mittlere Dicke von 2 nm über die Länge des Mikroarrays von 8 nm (s. Kapitel 5.3).

Um die Unterscheidungsfähigkeit der Mikroarrays zu untersuchen, wurden sowohl 10 ppm Prüfgaspulse von Ammoniak und Kohlenmonoxid, als auch deren Mischung gemessen. Die gleiche Pulsfolge wurde unmittelbar darauf noch zweimal wiederholt.

In Abbildung 48 bis 50 sind die Hauptkomponentenauswertung dargestellt: es sind jeweils die erste gegen die zweite Hauptkomponente aufgetragen. Wie bei der Auswertung in Kap. 6.1.1 wurden die Signalmuster der letzten 10 Meßzyklen des jeweiligen Prüfgaspulses verwendet, um stationäre Muster auswerten zu können. Als Referenz diente der Mittelwert der letzten zehn Meßzyklen der vorhergehenden Reinluftphase. Für Mikroarray D(IBAD) und E(IBAD) ergeben sich fast gleiche Ergebnisse: die Cluster von Ammoniak und der Mischung Ammoniak und Kohlenmonoxid liegen annähernd zusammen. Anhand der Signalmuster ist nur eine Differenzierung zwischen Ammoniak und Kohlenmonoxid und der Mischung und Kohlenmonoxid möglich. Ammoniak scheint also für das untersuchte Konzentrationsverhältnis das Nachweisverhalten des Mikroarrays zu bestimmen. Mikroarray F zeigt ohne die IBAD-Beschichtung eine Trennung der Cluster von Ammoniak, Kohlenmonoxid und der Mischung aus beiden. Durch die anschließende IBAD-Beschichtung werden die Unterschiede leicht verringert.

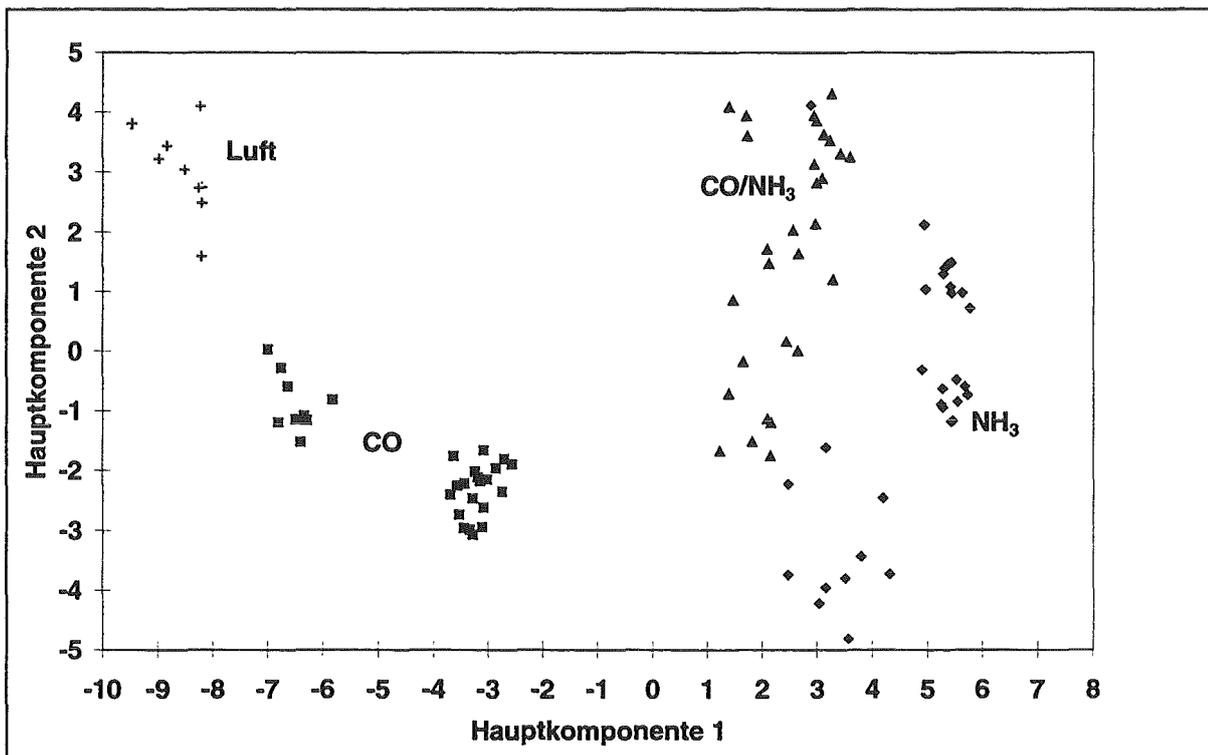


Abbildung 48: Hauptkomponentendiagramm der Muster von Mikroarray D (IBAD) für 10 ppm Kohlenmonoxid, 10 ppm Ammoniak und der Mischung 10 ppm Kohlenmonoxid/10 ppm Ammoniak bei inhomogener Betriebstemperatur von 250..300 °C.

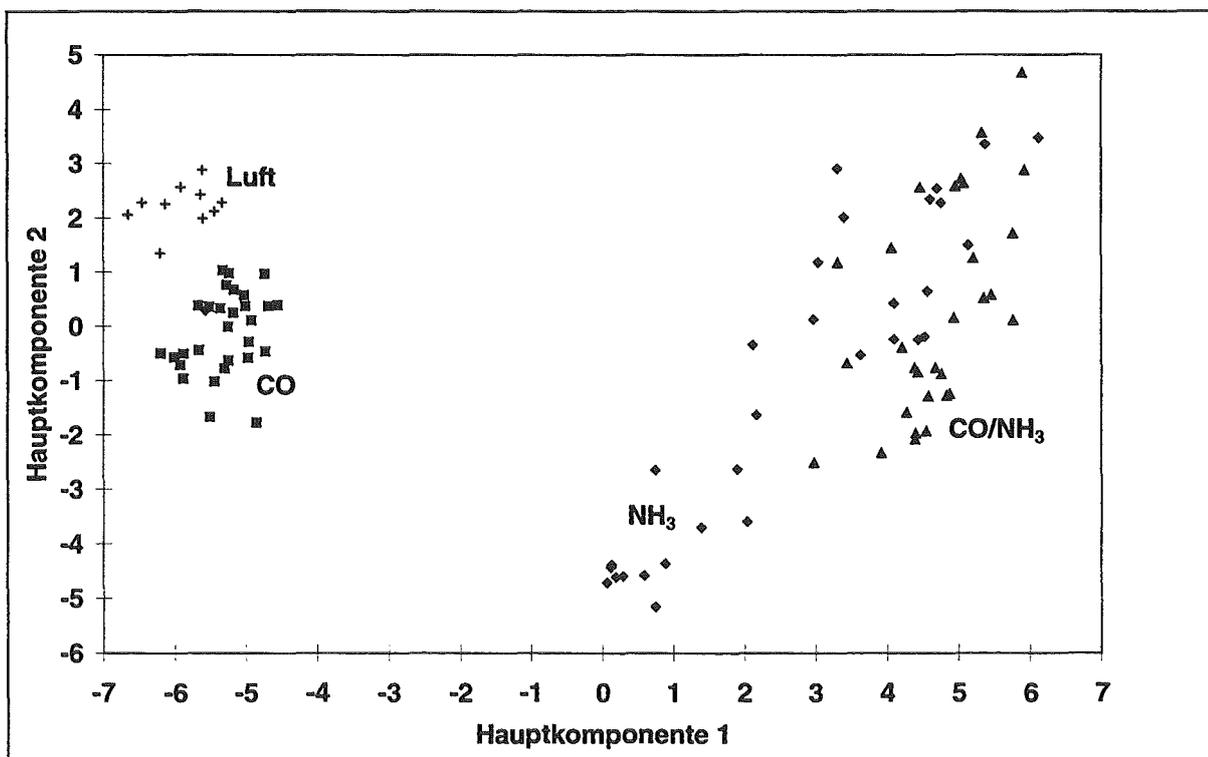


Abbildung 49: Hauptkomponentendiagramm der Muster von Mikroarray E (IBAD) für 10 ppm Kohlenmonoxid, 10 ppm Ammoniak und der Mischung 10 ppm Kohlenmonoxid/10 ppm Ammoniak bei inhomogener Betriebstemperatur von 250..300 °C

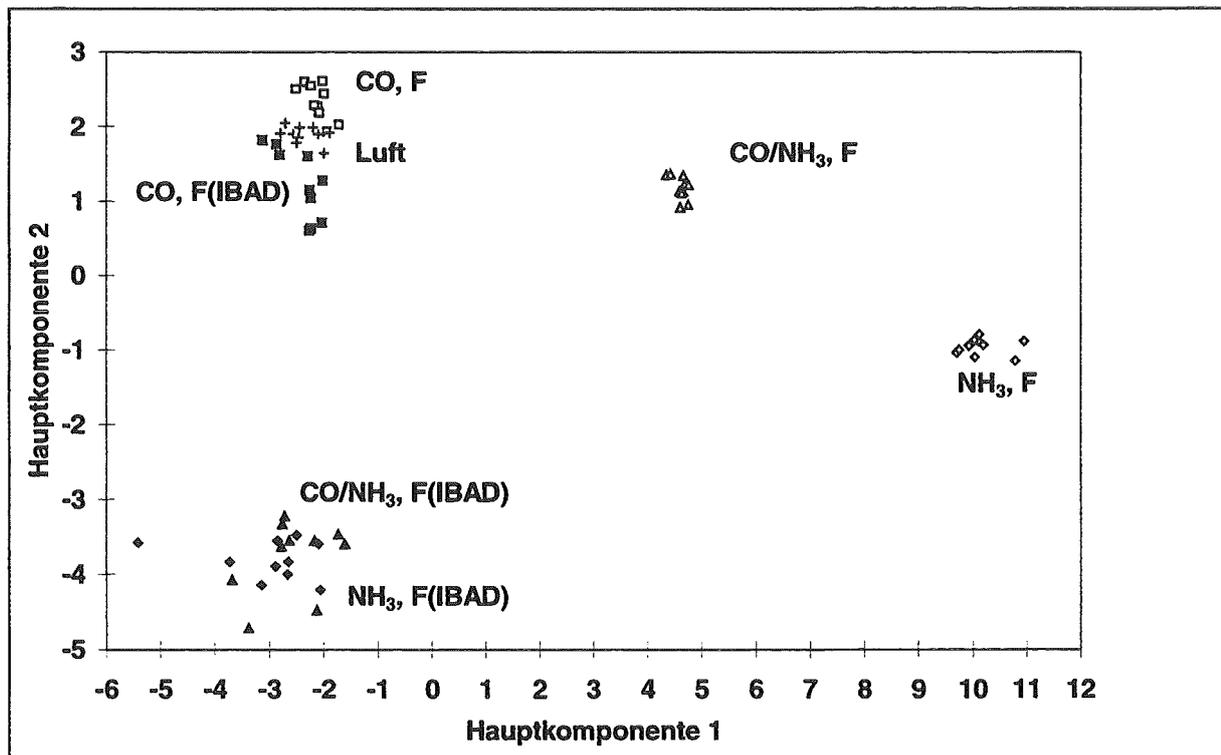


Abbildung 50: Hauptkomponentendiagramm der Muster von Mikroarray F bzw. F(IBAD) für 10 ppm Kohlenmonoxid, 10 ppm Ammoniak und der Mischung 10 ppm Kohlenmonoxid/10 ppm Ammoniak bei inhomogener Betriebstemperatur von 250..300 °C.

Die drei Mikroarrays D(IBAD), E(IBAD) und F(IBAD) wurden unter den gleichen Bedingungen (Luftfeuchte bzw. Konzentration und Reihenfolge der Gaspulse) wie in Kapitel 6.1.1 gemessen. Wieder wurde das Nachweisverhalten für Propan, CO und NH₃ untersucht.

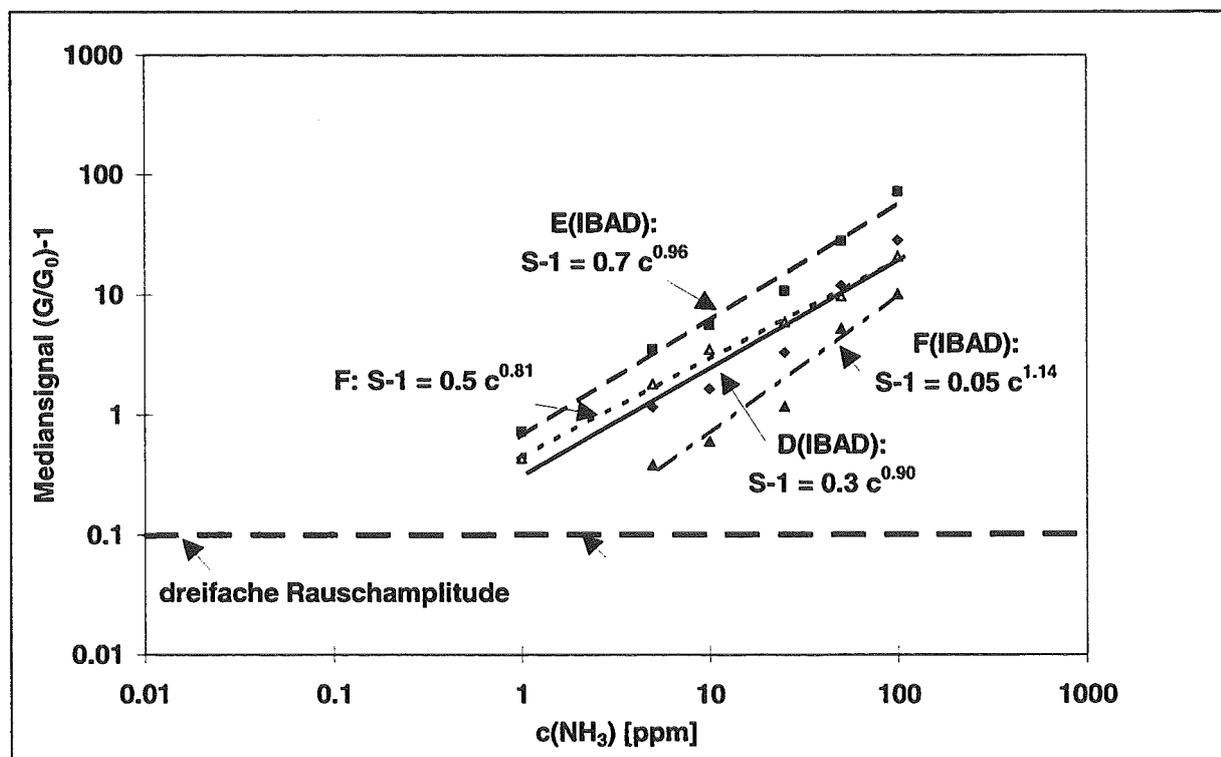


Abbildung 51: Kalibrierkurven von Mikroarray D(IBAD), E(IBAD), F und F(IBAD) für Ammoniak bei inhomogener Betriebstemperatur von 250..300 °C. Die eingezeichneten Linien geben Kurven wieder, die durch Anpassung mit Potenzfunktionen $S-1 = \alpha \cdot c^p$ ermittelt wurden.

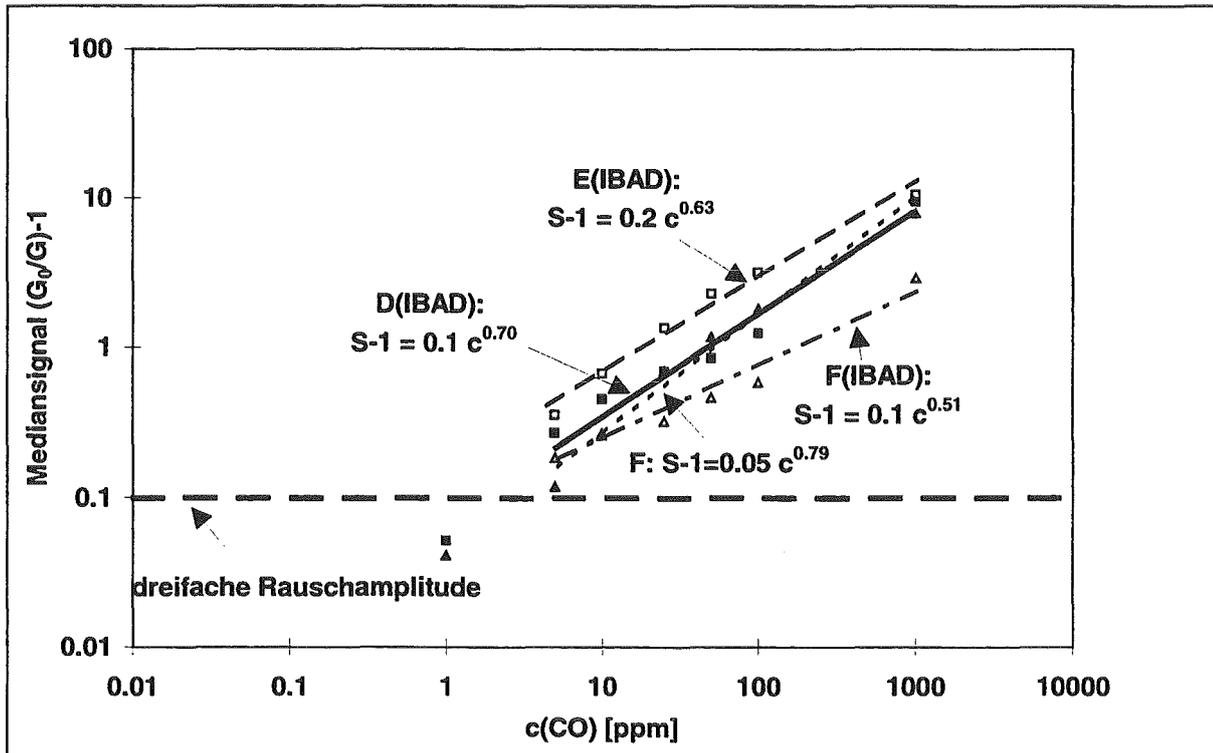


Abbildung 52: Kalibrierkurven von Mikroarray D(IBAD), E(IBAD), F und F(IBAD) für CO bei inhomogener Betriebstemperatur von 250..300 °C. Die eingezeichneten Linien geben Kurven wieder, die durch Anpassung mit Potenzfunktionen $S-1 = \alpha \cdot c^\beta$ ermittelt wurden.

Bei Mikroarray F führt die SiO₂-Beschichtung zu einer Erhöhung der Empfindlichkeit für Ammoniak. Insgesamt weisen die drei IBAD-beschichteten Mikroarrays ein höhere Empfindlichkeit für Ammoniak auf als das unbeschichtete Mikroarray. Für Kohlenmonoxid zeigt dagegen das unbeschichtete Mikroarray F den größten Wert.

Die Nachweisgrenzen für Ammoniak liegen mit Ausnahme von Mikroarray F(IBAD) unterhalb 1 ppm. Für Kohlenmonoxid betragen die Werte zwischen 0.5 und 3 ppm. Bei Mikroarray F führt die IBAD-Beschichtung zu einer Verschlechterung der Nachweisgrenze für Ammoniak von 0.5 auf 3 ppm, während der Wert für Kohlenmonoxid sich leicht verbessert. Die Nachweisgrenze für Propan liegt sowohl für das unbeschichtete Mikroarray als auch die SiO₂-beschichteten Mikroarrays bei ungefähr 100 ppm.

Tabelle 17: Gassensorische Kenngrößen von Mikroarray D(IBAD), bei inhomogener Betriebstemperatur von 250..300 °C

	NH ₃	CO	Propan
Empfindlichkeit β	0.9	0.7	
G/G ₀ (100 ppm)	29.6	2.3	1.1
Nachweisgrenze [ppm]	0.5	2	
t ₉₀ (100 ppm)[sec]	51	56.6	

Tabelle 18: Gassensorische Kenngrößen von Mikroarray E(IBAD), bei inhomogener Betriebstemperatur von 250..300 °C

	NH ₃	CO	Propan
Empfindlichkeit β	1.0	0.6	
G/G ₀ (100 ppm)	73.9	4.2	1.1
Nachweisgrenze [ppm]	0.3	0.5	
t ₉₀ (100 ppm)[sec]	51	58	

Tabelle 19: Gassensorische Kenngrößen von Mikroarray F, bei inhomogener Betriebstemperatur von 250..300 °C

	NH ₃	CO	Propan
Empfindlichkeit β	0.8	0.8	
G/G ₀ (100 ppm)	23.9	3.3	1.1
Nachweisgrenze [ppm]	0.5	3	
t ₉₀ (100 ppm)[sec]	61	61	

Tabelle 20: Gassensorische Kenngrößen von Mikroarray F(IBAD), bei inhomogener Betriebstemperatur 250..300 °C

	NH ₃	CO	Propan
Empfindlichkeit β	1.1	0.5	
G/G ₀ (100 ppm)	11.2	1.6	1.1
Nachweisgrenze [ppm]	3	2	
t ₉₀ (100 ppm)[sec]	92	98	

Vergleicht man die Empfindlichkeit der drei IBAD-beschichteten Mikroarrays, so wird Ammoniak am besten nachgewiesen, danach folgt Kohlenmonoxid. Propan wird nur sehr schlecht nachgewiesen. Für Mikroarray F(IBAD), das vor der IBAD-Beschichtung gemessen wurde, bewirkt die IBAD-Beschichtung eine Verringerung der Signale um den Faktor zwei. Die Signale der drei untersuchten Mikroarrays für Gaspulse der Konzentration 100 ppm unterscheiden sich um den Faktor 5 bis 6 für Ammoniak und Kohlenmonoxid. Das zeitliche Ansprechverhalten für Ammoniak und Kohlenmonoxid weicht wenig voneinander ab. Die t₉₀-Zeiten der 100 ppm Pulse liegen in der Größenordnung von ein bis zwei Minuten und damit innerhalb der ersten zwei Meßzyklen (s. Kap. 3.2.1).

Die beiden Mikroarray D(IBAD) bzw. E(IBAD), die mit derselben Ionenquelle in zwei aufeinanderfolgenden Beschichtungen hergestellt wurden, zeigen ein ähnliches Nachweisverhalten für die untersuchten Gase hinsichtlich Empfindlichkeit, zeitlichem Ansprechverhalten und Unterscheidbarkeit. Die IBAD-Beschichtung bei F(IBAD) mit einer baugleichen Ionenquelle führt zu geringeren Empfindlichkeiten und einer Verschlechterung in der Unterscheidbarkeit. Das zeitliche Ansprechverhalten ist ebenfalls schlechter. Die Reproduzierbarkeit der IBAD-Beschichtungen von Mikroarray zu Mikroarray scheint also bei zeitlich aufeinanderfolgenden Beschichtungen gewährleistet zu sein.

6.4 Gassensorische Eigenschaften eines Mikroarrays vor und nach der IBAD-Beschichtung

Im folgenden Abschnitt soll die Wirkung der Kombination eines SiO_2 -Membrangradienten mit einer Temperaturvariation von 250..240 °C, 250..300 °C bzw. 300..250 °C auf die gassensorischen Eigenschaften eines Mikroarrays untersucht werden. Im Unterschied zu den vorigen Abschnitten wurde ein anderer Parametersatz zur Beschichtung verwendet (s. Kapitel 3.1.4). Die SNMS-Messung an zwei 5 mm auseinnaderliegenden Punkten (Zweipunktmethode, s. Kapitel 5.3) ergab eine Dickengradienten der SiO_2 -Schicht von 12 bis 10 nm über die Länge des Mikroarrays von 8 mm.

6.4.1 Gassensorische Eigenschaften von Mikroarray bei inhomogener Betriebstemperatur von 250..240 °C

Das Mikroarray G bzw. G(IBAD) wurde unter den gleichen Bedingungen (Luftfeuchte bzw. Konzentration und Reihenfolge der Gaspulse) wie in Kapitel 6.1.1 gemessen. Wieder wurde das Nachweisverhalten für Propan, CO, NH_3 und NO_2 untersucht.

Um den Einfluß der IBAD-Beschichtung auf die Unterscheidungsfähigkeit des Mikroarray G bezüglich der verschiedenen Gase genauer zu untersuchen, wurde eine PCA-Auswertung der Signalmuster der 100 ppm Pulse von Ammoniak, Kohlenmonoxid und Propan bzw. 20 ppm Stickstoffdioxid durchgeführt (Abbildung 53). Wie bei der Auswertung in Kap. 6.1.1 wurden die Signalmuster der letzten 10 Meßzyklen des jeweiligen Prüfgaspulses verwendet. Als Referenz diente der Mittelwert der letzten 10 Meßzyklen der vorhergehenden Reinluftphase.

Entsprechend der Vorgehensweise in Kapitel 6.1.1 werden wieder die Abstände der Cluster der Signalmuster in der Hauptkomponentenanalyse relativ zu denen der Luft betrachtet. Der geringe Temperaturunterschied von 250..240 °C bewirkt schon bei dem unbeschichteten Mikroarray eine Unterscheidung der Signalmuster. Stickstoffdioxid weist den größten Abstand zu Luft auf, danach folgen Kohlenmonoxid und schließlich Ammoniak. Die SiO_2 -Beschichtung bewirkt für die Signalmuster eine Veränderung der Reihenfolge. Den größten Abstand vom Signalmuster der Luft weist nun Ammoniak auf. Für das Signalmuster von Stickstoffdioxid wird der Abstand zu dem der Luft verringert. Die SiO_2 -Beschichtung bewirkt also eine Verbesserung der Unterscheidbarkeit für Ammoniak und auch Kohlenmonoxid gegenüber Luft. Dagegen wird die Unterscheidbarkeit für Stickstoffdioxid gegenüber Luft verringert.

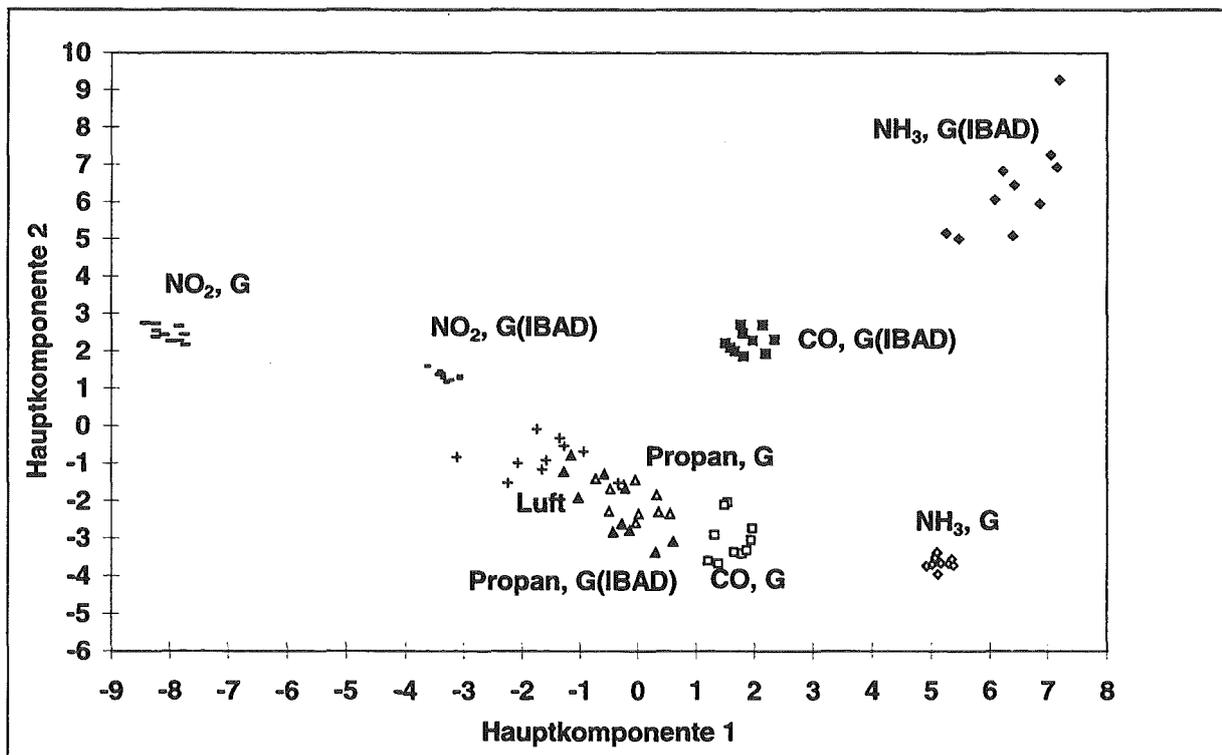


Abbildung 53: Hauptkomponentendiagramm der Signalmuster von Mikroarray G bzw. G(IBAD) für die 100 ppm Pulse der Gase Ammoniak, Kohlenmonoxid, Propan bzw. 20 ppm Sickingstoffdioxid bei inhomogener Betriebstemperatur von 250..240 °C

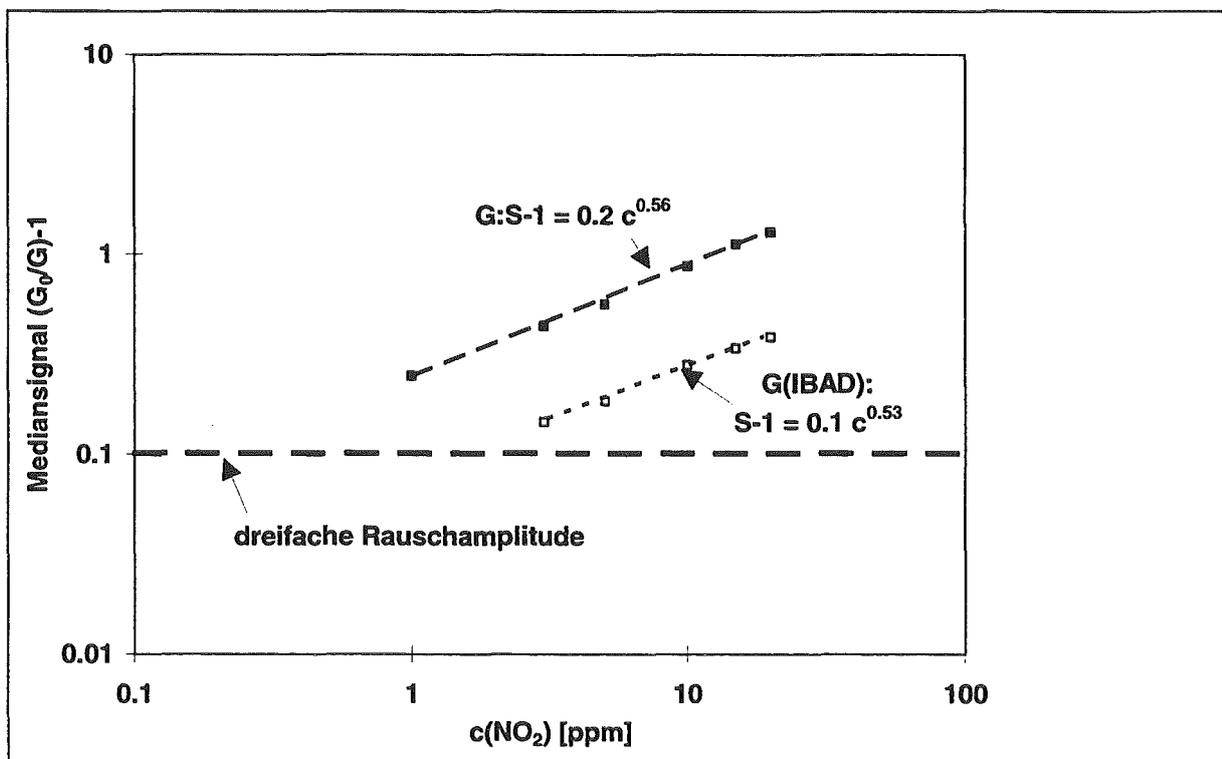


Abbildung 54: Kalibrierkurven von Mikroarray G bzw. G(IBAD) für NO_2 bei inhomogener Betriebstemperatur von 250..240 °C. Die eingezeichneten Linien geben Kurven wieder, die durch Anpassung mit Potenzfunktionen $S-1 = \alpha \cdot c^\beta$ ermittelt wurden.

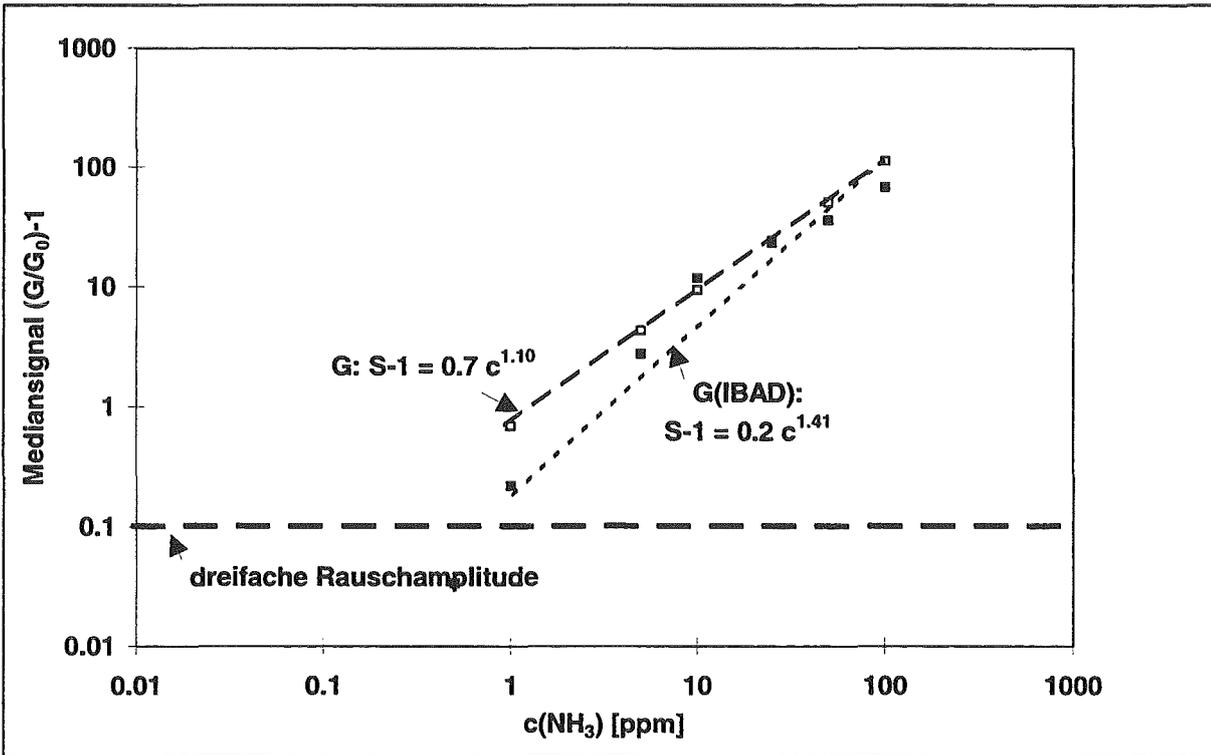


Abbildung 55: Kalibrierkurven von Mikroarray G bzw. G(IBAD) für Ammoniak bei inhomogener Betriebstemperatur von 250..240 °C. Die eingezeichneten Linien geben Kurven wieder, die durch Anpassung mit Potenzfunktionen $S-1 = \alpha \cdot c^\beta$ ermittelt wurden.

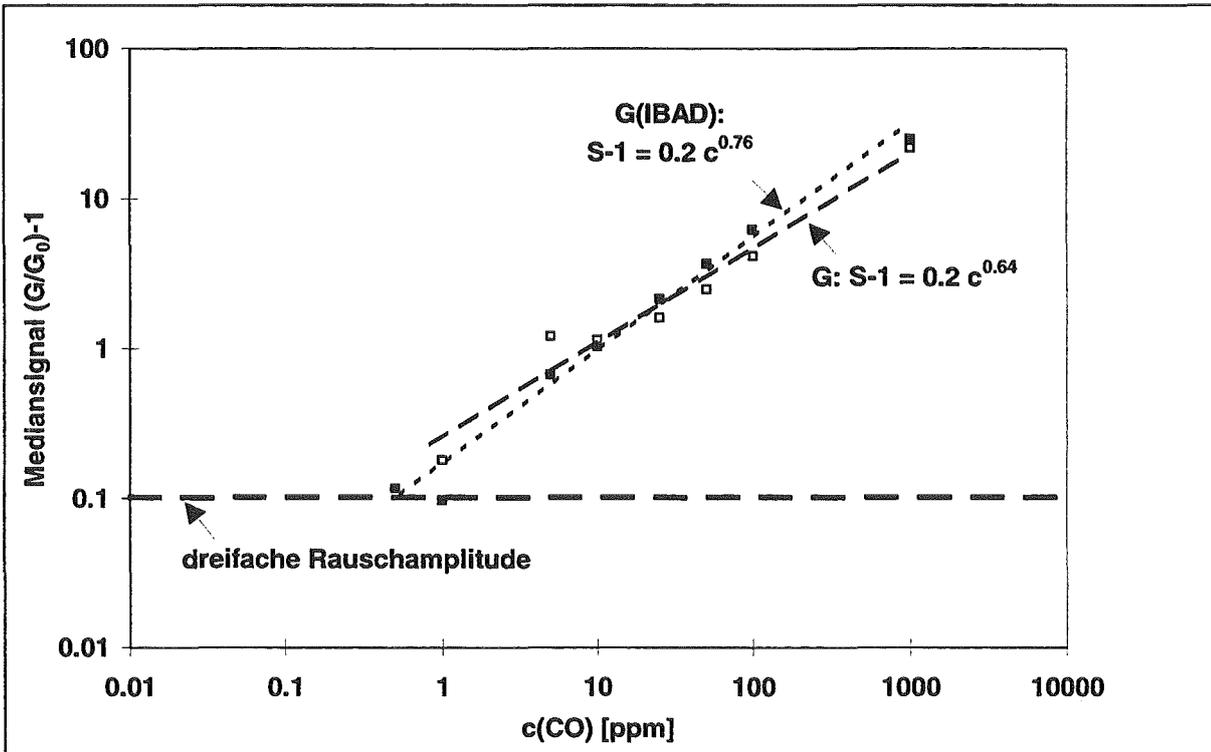


Abbildung 55: Kalibrierkurven von Mikroarray G bzw. G(IBAD) für CO bei inhomogener Betriebstemperatur von 250..240 °C. Die eingezeichneten Linien geben Kurven wieder, die durch Anpassung mit Potenzfunktionen $S-1 = \alpha \cdot c^\beta$ ermittelt wurden.

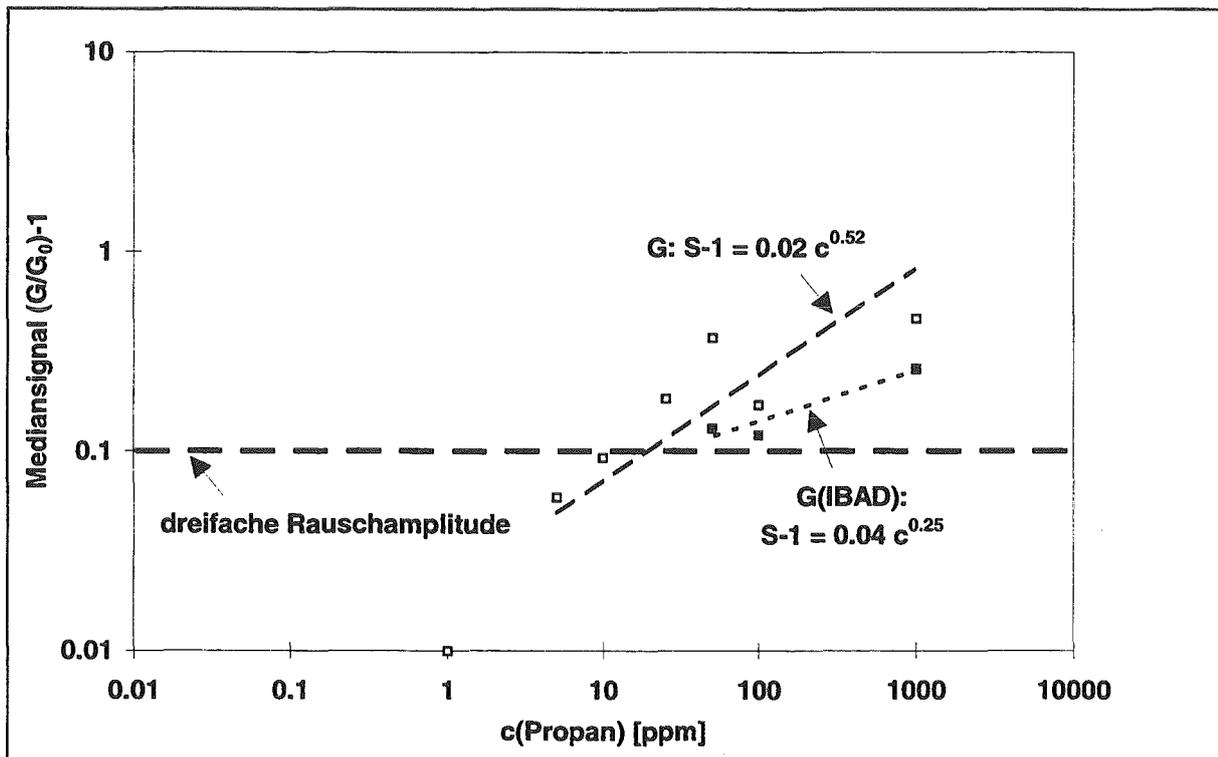


Abbildung 56: Kalibrierkurven von Mikroarray G bzw. G(IBAD) für Propan bei inhomogener Betriebstemperatur von 250..240 °C. Die eingezeichneten Linien geben Kurven wieder, die durch Anpassung mit Potenzfunktionen $S - 1 = \alpha \cdot c^{\beta}$ ermittelt wurden.

Die Abbildungen 53 bis 56 zeigen die Kalibrierkurven von Mikroarray G bzw. G(IBAD) für Stickstoffdioxid, Ammoniak, Kohlenmonoxid und Propan bei 250..240 °C. Die SiO₂-Beschichtung von Mikroarray G bewirkt für Ammoniak sogar eine Zunahme der Empfindlichkeit. Die Änderung für Kohlenmonoxid ist nicht signifikant. Die Nachweisgrenze verschlechtert sich jedoch für beide Gase von 0.2 auf 0.5 ppm. Im Vergleich dazu wird Propan nur sehr schlecht nachgewiesen. Hier liegt die Nachweisgrenze bei 20 ppm für das unbeschichtete und bei 50 ppm für das beschichtete Mikroarray. Das unbeschichtete Array weist für Stickstoffdioxid die größeren Signale auf, die Steigung der Kalibrierkurven ist jedoch in beiden Fällen ungefähr gleich. Die IBAD-Beschichtung führt zu einer Verschlechterung der Nachweisgrenze für Stickstoffdioxid von 0.2 auf 2 ppm.

Tabelle 21: Gassensorische Kenngrößen von Gassensor-Mikroarray G, bei inhomogener Betriebstemperatur von 250..240 °C

	NH ₃	CO	Propan	NO ₂
Empfindlichkeit β	1.1	0.6	0.5	0.6
G/G ₀ (100 ppm)	114.3	5.1	1.1	2.3 (20 ppm)
Nachweisgrenze [ppm]	0.2	0.2		0.2
t ₉₀ (100 ppm)[sec]	53	57	-	322 ± 20

Tabelle 22: Gassensorische Kenngrößen von Gassensor-Mikroarray G(IBAD), bei inhomogener Betriebstemperatur von 250..240 °C

	NH ₃	CO	Propan	NO ₂
Empfindlichkeit β	1.4	0.8	0.3	0.5
G/G ₀ (100 ppm)	69.4	7.2	1.1	1.4 (20 ppm)
Nachweisgrenze [ppm]	0.5	0.5	2	2
t ₉₀ (100 ppm)[sec]	52 ± 1	147 ± 10	-	642

Sowohl das unbeschichtete als auch das IBAD-beschichtete Mikroarray zeigen für Ammoniak die größte Empfindlichkeit. Danach folgt Kohlenmonoxid; Propan wird bei 250..240 °C für den untersuchten Konzentrationsbereich nur schlecht nachgewiesen.

Die t₉₀-Ansprechzeit liegt für Ammoniak sowohl bei dem unbeschichteten als auch IBAD-beschichteten Mikroarray bei 50 Sekunden, was der Dauer eines Zyklus für die Widerstandsmessung aller Sensorelemente entspricht (s. Kapitel 3.3.1). Für Kohlenmonoxid erhöht sich die t₉₀-Zeit durch die IBAD-Beschichtung auf den dreifachen Wert. Bei Stickstoffdioxid beträgt die t₉₀-Zeit beim unbeschichteten Mikroarray ungefähr 300 Sekunden. Die IBAD-Beschichtung führt für dieses Gas zu einer Verdoppelung der Ansprechzeit.

6.4.2 Gassensorische Eigenschaften bei 250..300 °C bzw. 300..250 °C

Um den Einfluß der Kombination von Dickegradient der SiO₂-Schicht und Temperaturvariation auf die gasensorischen Eigenschaften zu untersuchen, wurde neben der IBAD-Beschichtung eine inhomogene Temperaturverteilung auf dem Mikroarray zur Differenzierung der sensorischen Eigenschaften der Metalloxidsegmente angewandt. Durch einen Betrieb der vier Heizelemente mit unterschiedlicher Heizleistung wurde eine über das Mikroarray etwa linear steigende Temperatur im Bereich 250..300 °C bzw. 300..250 °C erzeugt. Dabei wurde eine parallele Kombination von Dickegradient und Temperaturunterschied benutzt, d.h. die dicke Seite der IBAD-Schicht befindet sich auf der 300 °C-Seite des Detektorfeldes. Für die antiparallele Anordnung von Dicke- und Temperaturgradient gilt entsprechend das Umgekehrte.

Für die Untersuchung der Unterscheidbarkeit der Signalmuster der einzelnen Gase für Mikroarray G vor und nach der IBAD-Beschichtung und bei paralleler bzw. antiparalleler Betriebsweise der Gradienten wurde in gleicher Weise wie im vorigen Kapitel verfahren. Wieder sollen die Abstände im Hauptkomponentendiagramm relativ zu Luft betrachtet werden. In Abbildung 57 ist die PCA-Auswertung für das unbeschichtete bzw. IBAD-Beschichtete Mikroarray bei paralleler Betriebsweise dargestellt. Für das unbeschichtete Mikroarray sind die Signalmuster der Gase Ammoniak und Stickstoffdioxid ungefähr gleich weit von Luft entfernt, bei Kohlenmonoxid ist der Abstand geringer. Die SiO₂-Beschichtung führt zu einer starken Vergrößerung des Abstandes Stickstoffdioxid und Kohlenmonoxid relativ zu Luft. Der Abstand von Ammoniak zu Luft bleibt ungefähr gleich. Im Gegensatz dazu ist bei antiparalleler Kombination von Dickegradient und Temperaturunterschied (Abbildung 58) eine bessere Unterscheidung von Ammoniak und Kohlenmonoxid zu erkennen, wobei der Abstand zu Luft

bei Kohlenmonoxid größer ist. Für Stickstoffdioxid liegen für diese Betriebsweise keine Messungen vor.

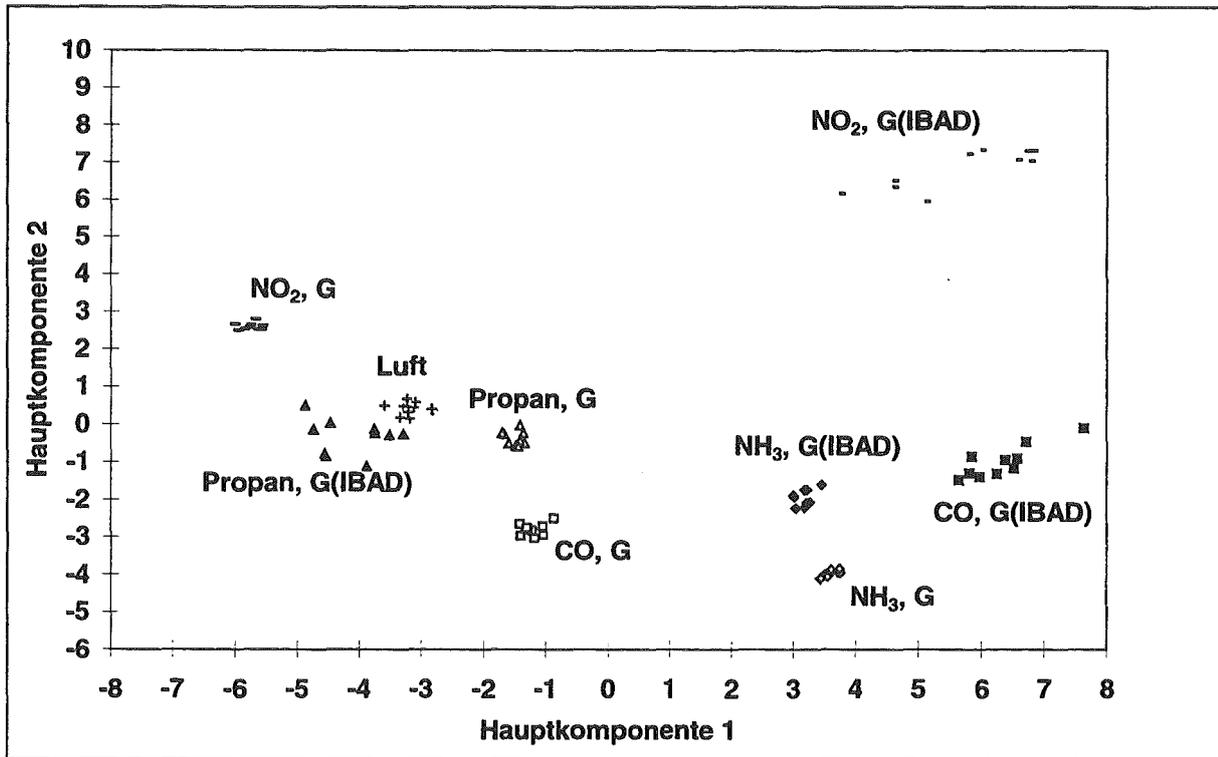


Abbildung 57: Hauptkomponentendiagramm der Signalmuster von Mikroarray G bzw. Mikroarray G(IBAD), parallel für 100 ppm Pulse der Gase Ammoniak, Kohlenmonoxid, Propan bzw. 20 ppm Stickstoffdioxid bei inhomogener Betriebstemperatur von 250..300 °C

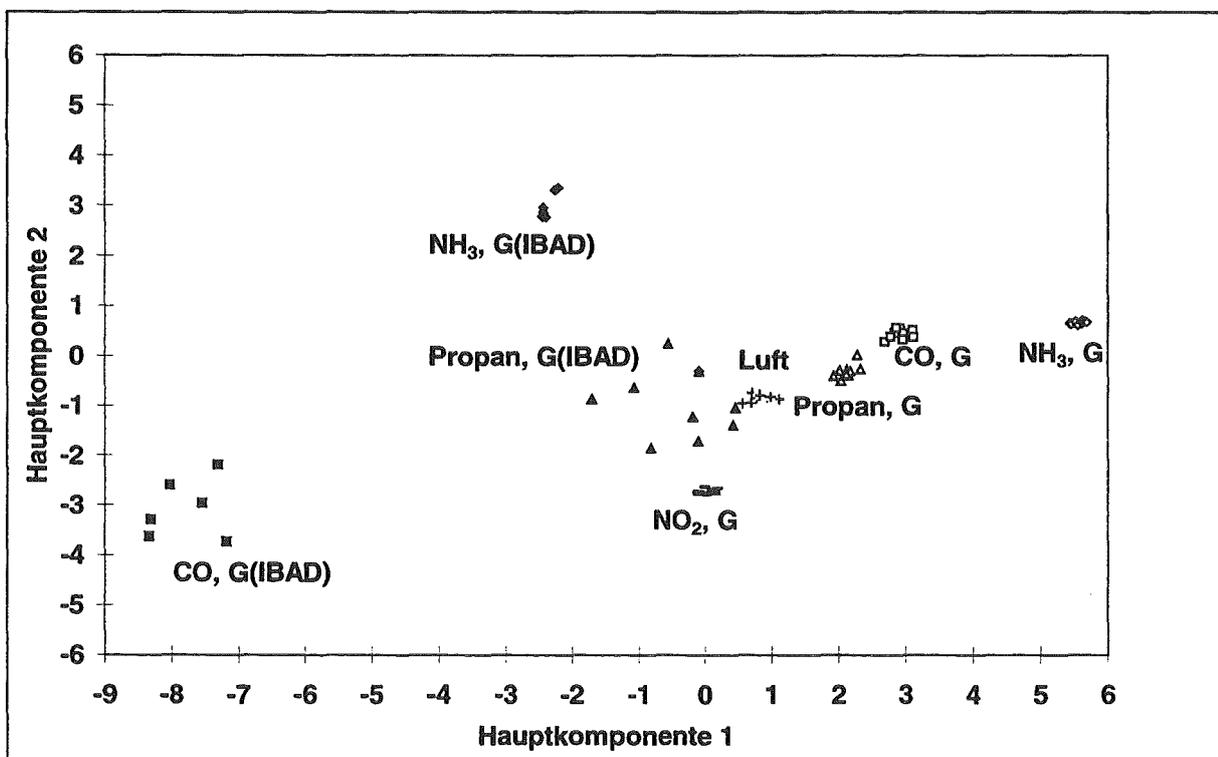


Abbildung 58: Hauptkomponentendiagramm der Signalmuster von Mikroarray G bzw. Mikroarray G(IBAD), antiparallel für 100 ppm Pulse der Gase Ammoniak, Kohlenmonoxid, Propan bzw. 20 ppm Stickstoffdioxid bei inhomogener Betriebstemperatur von 300..250 °C

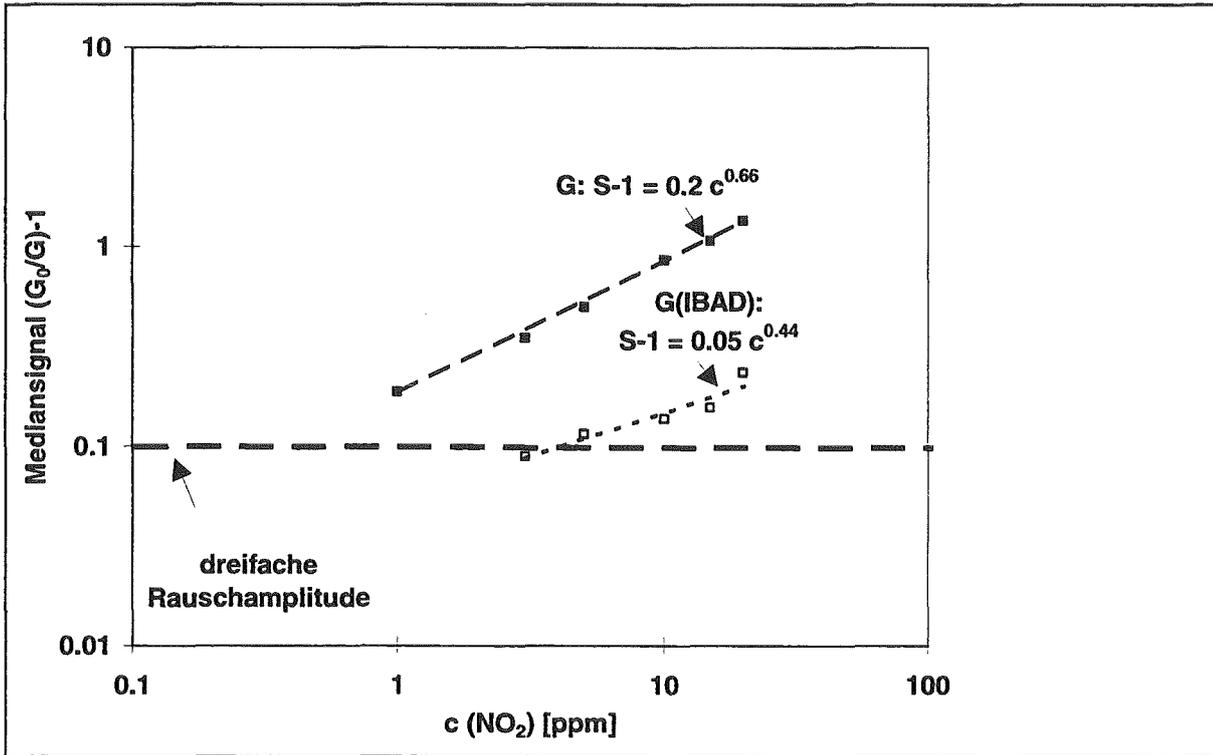


Abbildung 59: Kalibrierkurven von Mikroarray G bzw G(IBAD) für NO₂ bei inhomogener Betriebstemperatur von 250..300°C. Die eingezeichneten Linien geben Kurven wieder, die durch Anpassung mit Potenzfunktionen $S - 1 = \alpha \cdot c^\beta$ ermittelt wurden.

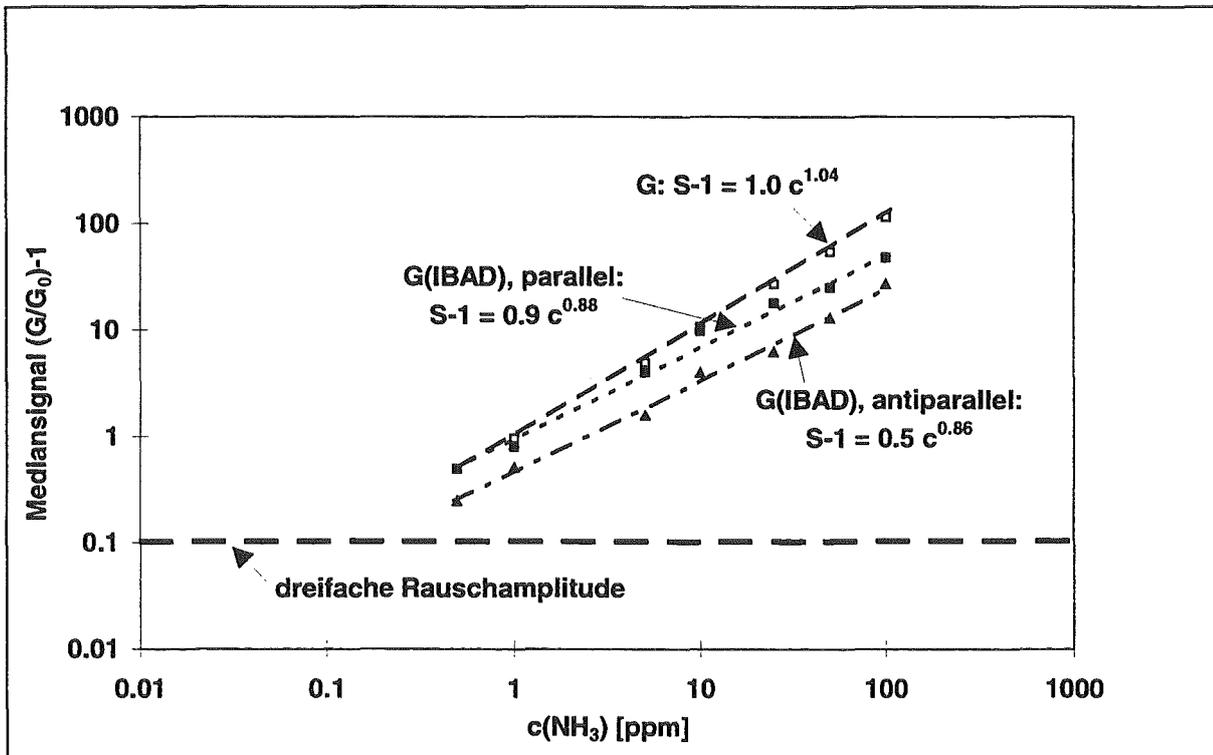


Abbildung 60: Kalibrierkurven von Mikroarray G bzw G(IBAD), parallel für Ammoniak bei inhomogener Betriebstemperatur von 250.. 300 °C bzw. G(IBAD), antiparallel bei inhomogener Betriebstemperatur von 300..250 °C. Die eingezeichneten Linien geben Kurven wieder, die durch Anpassung mit Potenzfunktionen $S - 1 = \alpha \cdot c^\beta$ ermittelt wurden.

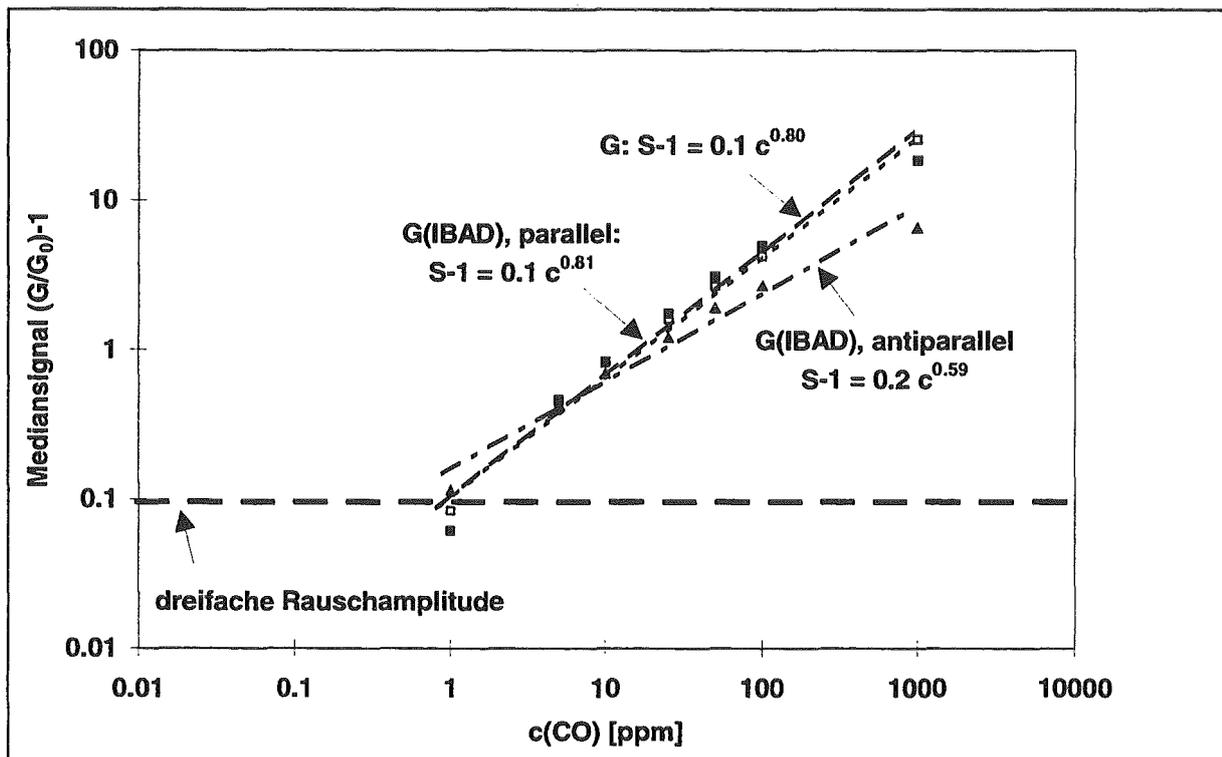


Abbildung 61: Kalibrierkurven von Mikroarray G bzw. G(IBAD), parallel für CO bei inhomogener Betriebstemperatur von 250..300 °C bzw. G(IBAD), antiparallel bei inhomogener Betriebstemperatur von 300..250 °C. Die eingezeichneten Linien geben Kurven wieder, die durch Anpassung mit Potenzfunktionen $S - 1 = \alpha \cdot c^\beta$ ermittelt wurden.

Die Abbildungen 59 bis 61 zeigen die Kalibrierkurven von Mikroarray G bzw. G(IBAD) für Stickstoffdioxid, Ammoniak, Kohlenmonoxid. Die SiO₂-Beschichtung führt sowohl bei der parallelen Kombination von Dickengradient und Temperaturunterschied als auch bei antiparalleler Kombination zu einer Verringerung der Empfindlichkeit für Ammoniak. Im Gegensatz dazu bleibt für Kohlenmonoxid bei der parallelen Kombination die Empfindlichkeit ungefähr gleich, während für den antiparallelen Fall eine Abnahme zu beobachten ist. Die Nachweisgrenze für Ammoniak bzw. Kohlenmonoxid liegt sowohl für das unbeschichtete als auch das SiO₂-beschichtete Mikroarray unterhalb von 1 ppm. Die IBAD-Beschichtung führt sogar zu einer leichten Verbesserung der Nachweisgrenzen um einen Faktor zwei (außer für CO bei paralleler Orientierung der Gradienten). Der Wert für Propan befindet sich zwischen 10 und 100 ppm. Die Empfindlichkeit für Stickstoffdioxid wird durch die SiO₂-Beschichtung vermindert. Ebenso verschlechtert sich die Nachweisgrenze von 0,4 auf 4 ppm.

Tabelle 23: Gassensorische Kenngrößen von Gassensor-Mikroarray G, bei inhomogener Betriebstemperatur von 250..300 °C

	NH ₃	CO	Propan	NO ₂
Empfindlichkeit β	1.0	0.8		0.7
G/G ₀ (100 ppm)	116.2	5.2	1.3	2.4 (20 ppm)
Nachweisgrenze [ppm]	0.2	1		0.4
t ₉₀ (100 ppm)[sec]	55	51	-	541

Tabelle 24: Gassensorische Kenngrößen Gassensor-Mikroarray G(IBAD), parallel bei inhomogener Betriebstemperatur von 250..300 °C

	NH ₃	CO	Propan	NO ₂
Empfindlichkeit β	0.9	0.8		0.4
G/G ₀ (100 ppm)	49.2	5.9	1.1	1.2 (20 ppm)
Nachweisgrenze [ppm]	0.1	1		4
t ₉₀ (100 ppm)[sec]	88	149 ± 10	-	-

Tabelle 25: Gassensorische Kenngrößen Gassensor-Mikroarray G(IBAD), antiparallel bei inhomogener Betriebstemperatur von 300..250 °C

	NH ₃	CO	Propan	NO ₂
Empfindlichkeit β	0.9	0.6		
G/G ₀ (100 ppm)	28.3	3.7	1.1	
Nachweisgrenze [ppm]	0.1	0.5		
t ₉₀ (100 ppm)[sec]	92	122 ± 9		

Für die untersuchten Gase wird vor und nach der IBAD-Beschichtung die gleiche Reihenfolge der Empfindlichkeit gefunden. Vergleicht man die Signale für Pulse der Konzentration 100 ppm, so ist bezogen auf das unbeschichtete Mikroarray bei paralleler Kombination der Gradienten für Ammoniak eine Halbierung des Signals zu finden, während das Signal für 100 ppm Kohlenmonoxid ungefähr gleich bleibt. Bei antiparalleler Kombination der Gradienten verringert sich sowohl die Empfindlichkeit, als auch die Höhe der Signale für Ammoniak und Kohlenmonoxid im Vergleich zum unbeschichteten Mikroarray.

Die t₉₀-Ansprechzeiten betragen für das unbeschichtete Mikroarray bei Ammoniak und Kohlenmonoxid ungefähr 50 Sekunden. Wie bei der Betriebstemperatur 250 °C kommt es durch die IBAD-Beschichtung zu einer Verdoppelung bis Verdreifachung der t₉₀-Zeiten für Ammoniak und Kohlenmonoxid. Für Stickstoffdioxid ist schon für das unbeschichtete Mikroarray eine t₉₀-Zeit von annähernd zehn Minuten zu finden.

Die parallele Kombination von Membran- und Temperaturunterschied ist hinsichtlich Empfindlichkeit und Höhe der Signale die bessere Betriebsweise zu sein. Das zeitliche Ansprechverhalten ist bei beiden Betriebsweisen annähernd gleich.

6.5 Untersuchung der gassensorischen Eigenschaften eines SiO₂-beschichteten Mikroarrays über den Zeitraum von 60 Tagen

Um die Langzeitstabilität der gassensorischen Eigenschaften eines SiO₂-beschichteten Mikroarrays zu überprüfen, wurde eine Meßreihe aus fünf 100 ppm Ammoniakpulsen (Dauer der Reinluft bzw. Testgasphase jeweils 30 Minuten) bei 50 % Luftfeuchte im Zeitraum von 60 Tagen insgesamt neunmal wiederholt. Das Mikroarray wurde mit einer SiO₂-Membran beschichtet, die im Mittel eine Dicke von 2 nm aufwies. Nach Herstellung der SiO₂-Membran wurde das Mikroarray I(IBAD) zunächst drei Tage bei 300 °C betrieben, um die Membran zu stabilisieren. Anschließend wurde ein Temperaturgradient von 300..250 °C mit einer antiparallelen Orientierung zum Dickengradienten eingestellt. In Abbildung 63 ist der arithmetrische Mittelwert des Medians der Signale der 38 Sensorelemente für die fünf Testgaspulse ei-

ner Meßreihe über den Zeitraum von 60 Tagen dargestellt. Es ergab sich eine relative Standardabweichung von $\pm 15\%$ vom Gesamtmittel aller Testgasexpositionen über die 60 Tage.

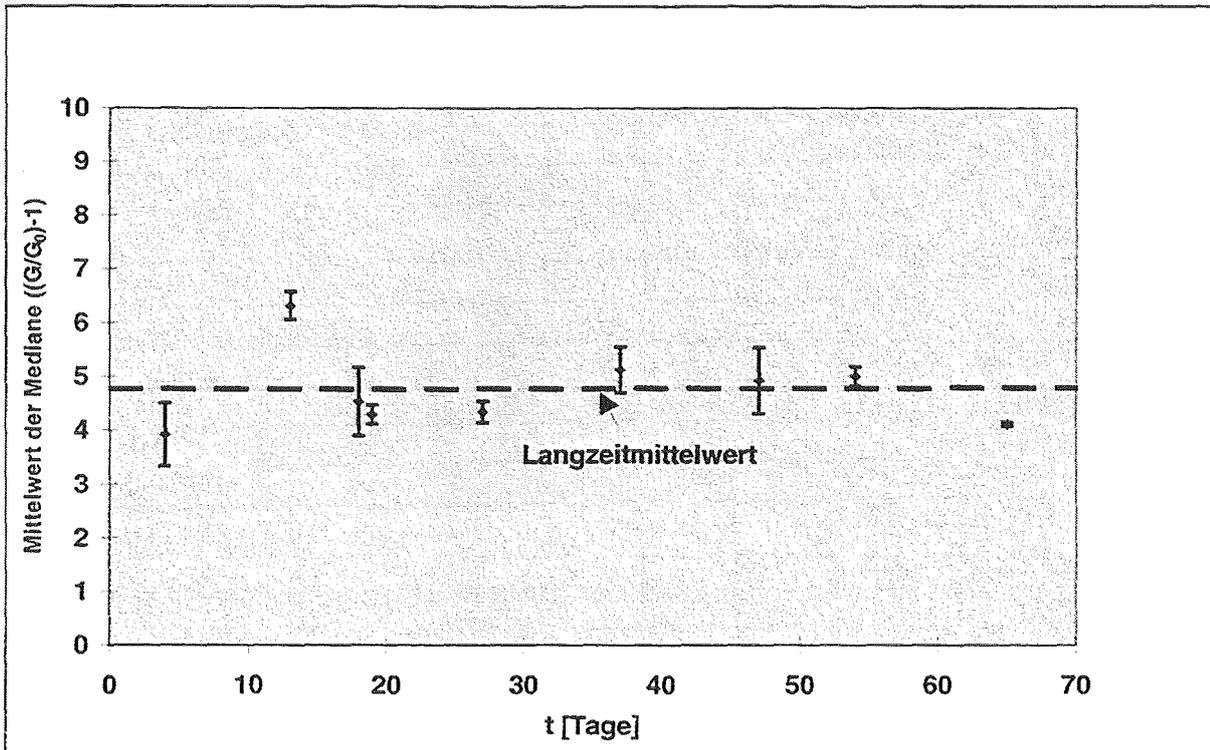


Abbildung 63: Mittelwert des Medians der 38 Sensorelemente aus fünf Testgaspulsen. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an.

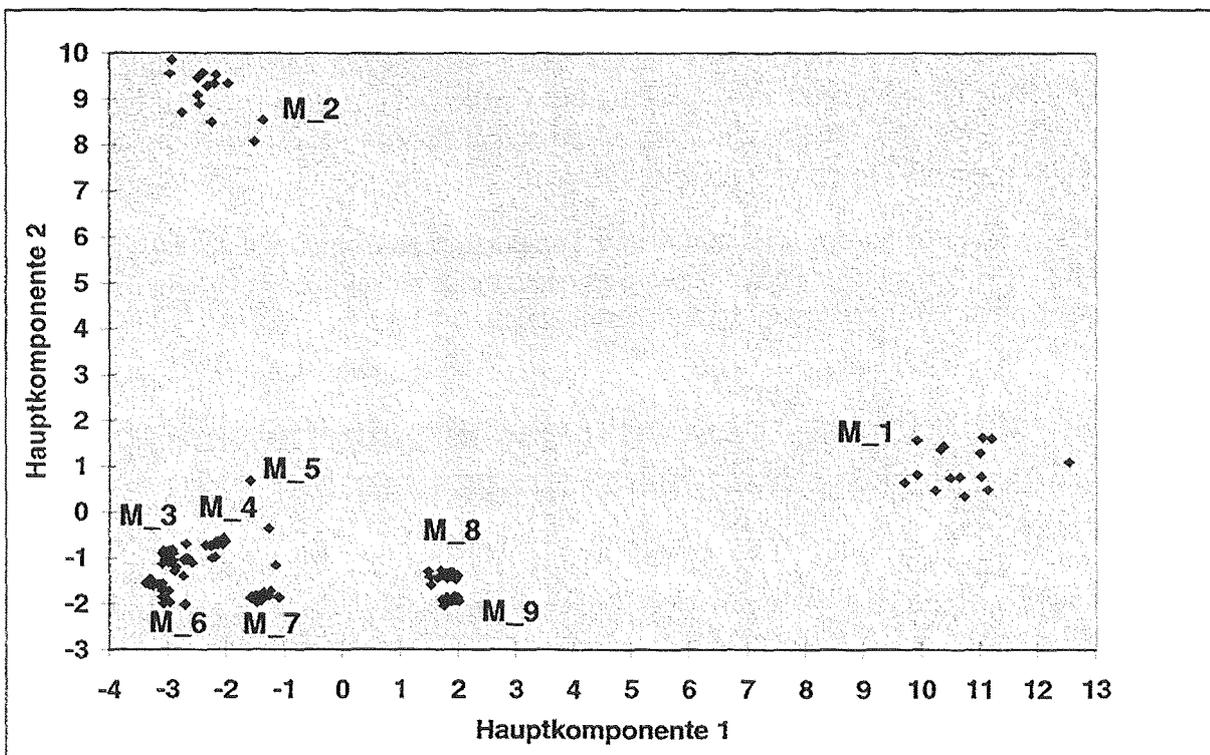


Abbildung 64: Hauptkomponentendiagramm der Muster von Mikroarray I (IBAD) für 100 ppm Ammoniakpulse bei 300..250 °C, (Messungen an verschiedenen Tagen: M_1 bis M_9)

Zur Überprüfung der Stabilität der Signalmuster über einen Zeitraum von 60 Tagen wurde eine Hauptkomponentenanalyse durchgeführt (Abbildung 64). Die Berechnung der Signalmuster ist im vorigen Kapitel beschrieben. Es wurden die letzten 10 Meßzyklen des ersten Testgaspulses der jeweiligen Meßreihe verwendet. Nach den ersten zwei Meßreihen (18 Tage nach der ersten Messung) verringerten sich die Unterschiede durch die zunehmende Gleichheit der Signalmuster, d.h. es wird ein stabiler Zustand erreicht.

6.7 Wirkung einer durch thermische CVD abgeschiedenen SiO₂-Membran

Als Vergleich zu den mit dem IBAD-Verfahren hergestellten SiO₂-Membranen, wurde die Wirkung einer ca. 2 nm dünnen, durch thermische CVD hergestellten SiO₂-Membran (Herstellung s. Kapitel 3.1.3) auf die sensorischen Eigenschaften eines Mikroarrays mit den Prüfgasen NH₃, CO, Propan und NO₂ untersucht. Die Dicke der SiO₂-Schicht wurde mit SNMS (s. Kapitel 5.3) ermittelt. Die verwendete Nomenklatur für die Bezeichnung der Mikroarrays ist in Kapitel 3.1.4 erklärt.

Die gassensorischen Eigenschaften wurden mit folgenden Kenngrößen charakterisiert: durch die logarithmische Empfindlichkeit β (s. Kapitel 2.3), die relative Leitfähigkeitsänderung für einen 100 ppm Puls des jeweiligen Prüfgases, die Nachweisgrenze (s. Kapitel 2.3) und die Ansprechzeit t_{90} für 100 ppm (s. Kapitel 2.3). Die angegebenen Konzentrationen sind die Ist-Werte der Massendurchflußregler (s. Kapitel 3.2.1). Die Gaspulse wurden in der Reihenfolge aufsteigender Konzentration gemessen, anschließend wurde die Pulsfolge in gleicher Weise wiederholt. Das in den Abbildungen 65 bis 67 dargestellte Mediansignal der 40 Sensorelemente für verschiedene Konzentrationen ist der Mittelwert aus den beiden Meßreihen.

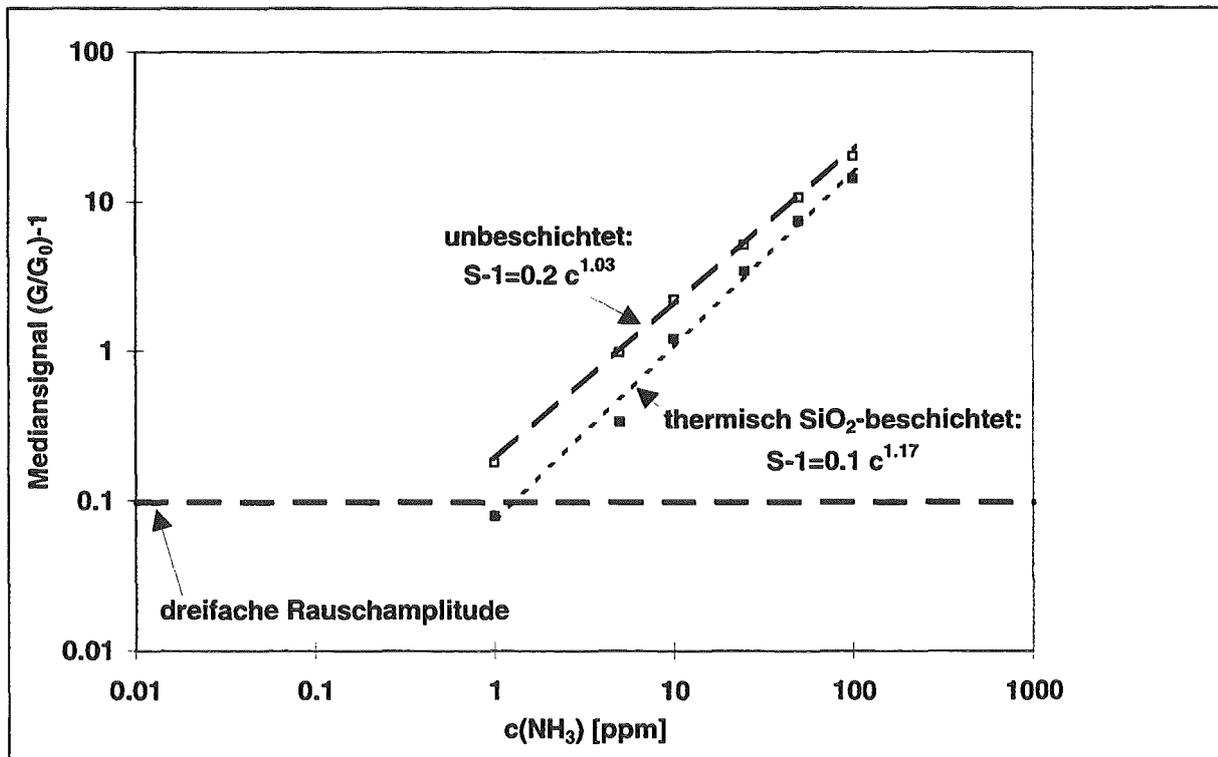


Abbildung 65: Kalibrierkurven von Mikroarray K bzw. K(Therm-CVD) für NH₃ bei einer homogenen Betriebstemperatur von 250 °C. Die eingezeichneten Linien geben Kurven wieder, die durch Anpassung mit Potenzfunktionen $S - 1 = \alpha \cdot c^\beta$ ermittelt wurden.

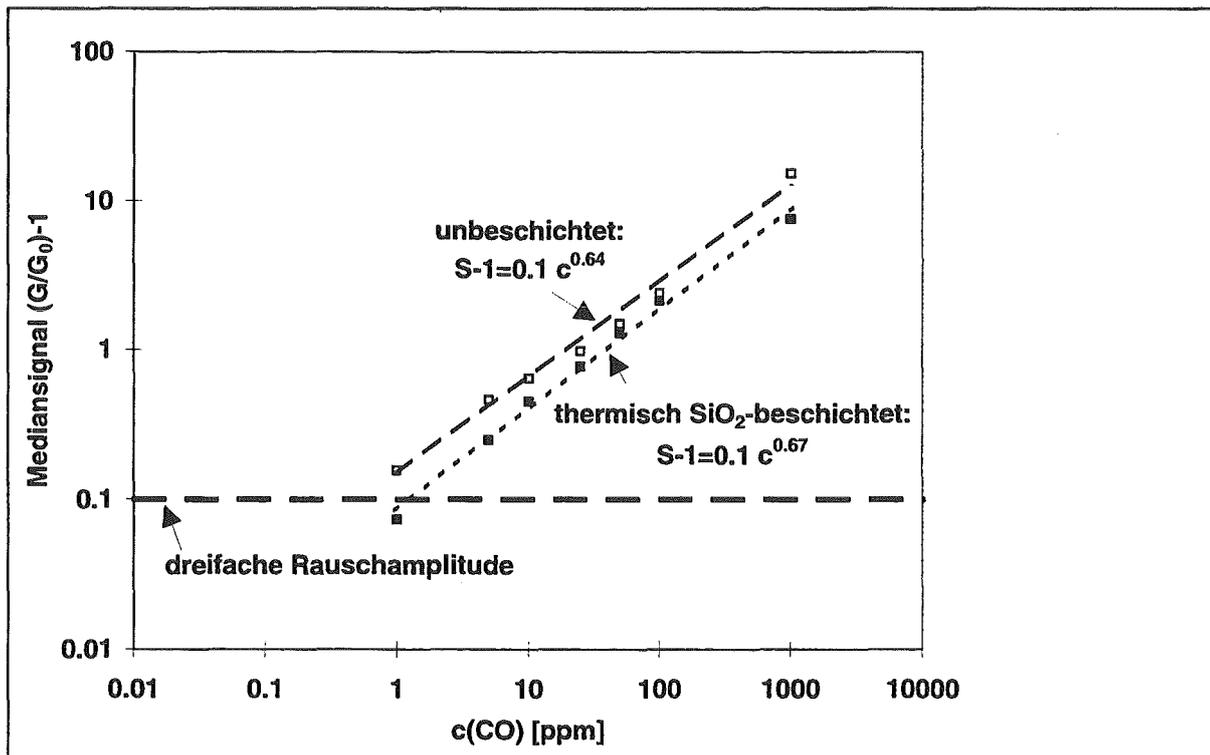


Abbildung 66: Kalibrierkurven von Mikroarray K bzw. K(Therm-CVD) für CO bei einer homogenen Betriebstemperatur von 250 °C. Die eingezeichneten Linien geben Kurven wieder, die durch Anpassung mit Potenzfunktionen $S-1 = \alpha \cdot c^\beta$ ermittelt wurden.

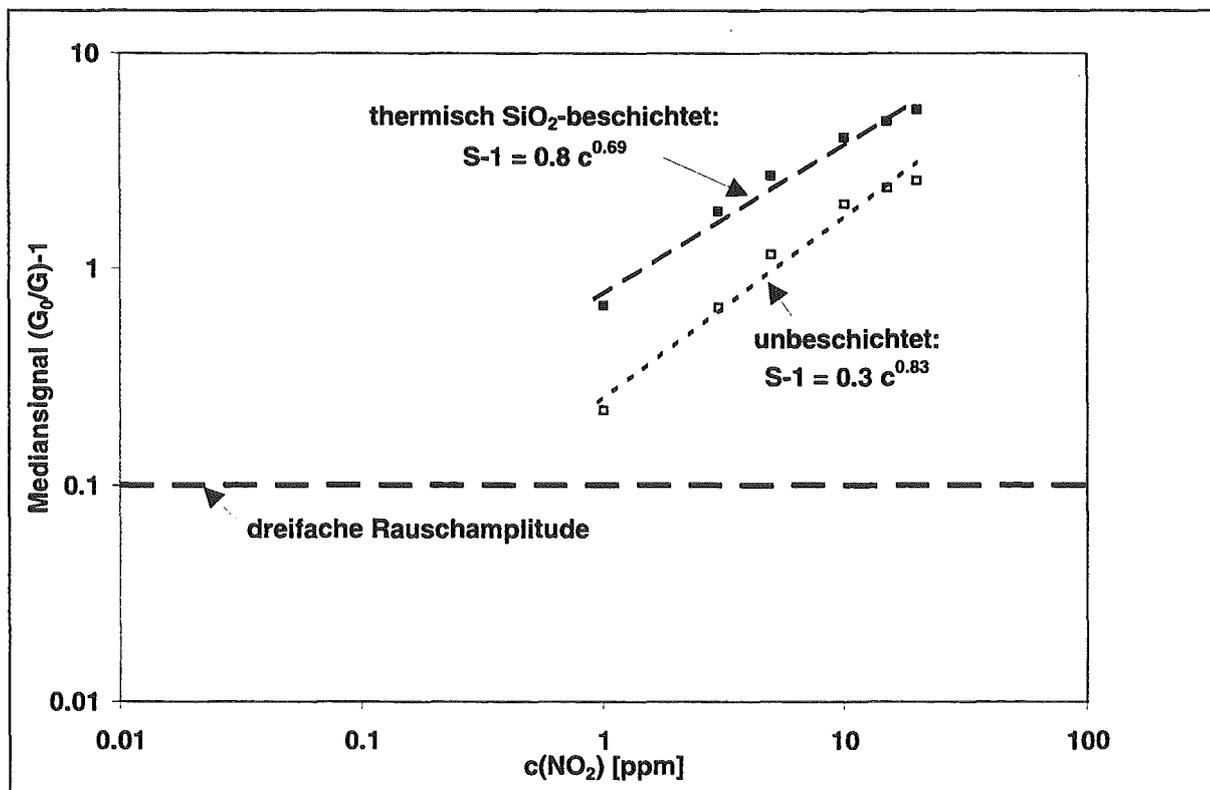


Abbildung 67: Kalibrierkurve von Mikroarray K bzw. K(Therm-CVD) für NO_2 bei einer homogenen Betriebstemperatur von 250°C. Die eingezeichneten Linien geben Kurven wieder, die durch Anpassung mit Potenzfunktionen $S-1 = \alpha \cdot c^\beta$ ermittelt wurden.

Die durch thermische CVD hergestellte SiO₂-Schicht bewirkt eine leichte Erhöhung der Empfindlichkeit β für Ammoniak. Die Nachweisgrenze verschlechtert sich jedoch auf ca. 1 ppm. Bei Kohlenmonoxid bleibt die Empfindlichkeit ungefähr gleich; die Nachweisgrenze verschlechtert sich ebenfalls. Für Propan wird sowohl vor als auch nach der CVD-Beschichtung keine signifikante Empfindlichkeit gefunden. Die Nachweisgrenze liegt oberhalb 1000 ppm. Schließlich wird für Stickstoffdioxid eine Verringerung der Empfindlichkeit gefunden, wobei eine Verbesserung der Nachweisgrenze durch die CVD-Beschichtung zu erkennen ist.

Tabelle 26: Gassensorische Kenngrößen von Mikroarray K ohne SiO₂-Beschichtung, bei einer homogenen Betriebstemperatur von 250 °C

	NH ₃	CO	Propan	NO ₂
Empfindlichkeit β	1.0	0.6	-	0.83
G/G ₀ (100 ppm)	21.2	3.4	1.1	3.6 (20 ppm)
Nachweisgrenze [ppm]	0.5	0.5	-	0.5
t ₉₀ (100 ppm)[sec]	75 ± 2	71 ± 3	-	216 (20 ppm)

Tabelle 27: Gassensorische Kenngrößen von Mikroarray K(Therm-CVD), bei einer homogenen Betriebstemperatur von 250 °C

	NH ₃	CO	Propan	NO ₂
Empfindlichkeit β	1.2	0.7	-	0.69
G/G ₀ (100 ppm)	15.3	3.1	1.1	6.5 (20 ppm)
Nachweisgrenze [ppm]	1.0	1.0	-	0.1
t ₉₀ (100 ppm)[sec]	229 ± 6	260 ± 10	-	261 (20 ppm)

Das unbeschichtete Mikroarray zeigt bei einer homogenen Betriebstemperatur von 250 °C Ammoniak die größte Empfindlichkeit, danach folgt NO₂ und Kohlenmonoxid. Propan wird im Konzentrationsbereich zwischen 1 und 1000 ppm nur sehr schlecht nachgewiesen, deutliche Signale zeigen sich erst oberhalb 100 ppm.

Das CVD-beschichtete Gassensor-Array zeigt für die untersuchten Gase die gleiche Reihenfolge in der Empfindlichkeit. Insofern ist der Einfluß der SiO₂-Membran auf die Selektivität der Sensorelemente nicht besonders stark. Der Vergleich der t₉₀-Zeiten für 100 ppm Pulse der Gase Ammoniak und Kohlenmonoxid zeigt, daß durch die CVD-Beschichtung ein Anstieg um das drei- bis vierfache erfolgt. Bei Stickstoffdioxid fällt die Zunahme der Ansprechzeit allerdings deutlich geringer aus.

6.8 Diskussion der Ergebnisse

6.8.1 Wirkung der SiO₂-Membranen auf die Unterscheidbarkeit bei unterschiedlichen Betriebstemperaturen

Um die Wirkung der mit dem IBAD-Verfahren abgeschiedenen SiO₂-Membranen auf die Unterscheidbarkeit für die Gase Stickstoffdioxid, Kohlenmonoxid, Ammoniak, Propan und Methan genauer zu untersuchen, wurden die Signalmuster unbeschichteter und SiO₂-beschichteter Mikroarrays mittels Hauptkomponentenanalyse (s. Kapitel 2.3) ausgewertet.

Für das Mikroarray G wurden die Signalmuster für die Gase Stickstoffdioxid, Kohlenmonoxid, Ammoniak und Propan vor und nach der Beschichtung mit einer SiO₂-Membran (Membrangradient 12..10 nm) bei Betrieb mit einem Temperaturgradienten von 250..240 °C mittels Hauptkomponentenanalyse ausgewertet. Das unbeschichtete Mikroarray G zeigt für das Signalmuster von Stickstoffdioxid eine große Abweichung relativ zu dem der Luft, was damit erklärt werden kann, daß das Maximum der Empfindlichkeit für Stickstoffdioxid zwischen 230 und 250 °C liegt und sich schon für eine Temperaturdifferenz von 10 °C ein charakteristisches Leitfähigkeitsmuster ergibt. Das Signalmuster von Kohlenmonoxid stimmt mit dem der Luft annähernd überein, dagegen wird für Ammoniak eine leichte Abweichung gefunden. Durch die IBAD-Beschichtung verringert sich der Unterschied Stickstoffdioxid zu Luft stark, während für Kohlenmonoxid und Ammoniak eine Vergrößerung der Unterschiede zu Luft festzustellen ist. Die Ursachen für diese Effekte werden in Abschnitt 6.8.2 genauer diskutiert.

Desweiteren wurde für das unbeschichtete Mikroarray G auch ein Temperaturgradient von 250..300 °C angewendet. Es wurde eine vergleichbare Unterscheidbarkeit der Signalmuster der Gase Stickstoffdioxid, Ammoniak und Kohlenmonoxid relativ zu Luft gefunden. Das Mikroarray G(IBAD) wurde mit paralleler und antiparalleler Kombination von Membrangradient und Temperaturgradient von 250..300 °C betrieben. Im Vergleich zu den Ergebnissen des unbeschichteten Mikroarrays G wurde eine Verringerung der Unterscheidbarkeit für die Ammoniak und Kohlenmonoxid für die parallele Kombination ermittelt. Für die antiparallele Betriebsweise wurde dagegen eine verbesserte Unterscheidungsfähigkeit für Ammoniak und Kohlenmonoxid bestimmt. Dies stimmt mit Ergebnissen von Ehrmann [61] überein, der mit der antiparallelen Betriebsweise auch eine bessere Unterscheidungsfähigkeit für organische Gase gefunden hatte.

In den nachfolgenden Abschnitten sollen die Wirkung der SiO₂-Membranen bei verschiedenen Betriebsbedingungen auf die Empfindlichkeit, Nachweisgrenze und t₉₀-Ansprechzeit von Mikroarrays näher diskutiert werden.

6.8.2 Gassensorische Wirkung verschiedener SiO₂-Beschichtungen bei nahezu konstanter Temperatur von 250 °C

Im folgenden Abschnitt sollen die gassensorischen Eigenschaften der Mikroarrays K bzw. K(Therm-CVD) (homogene durch thermische Aktivierung abgeschiedene SiO₂-Schicht, mittlere Schichtdicke 2 nm), und Mikroarray G bzw. G(IBAD) (mittlere Schichtdicke 11 nm) miteinander verglichen werden.

Abbildung 68 zeigt die Empfindlichkeit der unbeschichteten und SiO₂-beschichteten Mikroarrays für die Gase Ammoniak, Kohlenmonoxid und Stickstoffdioxid. Für Ammoniak bei beiden Mikroarrays eine Zunahme der Empfindlichkeit durch die Beschichtung zu erkennen. Bei Kohlenmonoxid ist nur bei Mikroarray G(IBAD) eine signifikante Zunahme feststellbar. Der Effekt der Zunahme der Empfindlichkeit für Ammoniak fällt bei den mit dem IBAD-Verfahren hergestellten Beschichtung wesentlich stärker aus. Dies könnte seine Ursache in der Veränderung der Säure-Base Eigenschaften der Oberfläche haben. Ergebnisse der XPS-Untersuchungen an getemperten IBAD-Schichten weisen auf das Vorhandensein einer Mischoxidschicht an der Grenzfläche hin, die zu einer Erhöhung der Acidität der Oberfläche im Vergleich zu nacktem Wolframtrioxid und damit zu einem verbesserten Nachweis von Ammoniak führen sollte. Die SiO₂-Beschichtung bewirkt bei beiden Mikroarrays eine Verringerung der Empfindlichkeit für Stickstoffdioxid.

In Abbildung 69 sind die Nachweisgrenzen für die Gase Ammoniak, Kohlenmonoxid und Stickstoffdioxid gezeigt. Die SiO₂-Beschichtung führt bei beiden Mikroarrays mit Ausnahme von Mikroarray K(Therm-CVD) für Stickstoffdioxid zu einer Verschlechterung der Nachweisgrenze. Die durch thermische CVD abgeschiedene SiO₂-Schicht führt bei Mikroarray K zu einer leichten Verringerung der Empfindlichkeit für Stickstoffdioxid, aber zu einer Verbesserung der Nachweisgrenze. Im Unterschied dazu bleibt die Empfindlichkeit für Stickstoffdioxid für das beschichtete Mikroarray G(IBAD) annähernd gleich, die Nachweisgrenze wird jedoch schlechter. Ursache für diesen Effekt könnte der im Vergleich zu Ammoniak oder Propan unterschiedliche Nachweismechanismus des Stickstoffdioxids sein. Stickstoffdioxid chemisorbiert in gleicher Weise wie Sauerstoff als Elektronenakzeptor in ionischer Form an der Oberfläche des Metalloxids. Durch die IBAD-Beschichtung, die eine Kombination aus Aufwachsen der Schicht und gleichzeitigem Zerstäuben durch den Ionenstrahl darstellt, könnte die für den Nachweismechanismus notwendige Oberfläche des Metalloxids verringert und damit der NO₂-Nachweis verschlechtert werden.

Die Ansprech-Zeiten t_{90} der Mikroarrays K und G liegen für die Gase Ammoniak und Kohlenmonoxid in der Größenordnung von 50 Sekunden (s. Abbildung 70). Vergleicht man die Wirkung der durch thermische CVD abgeschiedenen SiO₂-Membran mit durch IBAD-Verfahren hergestellten Schicht, so wird durch die thermische Beschichtung eine stärkere Zunahme der t_{90} -Zeit für Ammoniak und Kohlenmonoxid verursacht. Dies könnte durch die unterschiedlichen Dichte der SiO₂-Membranen bedingt sein. Im Gegensatz zur thermisch aktivierten Abscheidung, die bei 350 °C Substrattemperatur stattfand, wurde die IBAD-Schicht bei Raumtemperatur abgeschieden. Dabei wird Kohlenstoff aus dem Vorläufermolekül Phenyltriethoxysilan in die aufwachsende Schicht eingebaut, der dann bei dem anschließenden Temperprozeß bei 300 °C in Raumluft entfernt wird und zu einer gasdurchlässigeren Schicht führt [11], die höchstwahrscheinlich eine geringere Dichte aufweist. Die durch thermische

CVD abgeschiedene SiO₂-Membran mit einer mittleren Schichtdicke von 2 nm bewirkt also eine stärkere Verschlechterung des zeitlichen Ansprechverhaltens für Gase Ammoniak und Kohlenmonoxid als die durch das IBAD-Verfahren hergestellte SiO₂-Membran mit 11 nm mittlerer Dicke. Für Stickstoffdioxid liegen die Werte der unbeschichteten Mikroarrays alle im Bereich zwischen drei und fünf Minuten. Die durch thermische Aktivierung abgeschiedene SiO₂-Membran bewirkt nur eine leichte Erhöhung der Ansprechzeit, während dagegen durch die IBAD-Beschichtung eine wesentlich stärkere Zunahme beobachtet wird. Die Störung des NO₂-Mechanismus durch die IBAD-Beschichtung scheint auch zu einer Verschlechterung des zeitlichen Ansprechverhaltens zu führen.

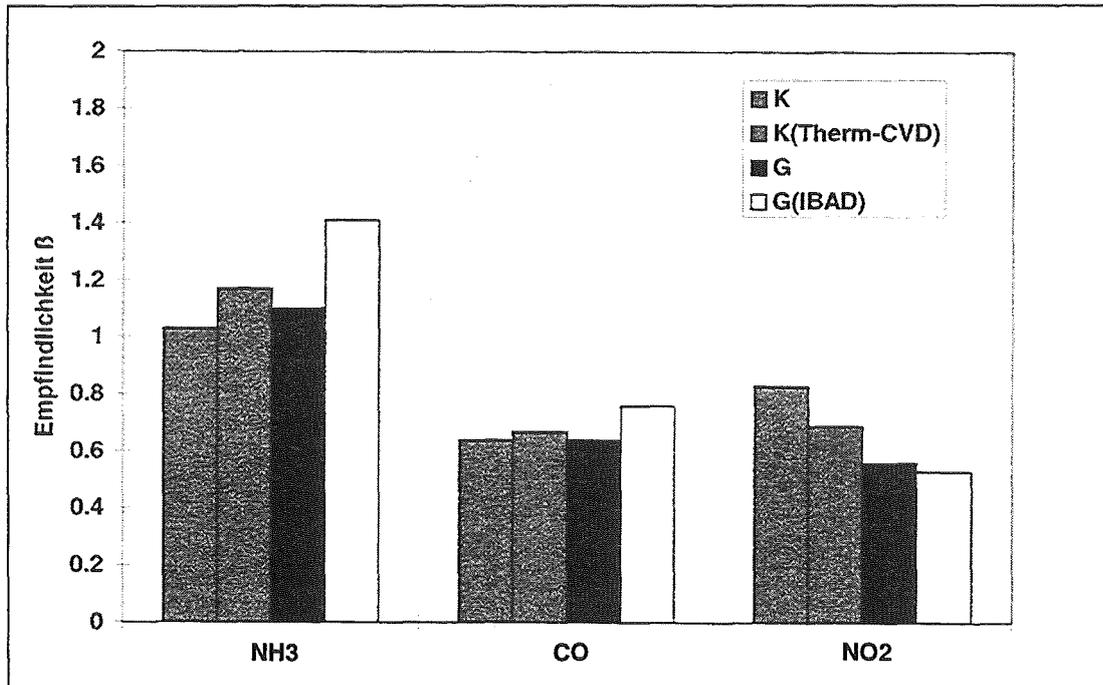


Abbildung 68: Vergleich der Empfindlichkeiten für Ammoniak, Kohlenmonoxid und Stickstoffdioxid bei der Betriebsbedingung 250 ° bzw. 250..240 °C

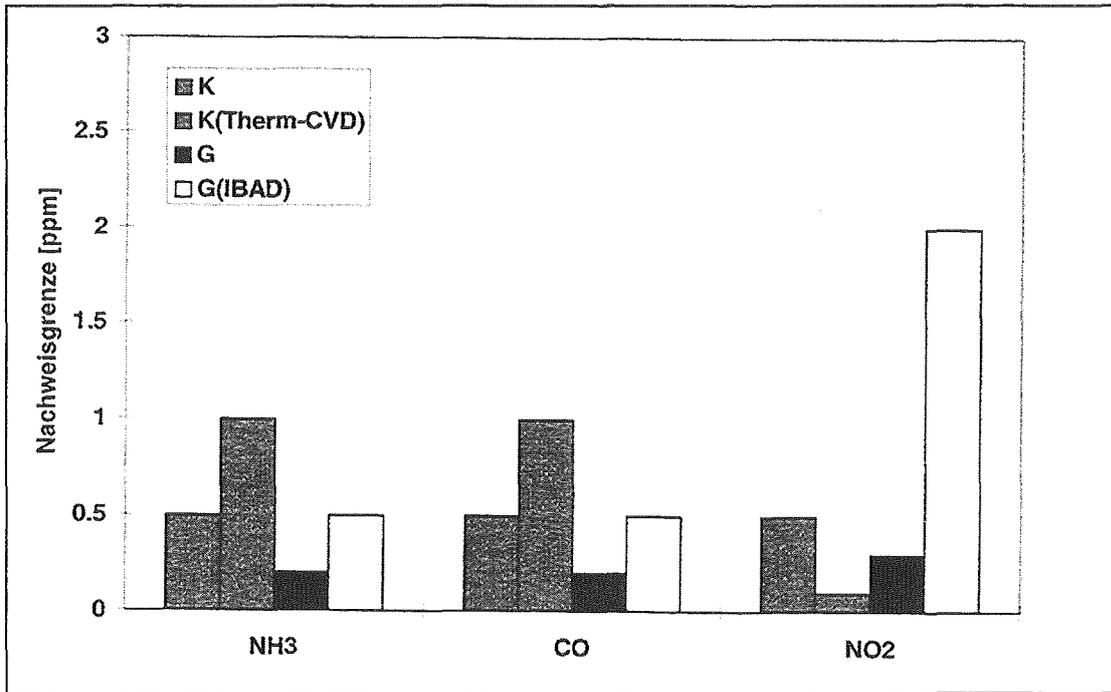


Abbildung 69: Vergleich der Nachweisgrenzen für Ammoniak, Kohlenmonoxid und Stickstoffdioxid bei der Betriebsbedingung 250 ° bzw. 250..240 °C

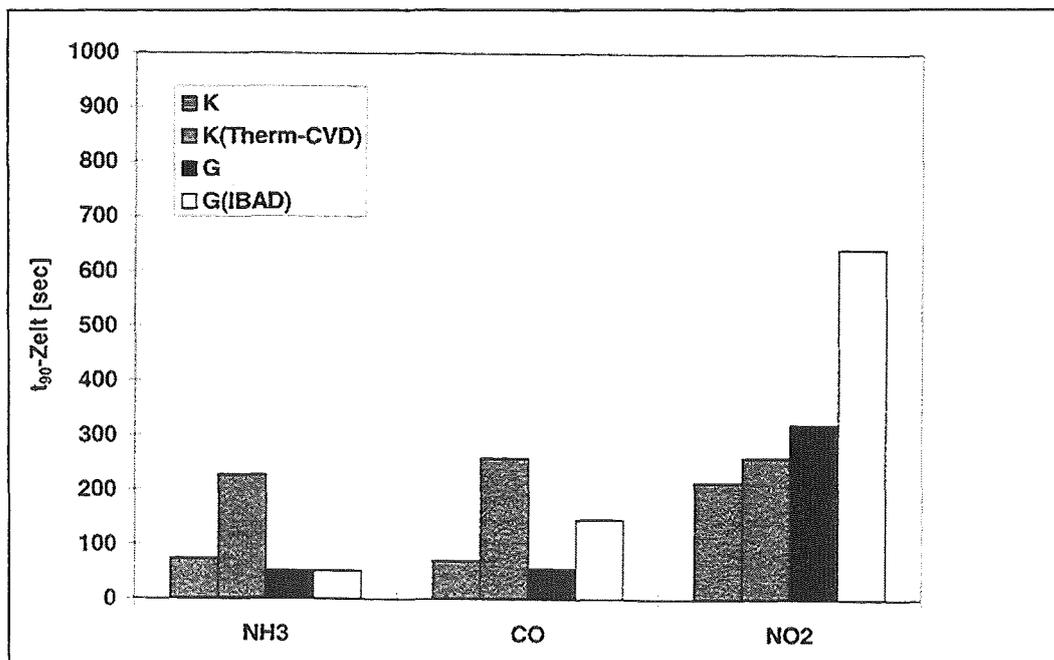


Abbildung 70: Vergleich der t_{90} -Zeiten für Ammoniak, Kohlenmonoxid und Stickstoffdioxid bei der Betriebsbedingung 250 ° bzw. 250..240 °C

6.8.3 Wirkung von SiO₂-Beschichtungen in Kombination mit einem Temperaturgradienten von 250..300 °C bzw. 300..250 °C

Im Unterschied zum vorigen Abschnitt wird die zusätzliche Wirkung eines Temperaturgradienten auf die gassensorischen Eigenschaften von unbeschichteten und SiO₂-beschichteten Mikroarrays miteinander verglichen. In allen Fällen wurde das IBAD-Verfahren für die Beschichtung angewandt. Die Mikroarrays D(IBAD), E(IBAD) und F(IBAD) wurden unter formal gleichen Bedingungen beschichtet, wobei für die Beschichtung von Mikroarray F(IBAD) eine zweite, baugleiche Ionenquelle (s. Kapitel 3.1.2) zum Einsatz kam. Die SNMS-Messungen an einem unter gleichen Bedingungen beschichteten Mikroarray ergaben für alle Mikroarrays eine mittlere Schichtdicke der SiO₂-Membran von 2 nm. Mikroarray G(IBAD) mit einer mittleren Schichtdicke von 11 nm (SiO₂-Membrangradient 12..10 nm) wurde mit paralleler und antiparalleler Kombination von Membran- und Temperaturgradient (s. Kapitel 2.2) betrieben.

In Abbildung 71 ist der Vergleich der Empfindlichkeiten der verschiedenen Mikroarrays für die Gase Ammoniak und Kohlenmonoxid gezeigt. Bei Mikroarray F(IBAD) mit einer mittleren Schichtdicke von 2 nm wird eine Zunahme der Empfindlichkeit für Ammoniak im Vergleich zum unbeschichteten Mikroarray gefunden. Für Mikroarray G mit einer mittleren Schichtdicke von 11 nm wird der umgekehrte Effekt beobachtet. Die Empfindlichkeit für Kohlenmonoxid nimmt durch die Beschichtung nur bei F(IBAD) ab und bleibt bei Mikroarray G(IBAD) etwa konstant. Die zusätzliche Wirkung eines Temperaturgradienten von 250..300 °C führt bei Mikroarray G(IBAD) also zu einer Verschlechterung der Empfindlichkeit für Ammoniak (s. voriges Kapitel). Die Empfindlichkeit für Kohlenmonoxid bleibt dagegen für die parallele Kombination von Membran- und Temperaturgradient ungefähr gleich. Dieser Effekt ist wahrscheinlich damit zu erklären, daß der gassensorische Nachweis für Kohlenmonoxid im Bereich von 250..300 °C ein breites Temperaturmaximum aufweist.

Die Nachweisgrenzen für Ammoniak (s. Abbildung 72) liegen mit Ausnahme von Mikroarray F(IBAD) bei 0.5 ppm und besser. Die Werte für Kohlenmonoxid sind im Bereich von 0.5 bis 3 ppm zu finden.

Die Ansprech-Zeiten (t_{90}) für Ammoniak und Kohlenmonoxid (s. Abbildung 73) liegen in der Größenordnung von 50 bis 100 Sekunden. Bei Mikroarray G(IBAD) wird für die parallele bzw. antiparallele Betriebsweise kein signifikanter Unterschied im zeitlichen Ansprechverhalten gefunden.

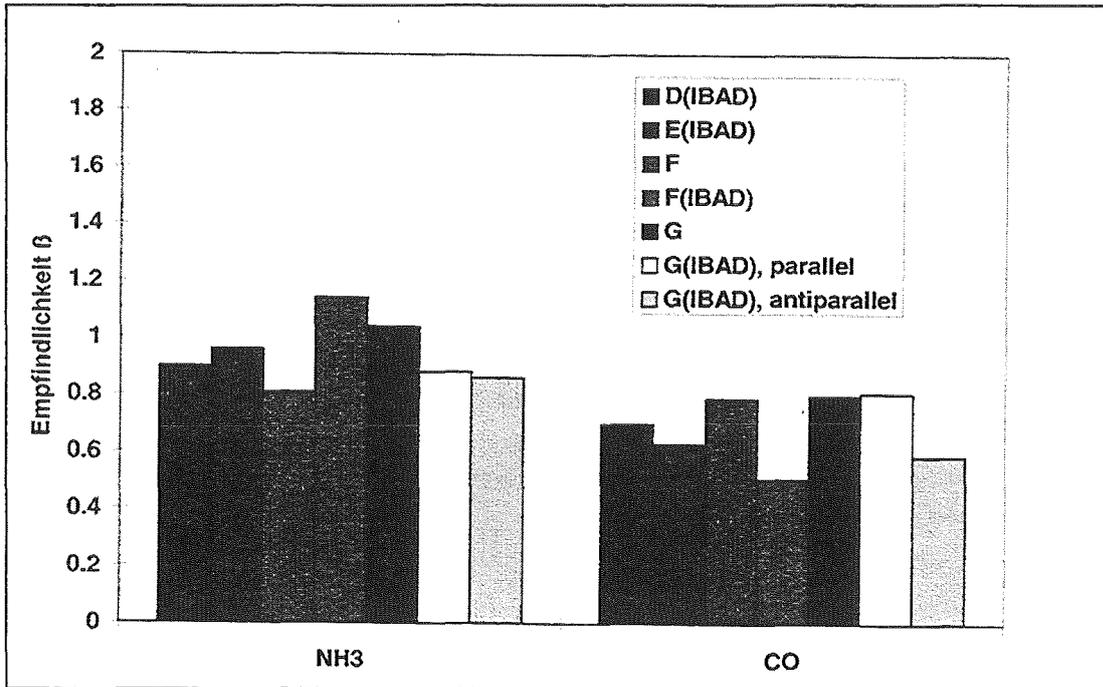


Abbildung 71: Vergleich der Empfindlichkeiten für Ammoniak und Kohlenmonoxid bei der Betriebsbedingung 250..300 ° C bzw. 300..250 ° C (G(IBAD), antiparallel)

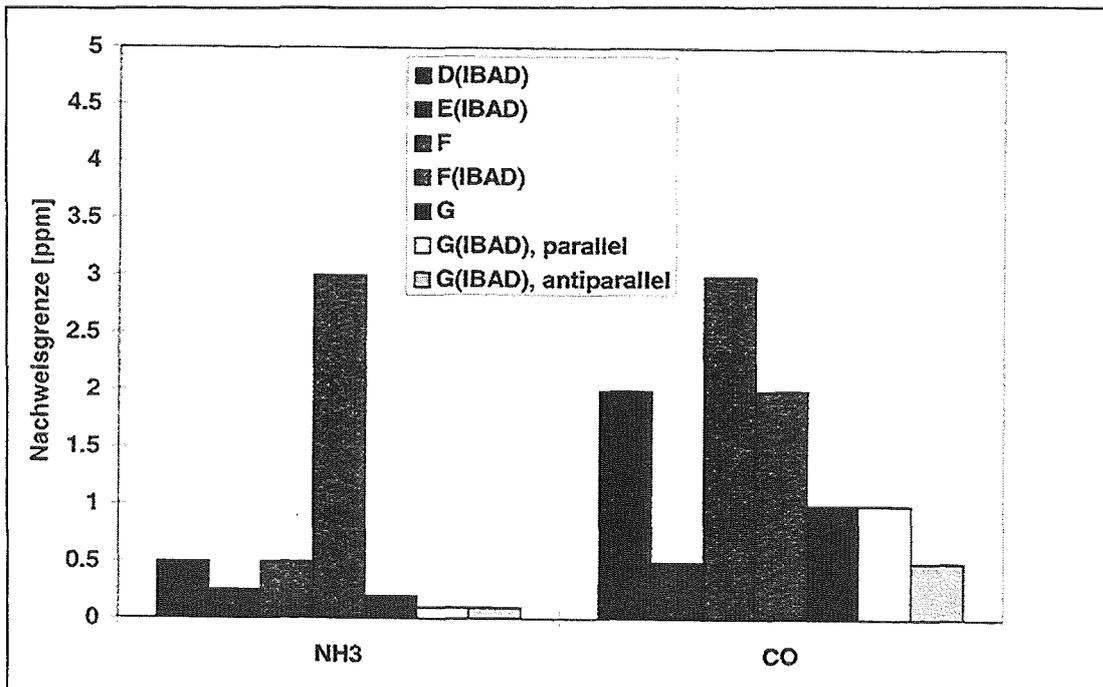


Abbildung 72: Vergleich der Nachweisgrenzen für Ammoniak und Kohlenmonoxid bei der Betriebsbedingung 250..300 ° C bzw. 300..250 ° C (G(IBAD), antiparallel)

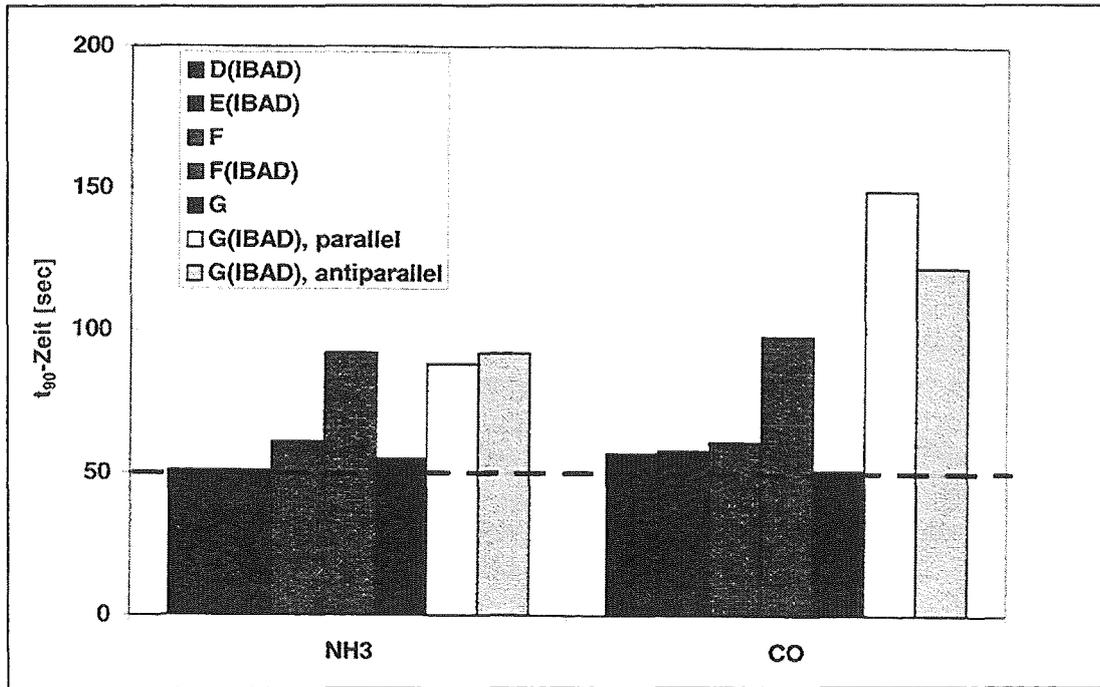


Abbildung 73: Vergleich der t_{90} -Zeiten für Ammoniak und Kohlenmonoxid bei der Betriebsbedingung 250..300 °C bzw. 300..250 °C (G(IBAD), antiparallel)

6.8.4 Abschließende Bewertung der Wirkung von SiO₂-Gradientenmembranen auf das gassensorische Verhalten

Die Beschichtung von gesputterten WO₃-Filmen mit SiO₂ variierender Dicke, die durch parallele Elektroden in Sensorsegmente unterteilt sind, führt zu einer Verbesserung der Gasunterscheidungsfähigkeit solcher Mikroarrays. Die beste Unterscheidungsfähigkeit für die Gase Ammoniak, Kohlenmonoxid und Stickstoffdioxid wird für eine SiO₂-Beschichtung mit einer mittleren Dicke von 8 nm in Kombination mit einem Temperaturgradienten von 250..300 °C gefunden (s. Kap. 6.1.4). Für eine mittlere Dicke von 11 nm und einem Membrangradienten (10..12 nm) stellte sich die antiparallele Kombination von Membrangradient und Temperaturgradient (s. Kap. 2.2) von 300..250 °C als beste Betriebsbedingung hinsichtlich der Unterscheidbarkeit von Ammoniak und Kohlenmonoxid heraus. Die Alkane Methan und Propan werden sowohl von unbeschichteten als auch IBAD-beschichteten Mikroarrays nur mit geringer Empfindlichkeit nachgewiesen. Katalytische Effekte der SiO₂-Membran, die zu einem empfindlicheren Nachweis organischer Gase führen, wie sie von Ehrmann [61] gefunden wurden, konnten nicht beobachtet werden.

Der Gewinn an Unterscheidungsfähigkeit wird jedoch durch eine geringfügige Verschlechterung der Nachweisgrenzen und des zeitlichen Ansprechverhaltens erkauft. Die mittleren t₉₀-Ansprechzeiten liegen für Ammoniak und Kohlenmonoxid aber immer noch im Bereich von 50 bis 100 Sekunden, was für viele praktische Anwendungen akzeptabel ist. Auch die Nachweisgrenzen für Ammoniak, Kohlenmonoxid und Stickstoffdioxid sind im Bereich oder sogar noch unterhalb der entsprechenden MAK-Werte [63] (s. Tabelle 28), was die Anwendung der SiO₂-beschichteten WO₃-Mikroarrays als Schadgasmelder erlaubt.

Tabelle 28: MAK-Werte [63]:

	CO	NO ₂	Propan	Methan	Ammoniak
Konz.[ppm]	30	5	1000	1000	50

7. Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, durch die Beschichtung mit einer dünnen gaspermeablen SiO₂-Membran inhomogener Dicke die Selektivität der einzelnen Sensorelemente eines Wolframtrioxid-Gassensor-Mikroarrays zu differenzieren, um damit das Unterscheidungsvermögen des Arrays für Gase einzustellen. Als Modellgase für die Prüfung der gassensorischen Eigenschaften wurden Stickstoffdioxid, Kohlenmonoxid, Propan, Methan und Ammoniak eingesetzt. Zur Beschichtung ist eine ionenstrahlgestützte Gasphasenabscheidung (IBAD-Verfahren) angepaßt worden, die das Dichteprofil eines Ionenstrahls ausnutzt, das durch eine zwischen Ionenquelle und Substrat sitzende Schlitzblende erzeugt wird. Mit zunehmendem Abstand von der Schlitzblende sinkt die Ionenstrahldichte, sodaß sich lateral unterschiedliche Depositionsraten einstellen, die eine kontinuierliche ändernde Dicke der abgeschiedenen SiO₂-Membran bewirken. Als Ausgangssubstanz wurde Phenyl-triethoxy-silan bei einem Druck von 10⁻² mbar eingesetzt, wobei das zu beschichtende Mikroarray Raumtemperatur hatte. Zum Vergleich wurden auch lateral homogene SiO₂-Schichten durch Gasphasenabscheidung mit thermischer Aktivierung hergestellt. Als zusätzliches Mittel zur Differenzierung der Selektivität der einzelnen Sensorelemente sind auch Temperaturunterschiede zwischen den Sensorelementen eingesetzt worden, die durch eine unterschiedliche Beheizung mit den vier Heizelementen des Mikroarrays erreicht werden.

Um die gassensorisch aktive Metalloxidschicht zu charakterisieren, wurde der Einfluß unterschiedlicher Temperbedingungen auf die kristallinen Eigenschaften von Wolframtrioxid-Modellproben mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) untersucht. Es wurde bei 500, 600 und 700 °C jeweils eine, acht und sechzehn Stunden an Raumluft getempert. Die XRD-Beugungsmuster waren für die verschiedenen Bedingungen sehr ähnlich. Sie waren zwar mit keiner bekannten Wolframtrioxid-Modifikation vollkommen identisch, zeigten aber für die orthorhombische Modifikation die größte Übereinstimmung. Die Bestimmung der mittleren Kristallitgrößen nach der Scherrer-Methode lieferte Werte, die in der Größenordnung von 60 bis 80 nm lagen. Für die weiteren gassensorischen Untersuchungen wurde Wolframtrioxid verwendet, das bei 600 °C/16h und 700 °C/1h getempert wurde.

Ferner erfolgte eine Charakterisierung der Oberflächenmorphologie nackter Wolframtrioxid-Schichten als auch ungetemperter und getemperter SiO₂-Membranen mit Raster-Kraft-Mikroskopie. Für die mit dem IBAD-Verfahren bei Raumtemperatur abgeschiedene Si:C:O-Schicht wurde eine mittlere Rauigkeit von unter einem nm gefunden. Nach dem anschließenden Tempern zur Entfernung des Kohlenstoffs bei 300 °C an Raumluft erhöhte sich die mittlere Rauigkeit des gebildeten SiO₂ auf zwei bis drei nm.

Eine tiefenaufgelöste chemische Charakterisierung der SiO₂-Membranen erfolgte mit Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS), röntgenangeregter Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) und Raster-Augerelektronen-Spektroskopie (AES). Die Bestimmung der Schichtdicke mit SNMS ergab für die durch thermische Aktivierung hergestellten SiO₂-Schichten Schichtdicken bis zu 5 nm bei einer Beschichtungszeit von 3 Stunden und 350 °C Substrattemperatur. Für das IBAD-Verfahren ohne Verwendung der Schlitzblende wurde für die gleiche Dauer eine zwanzigmal höhere Dicke von 100 nm gefunden. Durch den Einsatz der Schlitzblende wurden mittlere Schichtdicken in der Größenordnung mehrerer nm und ein Dickegradient von einigen nm/mm erreicht. Die XPS-Spektren zeigten die Signale für Silizi-

um und Sauerstoff wie sie für SiO_2 zu erwarten sind. Allerdings war die Si 2p- Bindungsenergie im Vergleich zu einer durch thermische Oxidation hergestellten SiO_2 -Schicht zu niedrigeren Bindungsenergien hin verschoben, was auf ein stark gestörtes SiO_2 -Gitterwerk hindeutet. Die getemperte SiO_2 -Schicht enthielt keinen Kohlenstoff mehr. Mit XPS-Messungen an Mikroarrays mit den gleichen SiO_2 -Membranen liessen sich Schichtdicken in ähnlicher Größenordnung wie mittels SNMS abschätzen. Die Form des Dickegradienten wurde mit Raster-Augerelektronen-Spektroskopie charakterisiert. Durch die Messung von zehn entlang des Detektorfeldes gelegenen Mikrobereichen wurde für die Seite des Arrays, die sich bei der Beschichtung in der Nähe der Spaltblende befand, über einen Bereich von 1.5 mm Länge ein Gradient von 3 nm/mm abgeschätzt. An dem selben Mikroarray wurden durch SNMS-Messungen an zwei kreisrunden Bereichen von 3 mm Durchmesser im Abstand von 1.5 mm zum Rand des Metalloxidfilms und 5 mm zueinander mit einer neuen Auswertemethode mittlere Steigungen von 11 nm/mm bzw. 1 nm/mm ermittelt, bei einer Gesamtvariation der Dicke über das Array von 4..17 nm.

Um die gassensorischen Eigenschaften der mit inhomogenen SiO_2 -Membranen beschichteten WO_3 -Mikroarrays zu prüfen, wurden pulsformige Expositionen mit den Gasen Stickstoffdioxid, Kohlenmonoxid, Propan, Methan und Ammoniak an drei Mikroarrays mit unterschiedlich dicken SiO_2 -Schichten durchgeführt. Die IBAD-Beschichtung mit SiO_2 bewirkt bei konstant 250 °C, die Ausbildung von charakteristischen Leitfähigkeitsunterschieden bei den Metalloxidsensorelementen des Mikroarrays, die eine gute Unterscheidbarkeit ermöglichen. Wie die gassensorische Überprüfung von 40streifigen Mikroarrays mit 3 nm und 8 nm mittlerer Dicke der SiO_2 -Keilschicht ergab, bewirkt diese bereits eine gute Unterscheidbarkeit für die Gase Ammoniak und Kohlenmonoxid im Vergleich zum unbeschichteten Mikroarray,. Die Nachweisgrenzen des beschichteten Mikroarrays mit der mittleren Schichtdicke von 8 nm liegen für Ammoniak und Kohlenmonoxid bei etwa 0.5 ppm und für Stickstoffdioxid bei ungefähr 2 ppm. Die t_{90} -Zeiten für 100 ppm Gaspulse von Ammoniak und Kohlenmonoxid betragen sich bei 100 Sekunden. Die Nachweisgrenze von Propan und Methan liegen oberhalb von 100 ppm.

Das nackte Mikroarray zeigt bei Betrieb mit einer Temperaturvariation von 250..300 °C bereits eine Unterscheidungsfähigkeit für Ammoniak und Kohlenmonoxid. Das Unterscheidungsvermögen für die Gase Stickstoffdioxid, Kohlenmonoxid und Ammoniak wurde jedoch durch eine SiO_2 -Keilmembran mit 8 nm mittlerer Dicke deutlich verbessert. Dabei erwies sich der parallele Anstieg von Temperatur und Membrandicke als besser als die gegensinnige Orientierung. Für eine Temperaturvariation von 300..350 °C nimmt der Unterschied in den Signalmustern zwischen Ammoniak und Kohlenmonoxid ab. Allerdings ergibt sich für Propan ein Signalmuster, die seine Unterscheidung ermöglicht, im Gegensatz zum nackten, mit gleicher Temperaturvariation betriebenen Wolframtrioxid-Mikroarray möglich macht.

Der Vergleich des IBAD-beschichteten Wolframtrioxid-Mikroarrays mit einer mittleren Schichtdicke von 8 nm für eine Temperaturvariation von 250..300 °C und 300..350 °C, zeigt eine Abnahme der Empfindlichkeit für Ammoniak, Stickstoffdioxid und Kohlenmonoxid mit steigender mittlerer Temperatur, wobei der Effekt für Kohlenmonoxid geringer ausfällt. Für die Alkane Methan und Propan zeigt einzig Propan bei 300..350 °C einen Nachweis höherer Empfindlichkeit.

Die Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Beschichtung für formal gleiche Bedingungen wurde mit drei Mikroarrays durchgeführt. Für die beiden Beschichtungen mit im Mittel 2 nm Dicke, die mit derselben Ionenquelle in zeitlich aufeinanderfolgender Reihenfolge hergestellt

wurden, ergab sich sehr gute Übereinstimmung. So konnten logarithmische Empfindlichkeiten β für Ammoniak von 0.9 bzw. 0.96 und für Kohlenmonoxid von 0.7 bzw. 0.63 für den Betrieb bei 250..300 °C festgestellt werden. Die Nachweisgrenze für Ammoniak lag jeweils bei 0.5 ppm bzw. 0.25. Es wurden t_{90} -Zeiten für 100 ppm Gaspulse von ungefähr 50 Sekunden ermittelt. Langzeituntersuchungen über 60 Tage zum Nachweisverhalten der SiO₂-beschichteten Mikroarrays für 100 ppm Ammoniak zeigten eine Standardabweichung von 15% des Median-signal vom Langzeitmittel ohne jegliche Tendenz.

Die gassensorische Erprobung der mit nanometerdicken SiO₂-Membranen mit Dickegradient beschichteten Wolframtrioxid-Gassensor-Mikroarrays zeigt somit grundsätzlich eine vorteilhafte Wirkung auf das Gasunterscheidungsvermögen des Wolframtrioxid-Gassensor-Mikroarrays ohne die Empfindlichkeit und die Ansprechzeit unakzeptabel zu beeinträchtigen. Die Nachweisgrenze von Ammoniak konnte sogar durch die SiO₂-Membran gesteigert werden. So wurde im Vergleich zum nackten Wolframtrioxid-Mikroarray eine deutliche Erhöhung der Selektivität für Ammoniak, Kohlenmonoxid und Stickstoffdioxid gegenüber den Alkanen Methan und Propan gefunden. Das Unterscheidungsvermögen zwischen den Gasen durch die, sowohl durch die Membrandicke als auch die Temperatur differenzierten Signale des Mikroarrays, konnte erheblich gesteigert werden im Vergleich zum nur temperaturdifferenzierten nackten Wolframtrioxid-Mikroarray.

Trotz der dämpfenden Wirkung der SiO₂-Beschichtung auf die Signalstärke zeigen die Wolframtrioxid-Mikroarrays mit SiO₂-Membran immer noch ausreichende Empfindlichkeit, um die Gase Ammoniak und Kohlenmonoxid bei einem Zehntel des MAK-Wertes nachzuweisen. Für Stickstoffdioxid liegt die Nachweisgrenze in der Größenordnung des MAK-Wertes. Insofern bieten die Wolframtrioxid-Mikroarrays mit SiO₂-Membran beste Voraussetzungen hochempfindlich die nichtorganischen Bestandteile von Verkehrsemissionen oder landwirtschaftlichen Gerüchen differenziert zu charakterisieren.

8. Literaturverzeichnis

- [1] C.-D. Kohl , "Gassensorik", Kolloquium Sensorik des Zentralbereichs Forschung und Entwicklung der RWE Holding, Essen (1994) 1-16
- [2] M. Egashira, Y. Shimizu, Y. Takako, Sensors and Actuators B, **1** (1990) 108-112
- [3] H. Nanto, T. Kawai, S. Tsubakino "ZnO Thin Film Chemical Sensor for Trimethyl and Dimethylamine Gases" Extended Abstract No. 2018, The Electrochemical Society, Spring Meeting, Honolulu, Hawaii, 6.-21.5.1993
- [4] T. Nomura, H. Murayama, T. Amamoto, Y. Matsuura, Y. Kajiyama, "Development of Auto Damper Control System using Metal Oxide Sensor", Extended Abstract No. 2019, The Electrochemical Society, Spring Meeting, Honolulu, Hawaii, 6.-21.5.1993
- [5] G. Flingelli, T. Scherg, H. Meixner, "Aluminiumvanadat als gassensitives Material für die Überwachung der Luftqualität in Kraftfahrzeugen", VDI Berichte 1255 (1996) 259-264, VDI/VDE-Gesellschaft, Sensoren und Messsysteme, Bad Nauheim 11.3-13.3.96.
- [6] H. Nakagawa, S. Okazaki, S. Asakura, K. Fukuda, H. Akimoto, S. Takahashi, and T. Shigemori, "An Automated Car Ventilation System", Technical Digest of The Seventh International Meeting on Chemical Sensors, Peking, China, 27.7-30.7.98, 187-189
- [7] H. Meixner, U. Lampe, Sensors and Actuators B, **33** (1996) 198-202
- [8] Y.K. Chung, M.H. Kim, W.S. Um, H.S. Lee, S.C. Choi, Proceedings of Topical Symposium IX- "Solid State Chemical and Biochemical Sensors" of the Forum on New Materials of the 9th CIMTEC-World Ceramics Congress and Forum on New Materials, Florence, Italy, 14.6-19.6.1998, 207-214, Techna, Faenza (1999)
- [9] N. Yamzoe, Y. Kurokawa, T. Seiyama, Sensors and Actuators B, **4** (1983) 283-289
- [10] S.R. Morrison, Sensors and Actuators B, **12** (1987) 425-440
- [11] A. Dahlke, Dissertation Universität Karlsruhe (1996)
- [12] M. Fleischer, M. Seth, C.-D. Kohl, H. Meixner, Sensors and Actuators B, **35-36** (1996) 297-302.
- [13] A. Katsuki and K. Fukui, "H₂ selektive gas sensor based on SnO₂", Technical Digest of The Seventh International Meeting on Chemical Sensors, Peking, China, 27.7-30.7.98, 371-373
- [14] " Silica Overlayers Prepared Using Organic Template Molecules on Tin Oxide and its Molecular Sieving Property", N. Kodakari, N. Katada, and M. Niwa, Chem. Vap. Deposition, **3**, No. 1 (1997) 59-66

- [15] P. Althainz, J. Goschnick, "Gassensor-Mikrosystem für den simultanen Nachweis von Gasen in der Atmosphäre" KFK-Nachr. **1** (1994) 42
- [16] D. Kohl, Sensors and Actuators B, **18** (1989) 71-113
- [17] P.T. Moseley, B.C. "Tofield Solid State Gas sensors" Adam Hilger, Bristol (1987)
- [18] J.T. Tamaki, M. Nagaishi, Y. Teraoka, N. Miura, N. Yamazoe, Surface Science, **221** (1989) 183-196
- [19] H. Kaiser, "Zum Problem der Nachweisgrenze", Z. analyt. Chem., **209** (1965) 1-18
- [20] K.R. Beebe, B.R. Kowalski, Anal. Chem., **59** (1987) 1007-1017
- [21] R.G. Brereton, Chemometrics, Ellis Horwood, New York (1990)
- [22] "Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie Wolfram Ergänzungsband B2", Springer Verlag (1979)
- [23] G. Schütt, Dissertation Universität Karlsruhe (1997)
- [24] S.K. Deb, Philos. Mag., **27** (1973) 801-822
- [25] D. Smith, J.F. Vetelino, R.S. Falconer, E.L. Wittman, Sensors and Actuators B, **13-14** (1993) 264-268
- [26] M. Penza, M.A. Tagliente, L. Mirengi, C. Geradi, C. Martucci, G. Cassano, Sensors and Actuators B, **50** (1998) 9-18
- [27] J. Tamaki, Z. Zhang, K. Fujimori, M. Akiyama, T. Harada, N. Miura, N. Yamazoe, J. Electrochem. Soc., **141**, No. 8 (1994) 2207-2210
- [28] W.S. Rees, "CVD of Nonmetals", VCH, Weinheim (1996)
- [29] H.J. Tiller, J. Wienke, J. Meyer, J. Electrochemical Soc., **141**, No. 2 (1994)
- [30] D.M. Dobkin, S. Mokhtari, M. Schmidt, A. Pant, R. Robinson, A. Sherman, J. Electrochemical Soc., **142**, No. 7 (1995) 2332-2340
- [31] C.P. Chang, C.S. Pai, J.J. Hiseh, J. Appl. Phys. **67** (4) (1990) 2119-2126
- [32] C.P. Chang, C.S. Pai, J. Appl. Phys. **68** (2) (1990) 793-801
- [33] D. Leinen, A. Fernandez, J.P. Espinos, T.R. Belderrain, A.R. Gonzalez-Elipe, Thin Solid Films, **241** (1994) 198-201
- [34] D. Leinen, A. Caballero, A. Fernandez, J.P. Espinos, A. Justo, A.R. Gonzalez-Elipe, J.M. Martin, B. Maurin-Perrier, Thin Solid Films, **272** (1996) 99-106
- [35] J.P. Espinos, A. Fernandez, A. Caballero, V.M. Jimenez, J.C. Sanchez-Lopez, L. Contreras, D. Leinen, A.R. Gonzalez-Elipe, Chem. Vap. Deposition, **3** No. 4 (1997) 219-226

- [36] R. Jede, O. Ganschow; U. Kaiser, in D. Briggs and M. P. Seah (Hrsg.), "Practical Surface Analysis Band 2", Wiley & Sons, Salle Sauerländer (1992)
- [37] D. Briggs, M. P. Seah (ed.), Vol. 1 "Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy", Wiley & Sons (1990)
- [38] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, "Handbook of Heterogenous Catalysis", Wiley-VCH (1997)
- [39] G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber, Physical Review Letters, **56** (1986) 930
- [40] J.W. Niemantsverdriet, "Spectroscopy in Catalysis", VCH (1995)
- [41] D. Smith, J.F. Vetelino; R.S. Falconer, E.L. Wittman, Sensors and Actuators B, **13-14** (1993), 264-268
- [42] Instruction Manual for Gasmet FT-IR-Analyser, Temet Instruments, Helsinki, Finland
- [43] Handbuch für Stickoxidmeßgerät, Rhode und Schwarz, Köln
- [44] Handbuch für HFM-Sputtereinheit HFM-PS, Specs, Berlin
- [45] J. Schuricht, Dissertation Universität Karlsruhe (1995)
- [46] F. Zudock, Dissertation Universität Karlsruhe (1998)
- [47] A. Benninghoven, F. Rüdener, H.W. Werner.; "Secondary Neutral Mass Spectrometry", Chem. Anal., **86**, Wiley Chichester (1987)
- [48] S. Hofmann, J.M. Sanz, Top. Curr. Phy., **37** 48-62 Springer Verlag (1984)
- [49] D.A. Shirley, Physical Review B, **5** (1972) 4709-4714
- [50] NanoScopeIII, Instruction Manual, Multimode Scanning Probe Microscope, Manual Version 1.3, Multimode SPM Manual, Digital Instruments Co, Santa Barbara (1993)
- [51] L.J. Legore, O.D. Greenwood, J.W. Paulus, D.J. Frankel, and R.D. Lad J. Vac. Sci. Technol. A, **15**(3) (1997) 1223-1227
- [52] C. Cantalini, H.T. Sun, M. Faccio, M. Pelino; S. Santucci, L. Lozzi, M. Passacantando, Sensors and Actuators B, **31** (1996) 81-87
- [53] Jung H. Lee, Dong S. Kim, Young H. Lee, J. Electrochem. Soc., **143**, No. 4, (1996) 1443-1451
- [54] D. R. Stull, Ind Eng. Chem., **39** (1947) 517
- [55] T. Okuhara, J.M. White, Appl. Surf. Sci., **29** (1987) 223-241
- [56] S.K. Jo, T. Jin, J. M. White, Appl. Surf. Sci., **40** (1989) 155-167

- [57] F.P. J. M. Kerkhof, J.A. Mouljin, *J. Electr. Spec. Rel. Phen.*, **14** (1978) 453-466
- [58] D.D. Sarma, C.N.R. Rao, *J. Electr. Spec. Rel. Phen.*, **20** (1980) 25-46
- [59] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, *Surface and Interface Analysis*, **17** (1991) 927-939
- [60] F. Verpoort, A.R. Bossuyt, L. Verdonck, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **82** (1996) 151-163
- [61] S. Ehrmann, *Dissertation Universität Karlsruhe* (1997)
- [62] *MAK- und BAT-Werte-Liste*, Deutsche Forschungsgemeinschaft, VCH, Weinheim (1992)

9. Anhang

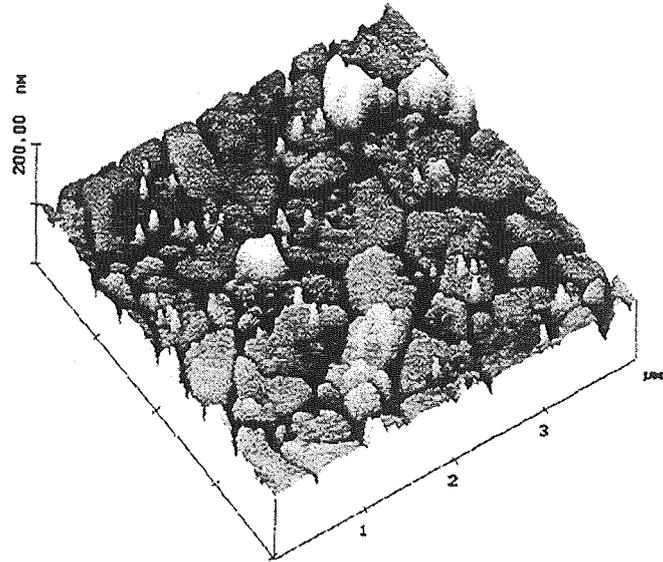


Abbildung 1: AFM-Bild von WO_3 , unbeschichtet

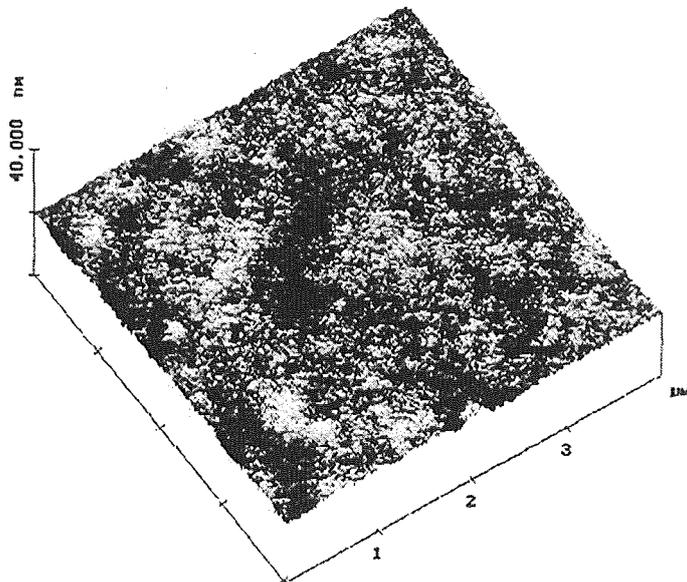


Abbildung 2: AFM-Bild von WO_3 , SiO_2 -Schicht nicht getempert

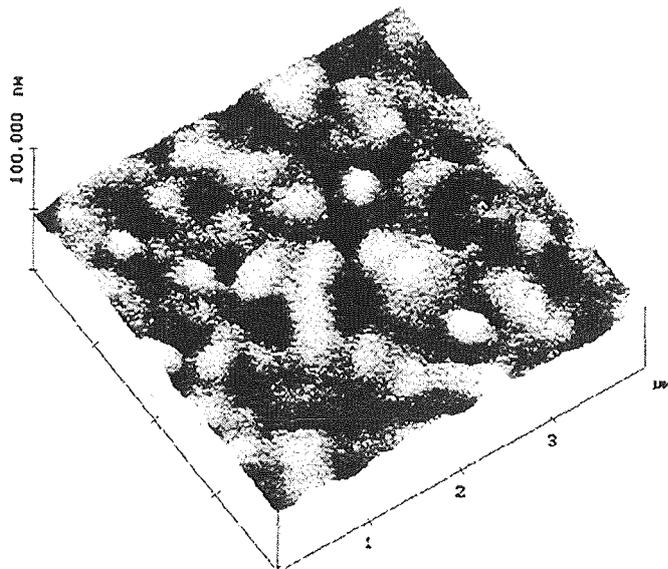


Abbildung 3: AFM-Bild von WO₃, SiO₂-Schicht getempert