

Forschungszentrum Karlsruhe  
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte  
FZKA 6012

**Gassensormikrosystem  
auf der Basis  
SiO<sub>2</sub>-beschichteter  
SnO<sub>2</sub>-Leitfähigkeitsdetektoren**

Steffen Ehrmann

Institut für Instrumentelle Analytik  
Projekt Mikrosystemtechnik

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

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

1997

## GASSENSORMIKROSYTEM AUF DER BASIS $\text{SiO}_2$ -BESCHICHTETER $\text{SnO}_2$ -LEITFÄHIGKEITSDETEKTOREN

Eine Möglichkeit, dem wachsenden Bedarf an kostengünstiger, aber dennoch hochempfindlicher Gassensorik zu entsprechen, ist durch Leitfähigkeitsdetektoren auf der Basis n-halbleitender Metalloxide gegeben. Die elektrische Leitfähigkeit dieser Materialien wird bei Temperaturen von mehreren hundert °C durch die Atmosphärenzusammensetzung bestimmt, wobei jedoch eine geringe Selektivität der Detektionsreaktion besteht. Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung und Erprobung eines monolithischen, durch Mikrostrukturierung gefertigten Multigassensorchips mit 40  $\text{SnO}_2$ -Detektoren auf kleinster Fläche. Der Schwerpunkt der Arbeit lag in der Differenzierung der Sensorelemente durch Variation der Sensortemperatur und der Dicke einer keramischen Membranbeschichtung, mit dem Ziel, durch Musteranalyse der Sensorsignale eine Erkennung verschiedener Atmosphärenzusammensetzungen zu erreichen.

Es wurde eine einfache Schattenmaskentechnik entwickelt, die es erlaubt, durch HF-Magnetronspütern Sensorchips zu fertigen, die auf einer Fläche von  $(9 \times 10) \text{ mm}^2$  ein  $\text{SnO}_2$ -Feld aufweisen, welches durch 41 Streifenelektroden in 40 Sensorelemente unterteilt ist. Durch zwei Temperaturfühler und vier auf der Chiprückseite befindliche Heizungselemente kann eine annähernd homogene Temperatur der Sensorelemente oder ein gezielter Temperaturgradient von bis zu 50°C eingestellt werden. An  $\text{SnO}_2$ -Chips und mit 1 at%-Platin dotierten  $\text{SnO}_2$ -Chips wurde demonstriert, daß anhand der Signalmuster, die durch einen Temperaturgradienten hervorgerufen wurden, eine Erkennung der Verbindungsklassenzugehörigkeit organischer Gase sowie eine Unterscheidung alkoholhaltiger Getränkearomen durchgeführt werden kann. Eine Prüfung der Langzeitstabilität in 100% r.F. ergab, daß nach einer zehntägigen Konditionierungsphase das Signalmuster über 30 Tage stabil bleibt.

Es wurde ein Verfahren der ionenstrahlunterstützten Gasphasenabscheidung (IBAD) entwickelt, um  $\text{SiO}_2$ -Membranen mit lateral variierender Dicke auf der Sensorstruktur abzuscheiden. Dadurch wurden, mit Phenyl-Triethoxysilan als Ausgangssubstanz, Schichtdicken von bis zu 24 nm, bei einem Dickengradienten von bis zu  $1^{\text{nm}}/\text{mm}$ , erzielt. Die chemische Charakterisierung IBAD-beschichteter Sensorchips durch Photoelektronenspektrometrie ergab, daß deckende verunreinigungsfreie  $\text{SiO}_2$ -Schichten abgeschieden wurden. Die gassensorische Erprobung beschichteter Sensorchips zeigte, daß durch den Gradienten der Membrandicke Signalmuster hervorgerufen werden, anhand derer eine Unterscheidung organischer Gase in feuchter Luft ermöglicht wird. Zwar bewirkt die Membran eine Abschwächung der Sensorsignale und eine Zunahme der Ansprechzeiten, für den mit einer  $\text{SiO}_2$ -Membran der Dicke 16- 24 nm beschichteten Pt-dotierten Sensorchip verbleibt jedoch bei 300°C eine Nachweisgrenze für Methan und Toluol im Bereich  $< 10 \text{ ppb}$ . Bei einer Konzentration von 100 ppm wurden Ansprechzeiten  $< 40 \text{ s}$  ermittelt. Weiterhin wurde demonstriert, daß die Differenzierung der Sensorelemente verstärkt wird, wenn eine antiparallele Kombination von Membrangradienten und Temperaturgradienten angewandt wird. Durch einen derartig betriebenen Sensorchip konnte mittels einer Hauptkomponentenanalyse eine Unterscheidung von CO und Toluol in feuchter Luft ab einer Konzentration von 1 ppm und die Quantifizierung des Konzentrationsverhältnisses der beiden Gase in einem Gemisch mit 200 ppm Gesamtkonzentration demonstriert werden.

Der abschließende Vergleich der Multigassensorchips mit kommerziellen  $\text{SnO}_2$ -Einzelsensoren ergab, daß  $\text{SiO}_2$ -beschichtete 1% Pt-dotierte Sensorchips sich gegenüber den kommerziellen Sensoren sowohl hinsichtlich der absoluten Signalhöhen als auch bezüglich des Ansprechverhaltens als überlegen, zumindest aber als gleichwertig, erwiesen. Prinzipiell zeigt der Multisensorchip jedoch gegenüber Einzelsensoren den Vorteil der Eliminierung von Querempfindlichkeiten aufgrund seiner Fähigkeit zur Gaserkennung und bietet somit beste Voraussetzungen, um in verschiedensten Anwendungen für Gassensorik in Massenprodukten eingesetzt zu werden.

## GAS SENSOR MICROSYSTEM BASED ON $\text{SiO}_2$ -COATED $\text{SnO}_2$ -CONDUCTIVITY DETECTORS

One way of meeting the growing demand for cheap, but highly sensitive gas sensors is given by conductivity sensors based on n-type semiconducting metal oxides. At temperatures of some hundred °C, the electrical conductivity of those materials is highly dependent on the composition of the atmosphere. However the detection principle shows a very low selectivity. The subject of this thesis is the development and the test of a monolithic multi sensor chip, produced by micro structuring, which consists of 40  $\text{SnO}_2$  sensor elements on a very small area. The main emphasis of this work is on the differentiation of those sensor elements by means of laterally altering the sensor temperature and the thickness of a ceramic coating, with the aim to allow a recognition of distinct atmospheres by analyzing the signal patterns produced by the sensors.

A simple shadow mask technique was developed, which provides a means of producing micro-structured sensor chips by HF-magnetron sputtering. On a size of (9 x 10) mm<sup>2</sup> the sensor chips show an  $\text{SnO}_2$ -detector field, which is separated into 40 sensor elements by 41 stripe electrodes. A nearly homogeneous temperature profile or a temperature gradient can be applied to the chip with the help of two Pt-temperature sensors and four separate heaters on the reverse side of the chip. Using both pure and Pt-doped  $\text{SnO}_2$ -chips it was shown, that signal patterns caused by a temperature gradient could be used to determine the compound class of organic gases and to differentiate aromas of alcoholic beverages. An experiment on the long term stability in 100% r.H. proofed that the signal patterns remained stable over 30 days after a conditioning phase of ten days.

A method of producing  $\text{SiO}_2$ -membranes on the sensor chip with a laterally varying thickness was developed which is based on ion beam assisted chemical vapor deposition (IBAD). This technique yielded  $\text{SiO}_2$ -layers with a thickness of up to 24 nm and a thickness gradient of up to 1 nm/mm. Chemical characterization of the coated chips by photoelectron spectrometry showed that the  $\text{SiO}_2$ -layers were free of any contamination and covered the whole surface of the chips. The examination by gas sensorial tests proofed that the thickness gradient of the membrane resulted in signal patterns which could be used to distinguish organic vapors in humid air. The coating of the chips caused a decrease of the sensor signals and an increase in the response time. But for Pt-doped sensor chips at 300°C with an  $\text{SiO}_2$ -coating of 24 nm thickness a detection limit lower than 10 ppb remained for methane and toluene, with  $t_{90}$ -times below 40 s for a 100 ppm pulse. It was further shown that the differentiation of the sensor elements could be improved by applying an antiparallel combination of a temperature and a membrane gradient. With a chip operated in this manner and the help of a principal component analysis, CO and toluene concentrations higher than 1 ppm could be distinguished in humid air, and a quantification of the concentration ratio of the two gases could be demonstrated in mixtures with a total concentration of 200 ppm.

Finally, the multi sensor chip was compared with commercially available single sensors, made of sintered  $\text{SnO}_2$ . Concerning the signal intensity and the transient response the  $\text{SiO}_2$  coated Pt-doped sensor chip proofed at least as good as the commercial competitor. In principal, the multi sensor chip shows the advantage of eliminating cross sensitivities by gas recognition and thus meets the requirements to provide a gas-sensing device for applications in mass products.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von 1. August 1993 bis 31. Januar 1997 am Lehrstuhl für Instrumentelle Analytik der Universität Karlsruhe (TH) und am Institut für Instrumentelle Analytik des Forschungszentrums Karlsruhe.

Herrn Prof. Dr. H. J. Ache danke ich für die Themenstellung und die wohlwollende Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit.

Herrn Dr. J. Goschnick, Herrn Dr. P. Althainz und allen Mitgliedern des Arbeitskreises bin ich für die ständige Diskussionsbereitschaft, sowie für viele praktische Ratschläge zu besonderem Dank verpflichtet.

Mein weiterer Dank gilt all denen, die mit Rat und Tat zu dieser Arbeit beigetragen haben : D. Böhme, Dr. M. Bruns, S. Dosenbach, U. Geckle, Dr. A. Hasenbein, R. Machts, M. Menzler, E. Nold, Dr. J. Schulz, Dr. J. Zehnpfennig sowie allen Angestellten des Instituts.

# Inhaltsverzeichnis

<b>INHALTSVERZEICHNIS</b>	<b>I</b>
<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS</b>	<b>IV</b>
<b>TABELLENVERZEICHNIS</b>	<b>VI</b>
<b>1 EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG</b>	<b>1</b>
<b>2 GRUNDLAGEN</b>	<b>3</b>
2.1 Gasdetektion mit SnO <sub>2</sub> -Sensoren	3
2.1.1 Funktionsprinzip	3
2.1.2 Selektivitätssteuerung	5
2.1.3 Kenngrößen von Leitfähigkeitsdetektoren	7
2.2 Sensorkonzept	9
2.3 Das IBAD-Verfahren zur Abscheidung von SiO <sub>2</sub> -Membranen	12
2.4 Chemische Analytik	13
2.4.1 Röntgenangeregte Photoelektronenspektroskopie (XPS)	13
2.4.2 Augerelektronenspektrometrie (AES und SAM)	16
2.4.3 Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS)	17
2.4.4 Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)	19
<b>3 EXPERIMENTELLES</b>	<b>20</b>
3.1 Herstellung des Sensorsystems	20
3.1.1 Fertigung der Grundstruktur	20
3.1.2 Halterung und Kontaktierung	24
3.1.3 IBAD-Technik zur Präparation von SiO <sub>2</sub> -Gradientenmembranen	26
3.2 Herstellung von Prüfsensoren für Voruntersuchungen	27
3.3 Kommerzielle Vergleichssensoren	28
3.4 Durchführung der gassensorischen Untersuchungen	29
3.4.1 Sensortestkammer	29

3.4.2 Aufbau der Betriebselektronik	30
3.4.3 Referenzmeßgeräte	31
3.4.3.1 Feuchtesensor	31
3.4.3.2 Gesamtkohlenwasserstoffanalysator	32
3.4.4 Prüfgase	32
3.4.5 Gasmischsystem zur Modellierung von Atmosphären	33
3.4.5.1 Apparativer Aufbau	33
3.4.5.2 Bestimmung der Pulscharakteristik	34
3.4.6 Probenahmetechnik zur Aromaanalyse	36
3.5 Auswertung der Meßergebnisse	37
3.5.1 Berechnung der Sensorkenngrößen	37
3.5.2 Auswertung der Signalmuster	38
3.5.2.1 Darstellung im Netzdiagramm	38
3.5.2.2 Differenzierbarkeit zweier Muster	39
3.5.2.3 Hauptkomponentenanalyse (PCA)	41
3.6 Chemische und morphologische Untersuchung des Sensorsystems	43
3.6.1 REM	43
3.6.2 XPS	43
3.6.2.1 Apparatives und Versuchsdurchführung	43
3.6.2.2 Auswertung der Meßergebnisse	44
3.6.3 SAM	44
3.6.4 SNMS	45
3.6.4.1 Versuchsdurchführung und Meßbedingungen	45
3.6.4.2 Bestimmung von Tiefenvorschüben	45
3.6.4.3 Bestimmung von Dickegradienten	46
3.6.5 SIMS mit hoher lateraler Auflösung	47
<b>4 VORUNTERSUCHUNGEN</b>	<b>48</b>
4.1 Tauglichkeitsprüfung des Detektormaterials	48
4.2 Test der Chipheizung und der Temperaturmessung	49
4.3 Optimierung der Grundstrukturierung	52
4.3.1 Oberflächenanalytische Untersuchung	52
4.3.2 Kontrolle der Sensorwiderstände	53
<b>5 UNBESCHICHTETE <math>\text{SnO}_2</math>-CHIPS</b>	<b>56</b>

5.1 Chemische Charakterisierung	56
5.1.1 Zusammensetzung der Oberfläche	56
5.1.2 Charakterisierung des Schichtaufbaus	58
5.2 Sensorische Prüfung	60
5.2.1 Funktionstest des gradientenfreien Sensorchips	60
5.2.2 Erprobung des Temperaturgradienten	63
5.2.2.1 Unterscheidung von Prüfgasen in trockener Luft	63
5.2.2.2 Unterscheidung der Aromen alkoholischer Getränke	70
5.2.3 Untersuchung der Sensorstabilität in 100% Luftfeuchte	73
5.2.4 Bewertung der sensorischen Prüfung unbeschichteter Sensorchips	76
<b>6 SiO<sub>2</sub>-BESCHICHTETE SNO<sub>2</sub>-CHIPS</b>	<b>78</b>
6.1 Varianten der Membranbeschichtung	78
6.2 Charakterisierung der Membranen	79
6.2.1 Chemische Zusammensetzung der Oberfläche	79
6.2.2 Analyse des Schichtaufbaus	81
6.3 Sensorische Prüfung	87
6.3.1 Unterscheidung einzelner Gase in feuchter Luft	87
6.3.1.1 Undotierter Sensorchip mit SiO <sub>2</sub> -Membran der Dicke 2 - 4 nm	87
6.3.1.2 Undotierter Sensorchip mit SiO <sub>2</sub> -Membran der Dicke 13 - 17 nm	90
6.3.2 Membranwirkung auf Querempfindlichkeit gegen Luftfeuchte	92
6.3.3 Unterscheidung von Aromen	96
6.3.4 Simultane Bestimmung von Gasen aus einem Gemisch in feuchter Luft	98
6.4 Bewertung der beschichteten Sensorchips	102
<b>7 VERGLEICH MIT KOMMERZIELLEN GESINTERTEN SNO<sub>2</sub>-SENSOREN</b>	<b>103</b>
<b>8 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</b>	<b>107</b>
<b>9 LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>110</b>
<b>10 ANHANG</b>	<b>114</b>

# Abbildungsverzeichnis

<b>Abb. 1 :</b> Berechnung des $t_{90}$ -Wertes aus der Zeitabhängigkeit des Sensorsignals. ....	8
<b>Abb. 2 :</b> Design der Strukturen des Multisensorchips.. ....	10
<b>Abb. 3 :</b> Schematischer Aufbau der Schichtpräparation durch HF-Magnetronspütern.....	20
<b>Abb. 4 :</b> Anordnung der 26 Chipstrukturen auf der Schattenmaske. ....	21
<b>Abb. 5 :</b> Skizze des zur Abscheidung Pt-dotierter $\text{SnO}_2$ -Schichten modifizierten Sputtertargets.....	22
<b>Abb. 6 :</b> Schematischer Schichtaufbau des Gassensorchips. ....	24
<b>Abb. 7 :</b> Skizze des modifizierten Chipalters. ....	25
<b>Abb. 8 :</b> Apparative Anordnung zur Durchführung der $\text{SiO}_2$ -Gradientenschichtpräparation .....	26
<b>Abb. 9 :</b> Schematischer Aufbau der Sensortestkammer.....	29
<b>Abb. 10 :</b> Schematischer Aufbau der Betriebselektronik.....	30
<b>Abb. 11 :</b> Fließbild des Gasmischsystems. ....	33
<b>Abb. 12 :</b> Bestimmung der Einstellcharakteristik des Gasmischsystems für Propanpulse,.....	35
<b>Abb. 13 :</b> Bestimmung der Einstellcharakteristik des Gasmischsystems für Luftfeuchtepulse. ....	36
<b>Abb. 14 :</b> Anordnung der Apparatur zur Durchführung der Analyse von Lebensmittelaromen. ....	36
<b>Abb. 15 :</b> Durchführung der Bildung von Netzdiagrammen.....	39
<b>Abb. 16 :</b> Positionen der Meßpunkte bei der Bestimmung von Membrandickegradienten durch SNMS.....	46
<b>Abb. 17 :</b> P(T) und R(T)-Diagramm der Temperaturfühler des Sensorchips. ....	50
<b>Abb. 18 :</b> Optimierung der Fertigung der Sensorgrundstrukturen durch Nachspütern. ....	54
<b>Abb. 19 :</b> XPS-Spektren des Detektorfeldbereiches eines undotierten $\text{SnO}_2$ -Sensorchips .....	58
<b>Abb. 20 :</b> SNMS-Tiefenprofile unbeschichteter $\text{SnO}_2$ -Sensorchips.. ....	59
<b>Abb. 21 :</b> Kalibrierkurven eines 1 % Pt-dotierten Sensorchips bei 300°C. ....	61
<b>Abb. 22 :</b> Signalmuster eines 1% Pt-dotierten, unbeschichteten Sensorchips, bei 300°C. ....	62
<b>Abb. 23 :</b> Kalibrierkurven für einen unbeschichteten $\text{SnO}_2$ -Chips mit Temperaturgradient 250°C - 300°C.....	64
<b>Abb. 24 :</b> Signalmuster organischer Prüfgase für einen unbeschichteten, undotierten $\text{SnO}_2$ -Chips mit Temperaturgradient 250°C - 300°C.....	66
<b>Abb. 25 :</b> Hauptkomponentendiagramm der Muster oxidierbarer Gase in trockener Luft, .....	68
<b>Abb. 26:</b> Gewichte der Hauptkomponenten, der PCA von Mustern oxidierbarer Gase in trockener Luft.....	69
<b>Abb. 27 :</b> Signalmuster alkoholischer Getränke .....	71
<b>Abb. 28 :</b> R(t)-Diagramm eines unbeschichteten, undotierten Sensorchips in 100% Luftfeuchte. ....	73



<b>Abb. 29</b> : Hauptkomponentendiagramm des Langzeitstabilitätstests in 100% Luftfeuchte.....	74
<b>Abb. 30</b> : Hauptkomponentengewichte des Langzeitstabilitätstests in 100% Luftfeuchte.....	75
<b>Abb. 31</b> : SNMS-Tiefenprofil eines nach IBAD-Variante A beschichteten Sensorchips,.....	81
<b>Abb. 32</b> : Abschätzung des Dickegradienten für einen nach IBAD-Variante A beschichteten SnO <sub>2</sub> -Chip.....	82
<b>Abb. 33</b> : TOF-SIMS Analyse einer TEOS-IBAD-Beschichtung.. .....	84
<b>Abb. 34</b> : Signalmuster eines SiO <sub>2</sub> -beschichteten undotierten Sensorchips, mit homogener Sensortemperatur von 300°C .....	89
<b>Abb. 35</b> : Signalmuster eines 13 - 17 nm SiO <sub>2</sub> -beschichteten undotierten Sensorchips, mit homogener Sensortemperatur von 300°C.. .....	91
<b>Abb. 36</b> : Median der relativen Leitfähigkeitsänderung als Funktion der relativen Luftfeuchte. ....	93
<b>Abb. 37</b> : Signalmuster eines mit einer 16 - 24 nm dicken SiO <sub>2</sub> -Membran beschichteten Pt-dotierten Sensorchips bei einer homogenen Betriebstemperatur von 300°C.....	95
<b>Abb. 38</b> : Signalmuster verschiedener Backaromen.....	97
<b>Abb. 39</b> : Relative Leitfähigkeitsänderung als Funktion der relativen Gaskonzentration bei Messung von Toluol und CO in 50 %rF sowie von Mischungen der beiden Gase in 50 %rF. ....	99
<b>Abb. 40</b> : Hauptkomponentendiagramm der Signalmuster von Toluol, CO und ihrer Mischungen. ....	100
<b>Abb. 41</b> : Vergleich der Sensorsignale von FIGARO-Sensoren und Gassensormikrochips. ....	104
<b>Abb. 42</b> : Vergleich der Ansprechzeiten von FIGARO-Sensoren und Gassensormikrochips.....	105
<b>Abb. 43</b> : Lichtmikroskopische Aufnahmen der Sensorstrukturen .....	114
<b>Abb. 44</b> : Photographie des kontaktierten Chips im Gehäuse. ....	115
<b>Abb. 45</b> : REM-Aufnahmen der Chipstrukturen direkt nach Fertigung.....	115
<b>Abb. 46</b> : SAM-Elementverteilungsbilder des Detektorfeldbereiches zwischen zwei Pt-Elektroden.....	116
<b>Abb. 47</b> : TOF-SIMS-Bilder eines unbeschichteten SnO <sub>2</sub> -Chips. ....	117

# Tabellenverzeichnis

<b>Tab. 1 :</b> Parameter der Abscheidung von SnO <sub>2</sub> -Schichten durch HF-Magnetronspütern .....	23
<b>Tab. 2 :</b> Zur IBAD eingesetzte Vorläufersubstanzen.....	27
<b>Tab. 3 :</b> Charakteristika der kommerziellen Vergleichssensoren.....	28
<b>Tab. 4 :</b> Kenndaten des Luftfeuchtemeßgerätes.....	31
<b>Tab. 5 :</b> Kenndaten des FID .....	32
<b>Tab. 6 :</b> Kenndaten der Prüfgase .....	32
<b>Tab. 7 :</b> Beispiel eines tabellarischen Vergleiches der Differenzierbarkeiten von Signalmustern.....	40
<b>Tab. 8 :</b> Relative Leitfähigkeiten und Ansprechzeiten unbeschichteter Prüfsensoren in trockener Luft.....	48
<b>Tab. 9 :</b> Detektionskenngrößen eines unbeschichteten, 1% Pt-dotierten Sensorchips bei 300°C.....	61
<b>Tab. 10 :</b> Detektionskenngrößen eines unbeschichteten, undotierten Sensorchips. ....	65
<b>Tab. 11 :</b> Differenzierbarkeiten der Signalmuster verschiedener organischer Gase in trockener Luft .....	67
<b>Tab. 12 :</b> Alkoholgehalte der Getränkeproben und Median der relativen Leitfähigkeiten. ....	70
<b>Tab. 13 :</b> Differenzierbarkeiten der Muster alkoholischer Getränkearomen. ....	72
<b>Tab. 14 :</b> Parameter der IBAD-Varianten.....	78
<b>Tab. 15 :</b> Ergebnisse der XPS-Analyse von beschichteten Sensorchips nach mehrwöchigem Betrieb. ....	80
<b>Tab. 16 :</b> Ergebnisse der Schichtdickenanalyse der SiO <sub>2</sub> -beschichteten Sensorchips. ....	85
<b>Tab. 17 :</b> Detektionskenngrößen vor und nach einer Beschichtung mit einer 2 - 4 nm SiO <sub>2</sub> -Membran. ....	87
<b>Tab. 18 :</b> Differenzierbarkeiten der Signalmuster eines 2 - 4 nm beschichteten SnO <sub>2</sub> -Chips.....	90
<b>Tab. 19 :</b> Detektionskenngrößen eines mit 13 - 17 nm SiO <sub>2</sub> beschichteten Sensorchips. ....	90
<b>Tab. 20 :</b> Differenzierbarkeiten der Signalmuster eines mit 13 - 17 nm SiO <sub>2</sub> beschichteten SnO <sub>2</sub> -Chips. ....	92
<b>Tab. 21 :</b> Vergleich der Detektionskenngrößen eines unbeschichteten und eines mit 16 - 24 nm SiO <sub>2</sub> beschichteten Sensorchips. ....	94
<b>Tab. 22 :</b> Differenzierbarkeiten der Signalmuster eines 16 - 24 nm SiO <sub>2</sub> beschichteten Sensorchips. ....	95
<b>Tab. 23 :</b> Zusammensetzung der untersuchten Backaromen und Median der relativen Leitfähigkeiten .....	96
<b>Tab. 24 :</b> Differenzierbarkeiten der Signalmuster der untersuchten Backaromen. ....	98

# 1 Einleitung und Aufgabenstellung

Die Nachfrage nach Gassensorik für den Einsatz in Massenprodukten nimmt ständig zu. Hierbei besteht ein Bedarf an einfachen und kostengünstigen, aber dennoch hochempfindlichen und selektiven Sensoren. Durch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit halbleitender Metalloxide ist eine empfindliche Gassensorik zur Überwachung der Zusammensetzung sauerstoffhaltiger Atmosphären realisierbar [1,2,3,4,5]. Herstellbarkeit als einfaches Mikrosystem zu niedrigen Kosten, sehr hohe Empfindlichkeit für die Mehrzahl der Gase und mechanische wie elektrische Robustheit ermöglichen einen Einsatz dieses gassensorischen Prinzips in vielfältigen Applikationen. Aus diesem Grund eignet sich dieses Detektionsprinzip für den Einsatz in Anwendungsgebieten wie zum Beispiel der Innenraumluftüberwachung [6,7,8], wo die Regelung von Klimaanlage [9], die schnelle Detektion von Brandherden oder die Gewährleistung der Arbeitssicherheit gefordert sind. Ein weitere Applikation stellt die Aroma- und Geruchsstofferkennung dar, die in der Lebensmittelprozeßtechnik zum Beispiel zur Kontrolle von Garprozessen oder zur Frischekontrolle [10,11] eingesetzt wird. In der medizinischen Diagnostik ermöglicht die Geruchsstofferkennung bei der Atemanalyse Rückschlüsse auf den Gesundheitszustand des Patienten.

Anhand der genannten Beispiele lassen sich zwei Anforderungsvarianten an die Gasanalytik unterscheiden. So kann einerseits die Erkennung und Quantifizierung einzelner Gase in Gasgemischen gefordert werden, wie es zum Beispiel zur Auslösung eines Brandalarms aufgrund rasch ansteigender CO-Konzentration nötig ist [12]. Andererseits besteht eine Anforderung in der Erkennung und Quantifizierung von Gaskollektiven, wobei deren genaue chemische Zusammensetzung, wie bei der Garprozeßkontrolle, oft nicht genau bekannt ist.

Gassensoren auf der Basis von gesintertem  $\text{SnO}_2$  werden aufgrund ihrer niedrigen Produktionskosten und ihrer hohen Nachweisempfindlichkeiten in Japan bereits mit sehr hohen Stückzahlen zur Leckagekontrolle für Brenngas eingesetzt [13]. Sensoren dieser Art zeigen allerdings eine geringe Nachweisselektivität und weisen besonders in Atmosphären stark wechselnder Luftfeuchte eine unzureichende Langzeitstabilität auf [14,15]. Bislang wurde versucht, die Selektivität von Leitfähigkeitssensoren durch die Wahl eines geeigneten Metalloxides [16], beziehungsweise dessen Dotierung mit Fremdmetallen [17,18] zu steuern. Eine weitaus vielseitigere Unterscheidungsfähigkeit läßt sich allerdings durch eine Kombination einer Vielzahl unterschiedlicher, unselektiver Sensoren erzielen, wobei eine Analyse der Signalmuster zur Erkennung einzelner Gase oder Gaskollektive führt. Aufgrund der Betriebstemperatur von 250 bis 550°C sowie des hohen Platzbedarfs hat ein Multisensorsystem aus separaten gesinterten Metalloxidsensoren den Nachteil eines hohen Energiebedarfs und eines großen fluidischen Aufwands, um eine vollkommen gleichartige Zufuhr des Meßgases zu den Einzelsensoren zu gewährleisten.

Am Forschungszentrum Karlsruhe wird ein neuartiges Prinzip eines Multisensorsystems erprobt, bei dem auf einem Siliziumplättchen der Größe  $(9 \times 10) \text{ mm}^2$  eine Bildung einer Vielzahl von Sensoren durch eine einfache Unterteilung eines Dünnschichtmetalloxidfeldes durch Elektrodenstreifen erfolgt. Dabei soll durch den lateralen Gradienten einer oder mehrerer Sensorgrößen ein Feld unterschiedlich selektiver Sensoren realisiert werden. Zu dieser Sensordifferenzierung wird dabei ein Gradient der Sensortemperatur oder die Beschichtung der Sensoren mit einer glaskeramischen Membran variierender Dicke eingesetzt.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, einen Mikrosensorchip zu entwickeln und zu erproben, der auf kleinster Fläche eine durch Partitionierung gebildete Vielzahl von Sensorelementen auf der Basis von  $\text{SnO}_2$ -Leitfähigkeitsdetektoren aufweist, die mit einer  $\text{SiO}_2$ -Membran beschichtet sind. Der Schwerpunkt der Aufgabe lag in der Differenzierung der so erzeugten Sensorelemente durch Variation der Oberflächentemperatur und / oder der Membrandicke. Dabei waren entsprechende Fertigungsmethoden auszuarbeiten, der morphologische und chemische Aufbau des Produkts zu prüfen sowie die gassensorische Leistung mit anwendungsrelevanten Modellatmosphären zu erproben, um eine Bewertung des neuartigen sensorischen Konzepts zu ermöglichen.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Gasdetektion mit $\text{SnO}_2$ -Sensoren

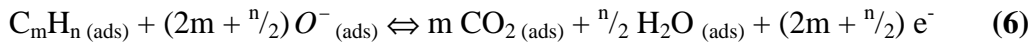
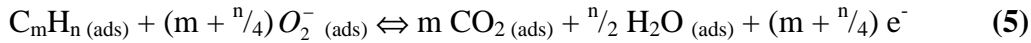
#### 2.1.1 Funktionsprinzip

Die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit n-halbleitender Metalloxide von der Zusammensetzung sauerstoffhaltiger Atmosphären läßt sich zum Aufbau von Gasdetektoren ausnützen. Neben  $\text{ZnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{WO}_3$  kommt vor allem  $\text{SnO}_2$  eine besondere Bedeutung als Detektormaterial zu, da es eine vergleichsweise hohe chemische Stabilität aufweist. So werden bereits seit 1968 kommerzielle Gassensoren auf der Basis von gesintertem  $\text{SnO}_2$ -Pulver (s. 3.3) in verschiedensten Anwendungsgebieten eingesetzt [19].

In sauerstoffhaltiger Umgebung erfolgt an  $\text{SnO}_2$ -Oberflächen eine Adsorption von  $\text{O}_2$ , die über mehrere Stufen zu einer ionogenen Bindung des Sauerstoffs an der Oberfläche führt. Unter Aufnahme von Elektronen aus dem Leitungsband des  $\text{SnO}_2$  kann Sauerstoff entsprechend (1) - (4) als  $\text{O}_2^-$  und  $\text{O}^-$  gebunden werden. Die Abgabe der Leitungselektronen führt dabei zu einer Erniedrigung der elektrischen Leitfähigkeit des  $\text{SnO}_2$ .



Werden zusätzlich an der  $\text{SnO}_2$ -Oberfläche oxidierbare organische Gase (zum Beispiel Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_m\text{H}_n$ ) adsorbiert, so kann eine Verbrennungsreaktion gemäß (5) und (6) erfolgen. Die dabei freigesetzten Elektronen treten in das  $\text{SnO}_2$ -Leitungsband über und bewirken eine Zunahme der Leitfähigkeit. Da die stationäre Verringerung des adsorbierten Sauerstoffs und der entsprechende Elektronentransfer im Leitungsband bei Verschwinden des Gases wieder durch Sauerstoff aus der Atmosphäre rückgängig gemacht wird, ist der Effekt der Leitfähigkeitsänderung reversibel. Insofern ergibt sich die Möglichkeit, Gasdetektoren basierend auf dem Prinzip der Leitfähigkeitsmessung an  $\text{SnO}_2$  aufzubauen.



Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit  $G$  vom Partialdruck des oxidierbaren Gases ( $p_R$ ) ist durch das Potenzgesetz (7) gegeben. Für die gas- und temperaturabhängige Konstante  $\beta$  wurde von CLIFFORD aufgrund empirischer Untersuchungen ein Wertebereich von 0.15 bis 0.6 ermittelt [20]. Tatsächlich läßt sich aus einem theoretischen Modell unter bestimmten Randbedingungen eine Abhängigkeit  $G \propto p_R^{0.5}$  herleiten [3].

$$G(p) = G_0 + A \cdot p_R^\beta \quad (7)$$

mit  $A, \beta$  = Gas- und temperaturabhängige Konstanten  
 $p_R$  = Partialdruck des oxidierbaren Gases  
 $G_0$  = Leitfähigkeit bei  $p_R = 0$ .

Die Geschwindigkeit der Verbrennungsreaktionen (5) und (6) hängt neben den chemischen Eigenschaften der reduzierenden Verbindung auch von der Temperatur ab. Es wurde experimentell beobachtet, daß die Temperaturabhängigkeit ein Maximum durchläuft, dessen Lage verbindungsspezifisch ist. So wurde von YAMAZOE bei Untersuchungen mit gesinterten  $SnO_2$ -Detektoren eine maximale Empfindlichkeit für CO bei 200°C, für Propan bei 350°C und für Methan bei 450°C gefunden [17]. Das Maximum in der Temperaturabhängigkeit ist darauf zurückzuführen, daß die Ionisorption des Sauerstoffs auf der Detektoroberfläche eine exotherme, aktivierte Gleichgewichtsreaktion darstellt. Bei niedrigen Temperaturen steigt die Konzentration des ionisorbierten Sauerstoffs mit der Temperatur an, da die Anzahl der Moleküle mit ausreichender Aktivierungsenergie zunimmt. Bei hohen Temperaturen nimmt die Oberflächenkonzentration des Sauerstoffs jedoch auf Grund des exothermen Charakters der Chemisorptionsreaktion wieder ab [3].

Gassensoren auf der Basis halbleitender Metalloxide sind auch für Luftfeuchte empfindlich. So ist bei der Adsorption von  $H_2O$ -Molekülen eine Leitfähigkeitszunahme des Detektormaterials zu beobachten. Eine eindeutige Klärung des Mechanismus liegt bislang nicht vor. GIBER postuliert eine ionogene Adsorption von  $H_2O$ , mit einem Elektronentransfer zum Adsorbat gemäß (8) [21]. MORRISON dagegen erklärt die Leitfähigkeitszunahme durch Wechselwirkungen zwischen adsorbierten Sauerstoffionen und Wassermolekülen, die zu einem Elektronentransfer von den Sauerstoffionen zum Halbleiter führen [22].



Neben dem gezeigten direkten Einfluß auf die Leitfähigkeit kann Luftfeuchte eine Störung beim Nachweis oxidierbarer Gase bewirken. So wurde von EGASHIRA durch Anwesenheit von Luftfeuchte eine Senkung der Nachweisempfindlichkeit für Kohlenwasserstoffe, jedoch eine Verstärkung des CO-Nachweises festgestellt [23]. Die Verringerung der Empfindlichkeit für Kohlenwasserstoffe kann durch eine bevorzugte Adsorption von  $\text{H}_2\text{O}$  gegenüber den Kohlenwasserstoffen erklärt werden. Die Erhöhung der CO-Empfindlichkeit ist nach YANNOPOULUS auf ein der Detektion vorgeschaltete Wassergasgleichgewicht entsprechend (9) zurückzuführen, welches zu einer Bildung von Wasserstoff führt. Dieser läßt sich mit deutlich höherer Empfindlichkeit nachweisen als CO in trockener Luft [24].

## 2.1.2 Selektivitätssteuerung

Bedingt durch das Funktionsprinzip zeigen Leitfähigkeitsdetektoren eine nur geringe Selektivität des Nachweises. So lassen sich alle gasförmigen Verbindungen detektieren, entweder durch Sauerstoff reduziert werden, oder die entsprechend der  $\text{O}_2$ -Adsorption unter Elektronenaufnahme adsorbiert werden. Je nach Anwendungsgebiet kann dies ein Vorteil sein, wenn es erwünscht ist, zum Beispiel den Summengehalt brennbarer Komponenten eines Gasgemisches zu bestimmen. Wird jedoch ein selektiver Nachweis einer Komponente in komplexen Mischungen verlangt, so erwiesen sich Leitfähigkeitsdetektoren als unzulänglich. Aus diesem Grund wird auf verschiedenen Wegen versucht, eine Steigerung und Steuerung der Selektivität dieser Sensoren zu erreichen.

### a) Sensortemperatur

Die einfachste Möglichkeit der Selektivitätssteuerung ist durch die im vorigen Abschnitt erwähnte gasspezifische Temperaturabhängigkeit des Nachweises gegeben [3]mad89. Zwar sind die Temperaturen maximaler Empfindlichkeit für organische Gase über ein Temperaturintervall von mehreren  $100^\circ$  verteilt, jedoch durchlaufen die Temperaturabhängigkeiten sehr breite Maxima, mit Halbwertsbreiten von bis zu  $200^\circ$  [25]kom83. So kann durch die Wahl der Betriebstemperatur von Leitfähigkeitsdetektoren zwar die Selektivität für eine bestimmte analytische Anforderung verbessert werden, eine vollständige Unterdrückung von Querempfindlichkeiten läßt sich jedoch meist nicht erreichen.

### b) Katalysatoren

Den bislang erfolgreichsten und vielseitigsten Weg der Selektivitätskontrolle von Leitfähigkeitsdetektoren stellt eine katalytisch wirksame Dotierung dar, die vorrangig mit Edelmetallen erfolgt [17, 26, 27]. Zudem läßt sich durch Katalysatoren das Temperaturmaximum des Nachweises senken und die Ansprechzeit der Sensoren verringern [3]. Im Gegensatz zur "klassischen Katalyse" wird hierbei keine Selektivität für das Reaktionsprodukt, sondern vielmehr für die umzusetzenden Re-

aktanden angestrebt. Als katalytisch aktive Zentren dienen Metall- oder Metalloxidpartikel, die in einem Anteil von wenigen Gewichtsprozent entweder direkt bei der Herstellung der Detektormaterialien in deren Volumen eingebracht, oder in einem Folgeschritt als wenige Nanometer dünner Metallfilm abgeschieden und dann durch thermische Nachbehandlung in den Oberflächenbereich eindiffundiert werden.

Man unterscheidet zwei Mechanismen katalytischer Aktivität. Durch den sogenannten "*spill-over-effect*" werden die Reaktanden im ersten Reaktionsschritt durch Adsorption auf dem Katalysator aktiviert und benetzen dann in angeregtem Zustand die Oberfläche des Metalloxids [28]. Ein weiterer als "Fermi-Energie-Kontrolle" bezeichneter Mechanismus beruht auf einer elektronischen Wechselwirkung zwischen Katalysator und Halbleiter. Sauerstoffadsorption führt zur Bildung leicht reduzierbarer Oxide auf der Katalysatoroberfläche, wodurch dem Katalysator Elektronen entzogen werden. Dieser wiederum entzieht dem Leitungsband des Halbleiters Elektronen, wodurch der Widerstand des Detektors zunimmt [29]. Als Beispiel für einen Katalysator, der nach beiden Mechanismen wirken kann, sei Platin genannt. Durch Pt-Dotierung von SnO<sub>2</sub>-Detektoren läßt sich die Empfindlichkeit des Nachweises für CO bei tiefen Temperaturen [30, 31] und die Empfindlichkeit für den Methannachweis bei hohen Temperaturen [32] steigern. Zudem erfolgt durch Pt-Dotierung allgemein eine Verbesserung des Nachweises von Alkoholen [33] und von niederen Alkanen, wie Propan und Butan [34].

### c) Beschichtung mit Filtermembranen

Eine weitere Möglichkeit der Selektivitätssteuerung ist durch eine Beschichtung mit permeablen Membranen gegeben [14]. Der Reaktion auf der Halbleiteroberfläche wird dadurch eine Adsorption auf der Membran mit folgender Diffusion durch die Membran vorgeschaltet. Durch die Wahl des Membranmaterials und dessen Durchlässigkeit ist es möglich, eine Selektivitätssteuerung je nach chemischen und sterischen Eigenschaften der zu analysierenden Verbindungen zu erreichen. So ermöglicht die Beschichtung von SnO<sub>2</sub>-Sensoren mit einer kompakten SiO<sub>2</sub>-Membran einen empfindlichen Nachweis von Wasserstoff neben Kohlenwasserstoffen [35]. Durch Beschichtung mit einer hydrophoben Teflonmembran kann die Adsorption von Wasser unterdrückt werden und eine empfindliche Detektion von H<sub>2</sub>S ohne störende Querempfindlichkeit für wechselnde Luftfeuchte erfolgen [36].

Wichtige Voraussetzung für die Membran ist eine hohe chemische Stabilität bei Betriebstemperatur des Sensors, wodurch sich die Auswahl der Materialien meist auf keramische Oxidverbindungen beschränkt. Auch sollte die Membran möglichst dünn auf dem Detektor abgeschieden werden, um das zeitliche Ansprechverhalten des Sensors durch den Diffusionsschritt nicht übermäßig zu verschlechtern.



Untersuchungen an  $\text{SiO}_2$ -Membranen, die durch Gasphasenabscheidung mit Phenyl-TEOS als Vorläufermolekül hergestellt wurden, zeigten, daß aufgrund der Fertigungstechnik nicht nur eine Größenseparation der zu analysierenden Gase erreicht werden kann. Vielmehr werden bei der Abscheidung der Membran Kohlenstoffatome eingebaut, deren Entfernung durch thermische Nachbehandlung zu einer katalytischen Aktivität der Membran führt. Durch Schichten einer Dicke von bis zu 12 nm wird im Vergleich zum unbeschichteten Sensor die Empfindlichkeit für Propan und Benzol erhöht, wobei nur eine geringfügige Zunahme der Ansprechzeiten erfolgt. Einen weiteren Hinweis auf eine katalytische Aktivität der Membran liefert die Senkung der Temperatur des Nachweismaximus für Wasser, Methan und Benzol infolge der Beschichtung [37].

### 2.1.3 Kenngrößen von Leitfähigkeitsdetektoren

#### a) Sensorsignal und Empfindlichkeit

Das Sensorsignal eines Leitfähigkeitsdetektors auf ein Testgas, das in der Konzentration  $c$  vorliegt, wird im folgenden als relative Leitfähigkeit, bezogen auf die Leitfähigkeit in testgasfreier Atmosphäre, entsprechend (10) definiert.

$$S(c) = \frac{G(c)}{G_0} = \frac{R_0}{R(c)} \quad (10)$$

mit	$S(c)$	=	dimensionsloses Sensorsignal in Abhängigkeit der Testgaskonzentration $c$
	$G_0$	=	elektrische Leitfähigkeit bei $c = 0$
	$G(c)$	=	elektrische Leitfähigkeit in Testatmosphäre
	$R_0$	=	Sensorwiderstand bei $c = 0$
	$R(c)$	=	Sensorwiderstand in Testatmosphäre

Die relative Leitfähigkeitsänderung  $(G-G_0)/G_0$  kann nach (10) durch S-1 ausgedrückt werden. Wird als Konzentrationsangabe die Volumenkonzentration herangezogen, so kann  $G(p)$  in (7) in  $G(c)$  überführt werden, und man erhält für die relative Leitfähigkeitsänderung die durch (11) gegebene Konzentrationsabhängigkeit.

$$\frac{G(c) - G_0}{G_0} = S(c) - 1 = \frac{A}{G_0} \cdot c^\beta \quad (11)$$

mit  $c$  = Testgaskonzentration  
 $A, \beta$  = Gas- und temperaturabhängige Sensorkonstanten

Die Empfindlichkeit linearer Sensoren, d.h. Sensoren mit einer direkten Proportionalität von Sensorsignal und Analytkonzentration, ist als Verhältnis Sensorsignal/Konzentration definiert. Bei Leitfähigkeitsdetektoren, die nach (11) ein nichtlineares Verhalten zeigen, läßt sich durch Linearisierung von (11) eine entsprechende logarithmische Empfindlichkeit  $\beta$  definieren, die durch die Geradensteigung der Auftragung  $\lg(S-1)$  gegen  $\lg(c)$  gegeben ist.

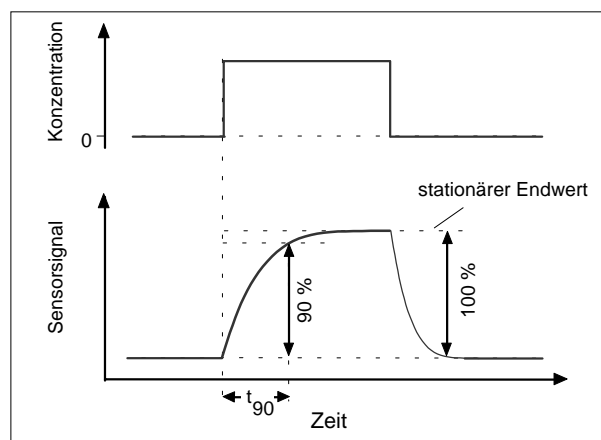
### b) Nachweisgrenze

Die Definition der Nachweisgrenze erfolgt nach dem Verfahren von KAISER, wonach entsprechend (12) der kleinste gültige Meßwert  $x_{\min}$  um das dreifache der Standardabweichung der wiederholten Blindwertmessung  $S_{\text{blind}}$  über dem mittleren Blindwert  $\bar{x}_{\text{blind}}$  liegen muß [38]. Die Durchführung der Abschätzung von Nachweisgrenzen durch Extrapolation ist in 0 beschrieben.

$$x_{\min} = \bar{x}_{\text{blind}} + 3 \cdot S_{\text{blind}} \quad (12)$$

### c) Ansprechgeschwindigkeit

Die Geschwindigkeit der Gasdetektion wird durch den  $t_{90}$ -Wert charakterisiert. Erfolgt die Exposition eines Sensors mit einem Rechteckgaspuls, wie in Abb. 1 dargestellt, so ist als  $t_{90}$ -Wert der Zeitraum definiert, in dem das Sensorsignal auf 90% des stationären Endwertes ansteigt.



**Abb. 1 :** Berechnung des  $t_{90}$ -Wertes aus der Zeitabhängigkeit des Sensorsignals bei einem idealem Rechteckgaspuls.

## 2.2 Sensorkonzept

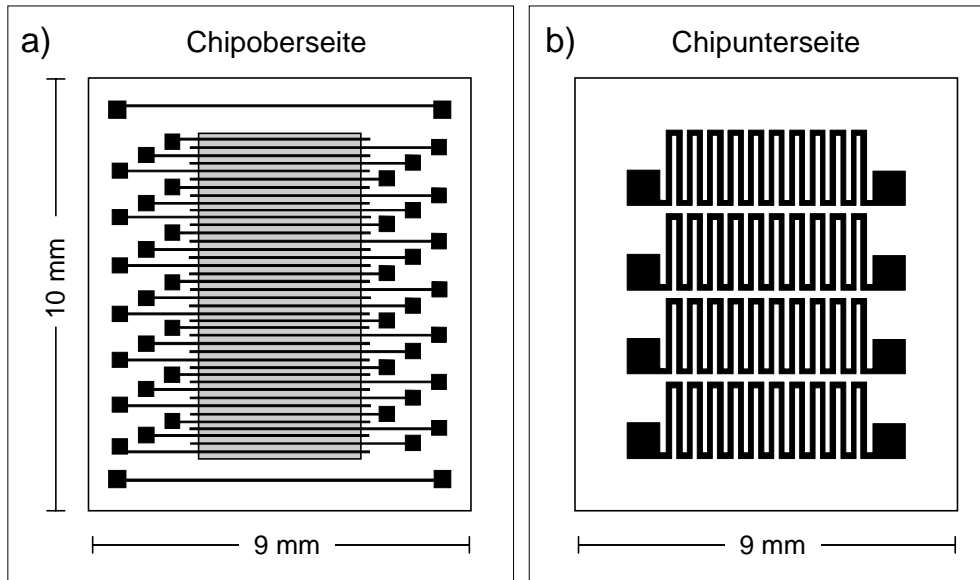
Die chemische Charakterisierung von Atmosphären mit mehreren Komponenten variabler Konzentration kann durch Einsatz von Sensorsystemen aus mehreren unterschiedlichen Einzelsensoren geringer Selektivität erfolgen [39]. Hierbei kann eine hohe Selektivität für das Gesamtsystem durch Mustererkennungsverfahren erreicht werden. Die Verwendung von gering selektiven Sensorelementen hat zudem den Vorteil einer Empfindlichkeit für eine breites Spektrum von Gasen, wohingegen der Einsatz gasspezifischer Sensoren die Anzahl der erfaßbaren Gase auf die Anzahl an Sensoren reduziert. Um bei der Erstellung eines solchen Multisensorsystems eine hohe Empfindlichkeit und Stabilität für die Detektion organischer Gase zu erzielen, wurden als Sensoren Leitfähigkeitsdetektoren auf der Basis undotierter und Pt-dotierter  $\text{SnO}_2$ -Schichten ausgewählt. Als Fertigungsverfahren für das Feld von 40 Einzelsensoren wurde eine einfache Partitionierung eines  $\text{SnO}_2$ -Detektorfeldes eingesetzt, wodurch sich der Vorteil eines sehr geringen Platz- und Materialbedarfs für das Sensorsystem ergibt. Die Differenzierung der 40 Sensorelemente wurde einerseits derart angestrebt, daß durch vier unabhängige Heizmäander eine unterschiedliche Temperatur für jedes Sensorelement eingestellt wird. Andererseits wurde durch eine Beschichtung der Detektoroberfläche mit einer permeablen  $\text{SiO}_2$ -Membran variierender Dicke ein unterschiedliches Detektionsverhalten der Sensorelemente angestrebt.

Die Auswertung der 40 Sensorsignale kann derart erfolgen, daß durch eine Normierung der Signale ein Signalmuster gebildet wird, welches die Relationen der 40 Sensorsignale wiedergibt. Sind die bei Messung verschiedener Atmosphären erhaltenen Signalmuster reproduzierbar, so kann eine Unterscheidung der Muster mit Hilfe einer Hauptkomponentenanalyse (s. 3.5.2.3) durchgeführt werden. Sind die Muster charakteristisch und unterscheidbar, so ist nach einer Eichung des Sensorsystems eine Wiedererkennung bekannter Muster möglich. Die quantitative Auswertung kann dann anhand der absoluten Signalthöhen durchgeführt werden.

Der oben beschriebene Aufbau einer Vielzahl von Sensoren auf kleinster Fläche läßt sich auf einem Siliziumplättchen realisieren. Ein solcher Multisensorchip bietet aufgrund des geringen Platzbedarfs und der hohen Integration der Einzelsensoren folgende Vorteile :

- Es treten keine fluidischen Probleme des homogenen Transports der zu analysierenden Atmosphäre an die Oberflächen aller Sensoren auf.
- Der Einsatz von  $\text{SnO}_2$ -Gasdetektoren ist aufgrund der hohen Betriebstemperaturen von  $250^\circ\text{C}$  bis  $550^\circ\text{C}$  mit einem Heizleistungsverbrauch verbunden. Um die zu beheizende Masse trotz einer hohen Anzahl an Einzelsensoren möglichst gering zu halten, empfiehlt es sich, die Sensoren als mikrostrukturierte Dünnschichten auf einem gemeinsamen Substrat zu fertigen [40].

- Der einfache Aufbau des Sensorfeldes und die Massenfertigung durch Mikrosystemtechnik erlauben es, bei geringem Kostenaufwand große Stückzahlen mit hoher Reproduzierbarkeit herzustellen [41].



**Abb. 2 :** Design der Strukturen des Multisensorchips. a) Chipoberseite mit Detektorfeld und 41 Widerstandsmeßelektroden und je einem Temperaturfühler am oberen und unteren Rand der Chipfläche. b) Chipunterseite mit vier Heizmängern.

Um insbesondere den Kostenaufwand gering zu halten, wurden einfache Fertigungsprinzipien der Schichttechnologie zur Entwicklung des Multisensorchips eingesetzt. Dieser weist auf einer Fläche von nur  $(9 \times 10) \text{ mm}^2$  40 unabhängige Sensorelemente, zwei Temperaturfühler und vier Heizungselemente auf. Abb. 2 zeigt das Design der Strukturen auf Ober- und Unterseite des Sensorchips. Als Ausgangsmaterial wird ein zur elektrischen Isolation oberflächenoxidiertes Siliziumsubstrat mit einer Dicke von 0.5 mm verwendet. Auf der Chipoberseite befindet sich ein  $(3.6 \times 8.4) \text{ mm}^2$  großes  $\text{SnO}_2$ -Feld. Dieses ist durch 41 streifenförmige Platinelektroden in 40 Sensorelemente aufgeteilt. Über eine einfache Messung zwischen zwei benachbarten Elektroden lässt sich der elektrische Widerstand der dazwischenliegenden sensitiven Schicht bestimmen.

Am oberen und unteren Rand der Chipoberfläche ist in 0.7 mm Abstand von der nächstgelegenen Elektrode je ein Platinstreifen als Temperaturfühler angebracht. Beide Enden des Platinstreifens sind mit Kontaktflächen versehen, wodurch über eine Widerstandsmessung des Streifens die Temperatur an den beiden gegenüberliegenden Enden des Chips überwacht werden kann. Auf der Unterseite des Chips sind 4 Platin-Heizbänder angebracht. Die Wärmeabgabe jedes Heizbandes lässt sich separat einstellen, wodurch sowohl die Einstellung eines Temperaturgradienten als auch eine homogene Temperatur für die 40 Sensorelemente ermöglicht wird. Zusammen mit den Temperaturfühlern ermöglicht die chip eigene Heizung eine Temperaturregelung des Sensorsystems.

Um eine unterschiedliche Selektivität der einzelnen Sensorelemente für verschiedene Gase zu erreichen, werden folgende Prinzipien eingesetzt :

- Temperaturgradient : Durch die vier separat steuerbaren Heizbänder läßt sich ein Temperaturgradient über die 40 Sensorelemente einstellen. Da die Temperaturabhängigkeit der Detektion gasspezifisch ist, kann durch diese Maßnahme eine unterschiedliche Selektivität der einzelnen Sensorelemente erreicht werden. Zudem bietet die Einflußnahme auf die Sensortemperatur eine sehr variable Methode der Selektivitätsmanipulation, da sich sowohl die mittlere Temperatur als auch die Form des Gradienten während des Sensorbetriebs verändern läßt.
- Membrangradient : Auf das gesamte Sensorfeld wird eine permeable Membran aufgebracht, die über die Adsorption auf der Membran und den Transport durch die Membran den Gaszugang zur Detektorschicht regelt. Findet keine Querdiffusion in der Membran und kein Ladungsaustausch zwischen benachbarten Sensorelementen statt, so läßt sich durch laterale Variation der Membraneigenschaften die Selektivität der einzelnen Sensorelemente konfigurieren. Gelingt zum Beispiel die Abscheidung einer Membran, die sich durch eine Schichtdickenabhängigkeit ihrer gasspezifischen Permeabilität auszeichnet, mit einem lateralen Dickengradienten, so ließe sich ein Sensorsystem aus 40 Sensoren unterschiedlicher Selektivität aufbauen.
- Kombination von Temperatur- und Membrangradient : Ein mit einer Gradientenmembran beschichteter Chip läßt sich mit einem Temperaturgradient betreiben. Dieser kann variabel in zwei verschiedenen Orientierungen relativ zum Membrangradient geschaltet werden, und zwar entweder mit dazu parallel oder antiparallel ansteigender Temperatur. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, die Trenneigenschaften eines beschichteten Sensorchips für ein bestimmtes analytisches Problem zu optimieren.

Einen weiteren Vorteil des Aufbaus des Multisensorchips bietet die Anordnung der Elektroden, da sich durch einfaches Ändern der Verschaltung vielfache Möglichkeiten ergeben, weitere Informationen über das Meßsystem zu erhalten.

- Statt einer Zweipunktmessung kann eine Vierpunkt-Widerstandsmessung durchgeführt werden, wodurch man aufgrund einer Eliminierung des Kontaktwiderstandes genauere Meßwerte erhält.
- Alle Sensorelemente können zu einer interdigitalen Kammstruktur zusammengeschaltet werden. Hierin ergibt sich eine Möglichkeit der integralen Erfassung aller Gaskomponenten mit hoher Empfindlichkeit.
- Durch einen rechnerischen Vergleich der Meßwerte benachbarter Sensorelemente lassen sich defekte Sensoren leicht erkennen und ausschalten. Die hohe Gesamtanzahl an Sensorelementen bietet außerdem eine Redundanz, wodurch der Ausfall einzelner Sensoren kompensiert werden kann. Dadurch sollte eine hohe Zuverlässigkeit des Sensorchips im Betrieb resultieren.

## 2.3 Das IBAD-Verfahren zur Abscheidung von SiO<sub>2</sub>-Membranen

Als Membranmaterial zur Beschichtung des Multisensorchips wurde SiO<sub>2</sub> ausgewählt, da es aufgrund seiner hohen thermischen Stabilität für einen Einsatz bei der Betriebstemperatur von SnO<sub>2</sub>-Leitfähigkeitsdetektoren geeignet ist. Mit der Methode der ionenstrahlunterstützten Gasphasenabscheidung (Ion Beam Assisted Deposition = IBAD) ergibt sich die Möglichkeit, ein Verfahren zur kontrollierten Abscheidung von SiO<sub>2</sub>-Schichten mit einem Dickegradienten zu entwickeln.

Die IBAD beruht auf der Aktivierung einer auf dem Substrat adsorbierten gasförmigen Vorläufersubstanz (Precursor) durch Beschuß mit einem Ionenstrahl, worauf eine Polymerisation stattfindet [42, 43]. So kann, wie in (13) gezeigt, eine Umsetzung von Tetraethoxysilan (TEOS) zur einer SiO<sub>2</sub>-Schicht unter Bildung gasförmiger Nebenprodukte (NP) durchgeführt werden [44].



Als geeignete Vorläufersubstanz, um SiO<sub>2</sub>-Membranen zur Selektivitätssteuerung von SnO<sub>2</sub>-Sensoren abzuscheiden, hat sich Phenyl-Triethoxysilan (Ø-TEOS) erwiesen. Wird bei einem Ø-TEOS-Partialdruck von wenigen Millibar ein SnO<sub>2</sub>-Detektorsubstrat mit Argonionen der Energie 1 bis 5 keV beschossen, so läßt sich schon bei Raumtemperatur eine Umsetzung zu einer räumlich vernetzten SiO-Struktur mit eingelagertem Kohlenstoff erreichen. Durch eine thermische Nachbehandlung bei 300°C erhält man eine hochdurchlässige kohlenstofffreie SiO<sub>2</sub>-Schicht, die eine katalytische Aktivität für Oxidationsreaktionen aufzuweisen scheint. Zudem zeichnet sich eine derartige Schicht für den Einsatz als Gradientenmembran auf dem Multisensorchip aus, da ihre Selektivität bezüglich des Nachweises organischer Gase eine starke Schichtdickenabhängigkeit zeigt [37]. Eine IBAD-Schichtabscheidung bei erhöhter Temperatur von 300°C bewirkt dagegen, daß eine kohlenstofffreie Schicht abgeschieden wird, woraus ein kompakterer Schichtaufbau resultiert, der eine Größenseparation beim Nachweis organischer Gase bewirkt [45, 46]

Inwieweit bei der Abscheidung durch Steuerung des Strahlprofils des anregenden Ionenstrahls eine kontrolliert lateral inhomogene Dicke der SiO<sub>2</sub>-Schicht erzielt werden kann, und welche Wirkung eine derartige Beschichtung auf das sensorische Verhalten des Multisensorchip hat, war unter anderem Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

## 2.4 Chemische Analytik

Eine Kontrolle der Fertigung der Sensorstrukturen und der Gradientenbeschichtung erfordert sowohl eine Analyse der Oberflächenzusammensetzung als auch des lateralen und vertikalen Aufbaus des Sensorsystems. Zur chemischen Oberflächencharakterisierung wurde Röntgenangeregte Photoelektronenspektroskopie (XPS) eingesetzt. Durch Raster-Augerelektronen-Mikroskopie (SAM) und Abbildende Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) wurde die laterale Struktur untersucht. Eine Analyse des vertikalen Aufbaus erfolgte durch Abbildende SIMS und Sekundärneutralteilchenmassenspektrometrie (SNMS), die in Kombination mit einem Oberflächenabtrag durchgeführt wurde.

### 2.4.1 Röntgenangeregte Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Grundlage der XPS ist der photoelektrische Effekt [47] : Wenn elektromagnetische Strahlung im Bereich der Röntgenenergie von einem Atom absorbiert wird und die aufgenommene Energie die Bindungsenergie der kernnahen Elektronen übersteigt, so können diese das Atom verlassen. Durch Messung der kinetischen Energie des auf diese Art emittierten Elektrons kann entsprechend (14) die Bindungsenergie des Elektrons bestimmt werden [48].

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

mit  $E_{\text{kin}}$  = kinetische Energie des Elektrons  
 $h\nu$  = Energie des anregenden Röntgenquantens  
 $E_{\text{B}}$  = Bindungsenergie des Elektrons

Photoelektronenspektroskopie besteht nun in der Bestimmung der Anzahl und der kinetischen Energie der Elektronen, welche eine Probe unter Beschuß mit Röntgenstrahlung emittiert. Die Methode ist äußerst oberflächenempfindlich, da nur wenige Atomlagen zum gemessenen Signal beitragen. Zwar dringt die anregende Röntgenstrahlung viele Atomlagen tief in die Probe ein, die abgegebenen Elektronen besitzen aber im Festkörper eine sehr geringe mittlere freie Weglänge für eine energieverlustfreie Bewegung, so daß 95 % der gemessenen Elektronen aus einer Tiefe kleiner 10 nm stammen.

Die bei XPS-Messungen ermittelten Bindungsenergien entsprechen nach dem Koopmann'schen Theorem annähernd den Orbitalenergien der Atome, welche die Photoelektronen emittieren. Da die Orbitalenergie durch die effektive Kernladung des Atoms bestimmt wird und diese elementspezifisch ist, läßt sich durch das Vorhandensein eines Signals bei einer bestimmten Energie auf die Anwesenheit eines Elementes schließen und somit eine Elementidentifizierung vornehmen. Ein Photoelektron wird durch das Elementsymbol und das Orbitalkürzel seines Herkunftsortals bezeichnet, zum Beispiel C 1s, O 1s, Si 2p.

Da die effektive Kernladung eines Elementes neben der elementspezifischen absoluten Kernladung auch durch die verbindungsspezifische Elektronendichte in den Valenzorbitale beeinflusst wird, resultiert je nach Elektronegativitätsdifferenz des Elementes zu seiner chemischen Umgebung eine unterschiedliche Bindungsenergie der Photoelektronen. So verringern stark elektronegative Bindungspartner die Elektronendichte der Valenzorbitale am Kern, woraus im Vergleich zu weniger elektronegativen Bindungspartnern eine größere anziehende Wirkung der Kernladung auf die Elektronen und dadurch eine höhere Bindungsenergie der Elektronen resultiert. Man kann deshalb aus der genauen Energielage der Photoelektronen im XPS-Spektrum eine Aussage über die chemische Umgebung eines Elementes in einer Verbindung erhalten.

## Grundlagen der Auswertung

- a) Untergrundabzug : Durch inelastische Streuung verlieren Photoelektronen beim Durchgang durch den Festkörper Energie und tragen zum Untergrund im XPS-Spektrum bei. Da diese Elektronen eine niedrigere kinetische Energie als die elastisch gestreuten Elektronen aufweisen, steigt der Untergrund eines XPS-Signals immer zu Werten niedrigerer kinetischer Energie an. Dieser Untergrundverlauf kann nach der Shirley-Methode [49] berechnet und abgezogen werden.
- b) Energiekalibrierung : Werden XPS-Messungen an Oberflächen mit geringer elektronischer Leitfähigkeit vorgenommen, und dabei keine Maßnahmen zur Kompensierung einer Oberflächenaufladung getroffen, so tritt eine Verschiebung der Energielage der Photosignale hin zu höheren Bindungsenergien um den Betrag der Aufladungsverschiebung ( $\Delta E_{\text{pot}}$ ) auf. Zusätzlich zu diesem Effekt kommt es bei der Messung durch den Energieanalysator zu einer Verschiebung der Energielagen um die Austrittsarbeit des Spektrometers  $\phi$ . Die entsprechend korrigierte Gleichung der gemessenen kinetischen Energie eines Photoelektrons ist demnach durch (15) gegeben. Eine Korrektur der Energielage eines durch Aufladung und Austrittsarbeit verschobenen Spektrums kann durch Messung eines Elementes mit bekannter Energie seines XPS-Signals erfolgen. Die Durchführung der Energielagenkorrektur der in dieser Arbeit aufgenommenen Spektren ist in 0 beschrieben.



$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{B}} - \Delta E_{\text{pot}} - \emptyset \quad (15)$$

mit	$E_{\text{kin}}$	=	kinetische Energie des Photoelektrons
	$h\nu$	=	Energie der anregenden Röntgenstrahlung
	$E_{\text{B}}$	=	Bindungsenergie des Photoelektrons
	$\Delta E_{\text{pot}}$	=	Aufladungsverschiebung
	$\emptyset$	=	Austrittsarbeit des Spektrometers

- a) Elementquantifizierung : Obwohl nach (15) für die Photoelektronen eines bestimmten Orbitals im XPS-Spektrum ein unendlich scharfes Signal resultieren sollte, weisen XPS-Signale eine bestimmte Breite auf. Diese wird vor allem durch die Linienbreite der anregenden Strahlung, das Auflösungsvermögen des Energieanalysators sowie durch Aufladungsinhomogenitäten an der Probenoberfläche bestimmt. Aus diesem Grund wird zur quantitativen Auswertung eines Photosignals das Integral über die Signalfäche gebildet und so die Intensität der Photoelektronen bestimmt. Die Atomkonzentration eines Elementes A auf der untersuchten Oberfläche folgt aus der allgemeinen Quantifizierungsgleichung für eine homogene Tiefenverteilung der Elemente [47] :

$$I_A = k \cdot N_A \cdot S_A \cdot \lambda \cdot T \cdot L \quad (16)$$

mit	$I_A$	=	Intensität des Photosignals des Elementes i
	$k$	=	Proportionalitätskonstante
	$N_A$	=	Atomanzahl des Elementes i im beobachteten Volumen
	$S_A$	=	Wirkungsquerschnitt der Photoionisation des Orbitals (Scofieldfaktor)
	$\lambda$	=	Mittlere freie Weglänge des Elektrons im Festkörper ( $\lambda \propto E_{\text{kin}}^{0.5}$ )
	$T$	=	Transmissionsfaktor des Spektrometers ( $T \propto E_{\text{kin}}^{-x}$ , mit $0.5 < x < 0.75$ )
	$L$	=	geometrischer Asymmetriefaktor (apparative Konstante)

Sollen bei der Auswertung von XPS-Spektren keine absoluten Konzentrationen, sondern Konzentrationsverhältnisse berechnet werden, und weisen die Photoelektronen vergleichbare kinetische Energien auf, so eliminieren sich die Faktoren  $k$ ,  $\lambda$ ,  $T$  und  $L$ , und es folgt für das Konzentrationsverhältnis zweier Elemente A und B bei homogener Tiefenverteilung :

$$\frac{c_a}{c_b} = \frac{I_a}{I_b} \cdot \frac{S_b}{S_a} \quad (17)$$

### 2.4.3 Augerelektronenspektrometrie (AES und SAM)

Grundlage der Auger-Elektronen-Spektrometrie (AES) ist der Augereffekt, der als Folgeprozeß zur der in 2.4.1 beschriebenen Photoionisation auftreten kann. Nach Austritt des primären Photoelektrons verbleibt ein hochangeregtes Ion mit einer Elektronenlücke in einem kernnahen Orbital. Dieses Ion kann nun Energie dadurch abgeben, daß ein Elektron aus einem kernferneren Orbital in die Elektronenlücke fällt. Dabei konkurrieren als weitere Relaxationsprozesse die Abgabe eines Photons (Röntgenfluoreszenzstrahlung), und die Emission eines weiteren Elektrons (Sekundär- oder Augerelektron). Der letztgenannte Vorgang wird als *Augereffekt* bezeichnet und findet bevorzugt bei leichten Elementen statt, wenn sich die primäre Elektronenlücke auf einem Orbital der Energie kleiner 10 keV befindet. Die kinetische Energie von Augerelektronen wird durch (18) beschrieben [47].

$$E_{\text{kin}} \sim E_K - E_L - E_M \quad (18)$$

mit	$E_{\text{kin}}$	=	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

Da die Energie der Augerelektronen elementspezifisch ist und die Photoelektronen entsprechend der XPS eine sehr geringe mittlere freie Weglänge im Festkörper aufweisen, ist durch ihren Nachweis ebenso eine Elementanalytik mit hoher Oberflächenempfindlichkeit gegeben. Im Vergleich zur XPS ist allerdings kaum eine chemische Spezifikation möglich, da die Energielage der Augerelektronen nur minimal von den Bindungspartnern beeinflußt wird.

Erfolgt die Anregung anstatt mit Röntgenstrahlung durch einen Elektronenstrahl, so kann durch Fokussierung und Rastern des Strahls über die Oberfläche eine Abbildung der Elementverteilung auf der untersuchten Oberfläche gewonnen werden. Diese Methode wird als Raster-Augerelektronen-Mikroskopie (Scanning Auger Microprobe = SAM) bezeichnet.

## 2.4.5 Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS)

Beim Beschuß eines Festkörpers mit Ionen einer Energie größer 100 eV erzielt man einen Abtrag der Probe, der als Zerstäuben oder Sputtern bezeichnet wird. Bei diesem Prozeß werden neben positiven und negativen Ionen hauptsächlich Neutralteilchen von der Probe abgelöst [50]. Die Analyse der emittierten Neutralteilchen mittels eines nachionisierenden Massenspektrometers wird als Sekundärnutralteilchen-Massenspektrometrie (= SNMS) bezeichnet [51]. Diese Sekundärteilchen weisen im Vergleich zu den bei der XPS oder AES freigesetzten Elektronen aufgrund ihrer viel höheren Masse eine noch geringere mittlere freie Weglänge der energieverlustfreien Bewegung durch den Festkörper auf. Aus diesem Grund stammen die bei der SNMS detektierten Sekundärteilchen nur aus den obersten drei Atomlagen, wodurch sich diese Methode durch eine sehr hohe Oberflächenempfindlichkeit auszeichnet.

Da der überwiegende Anteil der gesputterten Teilchen aus neutralen Atome besteht, ist die relative Intensität der atomaren SNMS-Signale ein Maß für die relative Konzentration der Elemente in der Probe. Dies gilt, nachdem sich das Sputtergleichgewicht eingestellt hat. Dieser Zustand, in dem die Zusammensetzung des Sekundärteilchenstroms der Zusammensetzung auf der Probenoberfläche entspricht, stellt sich nach Abtrag weniger Atomlagen ein. Im Sputtergleichgewicht, gilt folgende Proportionalität zwischen der Intensität eines Elementsignals und der Konzentration des Elements im Festkörper [52, 53, 54].

$$I_i = I_o \cdot Y_{tot} \cdot \alpha_i \cdot g_i \cdot \beta_i \cdot c_i \quad (19)$$

mit	$I_i$	=	Intensität der gesputterten Atome des Elementes i
	$I_o$	=	Primärionenstromdichte
	$Y_{tot}$	=	Gesamtsputterausbeute der Probe
	$\alpha_i$	=	Nachionisierungswahrscheinlichkeit für Atome i
	$g_i$	=	Gesamttransmissionsfaktor für Atome i
	$\beta_i$	=	Anteil der Atome i, die den Festkörper als neutrales Atom verlassen
	$c_i$	=	Atomkonzentration des Elementes i in der Probe

Eine Auftragung der Intensität des Massenspektrometersignals einer Spezies gegen die Sputterzeit wird als Zeitprofil bezeichnet. Dieses läßt sich in ein Tiefenprofil (Darstellung der Signalintensität als Funktion der Tiefe) überführen, wenn der Tiefenvorschub  $\dot{z}$  (= Tiefengewinn pro Zeiteinheit) bekannt ist. Die experimentelle Bestimmung des Tiefenvorschubs einer Verbindung kann durch Messung des Zeitprofils einer Probe geschehen, welche mit einer Schicht bekannter Dicke dieser Verbindung bedeckt ist. Der Tiefenvorschub berechnet sich nach (20) als Quotient aus der Dicke der Referenzschicht  $z_R$  und der Zeit  $t_R$ , nach der das SNMS-Signal einer nur in der Referenzschicht enthaltenen Spezies auf 50 % ihres Maximalwertes abfällt.

$$\dot{z}_i = \frac{dz_i}{dt} = \frac{z_R}{t_R} \quad (20)$$

Ist für einen Primärionenstrom bekannter Energie und bekannter Ionenstromdichte  $i_p$  die Sputerausbeute  $Y_i$  (= Anzahl der pro auftreffendem Primärion insgesamt abgelösten Atome) einer Verbindung  $i$  bekannt, so kann eine Berechnung des Tiefenvorschubs nach (21) erfolgen.

$$\dot{z}_i = i_p \cdot \frac{Y_i \cdot M_i}{F \cdot \rho_i \cdot \nu_i} \quad (21)$$

mit  $M_i$  = Molmasse der Verbindung  $i$   
 $F$  = Faradaykonstante  
 $\rho_i$  = Dichte der Verbindung  $i$   
 $\nu_i$  = Zahl der Atome in der stöchiometrischen Einheit

Die Tiefenauflösung einer Analysenmethode ist ein Maß für ihre Potential, einen scharfen Konzentrationswechsel möglichst genau wiederzugeben. In der SNMS ist die Tiefenauflösung in der Regel als Differenz der Tiefenwerte  $\Delta z$  innerhalb der doppelten Standardabweichung des Intensitätsverlaufes definiert. Bei einem Schichtübergang entspricht dies der Tiefendifferenz bei 84 % und 16 % der Intensität [55]. Eine Bestimmung der Tiefenauflösung kann durch Messung einer Standardprobe mit einem scharfen Schichtwechsel erfolgen. Die experimentelle Durchführung der Messung von Tiefenvorschüben und der Tiefenauflösung ist in 0 wiedergegeben.

## 2.4.7 Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)

Durch den massenspektrometrischen Nachweis der beim Sputtern (s. 2.4.3) emittierten Ionen lassen sich Rückschlüsse auf die atomare und molekulare Zusammensetzung der Probe ziehen. Da bei dieser als Sekundärionen-Massenspektrometrie (= SIMS) bezeichneten Analysenmethode, wie in der SNMS, Sekundärteilchen analysiert werden, zeigt sie eine entsprechende Oberflächenempfindlichkeit. Abhängig davon, ob negative oder positive Sekundärionen nachgewiesen werden, unterscheidet man zwischen nSIMS und pSIMS.

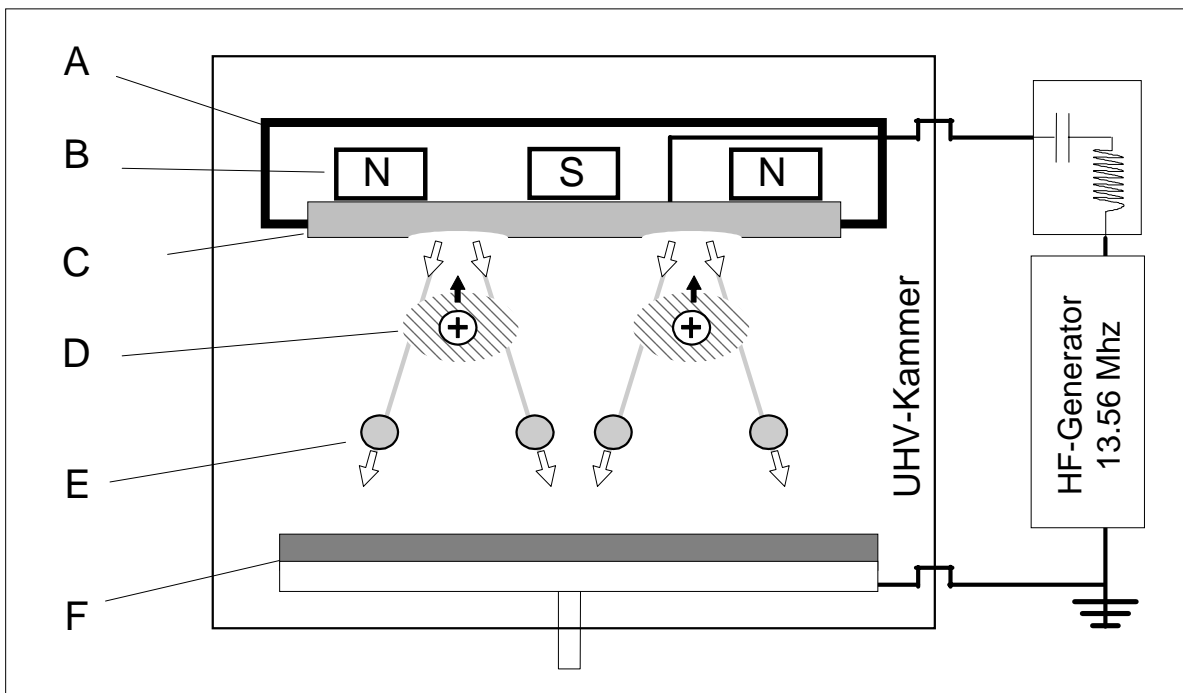
In der SIMS werden nicht nur einatomige, sondern auch mehratomige Ionen, sogenannte Clusterionen, nachgewiesen. Unabhängig davon, ob die emittierten Clusterionen Fragmente der organischen Festkörperstruktur sind oder ob sie durch Ionenbeschussinduzierte Kombination nicht unmittelbar benachbarter Atome gebildet werden, ergeben sich verbindungscharakteristische Intensitäten. Die geringe Beweglichkeit der Atome im Festkörper erzwingt allerdings auch bei Atomkombinationen die Beteiligung von Atomen, die in molekularer Nachbarschaft vorliegen. Da die Intensität der einatomigen Ionen nicht nur durch die elementspezifische Ionisierungswahrscheinlichkeit der entsprechenden Atome, sondern auch durch die Elektronegativitätsdifferenz dieser Atome zu ihren Bindungspartnern im Festkörper bestimmt wird, kann durch SIMS eine Elementquantifizierung nur bei bekannter Matrix nach einer Eichungsmessung erfolgen.

## 3 Experimentelles

### 3.1 Herstellung des Sensorsystems

#### 3.1.1 Fertigung der Grundstruktur

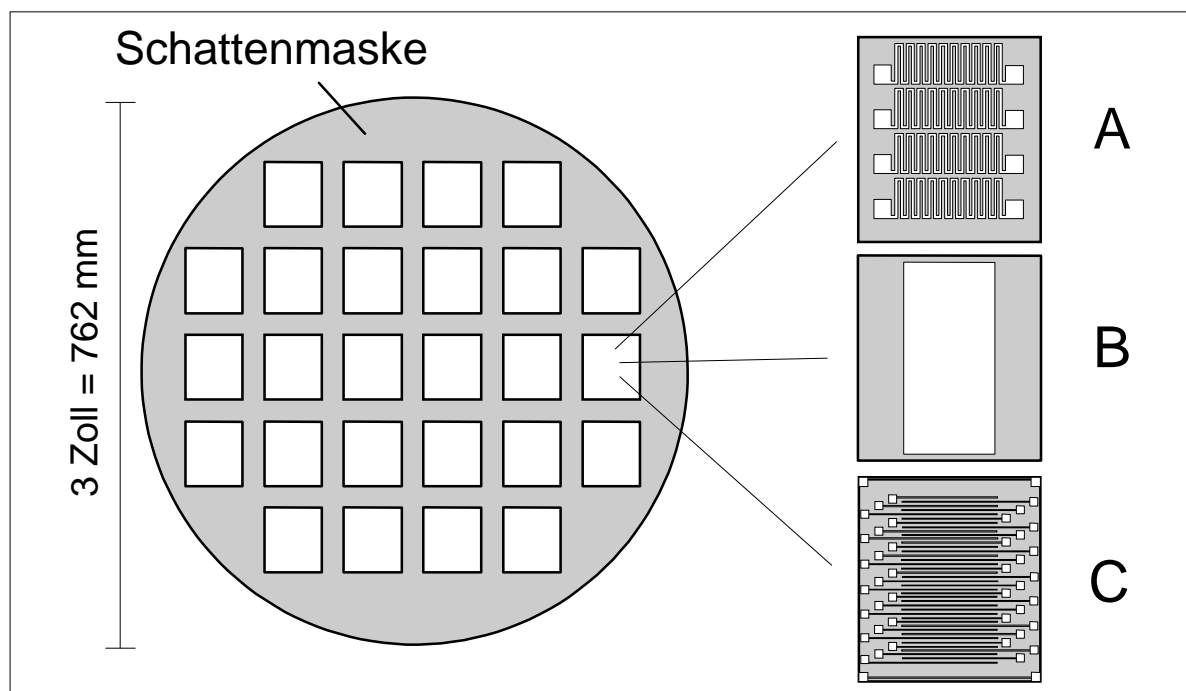
Als Ausgangsmaterial bei der Fertigung des Chips wurden Siliziumeinkristallscheiben (Wafer) der Orientierung (100), mit einem Durchmesser von 3 Zoll und einer Dicke von 0.5 mm, eingesetzt. Beide Seiten des Wafers sind zur elektrischen Isolierung mit  $\text{SiO}_2$ -Schichten der Dicke  $0.5 \mu\text{m}$  bedeckt. Um die Heizungsstruktur, das  $\text{SnO}_2$ -Sensorfeld sowie die Platinelektroden auf dem Wafersubstrat abzuschneiden, wurde eine Hochfrequenzzerstäubungstechnik (HF-Magnetronspattern [56]) eingesetzt. Die Mikrostrukturierung der Schichten wurde durch eine einfache Schattenmaskentechnik erzielt.



**Abb. 3 :** Schematischer Aufbau der Schichtpräparation durch HF-Magnetronspattern mit Schattenmaskentechnik. A = Magnetronkathode; B = ringförmiger Permanentmagnet; C = scheibenförmiges Sputtertarget; D = ringförmiges Argonplasma; E = zerstäubte Targetatome; F = Substrat auf höhenverstellbarem Probenteller.

Der schematische Aufbau der Schichtpräparation durch HF-Magnetronspütern mit Schattenmaskentechnik ist in Abb. 3 dargestellt. Bei diesem Verfahren wird auf das zu beschichtende Substrat eine Maske aufgelegt, die Aussparungen in Form der gewünschten Struktur aufweist. Zu diesem Zweck wurde eine Substrathalterung entwickelt, die es ermöglicht, die Schattenmaske mit einer ungefähren Genauigkeit von 100  $\mu\text{m}$  auf dem Wafer zu justieren und dann zu fixieren. Das derart abgeschattete Substrat wird in einer Ultrahochvakuumkammer mit einer HF-Quelle verbunden, deren zweiter Pol über eine Kapazität mit dem Sputtertarget verbunden ist. Das Sputtertarget besteht aus dem abzuscheidenden Material und ist in wenigen Zentimetern Abstand parallel über dem Target angeordnet. Bei Anlegen der Hochfrequenz bildet sich ein ringförmiges Plasma zwischen Target und Substrat aus, und es baut sich eine Potentialdifferenz zwischen diesen Polen auf (= *Self-Biasing*). Durch diese Spannung werden Plasmaionen auf das Target beschleunigt und führen dort zu einem Abtrag der Oberfläche. Das Substrat selbst ist durch Erdung vor einem Abtrag geschützt. Der überwiegend aus Atomen bestehende Materialabtrag des Targets schlägt sich auf den freiliegenden Oberflächenbereichen des Substrats nieder.

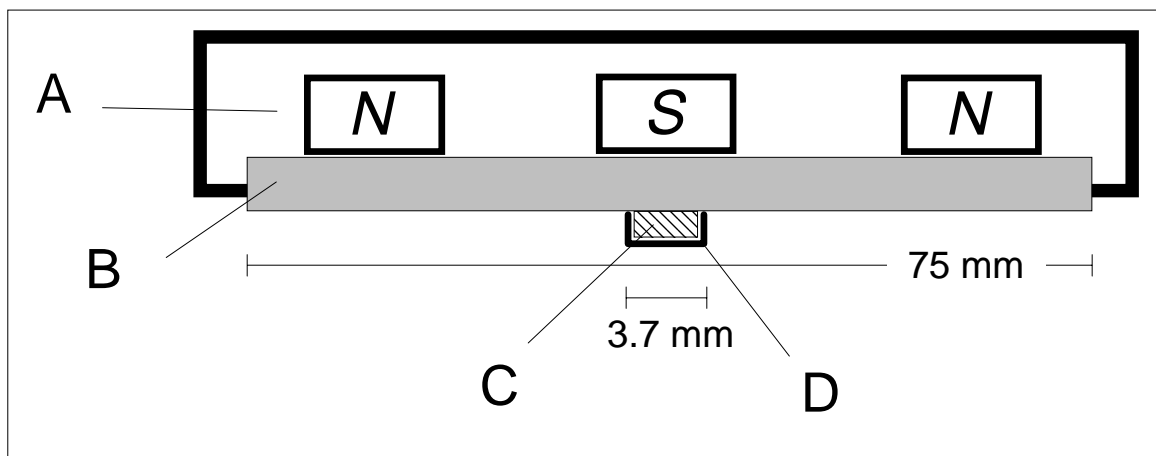
Zur Chipfertigung wurden drei verschiedene Schattenmasken benötigt, deren Design in Abb. 4 skizziert ist. Auf jeder der 3 Zoll großen Masken sind 26 Chipsstrukturen untergebracht. Die Masken wurden am Institut für Mikrostrukturtechnik (IMT) des Forschungszentrums Karlsruhe gefertigt und bestehen aus Nickelfolien einer Dicke von 30 bis 50  $\mu\text{m}$ . Die Fertigung der Masken erfolgte durch einen Lithographieprozeß mit folgender galvanischer Abscheidung.



**Abb. 4 :** Anordnung der 26 Chipstrukturen auf der Schattenmaske. Daneben vergrößert dargestellt sind die Feinstrukturen der 3 verschiedenen Masken. A = Heizungsstruktur; B = Detektorfeldstruktur; C = Elektrodenstruktur.

Die in Abb. 4A wiedergegebene Heizungsstruktur des Sensorchips besteht aus 4 Mäanderbändern mit einer Leitungsbahnbreite von  $125\ \mu\text{m}$ . An beiden Enden eines jeden Heizbandes befinden sich zwei Kontaktflächen der Abmessung  $(700 \times 700)\ \mu\text{m}^2$ , die der elektrischen Verbindung dienen. Die in Abb. 4B gezeigte Struktur der Detektorschicht ist ein Rechteck der Größe  $(8.4 \times 3.6)\ \text{mm}^2$ . Die Elektrodenstrukturen zur Widerstandsmessung sind in Abb. 4C dargestellt. Die Messung der Sensorwiderstände erfolgt über 41 Elektrodenstreifen mit einer Breite von  $40\ \mu\text{m}$ , die sich in einen Abstand von  $150\ \mu\text{m}$  befinden. Durch diesen Abstand ist im Sensorchip die Breite der sensitiven Schicht eines Sensorelementes gegeben. Die Fläche des Detektorfeldes ist um  $0.76\ \text{mm}$  größer als die Gesamtfläche aller Sensorelemente, wodurch bei der Justage der Elektrodenmaske verhindert werden soll, daß die äußersten Elektroden nicht auf dem Detektorfeld aufliegen. Die Anordnung der Elektroden über dem Detektorfeld ist in Abb. 2 (S. 10) gezeigt. An jeder Elektrode befindet sich eine Kontaktfläche mit einer Abmessung von  $(550 \times 550)\ \mu\text{m}^2$ .

Die Widerstandstemperaturfühler sind an den beiden Rändern des Chips, in  $0.75\ \text{mm}$  Entfernung vom nächstgelegenen Elektrodenstreifen angebracht. Bei einer Breite von  $40\ \mu\text{m}$  und einer Länge von  $6.9\ \text{mm}$  sind sie beidseitig mit Kontaktflächen der Abmessung  $(550 \times 550)\ \mu\text{m}^2$  versehen. Sie stehen nicht in elektrischem Kontakt mit dem Detektorfeld (s. Abb. 2), um eine Störung der Widerstandsmessung der Sensorelemente durch die Temperaturmessung zu verhindern.



**Abb. 5 :** Skizze des zur Abscheidung Pt-dotierter  $\text{SnO}_2$ -Schichten modifizierten Sputtertargets. A = ringförmiger Permanentmagnet; B =  $\text{SnO}_2$ -Target; C = Eisenkern; D = Platinblech.

### Abfolge der Fertigungsschritte der Grundstruktur

- Abscheidung der Heizungsstruktur : Auf der Rückseite des oberflächenoxidierten Si-Wafers wird die Heizungsstruktur fixiert. In der Sputteranlage wird zunächst eine  $30\ \text{nm}$  dicke Titanschicht und darüber eine  $1000\ \text{nm}$  Platinschicht abgeschieden. Die Titanschicht dient als Haftvermittlerschicht und soll als solche die mechanische Stabilität der Platinschicht auf der Waferoberfläche erhöhen. Die Platinschicht bildet das eigentliche Heizband. Um auf den Kontaktflächen durch Ultraschall-



kontaktieren ("Ultrasonicbonden") eine elektrische Zuleitung anbringen zu können, wird zusätzlich eine Kontaktvermittlerschicht benötigt. Hierzu wird eine Goldschicht der Dicke 1  $\mu\text{m}$  gezielt nur auf die Kontaktflächen aufgebracht, indem die Heizungsbandstruktur durch Metallplättchen abgedeckt wird und nur die Kontaktflächen unbedeckt bleiben.

- Abscheidung der Detektorstruktur : Nach der Fertigung der Heizungsstrukturen wird das Substrat gewendet und auf der Oberseite die Schattenmaske für das  $\text{SnO}_2$ -Feld befestigt. Es erfolgt nun die Abscheidung einer  $\text{SnO}_2$ -Detektorschicht, wobei Schichtdicken von 100 bis 300 nm erzielt wurden. Da man durch Magnetronspütern mit einem reinen Argonplasma eine  $\text{SnO}_2$ -Schicht mit unterstöchiometrischem Sauerstoffanteil erhält, wurde dem Sputtergas Sauerstoff im Anteil Argon : Sauerstoff = 8 : 2 beigemischt, um diesen Effekt zu kompensieren [57,58]. Die Parameter der  $\text{SnO}_2$ -Schichtabscheidung sind in Tab. 1 wiedergegeben. Als Fertigungsvariante wurden Detektorschichten mit Pt-Dotierung gefertigt. Dazu wurde ein modifiziertes  $\text{SnO}_2$ -Target eingesetzt, dessen Aufbau in Abb. 5 wiedergegeben ist. Auf der Mitte des Targets ist ein kreisförmiger Eisenkern aufgesetzt, der mit einem 0.1 mm dickem Platinblech ummantelt ist. Der Eisenkern dient der Fixierung des Pt-Blechtes auf dem Target, da er vom Permanentmagneten festgehalten wird. Der Gesamtdurchmesser des Aufsatzes beträgt 3.7 mm, der Anteil der platinbedeckten Fläche an der Targetfläche ist damit 0.24 %. Es wurde im Rahmen einer Diplomarbeit gezeigt, daß durch eine derartige Modifizierung des Sputtertargets eine homogene Dotierung der abgeschiedenen  $\text{SnO}_2$ -Detektorschicht mit  $1.0 \pm 0.1 \text{ at\% Pt}$  erfolgt [59].

**Tab. 1 :** Parameter der Abscheidung von  $\text{SnO}_2$ -Schichten durch HF-Magnetronspütern

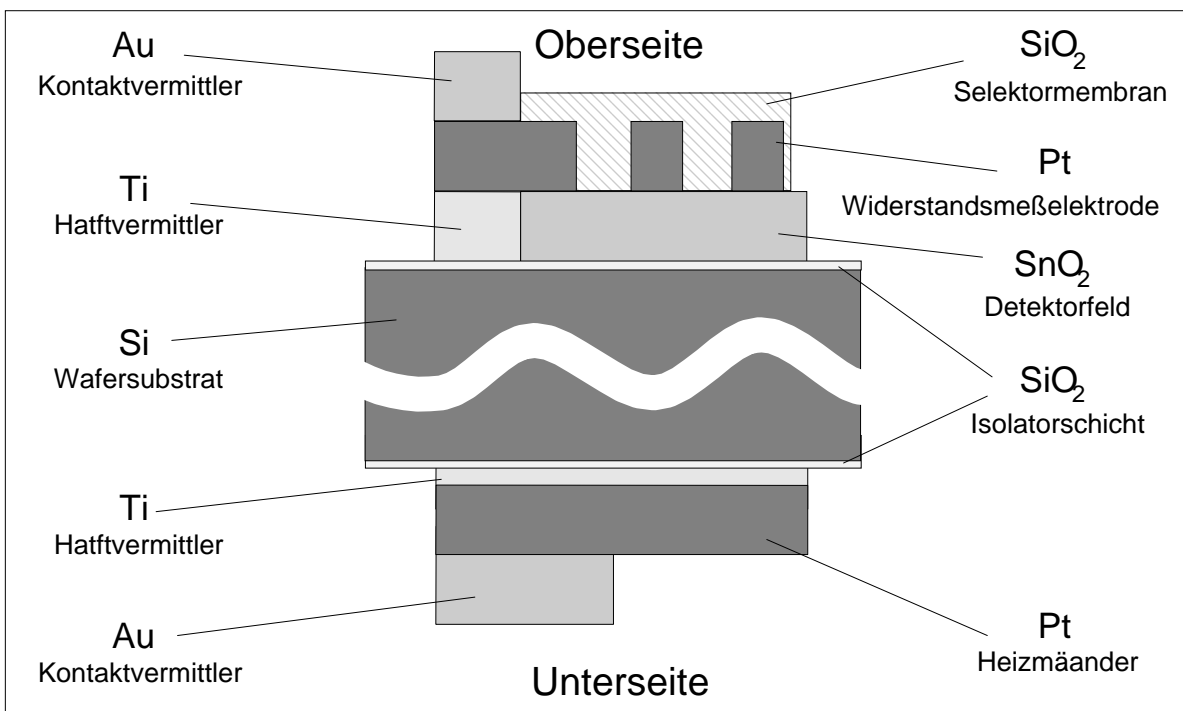
Sputtertarget	Zinndioxidscheibe mit $\varnothing = 75 \text{ mm}$ , Reinheit $> 99.99 \%$ . (Fa. GOODFELLOW, Cambridge, England)
Atmosphäre	Reaktivgasgemisch aus $80 \pm 2 \%$ Argon und $20 \pm 2 \%$ $\text{O}_2$ (Fa. MESSER GRIESHEIM, Düsseldorf).
Sputterleistung	60 W
BIAS-Potential	150 - 160 V
Abscheiderate <sup>1</sup>	$1.95 \pm 0.25 \text{ nm}/\text{min}$

- Abscheidung der Elektrodenstruktur : Zur Abscheidung der Elektrodenstrukturen wird die entsprechende Maske (Abb. 4C) über die  $\text{SnO}_2$ -Schicht gelegt. Zunächst werden die Flächen der Sensorfelder durch  $(3.6 \times 8.4) \text{ mm}^2$  große Metallplättchen abgedeckt, und es werden gezielt nur die Kontaktflächen mit einer 30 nm Titanschicht beschichtet. Danach werden die Metallplättchen entfernt und die vollständige Elektrodenstruktur als 1000 nm dicke Platinschicht abgeschieden. Abschließend werden die Sensorfelder wieder durch Auflegen von Metallplättchen abgedeckt und die Kontaktflächen mit einer 1000 nm dicken Goldlage beschichtet, die der Kontaktvermittlung beim Bonden dient.

<sup>1</sup> Gemessen mit einem Schwingquarz-Schichtdickenmonitor Typ XTC/2 (Fa. LEYBOLD, Hanau)

- **Vereinzelung** : Im abschließenden Schritt der Chipfertigung erfolgt die Vereinzelung der Chips. Am Institut für Mikrostrukturtechnik (IMT) des Forschungszentrums wurde dazu der Wafer entlang der Chipstrukturen mit einem Laserstrahl derart zerschnitten, daß neben der (8 x 9) mm<sup>2</sup> großen Chipsstruktur ein Rand von nur ca. 0.5 mm verbleibt.

Der Schichtaufbau des Sensorchips nach Fertigung der Grundstrukturen und nach Abscheidung der SiO<sub>2</sub>-Selektormembran ist in Abb. 6 skizziert.

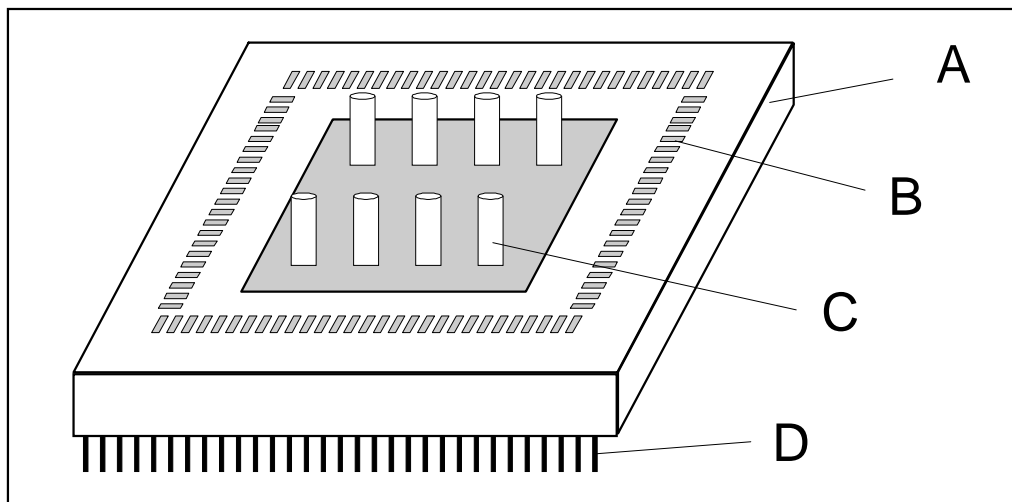


**Abb. 6 :** Schematischer Schichtaufbau des Gassensorchips. Die Verhältnisse der Schichtdicken sind nicht maßstabsgetreu wiedergegeben. Die Beschreibung der Abscheidung der SiO<sub>2</sub>-Selektormembran folgt in 0.

### 3.1.2 Halterung und Kontaktierung

Zur Halterung und elektrischen Außenverbindung muß der Sensorchip in ein Gehäuse eingebaut und die Kontakte des Gehäuses mit den Kontaktflächen auf dem Chip verbunden werden. Es wird hierzu ein (3 x 3) cm<sup>2</sup> großes Gehäuse (Typ PGA-120, Fa. KYOCERA) verwendet, das 120 Kontaktflächen zur Verfügung stellt. Diese sind mit Kontaktstiften verbunden, über die das Gehäuse an der Unterseite angeschlossen werden kann. Das Gehäuse wurde zur Kontaktierung der Heizung und zur Halterung des Chips derart modifiziert, daß acht Bohrungen in den Abständen der Kontaktflächen der Heizstruktur im Boden angebracht wurden. Zur elektrischen Isolierung wurden in diese Bohrungen Keramikröhrchen eingeklebt.

Im ersten Schritt der Halterung werden je zwei 50 µm dicke Golddrähte an jeder Kontaktfläche der Heizung durch Ultraschallkontaktieren angebracht. Hierbei wird ein Metalldraht mit einer definierten Kraft von 30 bis 50 cN auf die beheizte Kontaktfläche aufgedrückt und für ca. 500 msec Ultraschall einer definierten Intensität in die Kontaktfläche eingestrahlt. Durch diese Anregung reißen passivierende Oxidfilme an den Metalloberflächen auf, und die derart aktivierten Materialien können eine stabile Verbindung eingehen. Um den elektrischen Widerstand der Verbindungsstelle möglichst niedrig zu halten und die mechanische Stabilität der Verbindung zu erhöhen, wurde auf den Bondkontakt ein Tropfen Leitsilbersuspension (Typ Quick Drying Silver Paint, Fa. AGAR SCIENTIFIC LTD., Cambridge) aufgebracht. Eine hohe mechanische Stabilität der Bondverbindung ist notwendig, da bei der folgenden manuellen Fädelerung der Drähte starke Zugbelastungen an der Verbindungsstelle auftreten können.



**Abb. 7:** Skizze des modifizierten Chiphalters. A = Keramikgehäuse; B = Goldkontakte; C = Keramikröhrchen; D = Stiftkontakte.

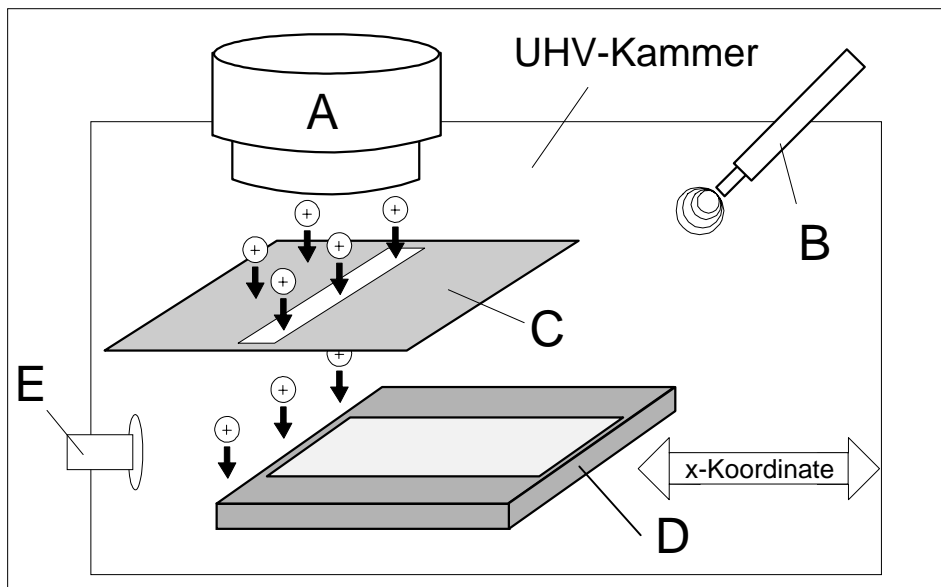
Die an der Rückseite des Chips kontaktierten Heizungszuleitungen werden durch die Keramik gefädelt und mit einem Kontaktstift des Gehäuses verbunden. Der Sensorchip wird dann mit wenigen Tropfen eines Keramikklebers auf den Keramikröhrchen fixiert. Eine stabile Befestigung ist notwendig, um beim folgenden Ultraschallkontaktieren der Elektroden die Ultraschallenergie möglichst verlustfrei in die Verbindungsstelle einzukoppeln. Der verwendete Keramikkleber (Thermokitt Roth 1100°C, Fa. ROTH GmbH, Karlsruhe) ist ein lösungsmittelfreier Zweikomponentenkitt auf anorganischer Basis, der Temperaturen bis zu 1100°C standhält.

Im abschließenden Schritt werden die Kontaktflächen der Elektroden auf der Chipoberfläche mit dem Gehäuse verbunden. Dies geschieht ebenfalls durch Ultraschallkontaktieren mit 50 µm dickem Golddraht. Eine Verstärkung dieser Kontaktstellen ist nicht nötig, da sie bei der weiteren Handhabung des Chips keinen mechanischen Belastungen ausgesetzt wird. Ein Photo eines vollständig kontaktierten Sensorchips ist in Abb. 44 (Anhang, S. 115) dargestellt.

### 3.1.3 IBAD-Technik zur Präparation von SiO<sub>2</sub>-Gradientenmembranen

Zur Beschichtung der Sensorchips mit SiO<sub>2</sub>-Membranen wurde eine Apparatur entwickelt, welche die Durchführung einer Gradientenfilmpäparation nach der IBAD-Methode ermöglicht. Abb. 8 zeigt den entsprechenden Aufbau zur Durchführung der IBAD, wie er in einer Ultrahochvakuum- (UHV-) Anlage realisiert wurde.

Die Apparatur ist mit einer Penning-Ionenquelle (Typ IQP-10, Fa. LEYBOLD, Köln), einer isotropen, d. h. nicht direkt auf das Substrat gerichteten, Gasquelle und einer Spaltblende ausgerüstet. Die Blende befindet sich ca. 50 mm unterhalb der Ionenquelle und hat eine Öffnung der Breite 1 mm, bei einer Länge von 50 mm. Zur Durchführung der Beschichtung wird der kontaktierte Sensorchip auf einem speziell zu diesem Zweck gefertigten Probenträger fixiert und bei einem Basisdruck von ca. 10<sup>-9</sup> mbar in die UHV-Kammer eingeschleust. Durch einen Manipulator wird der Probenträger ca. 5 mm unterhalb der Blende fixiert. Dabei stehen die Elektroden des Chips parallel zur Blendenöffnung; der Blendenspalt befindet sich über der 40. Meßelektrode am Rand des Chips. Der Dickengradient der Beschichtung eines unter der Blende fixierten Substrates soll sich durch das Strahlprofil des durch die Spaltblende durchgetretenen Ionenstrahls ergeben. Das Strahlprofil soll zu einer lateral inhomogenen Ionenstromdichte bei Beschuß des Substrates führen und dadurch eine lokal unterschiedliche Abscheidungsrate bewirken.



**Abb. 8 :** Apparative Anordnung zur Durchführung der SiO<sub>2</sub>-Gradientenschichtpräparation in einer Ultrahochvakuumkammer. A = Penning-Ionenquelle; B = heizbare Gasquelle; C = Spaltblende; D = Chipsubstrat auf beweglichem Probenträger; E = Kapazitätsmanometer.

Während der Beschichtung wird die Vorläufersubstanz über die heizbare Gasquelle verdampft und in die Apparatur eingelassen, wobei der Partialdruck durch ein Ventil eingestellt und über ein Kapazitätsmanometer (Typ Pressure Transducer 120, Fa. LEYBOLD, Köln) abgelesen werden kann. Tab. 2 zeigt die eingesetzten Vorläufersubstanzen. Über die Penning-Ionenquelle werden Argonionen mit einer Energie von 2.5 keV auf die Probe geschossen, wodurch sich ein maximaler Ionenstrom von  $5 \pm 2 \mu\text{A}/\text{mm}^2$  (gemessen durch einen Faradaybecher mit  $3.1 \text{ mm}^2$  Öffnung) ergibt.

Eine Variante bei der Beschichtung ergibt sich dadurch, daß der Probenhalter durch einen rechnergesteuerten Motor in x-Richtung (s. Abb. 8) bewegt werden kann. Eine periodische nichtlineare Bewegung des Substrates mit einer von Sensorelement 1 bis 40 zunehmenden Verweildauer unter der Blende wurde eingesetzt, um die Form des Dickengradienten zu variieren. Dabei kann im Vergleich zum fixierten Substrat durch Bewegung unter dem fokussierten Ionenstrahl eine Verringerung der maximalen Steigung des Dickengradienten erreicht werden.

**Tab. 2 :** Zur IBAD eingesetzte Vorläufersubstanzen

Substanz	Herkunft	Reinheit
Tetraethoxysilan (TEOS)	LANCASTER, Eastgate, England	98 %.
Phenyl-Triethoxysilan ( $\emptyset$ -TEOS)	LANCASTER, Eastgate, England	98 %

## 3.2 Herstellung von Prüfsensoren für Voruntersuchungen

Für Vorversuche wurden Prüfsensoren hergestellt, mit denen die prinzipielle Tauglichkeit des für diese Arbeit gewählten Materialsystems (gesputtertes  $\text{SnO}_2$  auf einem oberflächenoxidierten Siliziumwafer) als Detektor zum Nachweis organischer Gase getestet wurde. Prüfsensoren stellen Einzelsensoren dar, die aus einer  $\text{SnO}_2$ -Schicht und zwei Meßelektroden gebildet werden.

Zur Fertigung der Prüfsensoren wurde ein 3 Zoll Wafer durch HF-Sputtern vollständig mit einer Lage von 300 nm  $\text{SnO}_2$  beschichtet und mit einem Glasschneider in Quadrate der Fläche ( $15 \times 15$ )  $\text{mm}^2$  vereinzelt. An zwei Rändern wurde durch HF-Sputtern ein 5 mm breiter Platinstreifen als Meßelektrode abgeschieden, wodurch zwischen den Elektroden ein 5 mm breites Detektorfeld mit einer Fläche von  $75 \text{ mm}^2$  verbleibt. Die derart gefertigten Prüfsensoren wurden in einer Halterung zur Widerstandsmessung kontaktiert und in einem Röhrenofen gassensorischen Untersuchungen unterzogen. Der Aufbau zur Widerstandsmessung der Prüfsensoren für Voruntersuchungen ist der Literatur zu entnehmen [37].

### 3.3 Kommerzielle Vergleichssensoren

Eine Einschätzung der Leistungsfähigkeit des in dieser Arbeit entwickelten Gassensormikrosystems erfordert einen Vergleich mit kommerziell erhältlichen SnO<sub>2</sub>-Leitfähigkeitsdetektoren. Weltweiter Marktführer auf diesem Gebiet, mit einer Produktionskapazität in der Größenordnung von 10<sup>6</sup> Sensoren pro Jahr, ist die Firma FIGARO INC. (Osaka, Japan) [60]. Bereits 1968 begann FIGARO mit einem kommerziellen Vertrieb ihrer als "Taguchi-Sensoren" bezeichneten polykristallinen SnO<sub>2</sub>-Detektoren aus gesinterten Dickschichten [19]. Diese Sensoren werden aus SnO<sub>2</sub>-Pasten als Presslinge oder in Siebdrucktechnik gefertigt, wobei eine Selektivitätssteuerung durch Zumischen verschiedener Metallsalze erreicht wird.

Taguchi-Sensoren zeichnen sich durch hohe Empfindlichkeit und Langzeitstabilität, schnelles Ansprechverhalten, geringe Anfälligkeit gegen Vergiftung des Sensors und niedrige Fertigungskosten aus. Die Langzeitstabilität eines typischen Taguchi-Sensors wird mit > 10 Jahre angegeben [61]. Jedoch zeigen sie Empfindlichkeiten gegen Luftfeuchte und sind trotz Selektivitätssteuerung immer empfindlich für Störgase.

Da die Taguchi-Sensoren ohne exakte Angabe von Empfindlichkeiten und Ansprechzeiten vertrieben werden, muß eine Eichung der Sensoren vor Ort vorgenommen werden. Laut Betriebsanleitung wird zum Betrieb eine Heizspannung von  $5 \pm 0.2$  V empfohlen und auf eine Einschwingdauer von 10 Tagen bei einer länger als 14 Tagen dauernden Lagerung bei Raumtemperatur hingewiesen [62].

Es wurde aus der Figaro-Produktpalette je ein Sensortyp ausgewählt, der für eine der drei mit dem Gassensormikrosystem gemessenen Verbindungsklassen (Alkane, Aromate, Alkohole) spezifiziert ist. Die Sensortypen sind in Tab. 3 beschrieben. Von jedem Typ wurden drei Sensoren in die Sensortestkammer (s. Abb. 9) eingebaut und nach 14 Tagen auf Betriebstemperatur Testgaspulsen des Gasmischsystems ausgesetzt.

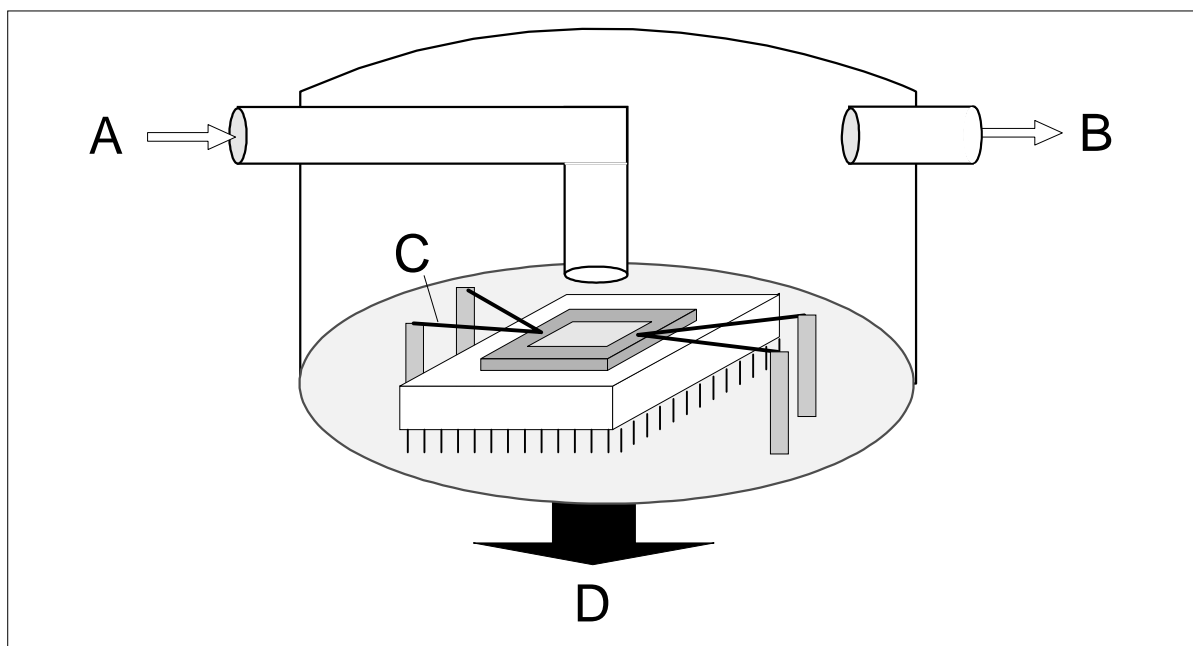
**Tab. 3 :** Charakteristika der kommerziellen Vergleichssensoren.

	TGS 2610	TGS 2102	TGS 2181
Preis / Stück	30 DM	24 DM	23 DM
Heizleistungsbedarf	250 mW	750 mW	750 mW
Anwendungsgebiet	Detektion brennbarer Gase	KFZ- Lüftungskontrolle	Kontrolle von Garprozessen
Zielgase	Kohlenwasserstoffe (Alkane)	Benzinabgas (Aromate + Alkane)	Lebensmittelaromen (Alkohole)

## 3.4 Durchführung der gassensorischen Untersuchungen

### 3.4.1 Sensortestkammer

Um den Sensorchip unter konstanten Strömungsbedingungen wohldefinierten Testgasatmosphären auszusetzen, wurde eine Glasglocke mit Gaszu- und -abfluß sowie gasdichten elektrischen Verbindungen entwickelt. Abb. 5 zeigt eine Skizze dieser Testkammer. Der eintretende Gasstrom trifft frontal auf die Sensoroberfläche und tritt dann am Rand der Glocke wieder aus. Das Gehäuse des Chips steckt auf einer Leiterplatte, durch die die Kontakte zur Widerstands- und Temperaturmessung und die Anschlüsse zur Heizleistungsversorgung geführt sind. Um eine Eichung der Temperaturfühler auf dem Chip durchzuführen, und eine weitere Kontrolle der Sensortemperatur zu ermöglichen, sind auf der Chipoberfläche zwei NiCr/Ni-Thermoelemente angebracht, die durch eine Klemmhalterung auf den Chip gedrückt werden.

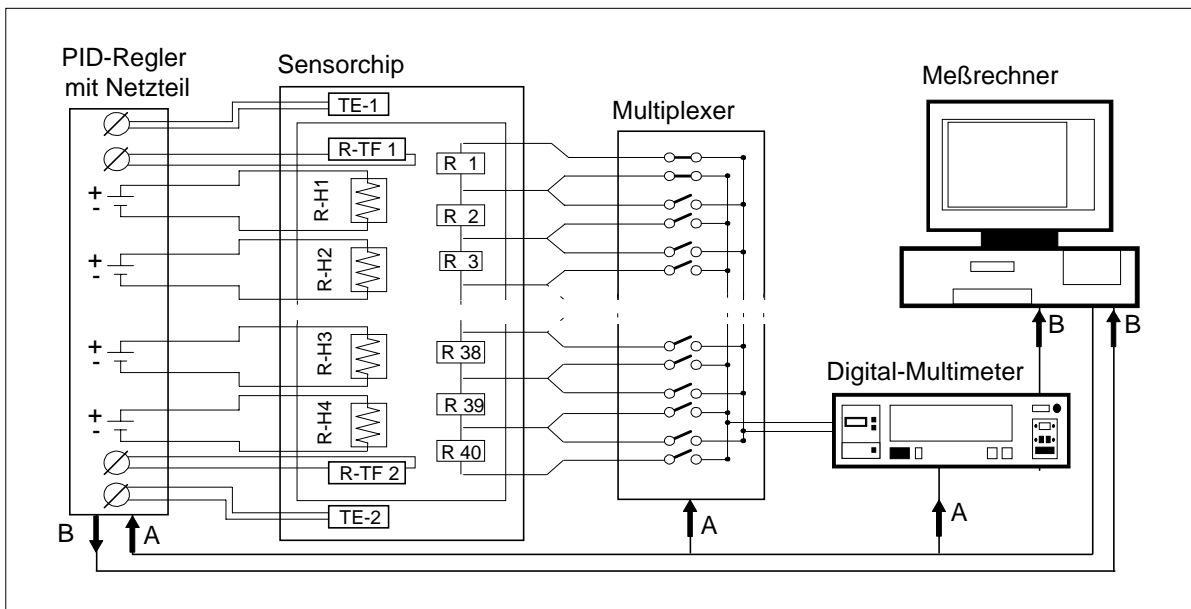


**Abb. 9 :** Schematischer Aufbau der Sensortestkammer. A = Testgaszufuhr, B = Testgasaustritt, C = NiCr/Ni-Thermoelement, D = elektrische Verbindungen zur Widerstandsmessung, Temperaturmessung und Zufuhr der Heizleistung.

### 3.4.2 Aufbau der Betriebselektronik

Der Betrieb des Sensorchips erfordert eine Temperaturkontrolle durch einen Meß/Regelkreis und die sequentielle Messung der 40 Sensorwiderstände. Abb. 10 zeigt den schematischen Aufbau der dazu entwickelten Betriebselektronik.

Der in der Testkammer montierte Sensorchip (s. Abb. 9) wird über einen abgeschirmten Kabelstrang mit einem Meßstellenumschalter (Multiplexer) und einem PID-Leistungsregler verbunden. Durch den Multiplexer werden jeweils zwei benachbarte Elektroden des Sensorchips mit einem Widerstandsmeßgerät (Multimeter) verbunden, worauf eine Zweipunkt-Widerstandsmessung des zwischen den Elektroden befindlichen  $\text{SnO}_2$ -Feldes erfolgt. Ein Zyklus zur Messung der 40 Sensorelemente dauert je nach Meßbereich der Widerstände zwischen 20 und 30 sec.



**Abb. 10:** Schematischer Aufbau der Betriebselektronik. A = Datenleitung zur Gerätesteuerung, B = Datenleitung zur Meßwerterfassung, R1 bis R 40 = Sensorwiderstände, R-T1 und R-T2 = Widerstände der Temperaturfühler, TE-1 und TE2 = NiCr/Ni-Thermoelemente, R-H1 bis R-H4 = Widerstände der Heizmäander.

Der PID-Regler (PID = Proportional / Integral / Differential) ist mit vier separaten Leistungsausgängen ausgestattet und dient der Zufuhr und Regelung der Heizleistung der vier Heizmäander. Der PID-Regler ist mit den Heizmäandern und den beiden Temperaturfühlern des Chips sowie den Thermoelementen (s. Abb. 9) verbunden. Die Regelung der Heizleistung erfolgt derart, daß für beide Ränder des Sensorchips je eine Solltemperatur und für jedes der vier Heizmäander ein relativer Leistungswert vorgegeben wird. Der Istwert der Temperatur wird dann optional anhand der Meßwerte der chipeigenen Temperaturfühler oder der externen Thermoelemente bestimmt, woraufhin eine Regelung der Leistung von je zwei Heizmäandern anhand der Soll/Ist-Abweichung der Temperatur erfolgt. Die Regelung der Heizmäander RH-1 und RH-2 (s. Abb. 10) wird anhand der Istwerte des Temperatur-



fühlers TF-1, beziehungsweise des Thermoelementes TE-1 durchgeführt. Analog wird die Heizleistung von RH-3 und RH-4 anhand der Istwerten von TF-2, beziehungsweise TE-2 geregelt. Wird eine homogene Temperatur auf der Chipoberfläche angestrebt, so werden für beide Enden des Chips gleiche Solltemperaturen und für alle Heizmäander gleiche Ausgangsleistungen gewählt. Ein kontrollierter Temperaturgradient über die 40 Sensorelemente läßt sich dann erzielen, wenn ungleiche Solltemperaturen gewählt werden und eine graduell ansteigende Ausgangsleistung der vier Heizmäander in Richtung zunehmender Solltemperatur eingestellt wird.

Da sowohl der PID-Regler als auch der Multiplexer und das Multimeter mit GPIB-Rechnerschnittstellen (GPIB = General Purpose Interface Bus) ausgestattet sind, konnte eine Automatisierung der Meßwerterfassung und der Solltemperaturvorgabe mit Hilfe einer Rechneroutine erfolgen.

### 3.4.4 Referenzmeßgeräte

Bei der Durchführung der gassensorischen Tests im Gasmischsystem wurden zur Kontrolle der Luftfeuchte sowie der Testgaskonzentration kommerzielle Referenzmeßgeräte eingesetzt.

#### 3.4.4.1 Feuchtesensor

Zur Bestimmung der relativen Luftfeuchte (rF) wurde ein Feuchte- und Temperaturmeßgerät (Typ Testo-610, Fa. TESTOTERM, Lenzkirch) eingesetzt, dessen Kenndaten in Tab. 4 wiedergegeben sind. Die Messung der Luftfeuchte erfolgt bei diesem Gerät mit einem Keramik-Sensor. Die Temperaturmessung wird mit einem PT100-Thermoelement durchgeführt. Die Lebensdauer des Feuchtesensors wird mit  $\gg 1$  Jahr angegeben. Die Ansprechdauer liegt im Bereich weniger Sekunden..

**Tab. 4 :** Kenndaten des Luftfeuchtemeßgerätes

Meßbereich der Luftfeuchtemessung	0 % rF bis 100 % rF
Genauigkeit der Luftfeuchtemessung	$\pm 2$ % (im Bereich von 2 % rF bis 89 % rF)
Meßbereich der Temperaturmessung	-200°C bis +800°C
Genauigkeit der Temperaturmessung	$\pm 0.2$ °C (im Bereich von 0°C bis +70°C)

### 3.4.4.2 Gesamtkohlenwasserstoffanalysator

Die Kontrolle der Testgaspulse wurde mit einem Gesamtkohlenwasserstoffanalysator nach dem Prinzip der Flammenionisationsdetektion (FID) durchgeführt. Hierbei werden alle oxidierbaren Bestandteile des eintretenden Gasstromes in einer Wasserstoffflamme gespalten und oxidiert. Dieser Vorgang verläuft über verschiedene Zwischenstufen, wobei unter anderem Kohlenwasserstoffionen entstehen. In einem elektrischen Feld, welches an die Flamme angelegt ist, erzeugen diese Ionen einen Ionenstrom. Da die Stromstärke proportional zum Kohlenwasserstoffanteil im Gasstrom ist, kann er zur Konzentrationsbestimmung eingesetzt werden. Die Kenndaten des eingesetzten Gerätes (Typ C<sub>m</sub>H<sub>n</sub>-Analysator Modell 3-100, Fa. J.U.M. ENGINEERING, Hamburg) sind in Tab. 5 wiedergegeben. Zur genauen Konzentrationsbestimmung wurde der FID für jedes Testgas mit einem Gasstrom bekannter Konzentration aus einer zertifizierten Prüfgasflasche geeicht.

**Tab. 5 :** Kenndaten des als Referenzanalytik eingesetzten FID

Meßbereich	0.5 bis 100 000 ppm	Linearität	< 1 %
Reproduzierbarkeit	0.5 %	O <sub>2</sub> -Abhängigkeit	< 1 %
Ansprechzeit	< 10 sec	Nullpunkt- und Endpunktdrift	< 1.5 % / 24h

### 3.4.5 Prüfgase

Als Ausgangssubstanzen zur Modellierung von Atmosphären im Gasmischsystem wurden synthetische Luft und organische Gase eingesetzt, die verdünnt in einem Trägergas erhältlich sind. Als Prüfgase für den Sensortest wurden Methan und Propan als Vertreter der Substanzklassen der Alkane, Benzol und Toluol als Vertreter der Aromate und Ethanol und iso-Propanol als Vertreter der Alkohole ausgewählt. Zudem wurde CO wegen seiner Relevanz als verkehrsbedingter Schadstoff als Prüfgas eingesetzt.

**Tab. 6 :** Beschreibung der eingesetzte Prüfgase

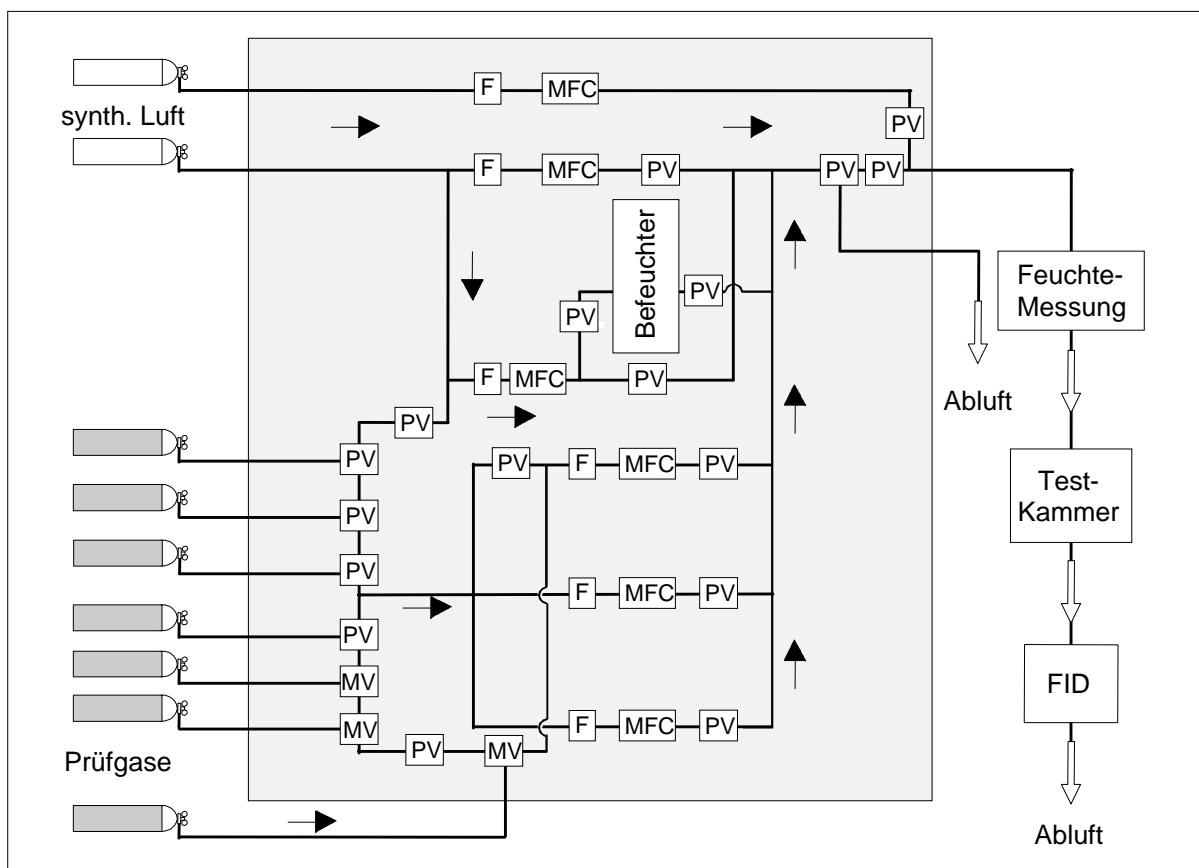
Gas	Konzentration [ppm]	Trägergas	Herstellerfirma
Methan	1000 ± 2%	synth. Luft	AIR LIQUIDE GMBH, Düsseldorf
Propan	2000 ± 1%	synth. Luft	AIR LIQUIDE GMBH, Düsseldorf
Benzol	2000 ± 2%	Stickstoff	MESSER GRIEBHEIM, Düsseldorf
Toluol	1000 ± 2%	Stickstoff	MESSER GRIEBHEIM, Düsseldorf
Ethanol	2000 ± 3%	Stickstoff	MESSER GRIEBHEIM, Düsseldorf
iso-Propanol	2000 ± 2%	Stickstoff	MESSER GRIEBHEIM, Düsseldorf
CO	2000 ± 2%	synth. Luft	AIR LIQUIDE GMBH, Düsseldorf

Die organischen Gase liegen in Druckgasflaschen als Mischung mit synthetischer Luft oder Stickstoff vor. Jede Flasche wird vom Hersteller mit einem Analysenzertifikat geliefert. Als Stabilität der Mischungen wird 1 Jahr angegeben. Tab. 6 zeigt die eingesetzten Prüfgase, ihre Flaschenkonzentration, das Trägergas sowie die Herstellerfirma.

### 3.4.6 Gasmischsystem zur Modellierung von Atmosphären

#### 3.4.6.1 Apparativer Aufbau

Um die Leitfähigkeitsänderungen und das zeitliche Ansprechverhalten der in dieser Arbeit getesteten Sensoren gegenüber bestimmten Testgasmischungen zu untersuchen, wurden diese definierten Gaspulsen ausgesetzt. Um dies mit hoher Genauigkeit, hoher Reproduzierbarkeit und möglichst geringem Wartungsaufwand durchführen zu können, wurde ein vollautomatisches, rechnergesteuertes Gasmischsystem mitaufgebaut, dessen Fließbild in Abb. 11 dargestellt ist.



**Abb. 11 :** Fließbild des Gasmischsystems. MFC = Durchflussmesser; F = Filter; PV = Pneumatisches Ventil; MV = Manuelles Ventil. Die Pfeile geben die Strömungsrichtung der Gase wieder.

Das Gasmischsystem erlaubt, mit Hilfe von fünf Massendurchflußreglern (MFC = Mass Flow Controller) und 16 pneumatischen Ventilen jeweils ein Testgas in einem definierten Verhältnis mit einem Gasstrom synthetischer Luft zu mischen und in die Sensortestkammer zu leiten. Zusätzlich ist es möglich, synthetische Luft gezielt zu befeuchten und sie mit oder ohne Beimischen eines Prüfgases dem Sensor zuzuführen. Als weitere Option erlaubt das Gasmischsystem, zwei Prüfgase in verschiedenen Verhältnissen zu mischen und diese mit feuchter oder trockener Luft zu verdünnen. Bei den Sensortests wurden die Gasmischungen derart erstellt, daß der Gesamtfluß konstant auf 1 l/min gehalten und die Ströme der Reinluft, der befeuchteten Luft und der Testgasmischungen variiert wurden. Die maximale Verdünnung, die mit dieser Anlage erzielt werden kann, ist 1 : 20 000.

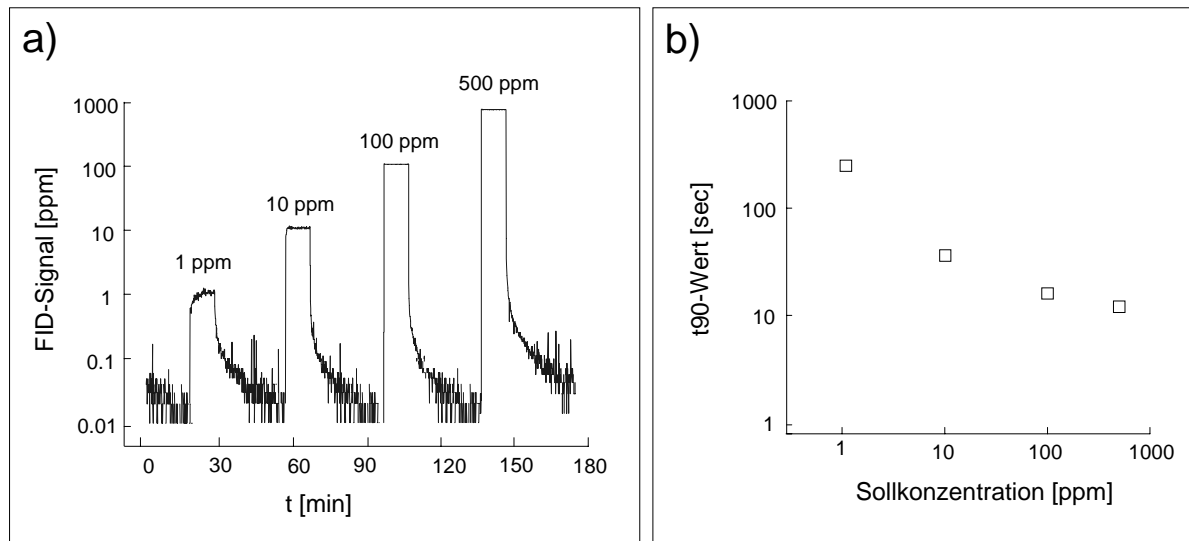
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein PASCAL-Steuerprogramm zum Betrieb des Gasmischsystems entwickelt, das die vollautomatische Messung von bis zu vier unterschiedlichen Gasen ermöglicht. Der Benutzer hat die Möglichkeit, pro Gas in beliebiger Reihenfolge 40 Rechteckgaspulse (s. Abb. 1) mit freier Wahl der Luftfeuchte und der Testgaskonzentration festzulegen. Nach Start der Meßroutine werden nach Einstellen der aktuellen Testatmosphäre sequentiell die 40 Widerstände der Sensorchips gemessen, die aktuellen Flüsse der MFC's sowie die Signale des Luftfeuchtesensors und des FID ausgelesen. Zudem ist es möglich, die beiden Temperaturwerte der chip-eigenen Temperaturfühler und der externen Thermoelemente abzufragen. Die Meßwerte können entweder sofort gespeichert oder über einen bestimmten Zeitraum gemittelt und dann gespeichert werden.

### 3.4.6.2 Bestimmung der Pulscharakteristik

Im routinemäßigen Betrieb des Gasmischsystems wurde die Sensortestkammer im Prozeßgastrom nach dem Feuchtemeßgerät und vor dem Flammenionisationsdetektor (FID) angeordnet (s. Abb. 11). Um eine genaue Bestimmung der auf den Sensorchip auftreffenden Pulsform und Pulshöhe durchzuführen, wurde der FID in Vorversuchen anstelle der Testkammer direkt hinter dem Luftfeuchtemeßgerät angeschlossen und eine Messung von Pulsen variierender Luftfeuchte und Testgaskonzentration durchgeführt.

Abb. 12a zeigt die Pulscharakteristik von vier stufenförmigen Propanpulsen im Konzentrationsbereich von 1 bis 500 ppm. Die aus der Höhe des FID-Signals berechnete Abweichung der Pulse von der Sollkonzentration beträgt im Mittel  $\pm 2\%$ . Aus dem Zeitverlauf des FID-Signals wurden entsprechend dem auf S. 8 beschriebenen Verfahren  $t_{90}$ -Werte berechnet, die in Abhängigkeit der Sollkonzentration in Abb. 12b wiedergegeben sind. Die hier ermittelten  $t_{90}$ -Werte werden grundsätzlich sowohl durch das Ansprechverhalten des FID als auch durch die Einstellzeit des Gasmischsystems bestimmt. Da die erhaltenen Werte jedoch alle über der Ansprechzeit des FID liegen (vgl. Tab. 5), sind sie für das Einstellverhalten des Gasmischsystems charakteristisch.

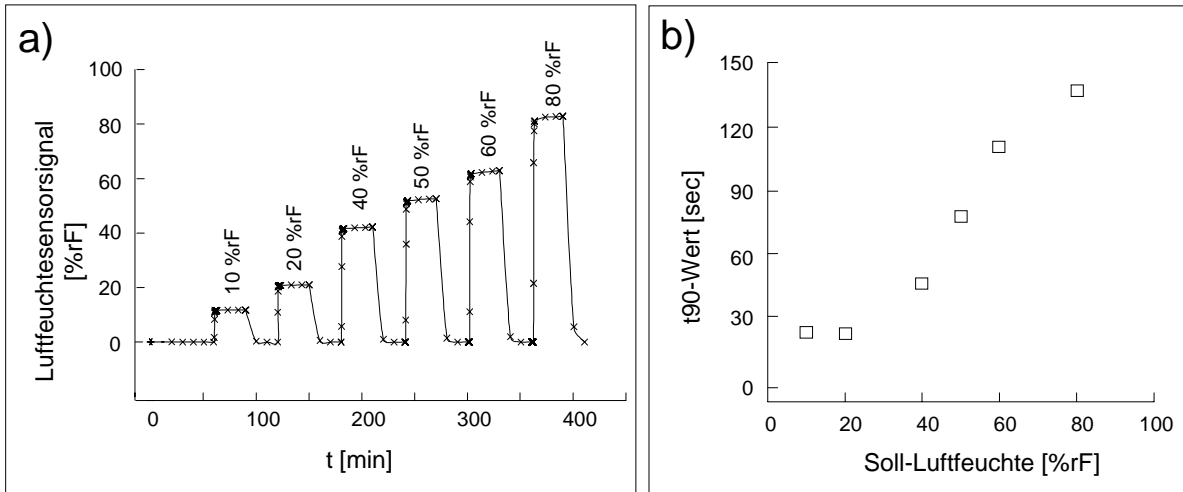
Es ist eine annähernd exponentielle Abnahme der Einstellzeit mit steigender Sollkonzentration zu erkennen. Bei einer Sollhöhe des Pulses von 1 ppm wurde ein  $t_{90}$ -Wert von ca. 260 sec ermittelt, bei Pulshöhen größer 100 ppm sinkt die Einstellzeit auf Werte kleiner 30 sec. Die hohen Einstellzeiten bei kleinen Konzentrationen sind wahrscheinlich auf eine Adsorption des Prüfgases an den Rohrwandungen des Gasmischsystems zurückzuführen. Ein Fortschreiten der Gaspulsfront kann nur erfolgen, wenn die Wandungen mit adsorbiertem Gas gesättigt sind, wozu bei kleinen Konzentrationen längere Zeiten benötigt werden.



**Abb. 12 :** Bestimmung der Einstellcharakteristik des Gasmischsystems für Propanpulse, anhand einer FID-Referenzmessung. a) Zeitverlauf des FID-Signals für verschiedene Sollkonzentrationen im Bereich von 1 bis 500 ppm. b)  $t_{90}$ -Wert in Abhängigkeit der Sollkonzentration.

Es ist nicht anzunehmen, daß alle in Tab. 6 wiedergegebenen Gase im Mischsystem ein identisches Einstellverhalten zeigen. Jedoch sind keine grundsätzlichen Unterschiede in der Pulscharakteristik der Gase zu erwarten, weshalb die für Propan gezeigten Pulsformen repräsentativ für das Mischverhalten des Gasmischsystem sein sollten.

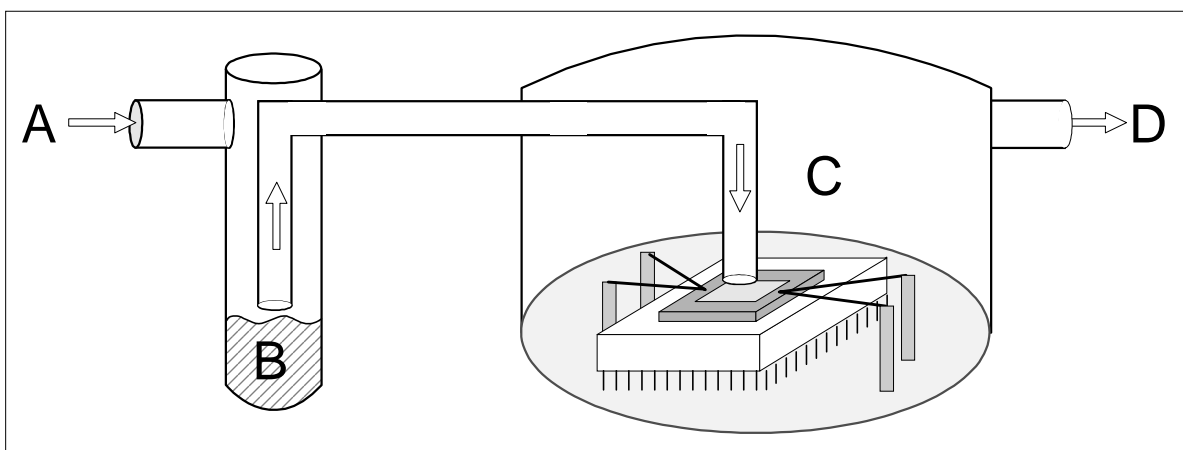
In Abb. 13a ist das Signal des Luftfeuchtesensors für Luftfeuchtewechsel von 0 %rF nach 10 %rF bis 80 %rF dargestellt. Aus der Pulshöhe ergibt sich eine mittlere Soll/Ist-Abweichung der Pulse von  $\pm 6\%$ . Die aus dem Zeitverlauf berechneten  $t_{90}$ -Werte der Pulse sind in Abb. 13b als Funktion der Soll-Luftfeuchte dargestellt. Da auch hier die kleinsten  $t_{90}$ -Werte über der Ansprechzeit des Referenzmeßgerätes liegen (s. Tab. 4), werden die hier ermittelten  $t_{90}$ -Werte ebenso vorrangig durch die Einstellzeit des Gasmischsystems bestimmt. Es ist eine mit der Luftfeuchte ansteigende Einstellzeit zu erkennen, wobei die  $t_{90}$ -Werte bei Luftfeuchten von 20 %rF bis 10 %rF im Bereich von 20 bis 30 sec liegen. Bei einer Soll-Luftfeuchte von 80 %rF nimmt die Einstelldauer auf einen Wert von ca. 140 sec zu.



**Abb. 13 :** Bestimmung der Einstellcharakteristik des Gasmischsystems für Luftfeuchtepulse anhand einer Referenzmessung. a) Zeitverlauf des Luftfeuchtesensorsignals für Soll-Luftfeuchten im Bereich von 10 %rF bis 80 %rF. b)  $t_{90}$ -Wert in Abhängigkeit der Soll-Luftfeuchte.

### 3.4.7 Probenahmetechnik zur Aromaanalyse

Zur Durchführung der Aromaanalyse von Lebensmittelproben (s. 5.2.2.2 und 6.3.3) wurde ein Meßaufbau erstellt, durch den mittels der sogenannten Dampfraumtechnik die Atmosphäre über einer Probe mit einem konstanten Gasstrom dem Sensor zugeführt wird. Abb. 14 zeigt die Meßanordnung, bei der der Dampfraum über der festen oder flüssigen Probe in einem Glasröhrchen durch einen Strom synthetischer Luft ausgetragen wird und in der Sensortestkammer auf den Sensor trifft. Um als Referenzwert unbelastete Luft messen zu können, läßt sich an die Sensortestkammer statt des Proberöhrchens der Strom synthetischer Luft direkt anschließen.



**Abb. 14 :** Anordnung zur Probenahme von Lebensmittelaromen mittels Dampfraumtechnik. A = Zufluß der synthetischen Luft; B = Aromaprobe (flüssig oder fest); C = Sensortestkammer; D = Abluft.

## 3.5 Auswertung der Meßergebnisse

### 3.5.1 Berechnung der Sensorkenngrößen

#### a) Sensorsignale

Für alle 40 Sensorelemente wird für jeden Meßzyklus aus den gemessenen Widerstandswerten nach (10) ein Sensorsignal berechnet, das die relative Leitfähigkeit wiedergibt. Zur Berechnung der Signale organischer Prüfgase in Testatmosphären definierter Luftfeuchte wird als Bezugswert  $R_0$  der Widerstand jedes Sensorelementes in synthetischer Luft bei der entsprechenden Luftfeuchte herangezogen. Dieser Bezugswert wird durch Mittelung der Werte bei wiederholter Messung dieser prüfgasfreien Atmosphäre erhalten. Zur Berechnung der Sensorsignale in Abhängigkeit der Luftfeuchte wird als Bezugswert der Widerstand des jeweiligen Sensorelementes in trockener synthetischer Luft eingesetzt.

#### b) Logarithmische Empfindlichkeit

Die Berechnung der logarithmischen Empfindlichkeit  $\bar{\beta}$  eines Sensorchips wird für jede gemessene Konzentration der Median der 40 Sensorsignale ( $\bar{S}$ ) gebildet. In der Darstellung ( $\bar{S} - 1$ ) gegen  $c$  wird entsprechend (11) eine Potenzfunktion angepaßt, deren Potenz die logarithmische Empfindlichkeit  $\bar{\beta}$  darstellt.

#### c) Nachweisgrenze

Aufgrund der hohen Empfindlichkeit von  $\text{SnO}_2$ -Leitfähigkeitsdetektoren kann ein Nachweis organischer Gase bis zu Konzentrationen im ppb-Bereich erfolgen. Da für die gewählten Prüfgase Atmosphären in diesem Konzentrationsbereich nicht zuverlässig hergestellt werden können, kann nur eine Abschätzung der Nachweisgrenze durch Extrapolation der Kalibriergerade  $[\log(\bar{S} - 1) = \log(K) + \beta \cdot \log(c)]$  erfolgen. Die Nachweisgrenze ist nach (12) die Konzentration, bei der die Kalibriergerade das dreifache Rauschen der Messung erreicht. Das Rauschen wurde nach (22) durch wiederholte Messung der Sensorwiderstände in trockener synthetischer Luft bestimmt. Für die 40 Sensoren wurde ein mittleres Rauschen der relativen Leitfähigkeitsänderung von  $1.10 \pm 0.05$  ermittelt.

$$S_{Rausch} = 3 \cdot \left( \frac{G_{\max}}{\overline{G}_0} \right) \quad (22)$$

mit  $S_{Rausch}$  = Signal des dreifachen Rauschens  
 $G_{\max}$  = maximaler Leitfähigkeitswert der Referenzwertmessung  
 $\overline{G}_0$  = mittlerer Leitfähigkeitswert der Referenzwertmessung

#### d) Ansprechzeiten

Die Bestimmung der  $t_{90}$ -Werte erfolgt entsprechend dem in Abb. 1 gezeigten Verfahren zur Auswertung des Signalverlaufs für eine Testgasexposition mit Rechteckpulsen. Die zeitliche Auflösung der Bestimmung wird dabei durch die Dauer eines Meßzyklus der 40 Sensorwiderstände limitiert und liegt bei 20 - 30 sec (s. 3.4.2). Die Bestimmungsuntergrenze wird durch die Pulscharakteristik des Gasmischsystems bestimmt und ist abhängig von der Sollhöhe des Testgaspulses (s. Abb. 12 und Abb. 13). Für Prüfgaspulse von 100 ppm zeigt das Gasmischsystem eine Einstelldauer von ca. 30 sec. Da diese Zeit ungefähr der durch die Dauer der sequentiellen Messung der 40 Sensorwiderstände bedingten Untergränze der Bestimmung von Ansprechzeiten entspricht, erfolgt in dieser Arbeit ein Vergleich des Ansprechverhaltens der Sensoren anhand des  $t_{90}$ -Wertes für einen Prüfgaspuls der Höhe 100 ppm.

## 3.5.2 Auswertung der Signalmuster

### 3.5.2.1 Darstellung im Netzdiagramm

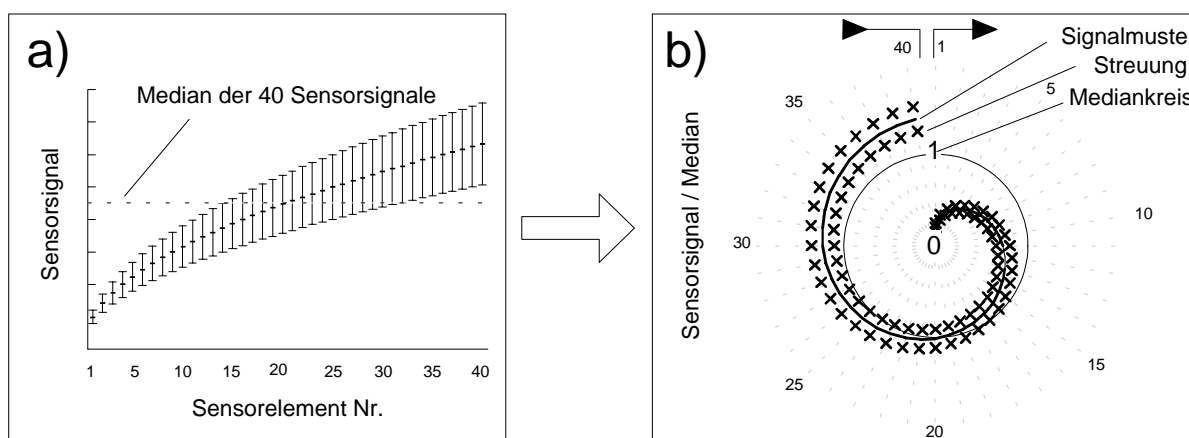
Um die Muster der 40 Sensorsignale verschiedener Gase vergleichen zu können, mußten die Signale derart normiert werden, daß sie unabhängig von der absoluten Signalhöhe sind und nur die relativen Unterschiede des Verhaltens der 40 Sensoren erkennbar werden. Dazu wurde die Schar der 40 Signale eines jeweiligen Meßzyklus auf den Median der 40 Werte entsprechend (23) durch den Median geteilt. Der Median eignet sich deshalb als Bezugsgröße, da er sich im Gegensatz zum arithmetischen Mittel als unempfindlich gegenüber einzelnen, stark abweichenden Werten erweist.

$$S_{i,N} = \frac{S_i}{\text{Median} \int_{i=1}^{40} S_i} \quad (23)$$

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



Um eine einfache visuelle Unterscheidung der Muster durchführen zu können, wurden die Muster mehrerer Messungen des gleichen Gases gemittelt und die normierten Signale und ihre Streuung in einem Netzdiagramm, wie in Abb. 15b gezeigt, wiedergegeben. Jede Speicher des Netzdiagramms ist eine Signalachse eines Sensorelementes, auf der das jeweilige normierte Sensorsignal dargestellt wird. Die Punkte benachbarter Achsen werden durch Linien verbunden, wodurch eine Signalmusterlinie gebildet wird. Die obere und untere Streugrenze für jedes Sensorelement werden durch Kreuze auf jeder Speicher des Netzdiagramms markiert. Der Kreis bei einem  $S_{i,n}$ -Wert von 1 entspricht dem Median der 40 Signale und stellt als Vergleich das Muster eines Sensorchips dar, dessen 40 Sensorelemente ein identisches Verhalten zeigen. Ein idealer gradientenfreier Sensorchip sollte also in jeder Testatmosphäre ein Signalmuster zeigen, das dem Mediankreis entspricht. Andererseits sollte der Einsatz einer effektiven Gradiententechnik bei Messung eines Analyten eine möglichst starke Abweichung des Signalmusters vom Mediankreis bewirken.



**Abb. 15 :** Durchführung der Bildung von Netzdiagrammen. a) Darstellung der 40 Sensorsignale und deren Streuung im Balkendiagramm. Ebenso dargestellt ist der Median aller 40 Signale. b) Darstellung der auf den Median normierten Signale als Signalmuster im Netzdiagramm.

### 3.5.2.2 Differenzierbarkeit zweier Muster

Um ein quantitatives Kriterium zur Unterscheidung von Signalmustern und eine Größe zu erhalten, die das Ausmaß der Unterschiedlichkeit von Signalmustern wiedergibt, wurde in der vorliegenden Arbeit eine Größe definiert, welche im folgenden als Differenzierbarkeit  $D_{A,B}$  bezeichnet wird. Die Differenzierbarkeit berechnet sich nach (24) als die Summe der Fehlerquadrate der Abweichung des Musters A von mittleren Muster AB über alle Sensorelemente, geteilt durch die Anzahl der Sensorelemente. Je größer die Abweichung zweier Muster A und B von ihrem mittleren Muster, um so größer der Wert von  $D_{A,B}$ .

$$D_{A,B}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n \left( \frac{S_{i,n}(A) - S_{i,n}(B)}{2} \right)^2}{n} \quad (24)$$

mit  $D_{A,B}$  = Differenzierbarkeit der Muster A und B  
 $n$  = Anzahl der Sensorelemente  
 $S_{i,n}(A)$  = normiertes Signal des i-ten Sensorelementes für Muster A  
 $S_{i,n}(B)$  = normiertes Signal des i-ten Sensorelementes für Muster B

Um ein Maß für die Genauigkeit der Differenzierbarkeitswerte zu erhalten, werden diese in Relation zur Reproduzierbarkeit der Muster A und B betrachtet. Aus diesem Grund werden die Muster nicht aus den Signalwerten einer einzigen, sondern durch Mittelwertbildung mehrerer Messungen der zu vergleichenden Testatmosphären erhalten. Dadurch resultiert ein mittleres Muster  $\bar{A}$ . Zudem kann durch die Mittelung ein weiteres Muster  $\hat{A}$  gebildet werden, indem für jedes Sensorelement zum normierten gemittelten Signal die Standardabweichung der Mittelwertbildung addiert wird. Damit kann ebenso eine Differenzierbarkeit von  $\bar{A}$  und  $\hat{A}$  berechnet werden. Zur Beurteilung der Unterscheidbarkeit zweier Muster  $\bar{A}$  und  $\bar{B}$  wurde in dieser Arbeit folgendes Kriterium herangezogen, das durch (25) wiedergegeben ist : Zwei durch Mittelung berechnete Muster  $\bar{A}$  und  $\bar{B}$  sind genau dann unterscheidbar, wenn die Differenzierbarkeit von  $\bar{A}$  und  $\bar{B}$  größer ist, als die Summe der Differenzierbarkeit der gemittelten Muster von ihren durch die Standardabweichung gebildeten Muster.

$$D_{\bar{A},\bar{B}} > D_{\bar{A}\hat{A}} + D_{\bar{B}\hat{B}} \quad (25)$$

Ein Vergleich mehrerer Muster erfolgt entsprechend der in Tab. 7 gezeigten tabellarischen Darstellung. Die in Klammer gesetzten Werte geben die Differenzierbarkeiten der jeweiligen gemittelten Muster von dem aus der Standardabweichung gebildeten Muster wieder. Eine Überprüfung des in (25) gegebenen Kriteriums für zwei Muster  $\bar{A}$  und  $\bar{B}$  erfolgt durch Vergleich ihrer Differenzierbarkeit  $D_{\bar{A},\bar{B}}$  mit den geklammerten Werten von  $D_{\bar{A}\hat{A}}$  und  $D_{\bar{B}\hat{B}}$ . Trifft das Unterscheidungskriterium zu, so wird im folgenden der Wert von  $D_{\bar{A},\bar{B}}$  unterstrichen dargestellt.

**Tab. 7 :** Beispiel eines tabellarischen Vergleiches der Differenzierbarkeiten von Signalmustern. Die Werte in Klammern geben die Streuung der Differenzierbarkeit eines Musters aufgrund der Mittelwertbildung wieder.

	Muster A	Muster B	Muster C
Muster A	$(D_{\bar{A}\hat{A}})$		
Muster B	$D_{\bar{A},\bar{B}}$	$(D_{\bar{B}\hat{B}})$	
Muster C	$D_{\bar{A},\bar{C}}$	$D_{\bar{B}\bar{C}}$	$(D_{\bar{C}\hat{C}})$

### 3.5.2.4 Hauptkomponentenanalyse (PCA)

Es wurde die Methode der Hauptkomponentenanalyse (Principal Component Analysis = PCA) eingesetzt, um eine detaillierte Analyse von Signalmuster durchzuführen. Bei der PCA handelt es sich um eine Methode der multivariaten Datenanalyse, deren Ziel es ist die freien, meßbaren Variablen eines Objekts durch anschaulichere sogenannte latente, nichtobservablen Variablen zu ersetzen. In der vorliegenden Arbeit entspricht der Sensorchip dem Objekt. Die meßbaren Variablen sind durch die Sensorsignale, die Sensortemperatur und die Atmosphärenzusammensetzung gegeben.

Die normierten Sensorsignale bilden einen 40-dimensionalen Werteraum, wobei jedes Signalmuster durch einen Punkt in diesem Raum repräsentiert wird. Die PCA [63,64] erlaubt es, diese unanschauliche Darstellung in einen niedrigdimensionaleren Raum zu überführen. Dazu werden die Daten durch eine Koordinatentransformation auf neue Koordinatenachsen, die sogenannten Hauptkomponenten oder Faktoren, abgebildet. Die Meßdaten werden in Form einer  $n \times m$  Matrix vorgegeben, wobei  $n$  die Anzahl der Messungen, und  $m$  die Anzahl der beobachteten Variablen ist. Die Datentransformation wird derart durchgeführt, daß die Datenmatrix  $X$  entsprechend (26) in eine sogenannte Scoresmatrix  $T$  und eine sogenannte Loadingsmatrix  $L^T$  zerlegt wird.

$$X = T \cdot L^T \quad (26)$$

mit  $X$  = Datenmatrix  
 $T$  = Scoresmatrix  
 $L^T$  = Loadingsmatrix

Die Loadingsmatrix enthält die berechneten Hauptkomponenten. Die Scoresmatrix enthält die Projektionen der ursprünglichen Meßdaten auf die Hauptkomponenten. Diese stellen Linearkombinationen der ursprünglichen Variablendaten dar. Die erste Hauptkomponente ist eine Regressionsgerade im Datenraum, die derart gebildet wird, daß die Abstände der Datenpunkte zu dieser Geraden minimal sind. Damit verläuft sie entlang der Richtung, in der die Datenpunkte die größte Varianz aufweisen. Die zweite Hauptkomponente steht orthogonal zur ersten und wird wiederum so berechnet, daß sie eine möglichst große Varianz im Datenraum beschreibt. Auf diese Weise werden weitere Hauptkomponenten gebildet, bis ihre Anzahl gleich der Zahl der ursprünglichen Variablen  $m$  ist. Auf diese Weise wird durch die Hauptkomponenten die vollständige Information des Datensatzes, inklusive Meßfehler, beschrieben. Normalerweise werden die relevanten Informationen mit den ersten Hauptkomponenten erfaßt, und man kann eine gewisse Anzahl höherer Komponenten vernachlässigen, die nur noch statistische Varianzen beinhalten. Dies ermöglicht eine Reduktion der Daten auf ihre relevanten Informationen und damit eine bessere Darstellbarkeit. Die Datenmatrix kann somit durch eine Scores- und Loadingsmatrix mit  $k$  Hauptkomponenten (mit  $k < m$ ) und einem Fehler  $\varepsilon$  entsprechend (27) beschrieben werden, wobei  $\varepsilon$  im Idealfall nur den statistischen Meßfehler enthält.

$$\mathbf{X} = \mathbf{T}_k \mathbf{L}_k^T + \boldsymbol{\varepsilon} \quad (27)$$

Die Anzahl der relevanten Faktoren  $k$  wird nach einem Verfahren berechnet, das in [65] beschrieben ist. Da die relevante Information des ursprünglichen Datensatzes durch die PCA auf eine geringere Anzahl von Variablen reduziert wird, eignet sich diese Methode, um komplizierte Datenmuster vereinfacht darzustellen.

Die Durchführung der PCA von Signalmustern des Sensorchips erfolgte mit einem kommerziellen Softwarepaket zur multivariaten Datenanalyse (Pirouette Vers. 1.1, Fa. INFOMETRIX INC., Seattle, USA). Dem Programm wurden als Variablen der Datenmatrix die 40 auf den Median normierten Sensorsignale für einen Satz von Messungen eingegeben, worauf eine Hauptkomponentenanalyse durchgeführt wurde. In zweidimensionalen Darstellungen wurde dann untersucht, ob anhand der Werte der Hauptkomponenten eine Unterscheidung von Signalmustern verschiedener Gase möglich ist.

## 3.6 Chemische und morphologische Untersuchung des Sensorsystems

### 3.6.1 REM

Raster-Elektronen-Mikroskopie (= REM) wurde eingesetzt, um die Schärfe der erzielten Chipstrukturen zu untersuchen. Die Aufnahme der REM-Bilder erfolgte mit einem Raster-Elektronen-Mikroskop (Typ SR-50A, INTERNATIONAL SCIENTIFIC INSTRUMENTS INC, Milpitas, USA). Die von einer Wolfram-Haarnadelkathode emittierten Elektronen werden bei diesem Gerät mit einer Spannung von 0.5 bis 30 kV beschleunigt, wodurch ein Strahldurchmesser kleiner 4 nm erreicht werden kann. Der mit diesem Instrument realisierbare Vergrößerungsbereich erstreckt sich von 15 bis 200 000 facher Vergrößerung.

### 3.6.2 XPS

#### 3.6.2.1 Apparatives und Versuchsdurchführung

Die XPS-Messungen wurden mit einer Multianalysenanlage Typ MAX-100 (Fa. LEYBOLD, Köln) durchgeführt. Als anregende Röntgenstrahlung wurde die  $K\alpha$ -Linie einer Mg-Anode eingesetzt, die ohne Monochromatisierung auf die Probe auftrifft. Die Energie der Mg- $K\alpha$ -Strahlung beträgt 1253.6 eV, bei einer Halbwertsbreite von 0.6 eV. Die Röntgenquelle wurde mit einer Leistung von 100 W betrieben. Die Detektion der Photoelektronen erfolgte durch einen Energieanalysator (Typ EA-11, Fa. LEYBOLD, Köln), der einen  $180^\circ$ -Halbkugelkondensator darstellt und mit einem 18 Kanaldetektor ausgerüstet ist. Der Energieanalysator wurde mit einer konstanten Paßenergie von 50 eV betrieben, woraus eine von der Elektronenenergie unabhängige Energieauflösung der XPS-Spektren von 1.0 eV resultiert. Der Druck in der Analysenkammer betrug während der XPS-Messungen 1.0 bis 5.0 E- 8 mbar.

Zur Durchführung der XPS-Untersuchungen wurden die Sensorchips mit einer Tantal-Maske bedeckt, die eine  $(3 \times 8) \text{ mm}^2$  großen Öffnung aufweist. Die Maske wurde derart aufgelegt, daß nur der Bereich des mit Platinelektroden bedeckten Detektorfeldes freilag.

### 3.6.2.2 Auswertung der Meßergebnisse

#### a) Korrektur der Energielage

Die gemessenen Energielagen der XPS-Spektren sind gemäß (15) um die Austrittsarbeit des Spektrometers und gegebenenfalls durch das Aufladungspotential verschoben. Um ohne genaue Kenntnis dieser Werte eine Kalibrierung der Energieskala durchzuführen, wurde ein interner Standard verwendet. Als solchen bezeichnet man ein auf der Probenoberfläche vorhandenes und mit XPS gut nachweisbares Element, dessen Signallage bekannt ist [47]. Als interner Standard wurde, wie allgemein üblich, das C 1s-Photosignal bei der Energielage von 284.6 eV verwendet, welches von geringen Oberflächenkontaminationen durch Kohlenwasserstoffe herrührt, wie sie auf Probenoberflächen in Ultrahochvakuumanlagen mit ölbetriebenen Vorpumpen immer auftreten [47].

#### b) Satellitenabzug

Die Röntgenquelle emittiert neben der charakteristischen  $K\alpha$ -Strahlung auch Strahlung einer niedrigeren Energie, die bei einer Anregung ohne Monochromatisierung ein energieverschobenes Spektrum geringerer Intensität verursacht. Diese als Satellitenspektrum bezeichnete Spektrum überlagert sich mit dem durch die  $K\alpha$ -Strahlung gebildeten Spektrum. Das Satellitenspektrum wurde rechnerisch bestimmt und vom gemessenen Spektrum angezogen.

#### c) Quantifizierung

Die quantitative Auswertung der relativen Elementkonzentrationen erfolgte nach (17). Zur Intensitätsbestimmung wurde zuerst ein Untergrundabzug nach der Shirley-Methode [49] durchgeführt, worauf dem verbleibenden Intensitätsverlauf Gaußkurven angepaßt wurden. Die Bestimmung der Signalintensität erfolgte durch Integrieren über die Fläche der Gaußkurve. Als Wirkungsquerschnitte der Photoionisation wurden die Werte nach BRIGGS [47] zur Konzentrationsberechnung eingesetzt.

### 3.6.3 SAM

Die Aufnahme der SAM-Bilder erfolgte mit einer Anlage vom Typ PHI-600 SAM (Fa. PERKIN ELMER, Eden Prairie, U.S.A.). Die anregenden Elektronen wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 10 kV auf die Probe geschossen, wobei eine Stromstärke von 50 nA und eine Strahlbreite 200 bis 300 nm erzielt wurde. Der Kammerdruck betrug während den Messungen ca.  $7.0 \cdot 10^{-10}$  mbar. Um SAM-Bilder in unterschiedlicher Probentiefe aufzunehmen, wurde ein Probenabtrag mit einer Xenon-Ionenquelle durchgeführt. Die Xenonionen hatten eine Energie von 3 keV und wurden in einem Winkel von  $30^\circ$  auf die Probe geschossen, wodurch ein Probenabtrag von ca.  $0.5 \text{ \AA}/\text{sec}$  erzielt wurde.

## 3.6.4 SNMS

### 3.6.4.1 Versuchsdurchführung und Meßbedingungen

Zur Bestimmung der Schichtdicken und des Verlaufs der Dickegradienten der durch IBAD-CVD abgeschiedenen SiO<sub>2</sub>-Membranen wurden an einer Anlage für Sekundärmassenspektrometrie (Typ INA-III, Fa. LEYBOLD, Köln) SNMS-Tiefenprofile aufgenommen. Eine detaillierte Beschreibung der Anlage ist der Literatur zu entnehmen [51]. Der Probenbeschuß erfolgte mit Argonionen der Energie 400 eV. Die dadurch von der Probe abgelösten Neutralteilchen treten in das Plasma ein, wo sie ionisiert und in eine Ionenoptik eingekoppelt werden. Die Trennung der nachionisierten Neutralteilchen von den nichtionisierten Neutralteilchen und von den negativen Sekundärionen erfolgt hauptsächlich durch einen elektrisch simulierten Kugelkondensator, der die Ionen umlenkt und eine Energieselektion durchführt. Der dermaßen vorselektierte Ionenstrahl tritt dann in ein Quadrupolmassenfilter [50] ein, wo eine Auftrennung nach dem Masse/Ladungsverhältnis der Ionen erfolgt. Das verwendete Quadrupol erreicht eine Trennung der Massen zwischen 1 und 512 D mit einer Auflösung von 1. Die aus dem Quadrupol austretenden Ionen treffen auf einen Sekundärionenvervielfacher (SEV), wo die auftreffenden Teilchen in elektrischen Zählimpulse umgewandelt werden. Der SEV arbeitet im Zählbetrieb mit einer maximalen Zählrate von ca.  $5 \times 10^7$  cps und einem Grundrauschen von maximal 2 cps.

Zur Durchführung der SNMS-Messungen wurden die Proben auf einen Probenträger aufgespannt und mit einer Tantalmaske abgedeckt. Die Maskenöffnung hatte einen Durchmesser von 3 mm. Vor der Montage der Masken wurden diese 60 min in der INA-Anlage vorgespüttet, um Oberflächenkontaminationen zu entfernen. Die Proben waren mit einer Tantal-Blendenkappe abgedeckt. Die geerdete Blende hatte einen Durchmesser von 10 mm und befand sich in einem Abstand von ca. 2 mm von der Probenoberfläche entfernt.

### 3.6.4.2 Bestimmung von Tiefenvorschüben

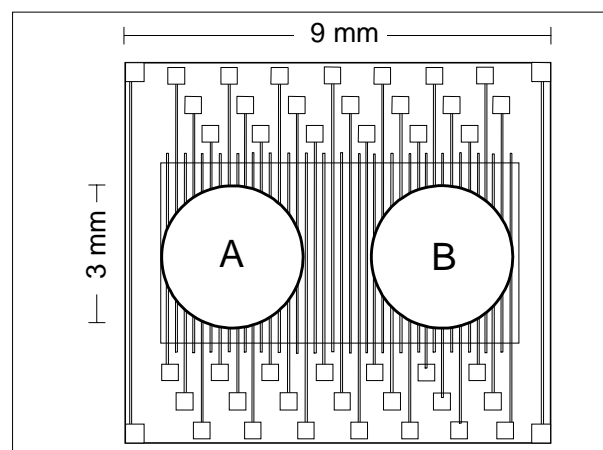
Zur Bestimmung der SiO<sub>2</sub>- und SnO<sub>2</sub>-Tiefenvorschübe unter den beschriebenen Meßbedingungen wurden Zeitprofile an Referenzproben aufgenommen. Die Berechnung der Tiefenvorschübe wurde dabei folgendermaßen durchgeführt : Da für SiO<sub>2</sub> Referenzproben mit bekannter Schichtdicke zur Verfügung standen, erfolgte die Bestimmung des Tiefenvorschubs durch Messung der Sputterzeit, nach der das Si-Signal auf 50 % seines Maximalwertes abfällt. Die Referenzproben bestanden aus Si-Einkristallsubstraten, mit einer durch thermische Oxidation aufgetragenen SiO<sub>2</sub>-Schicht der Dicke 107 nm. Durch Messung von 7 Proben bei einem Beschuß mit Argonionen der Energie 400 eV, bei einer Ionenstromdichte von  $1 \text{ mA/cm}^2$  wurde ein mittlerer Tiefenvorschub von  $0.66 \pm 0.04 \text{ nm/sec}$ , bei einer Tiefenauflösung von  $8.5 \pm 1.0 \text{ nm}$  berechnet.

Für  $\text{SnO}_2$  standen keine Referenzproben bekannter Schichtdicke zur Verfügung. Aus diesem Grund wurden durch Magnetronspatieren  $\text{SnO}_2$ -Schichten auf Wafersubstraten abgeschieden. Nach mehrtägiger Temperung der Proben bei  $300^\circ\text{C}$  wurden sie einer Messung von SNMS-Zeitprofilen über eine Dauer von ca. 70 sec unterzogen. Nach dieser Meßdauer war noch keine Abnahme des Sn-Signals zu erkennen, woraus gefolgert werden kann, daß die  $\text{SnO}_2$ -Schicht noch nicht vollständig abgetragen war. Darauf erfolgte eine Bestimmung der durch die SNMS-Messung verursachten Kratertiefen mit einem sogenannten Tastschnittgerät (Daktylometer). Durch die Messung von 6 Proben wurde ein mittlerer Tiefenvorschub für getempertes  $\text{SnO}_2$  von  $1.63 \pm 0.2 \text{ nm}/\text{sec}$  berechnet. Aus weiteren Zeitprofilen getemperter  $\text{SnO}_2$ -Schichten, bei denen bis zum Schichtübergang gemessen wurde erfolgte eine Bestimmung der Tiefenauflösung. Aus Messungen von 5 Proben einer  $\text{SnO}_2$ -Schichtdicke von ca. 150 nm wurde eine Tiefenauflösung von  $10.0 \pm 1.0 \text{ nm}$  ermittelt.

### 3.6.4.3 Bestimmung von Dickegradienten

Um den Verlauf der Schichtdicke der auf den Sensorchips abgeschiedenen  $\text{SiO}_2$ -Membran abschätzen zu können, wurden nach Durchführung der sensorischen Untersuchungen SNMS-Tiefenprofile an zwei Punkten der Detektorfeldstruktur aufgenommen. Dazu wurde die Probe mit einer Ta-Maske, die eine Blendenöffnung von 3 mm Durchmesser aufweist, auf der Probe fixiert. Die Maskenpositionen sind in Abb. 16 dargestellt. Nach Auswertung der Tiefenprofile wurde der Dickegradient durch lineare Interpolation der für Punkt A und Punkt B ermittelten Schichtdicken abgeschätzt.

Eine Verringerung der Meßpunktfläche mit dem Ziel, durch eine höhere Anzahl von Messungen eine genauere Beurteilung des Schichtdickenverlaufes zu erzielen, ist nicht sinnvoll, da hiermit eine hohe Empfindlichkeitseinbuße der SNMS-Signalintensitäten verbunden ist.



**Abb. 16 :** Positionen der Meßpunkte bei der Bestimmung von Membrandickegradienten durch SNMS. A und B bezeichnen die Position der Ta-Maske auf der Detektorstruktur bei Messung der beiden Tiefenprofile.



### 3.6.5 SIMS mit hoher lateraler Auflösung

Die Durchführung der SIMS Messungen mit hoher Lateralauflösung erfolgte an einer TOF-SIMS III Apparatur<sup>2</sup> der Universität Münster. Die Anlage ist in der Literatur beschrieben [66,67] und besteht prinzipiell aus drei Komponenten : einer Gallium-Flüssigmetallionenquelle, einem Flugzeitmassenspektrometer und einer Datenverarbeitungseinheit.

Die Ionenquelle erzeugt einen Ionenpuls aus Galliumionen mit einer Breite von 50 nsec und einer Pulsfrequenz von 10 kHz. Jeder Puls stellt den Startpunkt für eine Messung der Flugzeit der Sekundärionen dar. Die Primärionen wurden mit 30 keV beschleunigt und im Pulsbetrieb auf einen Fleck von ca. 200 nm fokussiert. Zur Aufnahme von Sekundärionenbildern wurde der Strahl auf einer quadratischen Fläche gerastert, wobei jeder Punkt auf dem Raster einem Pixel im Sekundärionenbild entspricht. Die untersuchten Flächen betragen  $(480 \times 480) \mu\text{m}^2$ , beziehungsweise  $(180 \times 180) \mu\text{m}^2$ .

Die Detektion der Sekundärionen erfolgt in einem Reflektron-Flugzeitmassenspektrometer [68] mit einer Transmission von 20 - 50 %, bei hoher Massenauflösung. Die Winkelakzeptanz beträgt 70 mrad, die Energieakzeptanz maximal 15 eV. Die Flugzeit der Sekundärionen im Flugzeitmassenspektrometer ist eine Funktion der Masse und der kinetischen Energie der Teilchen. Durch das Reflektron werden die Energieunterschiede der Teilchen weitgehend kompensiert, wodurch anhand der Flugzeit eine sehr präzise Bestimmung der Ionenmasse erfolgen kann. Die Ionen werden auf bis zu 20 keV nachbeschleunigt und mit einer Kanalplatten-Szintillator-Photovervielfacher-Kombination detektiert. Bei Aufnahme von Sekundärionenbildern betrug die Massenauflösung 12000, d.h. es können bis zur Nominalmasse 12000 Massenunterschiede von 1 D detektiert werden.

Die Flugzeiten werden in einem Zeit-Digital-Wandler registriert und von einem Meßrechner weiterverarbeitet. Das digitale Raster betrug üblicherweise  $(240 \times 240)$  oder  $(480 \times 480)$  Analysenpunkte. Für jeden Punkt wird ein vollständiges Massenspektrum der Massen 1 bis 350 D gespeichert. Dadurch läßt sich für jede Masse ein Verteilungsbild des entsprechenden Ions konstruieren.

Um zusätzlich zur lateralen Information auch die Tiefenverteilung der Verbindungen untersuchen zu können, wurde ein Probenabtrag mit der Ga-Ionenquelle bei erhöhter Stromdichte durchgeführt. Eine Bestimmung des Tiefenvorschubs für  $\text{SiO}_2$  wurde durch Messung des Zeitprofils einer  $\text{SiO}_2$ -Standardprobe durchgeführt (s. 3.6.4.2). Für die Meßbedingungen wurde ein Tiefenvorschub von ca.  $0.02 \text{ nm}/\text{sec}$  ermittelt.

---

<sup>2</sup> TOF-SIMS = Time of Flight - Secondary Ion Mass Spectrometry = Durchführung von SIMS mit einem Flugzeitmassenspektrometer

## 4 Voruntersuchungen

### 4.1 Tauglichkeitsprüfung des Detektormaterials

Die Sensoreigenschaften von SnO<sub>2</sub>-Schichten werden in hohem Maße durch ihre morphologischen Eigenschaften bestimmt. Diese Eigenschaften hängen vorwiegend von der Präparationsmethode und der Struktur des verwendeten Substrates ab. Da aus früheren Arbeiten nur das Detektionsverhalten reaktivgesputterter SnO<sub>2</sub>-Schichten auf Quarzglassubstraten bekannt war [37], mußte in Vorversuchen gezeigt werden, inwieweit der Einsatz oberflächenoxidierter Si-Wafer als Substrat zur Erzielung guter Sensoreigenschaften reaktivgesputterter SnO<sub>2</sub>-Schichten tauglich ist. Zu diesem Zweck wurden auf Wafersubstraten SnO<sub>2</sub>-Schichten der Dicke 300 nm abgeschieden und vier Testsensoren zu Voruntersuchungen hergestellt (s. 3.2). Diese Sensoren wurden in einen Rohrofen eingebaut und bei 350°C Prüfungspulsen von Methan, Propan, Benzol und Toluol in trockener Luft ausgesetzt.

Aus diesen Messungen wurden, wie in 0 beschrieben, relative Leitfähigkeiten und Ansprechzeiten berechnet. Die dabei erhaltenen Wert sind in Tab. 8 im Vergleich zu SnO<sub>2</sub>-Detektoren auf Quarzglassubstraten dargestellt. Die relativen Leitfähigkeiten der vier Testsensoren auf Wafersubstrat zeigten eine mittlere Streuung von  $\pm 40\%$ . Im Vergleich zu SnO<sub>2</sub>-Sensoren auf Quarzglassubstraten liegen die relativen Leitfähigkeiten für Methan und Toluol im gleichen Bereich. Für Propan und Benzol allerdings resultierte ein um einen Faktor von 2 beziehungsweise 6 kleineres Signal. Ein Vergleich der Ansprechzeiten zeigt, daß die SnO<sub>2</sub>-Detektoren auf dem Wafersubstrat für Methan ein um einen Faktor 2 schnelleres Ansprechen zeigen. Für Propan, Benzol und Toluol jedoch erfolgt eine um einen Faktor 2 bis 5 langsamere Detektion.

**Tab. 8 :** Relative Leitfähigkeiten und Ansprechzeiten unbeschichteter Prüfsensoren bei 350°C für 100 ppm Testgas in trockener Luft. Die Streugrenzen geben die Standardabweichung von vier Prüfsensoren wieder.

	Methan	Propan	Benzol	Toluol
G/G <sub>0</sub> (SnO <sub>2</sub> auf Wafer)	4 ± 1	18 ± 8	89 ± 35	430 ± 172
G/G <sub>0</sub> (SnO <sub>2</sub> auf Quarz) [37]	3 - 5	30 - 50	ca. 500	ca. 500
t <sub>90</sub> -Wert (SnO <sub>2</sub> auf Wafer)	20 ± 5 sec	40 ± 10 sec	75 ± 20 sec	50 ± 30 sec
t <sub>90</sub> -Wert (SnO <sub>2</sub> auf Quarz) [37]	40 sec	20 sec	20 sec	10 sec

Es folgt, daß der Einsatz oberflächenoxidierter Si-Wafer als Substrat für einen reaktivgesputterten SnO<sub>2</sub>-Detektor zwar im Vergleich zu einem Quarzglassubstrat geringfügig schlechtere Detektionseigenschaften zur Folge hat. Jedoch zeigt das gewählte Detektorsystem (gesputtertes SnO<sub>2</sub> auf oberflächenoxidiertem Si-110-Substrat) eine prinzipielle Tauglichkeit zur schnellen und empfindlichen Detektion organischer Gase und sollte sich hiermit zum Aufbau eines Multisensormikrosystems eignen.

## 4.2 Test der Chipheizung und der Temperaturmessung

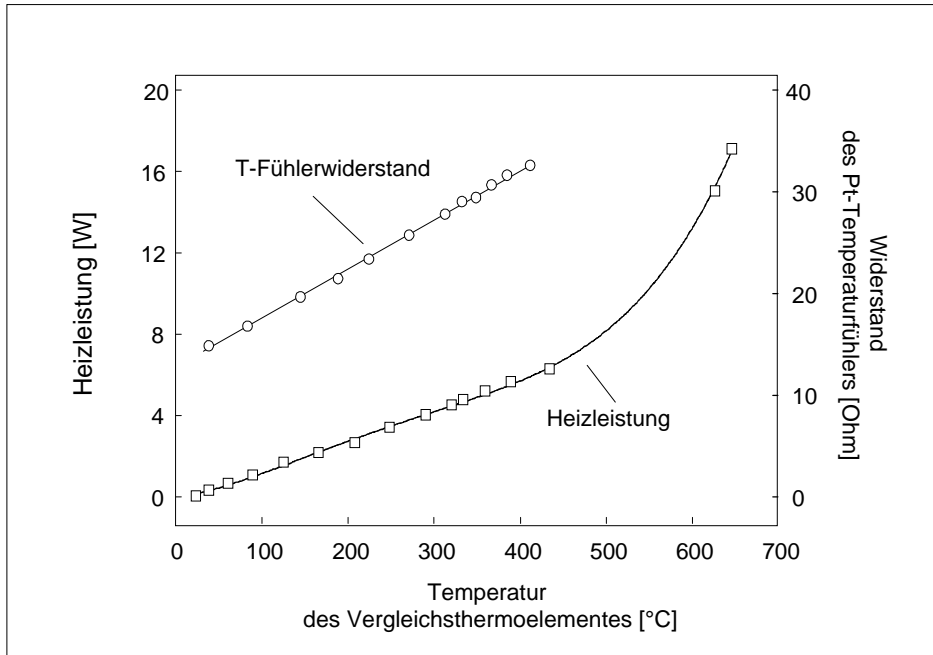
Da die Sensorsignale von Leitfähigkeitsdetektoren eine starke Temperaturabhängigkeit zeigen, ist eine hohe Genauigkeit der Temperaturregelung eine wichtige Voraussetzung für eine gute Reproduzierbarkeit und hohe Langzeitstabilität der Detektionseigenschaften. Daher mußte in Vorversuchen gezeigt werden, inwieweit mit Hilfe der vier separaten Heizungselemente und der chipeigenen Temperaturfühler sowohl eine homogene Temperatur auf der Chipoberfläche als auch ein kontrollierter Temperaturgradient lateral über die 40 Sensorelemente eingestellt werden kann. Zudem stellt die genaue Kenntnis des Leistungsverbrauchs der Sensorheizung ein wichtiges Kriterium für den Einsatz des Sensorchips dar, wenn ein geringer Energieverbrauch gewünscht ist.

Um diese Charakteristika zu ermitteln, wurde ein Sensorchip in eine Sensortestkammer eingebaut und auf beiden Chiprändern NiCr/Ni-Thermoelemente angebracht (s. Abb. 9). Unter Messung der Temperatur der Thermoelemente und der Widerstände der chipeigenen Platin-Widerstandstemperaturfühler wurde die Heizleistung der vier Heizmäander des Chips langsam gleichartig gesteigert. Abb. 17 zeigt den Widerstand der Temperaturfühler und die eingesetzte Heizleistung als Funktion der Temperatur der Vergleichsthermoelemente. Es zeigt sich, daß in einem Intervall von Raumtemperatur bis 400°C eine lineare Zunahme der Chiptemperatur mit der Heizleistung erfolgt. Eine lineare Regression ergibt folgenden Zusammenhang zwischen Sensortemperatur und Heizleistung :

$$T = 67.2 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{W}} \cdot P + 19.2^{\circ}\text{C} \quad (\text{R}^2 = 0.9992) \quad (28)$$

mit T = Sensortemperatur [°C]  
 P = Heizleistung [W]  
 R<sup>2</sup> = Fehlerkoeffizient der Regression

Um also beispielsweise eine Sensortemperatur von 300°C zu erreichen, muß eine Heizleistung von ca. 4.2 W eingesetzt werden. Für Temperaturen oberhalb 500°C erfolgt ein Abweichen der Heizleistung von (28), da offenbar ein Wärmeverlust durch Strahlung einsetzt.



**Abb. 17 :** Heizleistung und Widerstand der Temperaturfühler des Sensorchips als Funktion der Temperatur des Vergleichsthermoelementes.

Es konnte im Kurzzeitbelastungstest eine maximale Temperatur von 630°C für ca. 5 min erreicht werden. Bei weiterer Steigerung der Heizleistung erfolgt jedoch durch Unterbrechung des elektrischen Kontaktes eine Zerstörung der Heizung. Es ist anzunehmen, daß diese Unterbrechung im Bereich der Bondverbindungen aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der hier eingesetzten Materialien stattfindet. Für den Meßeinsatz des Chips sind allerdings Temperaturen von maximal 350°C ausreichend. Diese Temperatur konnte in einem Langzeittest über die Dauer von ca. 100 Tagen aufrecht erhalten werden.

Die in Abb. 17 dargestellte Abhängigkeit des Widerstands des Pt-Temperaturfühlers von der Temperatur des Vergleichsthermoelementes kann als Eichgerade verwendet werden. Die durch (29) gegebene lineare Regressionsgerade hat einen Fehlerkoeffizient von 0.9985. Beim Einsatz dieser Eichgerade zur Regelung der Sensorheizung über den Widerstand der Pt-T-Fühler ergab sich bei einem konstanten Gasstrom von 1 l/min in der Sensortestkammer eine maximale Soll/Ist-Abweichung der Temperatur von  $\pm 1^\circ$ . Es zeigte sich im Sensorbetrieb, daß das durch diese Temperaturschwankung verursachte Rauschen des Sensorsignals vernachlässigbar klein ist. Die Genauigkeit der chip-eigenen Temperaturfühler ist also ausreichend zur Regelung der Sensorheizung.

$$T = 20.7 \frac{^{\circ}\text{C}}{\Omega} \cdot R - 263.7^{\circ}\text{C} \quad (\text{R}^2 = 0.9985) \quad (29)$$

mit T = Sensortemperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]  
R = Widerstand des chipeigenen Pt-Temperaturfühlers [ $\Omega$ ]  
R<sup>2</sup> = Fehlerkoeffizient der Regression

Die zur Einstellung von Temperaturgradienten und einer homogenen Sensortemperatur notwendige Untersuchung des Temperaturverlaufs auf der Chipoberfläche konnte mit Hilfe der am oberen und unteren Rand des Chips angebrachten Vergleichsthermoelemente erfolgen. Es zeigte sich, daß durch die individuelle Regelung der vier Heizungselemente über den PID-Regler (s. Abb. 10) sowohl eine homogene Temperatur auf den beiden Meßstellen als auch ein Temperaturgradient von maximal  $50^{\circ}$  realisierbar ist. Der maximale Temperaturgradient ist dabei durch die thermische Leitfähigkeit des Si-Wafers begrenzt. Da mit der Höhe des Temperaturgradienten auch die Unterschiedlichkeit der 40 Sensorelemente und damit die Leistungsfähigkeit des Sensorsystems bei der Unterscheidung von Gasatmosphären zunehmen sollte, wäre es wünschenswert die Höhe des Temperaturgradienten zu steigern. Dies kann allerdings beim vorliegenden Aufbau nur durch den Einsatz eines Substrates mit geringerer thermischer Leitfähigkeit erzielt werden. Da die Wärmeenergie jedoch durch das Substrat hindurch transportiert werden muß, hätte dies einen wesentlich höheren Heizleistungsbedarf zur Folge.

## 4.3 Optimierung der Grundstrukturierung

Um Strukturen im Mikrometerbereich herzustellen, werden in der Halbleitertechnologie üblicherweise Lithographieverfahren eingesetzt. Durch UV-Lithographie lassen sich zwar scharfe Strukturen bis zu  $1\mu\text{m}$  und durch Röntgenlithographie sogar Strukturauflösungen von bis zu  $0.01\mu\text{m}$  erzielen [69], doch sind diese Verfahren mit einem hohen Arbeits- und Kostenaufwand verbunden, da viele einzelne Prozeßschritte durchlaufen werden müssen. Eine wichtige Anforderung an den in dieser Arbeit entwickelten Sensorchip war aber eine Fertigung mit einfachen Methoden, um die Grundlage für eine kostengünstige Massenproduktion zu schaffen. Aus diesem Grund wurde eine Fertigung der Strukturen des Metalloxidfeldes, der Elektroden und der Heizmäander durch Hochfrequenzsputtern mit der einfach zu handhabenden Schattenmaskentechnik gewählt. Hierbei wurde eine Strukturauflösung von ca.  $10\mu\text{m}$  erwartet, wobei diese Größe den kleinsten in der Sensorstruktur auftretenden Abständen entspricht.

Eine hohe Schärfe der Strukturen ist vor allem im Übergangsbereich zwischen den Pt-Meßelektroden und dem  $\text{SnO}_2$ -Detektorfeld wichtig, da durch unkontrolliertes Ineinanderlaufen der beiden Materialien eine Pt-Dotierung des Detektormaterials und damit ein starker Einfluß auf das Detektionsverhalten der Sensorelemente zu erwarten ist. Um bei der Chipfertigung, vor der Beschichtung mit einer Gradientenmembran, für alle 40 Sensorelemente ein möglichst homogenes Detektionsverhalten zu erzielen, mußte also gewährleistet werden, daß die Elektrodenstrukturen gegenüber dem Detektorfeld scharf abgegrenzt sind.

### 4.3.1 Oberflächenanalytische Untersuchung

Um den Erfolg der durch die Schattenmaskentechnik erzielten Mikrostrukturierung zu beurteilen, wurden zunächst lichtmikroskopische Photographien und REM-Aufnahmen der Heizungs- und der Elektrodenstrukturen erstellt, die in Abb. 43 (S. 114) und Abb. 45 (S. 115) wiedergegeben sind.

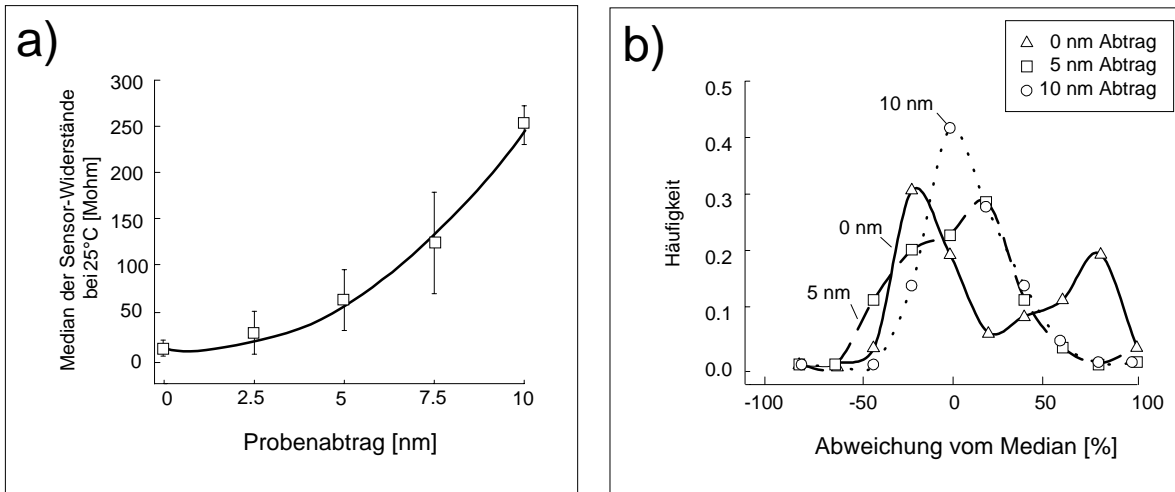
Die Untersuchung der Heizungsstruktur sowohl durch Lichtmikroskopie (Abb. 43b und d) als auch die REM-Aufnahmen (Abb. 45b) zeigt eine scharfe Wiedergabe der Mäanderbandstruktur. Auch der Bereich zwischen zwei Stegen des Heizmäanderbandes von  $100\mu\text{m}$  ist nicht durch Platin überbrückt, was einen Kurzschluß zur Folge hätte. Eine Fertigungskontrolle durch Messung der Heizungs Widerstände bei Raumtemperatur ergab eine geringe Streuung der Werte. Bei einem mittleren Widerstand von  $60\Omega$  variierten die Werte maximal um  $\pm 2\Omega$ , was einer Abweichung von  $\pm 3\%$  entspricht. Die Fertigung der Heizung konnte also mit ausreichender Strukturschärfe durchgeführt werden.

Die Untersuchung der Elektrodenstrukturen durch Lichtmikroskopie (Abb. 43c) und durch REM-Aufnahmen (Abb. 45a) zeigen ebenso auf eine hohe Strukturschärfe. Aus der in Abb. 43a wiedergegebenen lichtmikroskopischen Gesamtansicht eines Chips läßt sich allerdings folgern, daß diese hohe Strukturauflösung nicht für alle 40 Sensorelemente erreicht wurde. Vielmehr sind die Elektroden im oberen Bereich des Chips vergleichsweise breiter und nicht so scharf voneinander abgegrenzt wie die Elektroden im unteren Bereich.

Um eine empfindlichere Untersuchung der Strukturgrenzen durchzuführen, wurden SAM-Bilder eines Ausschnittes der Chipstruktur erstellt, der den Rand zweier Pt-Elektrodenstreifen und das dazwischenliegende  $\text{SnO}_2$ -Detektorfeld umfaßt. Die in Abb. 46a und c (S.116) dargestellten Pt - und Sn-Elementverteilungsbilder zeigen die Chipoberfläche direkt nach Abscheidung der Elektrodenstruktur. Es ist allerdings keine scharfe Struktur zu erkennen; vielmehr ist der gesamte Bereich des in der Bildmitte liegenden Detektorfeldes mit einer Platinlage bedeckt. Ein Sn-Signal ist nur über einen unscharfen, ca. 30  $\mu\text{m}$  breiten Bereich zu erkennen. Komplementär dazu durchläuft das Pt-Signal an der entsprechenden Stelle ein leichtes Minimum. Die gleiche Probe wurde einem Oberflächenabtrag von ca. 4 nm unterzogen, woraufhin weitere Pt - und Sn-Elementverteilungsbilder aufgenommen wurden. Die entsprechenden, in Abb. 46b und d dargestellten Bilder zeigen einen sehr scharfen Übergang von Pt-Elektrodenstruktur zur  $\text{SnO}_2$ -Detektorfeldstruktur. Die Breite der durch den Abtrag freigelegten Detektorfeldfläche beträgt ca. 80  $\mu\text{m}$ , und damit etwa 50% der angestrebten Detektorfeldbreite von 150  $\mu\text{m}$ . Nach Abtrag von 4 nm ist demnach immer noch nicht die gesamte  $\text{SnO}_2$ -Struktur freigelegt.

### 4.3.2 Kontrolle der Sensorwiderstände

Die Messung der Widerstände der 40 Sensorelemente bei Raumtemperatur, die nach Kontaktierung von Sensorchips ohne vorhergehenden Probenabtrag durchgeführt wurde, ergab einen weiteren Hinweis auf eine Pt-Kontamination der  $\text{SnO}_2$ -Felder. Die 40 Widerstandswerte der Chips variierten über einen Bereich von 1  $\text{k}\Omega$  bis 10  $\text{M}\Omega$ . Nur durchschnittlich 5% der Sensorelemente zeigten keinen meßbaren Widerstand, was auf eine unzureichende Kontaktierung beim Ultraschallbonden zurückzuführen ist. Anhand der Voruntersuchungen an Testsensoren (s. 4.1) läßt sich ein Widerstand eines 150  $\mu\text{m}$  breiten  $\text{SnO}_2$ -Feldes abschätzen, der bei Raumtemperatur im  $\text{M}\Omega$ -Bereich liegt. Die davon zu niedrigen Widerständen hin abweichenden Werte bis in den  $\text{k}\Omega$ -Bereich sind durch die in den SAM-Bildern beobachteten Pt-Filme auf dem Detektorfeldbereich zu erklären. Aufgrund der hohen elektrischen Leitfähigkeit des Pt kommt es zu einem partiellen Kurzschluß über die Meßstrecke eines Sensorelementes.



**Abb. 18 :** Optimierung der Fertigung der Sensorgrundstrukturen durch Nachsputtern. **a)** Median der 40 Sensorwiderstände bei Raumtemperatur als Funktion der Sputterdauer. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung der Messung an 4 Sensorchips wieder. **b)** Häufigkeitsverteilung der Abweichung der Sensorwiderstände vom Median in Abhängigkeit der Sputterdauer. Dargestellt ist der Bereich  $\text{Median} \pm 100\%$ , der für alle 3 Kurven mehr als 90% der Werte der Verteilungsfunktion umfaßt.

Mit der in Abb. 8 skizzierten IBAD-Apparatur wurde nun durch Betrieb der Penningionenquelle ohne Spaltblende und ohne Einsatz der Gasquelle ein sukzessiver Oberflächenabtrag an kontaktierten Sensorchips durchgeführt, wobei nach bestimmten Abtragstiefen eine Messung der Sensorwiderstände bei Raumtemperatur erfolgte. Unter der Annahme, daß die abgetragene Oberfläche hauptsächlich aus Pt besteht, kann der mit der Penning-Ionenquelle erzielte Tiefenvorschub anhand Gleichung (21) abgeschätzt werden. Bei einer Arginionenenergie von 2.5 keV ergibt sich aus der Literatur für Pt eine Sputterausbeute von 0.5 [70]. Aus der beim Abtrag erzielten Ionenstromdichte von  $0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  und der Dichte von elementarem Pt von  $21.45 \text{ g}/\text{cm}^3$  [71], ergibt sich ein Tiefenvorschub von ca.  $0.3 \text{ nm}/\text{sec}$ . Nach Abtrag von jeweils 2.5 nm erfolgte nun eine Widerstandsmessung, bis eine Abtragstiefe von insgesamt 10 nm erreicht war.

In Abb. 18a ist der Median der 40 Sensorwiderstände in Abhängigkeit des Abtrags dargestellt, wobei die Fehlerbalken die Standardabweichung des Medians bei Untersuchung von 4 Sensorchips wiedergeben. Ergänzend dazu zeigt Abb. 18b die Häufigkeitsverteilung der Abweichung der 40 Widerstände eines Sensorchips vom Median, für Abtragstiefen von 0, 5 und 10 nm. Es zeigt sich, daß mit zunehmendem Abtrag eine deutliche Steigerung der Sensorwiderstände und eine Erhöhung der Homogenität der Verteilungsfunktion erzielt wurde. Nach Abtrag von 10 nm steigt der Median auf einen Wert von ca.  $250 \text{ M}\Omega$ . Die Verteilungsfunktion der Einzelwiderstände, die nach 0 nm Abtrag multimodal ist, läßt sich durch 5 nm Abtrag in eine bimodale Verteilung überführen. Nach Abtrag von 10 nm erhält man eine monomodale und annähernd symmetrische Verteilung der Widerstände, wobei 85 % aller Widerstandswerte in einem Intervall ( $\text{Median} \pm 20\%$ ) zu finden sind.



Es läßt sich zusammenfassen, daß durch Fertigung der Grundstrukturen mittels Magnetronspütern mit Schattenmaskentechnik eine ausreichende Strukturschärfe und Reproduzierbarkeit der Heizungsstrukturen erzielt wurde. Die Abscheidung der anspruchsvolleren Elektrodenstrukturen ist jedoch durch diese Methode alleine nicht mit ausreichender Fertigungshomogenität und Oberflächenreinheit möglich. Durch die relativ einfache Prozedur des Probenabtrags kann jedoch eine deutliche Verbesserung der Strukturierung erzielt werden. Aus diesem Grund wurde dieser Nachbehandlungsschritt in den Fertigungsablauf derart integriert, daß die vereinzelt Sensorchips vor ihrer Halterung und Kontaktierung im Gehäuse einem Oberflächenabtrag von ca. 10 nm unterzogen wurden.

# 5 Unbeschichtete $\text{SnO}_2$ -Chips

## 5.1 Chemische Charakterisierung

### 5.1.1 Zusammensetzung der Oberfläche

#### a) Untersuchung durch TOF-SIMS

Es wurden, wie in 0 beschrieben, TOF-SIMS Analysen an unbeschichteten, undotierten Sensorchips durchgeführt, um das Detektormaterial auf Verunreinigungen zu untersuchen, die durch den Fertigungsprozeß eingebracht wurden. So kann bei der Abscheidung der  $\text{SnO}_2$ -Schicht durch HF-Sputtern (s. 3.1.1) durch die eingesetzte Ni-Schattenmaske oder durch die Al-Maskenhalterung eine Dotierung des Detektormaterials mit Ni- oder Al-Atomen erfolgen. Auch stellen Staubteilchen und Kontaminationen der Sputterkammer weitere Quellen für Verunreinigungsspuren des Detektormaterials dar.

Die TOF-SIMS-Aufnahmen wurden an undotierten, ungetemperten Sensorchips vor der Kontaktierung im Chipgehäuse durchgeführt. Es wurden ohne vorhergehenden Probenabtrag und nach ca. 10 nm Abtrag Sekundärionenbilder aufgenommen. Abb. 47 (S. 117) zeigt die Bilder der Sekundärmassen 23, 24, 27, 28, 39, 58, 120 und 211, die den Ionen  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Al}^+$ ,  $\text{Si}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ni}^+$ ,  $\text{Sn}^+$  und  $\text{PtO}^+$  zugeordnet werden können. Der Bildausschnitt umfaßt eine Fläche von  $(180 \times 180) \mu\text{m}^2$  und zeigt einen Pt-Elektrodenstreifen, der von zwei  $\text{SnO}_2$ -Detektorfeldern umgeben ist.

In den Sekundärionenbildern ohne vorhergehenden Probenabtrag ist nur im  $\text{Sn}^+$ -Bild die Struktur des Detektorfeldes zu erkennen. Im  $\text{Na}^+$ -Bild sind Linien zu sehen, die auf Kratzspuren auf der Oberfläche schließen lassen. Das  $\text{K}^+$ -Bild zeigt einen Fleck hoher Intensität, der von einem Staubpartikel herrührt. Sowohl für  $\text{Al}^+$ ,  $\text{Si}^+$ ,  $\text{K}^+$  und  $\text{Ni}^+$  ist über den gesamten Bildausschnitt eine homogene Intensitätsverteilung zu erkennen. Für  $\text{PtO}^+$ , welches einen guten Indikator für die Pt-Konzentration darstellt, resultiert ebenso eine hohe Intensität ohne erkennbare Strukturierung der Oberfläche. Hier wurde  $\text{PtO}^+$  zur Charakterisierung der Pt-Verteilung herangezogen, da für  $\text{PtO}^+$  gegenüber  $\text{Pt}^+$  bei der SIMS-Untersuchung von elementarem Pt deutlich höhere Intensitäten erhalten werden.

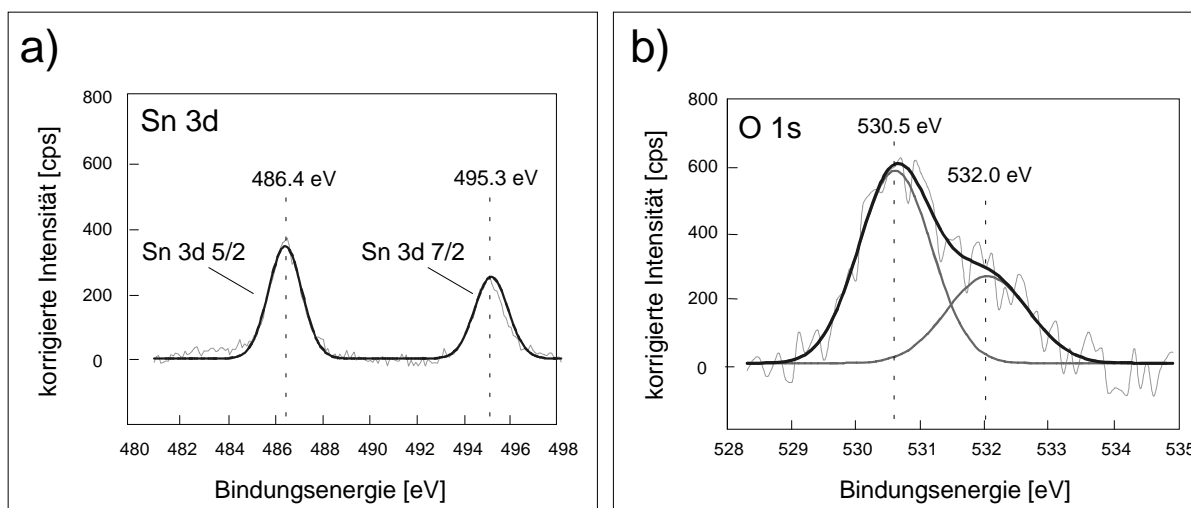
Nach 10 nm Abtrag ist im  $\text{PtO}^+$ -Bild der Elektrodenstreifen mit einer Breite von ca.  $60 \mu\text{m}$  scharf abgegrenzt gegenüber den Detektorfeldern zu erkennen. Im Bereich der Detektorfelder ist kein Pt nachzuweisen. Die Verunreinigungen der Probenoberfläche durch Na, Ca, AL, Si, K und Ni sind durch den Abtrag nahezu vollständig entfernt worden. Im Bereich der Detektorfelder sind nur noch geringste Intensitäten der entsprechenden Sekundärionen zu erkennen. Da die nach 10 nm Abtrag

untersuchte Chipoberfläche der Oberfläche des für die gassensorischen Untersuchungen eingesetzten Sensorchips entspricht, ist hier nicht mit einer Störung der Detektionsverhaltens durch Fremdatome zu rechnen. Vielmehr zeigen die TOF-SIMS Untersuchungen, daß durch die Chipfertigung mittels HF-Sputtern mit Schattenmaskentechnik und nachfolgendem Probenabtrag eine scharf abgegrenzte Sensorstruktur ohne unerwünschte Dotierung mit Fremdatomen hergestellt werden kann.

## b) Untersuchung durch XPS

Um die chemische Zusammensetzung des Detektormaterials zu untersuchen, erfolgten XPS-Messungen an unbeschichteten, undotierten Sensorchips nach einem Oberflächenabtrag von ca. 10 nm. Die Durchführung der XPS-Messungen ist in 0 beschrieben, die Auswertung der Spektren in 0.

Es wurden mit XPS die Elemente Sn, O, Pt und C auf der Probenoberfläche nachgewiesen. In Abb. 19 ist die Sn 3d- und die O 1s-Region der Spektren dargestellt. Die Energielage des Sn 3d  $5/2$ -Signals wurde auf  $486.4 \pm 0.2$  eV bestimmt und entspricht dem in der Literatur für SnO<sub>2</sub> gegebenen Wert von 486.6 eV [47]. In der O 1s-Region lassen sich zwei verschiedene O-Spezies bei  $530.5 \pm 0.1$  eV und  $532.0 \pm 0.1$  eV unterscheiden. Das Signal bei der niedrigeren Bindungsenergie ist O in SnO<sub>2</sub> zuzuordnen, für den ein Literaturwert von 530.6 eV gegeben ist [47]. Ein dem Signal bei  $532.0 \pm 0.1$  eV entsprechendes Signal wird bei XPS-Messungen an SnO<sub>2</sub>-Standardproben<sup>3</sup> bei einer Energielage von 532.2 eV beobachtet und läßt sich Hydroxylgruppen auf der SnO<sub>2</sub>-Oberfläche zuordnen [37].



<sup>3</sup> SnO<sub>2</sub>-Pulver (p.a.-Reinheit), Fa. MERCK, Darmstadt.

**Abb. 19 :** XPS-Spektren der Sn 3d- und der O 1s-Region des Detektorfeldbereiches eines undotierten  $\text{SnO}_2$ -Sensorchips nach der Fertigung und nach einem Oberflächenabtrag von 10 nm. Dargestellt sind die empfindlichkeitskorrigierten Intensitäten nach Untergrundabzug und die dem Signalverlauf angepaßten Gaußkurven sowie die Bindungsenergien der Signalmaxima.

Die Auswertung der Signalintensitäten ergibt für den oxidisch gebundenen O bei 530.5 eV ein Sn/O-Verhältnis von  $1 / (1.7 \pm 0.3)$  und entspricht damit dem bei Messungen von  $\text{SnO}_2$ -Standardproben gefundenen Verhältnis von  $1 / 1.7$  [37]. Für den als OH-Gruppe gebundenen O ergibt sich ein Sn/O-Verhältnis von  $1 / (0.7 \pm 0.1)$ , das dem bei Messung der Standardprobe ermittelten Verhältnis von  $1 / 0.6$  [37] entspricht. Da durch oxidisch gebundenen Sauerstoff dem Sn-Atom zwei Elektronen, und durch den als OH-Gruppe gebundenen Sauerstoff ein Elektron entzogen wird, ergibt sich aus der quantitativen Auswertung der XPS-Untersuchungen eine mittlere Oxidationsstufe des Sn von  $+ 4.1 \pm 0.7$ . Diese entspricht annähernd der Oxidationsstufe von Sn in  $\text{SnO}_2$ . Durch die Chipfertigung mittels Magnetronspütern wurden also  $\text{SnO}_2$ -Schichten abgeschieden, deren Zusammensetzung der von  $\text{SnO}_2$ -Standardproben vergleichbar ist.

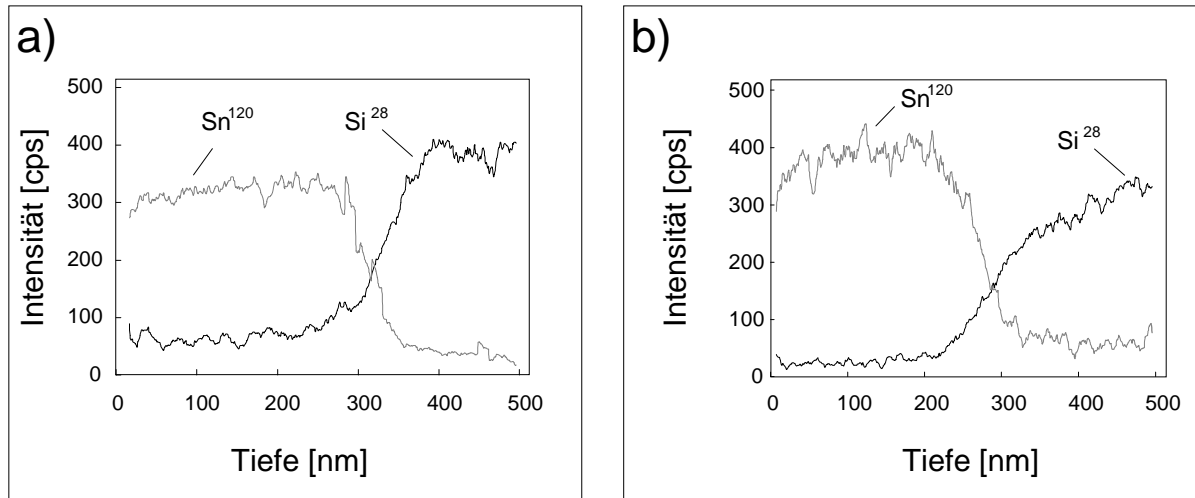
Das bei den XPS-Messungen gefundene Pt-Signal rührt von den Pt-Elektroden her, die das  $\text{SnO}_2$ -Detektorfeld unterteilen. Die Bindungsenergie der Pt 4f  $^{7/2}$ -Photoelektronen wurde mit  $70.9 \pm 0.2$  eV bestimmt und entspricht dem Literaturwert für elementares Pt von 71.1 eV [47].

Das bei Untersuchung der Sensorchips gemessene C-Signal ist auf eine bei der Durchführung der XPS-Messungen apparativ verursachte Oberflächenkontamination durch Pumpenöl zurückzuführen [47]. Es wurde nur eine C-Spezies nachgewiesen, deren Bindungsenergie zur Energielagenkorrektur der XPS-Messungen (s. 3.6.2.2) auf 285.0 eV festgelegt wurde.

## 5.1.2 Charakterisierung des Schichtaufbaus

Um zu klären, ob aufgrund der Betriebstemperatur eine Veränderung des Schichtaufbaus des Sensorchips erfolgt, wurden SNMS-Tiefenprofile aufgenommen. Dazu wurde ein unbeschichteter, undotierter Sensorchip direkt nach der Fertigung und nach 80 Tagen Betrieb bei  $300^\circ\text{C}$  untersucht. In Abb. 20 sind die Tiefenprofile der beiden Messungen dargestellt.

Für beide Sensorchips ergibt sich aus den Signalverläufen eine Dicke der  $\text{SnO}_2$ -Schicht von ungefähr 300 nm. Die Schärfe des Schichtübergangs, die durch die Tiefendifferenz des Sn-Signalabfalls von 84 % auf 16 % charakterisiert wird (s. 2.4.3), beträgt für den ungetemperten Chip 40 nm. Das Tiefenprofil nach 80 Tagen Betrieb zeigt eine Tiefendifferenz von 50 nm. Durch den Betrieb des Sensorchips bei  $300^\circ\text{C}$  erfolgt demnach nur eine geringfügige Abnahme der Schärfe des Schichtübergangs. Die Schichten sind aber immer noch voneinander abgegrenzt. Es kommt also nicht zu einer Vermischung von Substrat und Detektormaterial durch Diffusion.



**Abb. 20 :** SNMS-Tiefenprofile unbeschichteter SnO<sub>2</sub>-Sensorchips. **a)** Nach Fertigung des Chips, ohne vorhergehende Temperung. **b)** Nach 80 Tagen Betrieb bei 300°C. Gezeigt sind die Intensitätsverläufe des Sn<sup>120</sup>- und des Si<sup>28</sup>-Signals.

## 5.2 Sensorische Prüfung

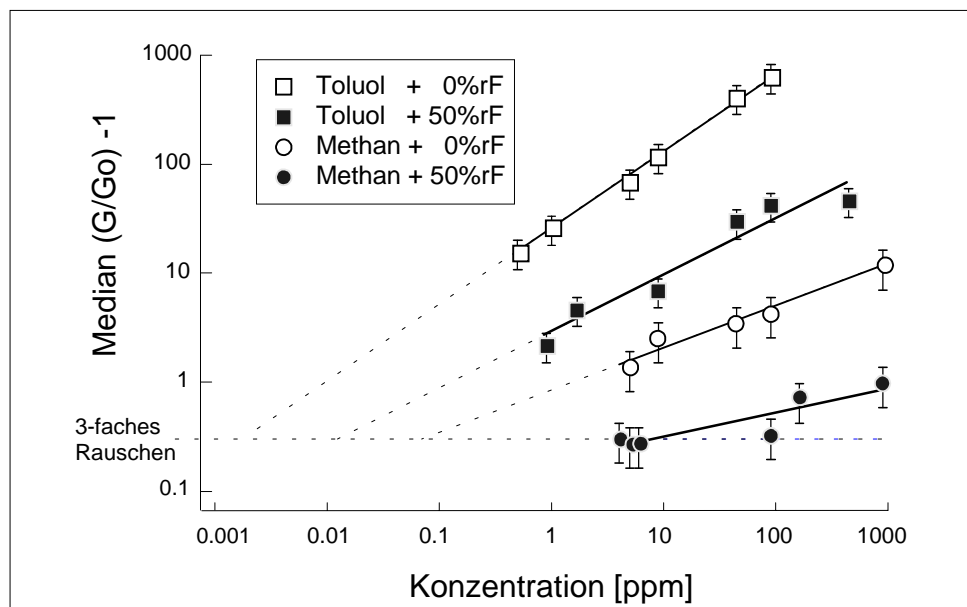
### 5.2.1 Funktionstest des gradientenfreien Sensorchips

Zunächst wurde ein Funktionstest eines unbeschichteten Sensorchips und eine Untersuchung der Homogenität des Detektionsverhaltens der 40 Sensorelemente durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde ein mit 1% Pt dotierter Sensorchip in die Testkammer (s. Abb. 9) eingebaut und an die Betriebselektronik (s. Abb. 10) angeschlossen. Durch eine homogene Heizleistung der vier Heizmäander wurde eine homogene Temperatur von 300°C auf der Chipoberfläche eingestellt, die mittels der Temperaturfühler (s. 4.2) kontrolliert wurde. Zur Konditionierung des Sensors erfolgte zunächst ein 14-tägiger Betrieb in synthetischer Luft bei einer Luftfeuchte von 50 %rF.

Wie in 0 beschrieben, erfolgte anschließend eine pulsformige Exposition des Chips mit Testgasatmosphären von Toluol und Methan in synthetischer Luft im Konzentrationsbereich von 1 bis 1000 ppm, bei Luftfeuchten von 0 %rF und 50 %rF. Die Berechnung der Sensorsignale ( $G/G_0$ ), der Ansprechzeiten ( $t_{90}$ -Wert) sowie der logarithmischen Empfindlichkeiten ( $\bar{\beta}$ ) ist in 0 beschrieben. Als Referenzwert  $G_0$  zur Signaleberechnung wurde bei Messung von Methan und Toluol in trockener Luft die Leitfähigkeit in 0 %rF eingesetzt. Bei Messung der organischen Testgase in 50 %rF wurde als  $G_0$  die Leitfähigkeit in prüfgasfreier synthetischer Luft bei einer Luftfeuchte von 50 %rF eingesetzt.

In Abb. 21 sind die Mediane der Leitfähigkeitsänderungen als Funktion der Prüfgaskonzentration dargestellt. Es zeigt sich, daß eine Zunahme der Sensorsignale mit der Konzentration stattfindet, die dem Potenzgesetz (11) für Leitfähigkeitsdetektoren entspricht. Die in Abb. 21 dargestellten Kalibrierkurven wurden deshalb durch Anpassung von Potenzfunktionen erstellt. Die Extrapolation der Kalibrierkurven auf den Signalwert, welcher dem dreifachen Rauschen der Leitfähigkeitsänderung entspricht (Bestimmung s. 0), ergibt für Toluol in 0 %rF und 50 %rF eine Nachweisgrenze im Bereich  $< 10$  ppb. Für Methan in 0 %rF liegt die Nachweisgrenze bei ca. 100 ppb. In 50 % Luftfeuchte verschlechtert sich die Nachweisgrenze jedoch auf einen Wert von ca. 10 ppm.

Es zeigt sich, daß für beide Gase die Anwesenheit von Luftfeuchte eine Verringerung der Signalhöhen bewirkt. Dies kann dadurch erklärt werden, daß in feuchter Luft eine konkurrierende Adsorption von Wasser und Prüfgas an der Sensoroberfläche stattfindet. Dadurch wird eine geringere Menge des Prüfgases an der Detektoroberfläche umgesetzt, was eine geringere Leitfähigkeitsänderung durch den Prüfgaspuls zur Folge hat.

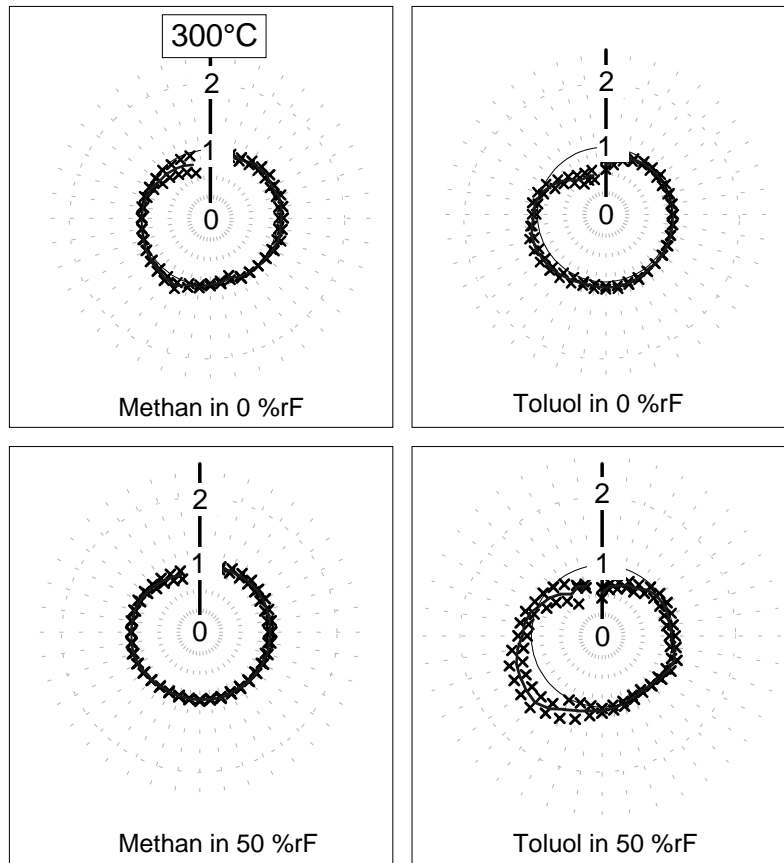


**Abb. 21 :** Kalibrierkurven eines 1 % Pt-dotierten Sensorchips bei einer homogenen Betriebstemperatur von 300°C. Gezeigt sind die Mediane der Meßwerte für Toluol und Methan in trockener Luft, beziehungsweise bei einer Luftfeuchte von 50 % rF. Die Fehlerbalken geben die Streuung der Meßwerte bei wiederholter Messung wieder. Die Kalibrierkurven wurden durch Anpassung von Potenzfunktionen an die Meßwerte erhalten. Die Bestimmung des Rauschens der Sensorsignale ist in 0 angegeben.

Die Mediane der Detektionskenngrößen des unbeschichteten 1% Pt-dotierten Sensorchips bei 300°C sind in Tab. 9 dargestellt. Ein Vergleich mit den in 0 beschriebenen Voruntersuchungen zur Tauglichkeitsprüfung des Detektormaterials an undotierten Prüfsensoren bei 350°C in 0% rF zeigt, daß der 1 % Pt-dotierte Sensorchip bei 300°C für Methan und Toluol in 0%rF ähnliche relative Leitfähigkeiten und Ansprechzeiten zeigt. Für den dotierten Chip ist kein signifikanter Luftfeuchteeinfluß auf das Ansprechverhalten zu erkennen. Jedoch erfolgt sowohl für Methan als auch für Toluol eine deutliche Verringerung der relativen Leitfähigkeit und der logarithmischen Empfindlichkeit durch Anwesenheit von 50% Luftfeuchte. So nimmt das Signal für 100 ppm Methan auf 25% des Wertes in trockener Luft ab, bei Toluol resultiert eine Abnahme auf 5 % des Signals in trockener Luft.

**Tab. 9 :** Mediane der Detektionskenngrößen eines unbeschichteten, 1% Pt-dotierten Sensorchips bei 300°C. Die Streugrenzen der Signale ( $G/G_0$ ) und des  $t_{90}$ -Wertes wurden durch wiederholte Messung ermittelt.

	Methan in 0% rF	Methan in 50%rF	Toluol in 0%rF	Toluol in 50% rF
log. Empfindlichkeit $\beta$	0.50	0.22	0.72	0.52
$G/G_0$ (100 ppm)	$6 \pm 2$	$1.5 \pm 0.5$	$670 \pm 200$	$32 \pm 10$
$t_{90}$ -Wert (100 ppm)	$60 \pm 30$ sec	$60 \pm 30$ sec	$30 \pm 20$ sec	$40 \pm 20$ sec



**Abb. 22 :** Signalmuster eines 1% Pt-dotierten, unbeschichteten Sensorchips, bei einer homogenen Heizleistung der 4 Heizelemente und einer Temperatur der beiden Temperaturfühler von  $300 \pm 1^\circ\text{C}$ . Die Signalmuster (= Linie) und ihre Streugrenzen (= Kreuze) wurden aus den normierten Signalen nach Mittelung von Prüfgaspulsen der Höhe 100, 500 und 1000 ppm erhalten.

In Abb. 22 sind die bei Exposition des Sensorchips mit den Testatmosphären erhaltenen Signalmuster dargestellt. Die Bildung der Netzdiagramme aus den auf den Median normierten relativen Leitfähigkeiten ist in 0 beschrieben. Die jeweiligen Muster wurden durch Mittelung über die Muster für Prüfgaskonzentrationen von 10 bis 1000 ppm erhalten. Es zeigt sich, daß die 40 Sensorelemente für die untersuchten Testatmosphären ein ähnliches Verhalten zeigten. So beträgt die Standardabweichung der normierten Signale bei Methan in 0 %rF und 50 %rF ca. 5%, während für die gezeigten Toluolmuster eine Standardabweichung von 15 % ermittelt wurde. Für einen idealen homogenen Sensorchip mit 40 gleichartigen Sensorelementen würde ein Muster entsprechend dem Mediankreis resultieren. Insbesondere die Toluolmuster zeigen jedoch Abweichungen von diesem Idealverhalten. Derartige Inhomogenitäten der Sensorelemente müssen demnach als Kompromiß bei der eingesetzten einfachen Fertigungstechnik in Kauf genommen werden. Aufwendigere Fertigungsverfahren, zum Beispiel Mikrostrukturierung mittels Lithographie könnten eine höhere Homogenität im Detektionsverhalten erzielen. Der Einsatz eines derartigen Herstellungsverfahrens würde jedoch zu deutlich höheren Produktionskosten führen.

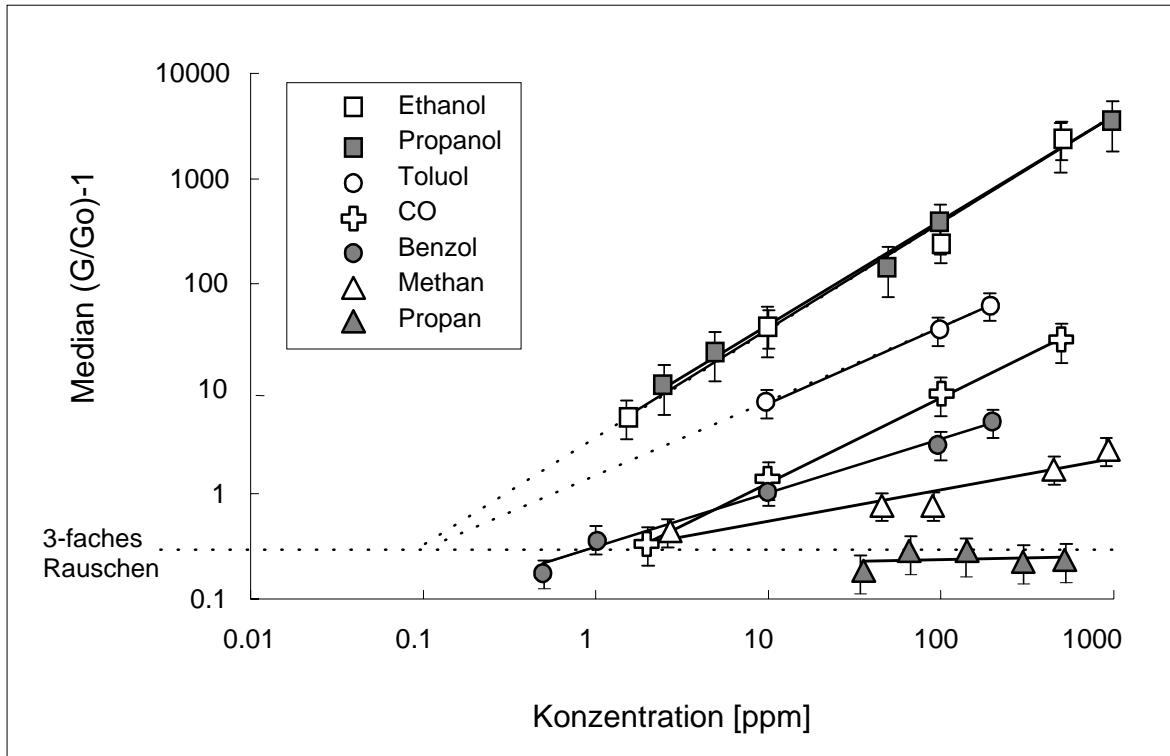


## 5.2.2 Erprobung des Temperaturgradienten

Nachdem die prinzipielle Funktionstauglichkeit des unbeschichteten Sensorchips gezeigt wurde, erfolgte nun die Untersuchung der Eignung eines Temperaturgradienten zur Differenzierung der 40 Sensorelemente. Wie in 0 beschrieben, wurde die Einstellung des Temperaturgradienten derart erzielt, daß ein linearer Leistungsgradient der vier Heizmäander eingestellt und die Temperatur durch die in 0.7 mm Entfernung von den äußersten Sensorelementen angebrachten Temperaturfühler kontrolliert wurde. Der in 0 bestimmte maximale Temperaturgradient von  $50^\circ$  über die Länge des Sensorchips wurde an undotierten Sensorchips eingesetzt, um sowohl eine Unterscheidung von Prüfgasen in trockener Luft als auch eine Unterscheidung alkoholischer Getränke zu erzielen.

### 5.2.2.1 Unterscheidung von Prüfgasen in trockener Luft

Es erfolgte eine Untersuchung der Differenzierbarkeit organischer Prüfgase in trockener Luft durch einen undotierten, unbeschichteten Sensorchip mit einem Temperaturgradienten von  $50^\circ$ . Zur Vorbereitung der Messung erfolgte ein 14-tägiger des Chips in 50 % Luftfeuchte bei ca.  $300^\circ\text{C}$ . Danach wurde durch einen linearen Gradient der Heizleistung der vier Heizmäander ein Temperaturgradient von  $250^\circ\text{C} - 300^\circ\text{C}$  eingestellt. Die Seite niedrigerer Temperatur befand sich dabei bei Sensorelement 1, die höhere Temperatur bei Sensorelement 40. Dieser Temperaturbereich wurde gewählt, da Messungen von DAHLKE an Einzelsensoren bei unterschiedlichen Temperaturen gezeigt hatten, daß für undotierte, reaktiv gesputterte  $\text{SnO}_2$ -Detektorschichten die Temperaturabhängigkeit der relativen Leitfähigkeitsänderung durch Prüfgaspulse von Methan und Benzol in trockener Luft bei ca.  $350^\circ\text{C}$  ein Maximum durchläuft [37]. Im Temperaturintervall von  $250^\circ\text{C} - 300^\circ\text{C}$  beobachtete DAHLKE ein mit der Temperatur deutlich ansteigendes Sensorsignal, wobei der Anstieg für Benzol deutlich steiler ist als für Methan. Aus diesem Grund sollte sich der Betrieb von unbeschichteten, undotierten Sensorchips mit einem Temperaturgradient von  $250^\circ\text{C} - 300^\circ\text{C}$  zur Erzeugung von Signalmustern eignen. Es wurden als Prüfgase die Alkane Methan und Propan, die Aromate Benzol und Toluol, die Alkohole Ethanol und Propanol sowie CO im Konzentrationsbereich von 1 bis 1000 ppm in trockener Luft untersucht.



**Abb. 23 :** Kalibrierkurven für verschiedene Testgase in trockener Luft, gemessen mit einem unbeschichteten  $\text{SnO}_2$ -Chips mit Temperaturgradient  $250^\circ\text{C} - 300^\circ\text{C}$ . Die Fehlerbalken geben die Streuung der Meßwerte bei wiederholter Messung wieder. Die Kalibrierkurven wurden durch Anpassung von Potenzfunktionen an die Meßwerte erhalten. Die Bestimmung des Rauschens der Sensorsignale ist in 0 angegeben.

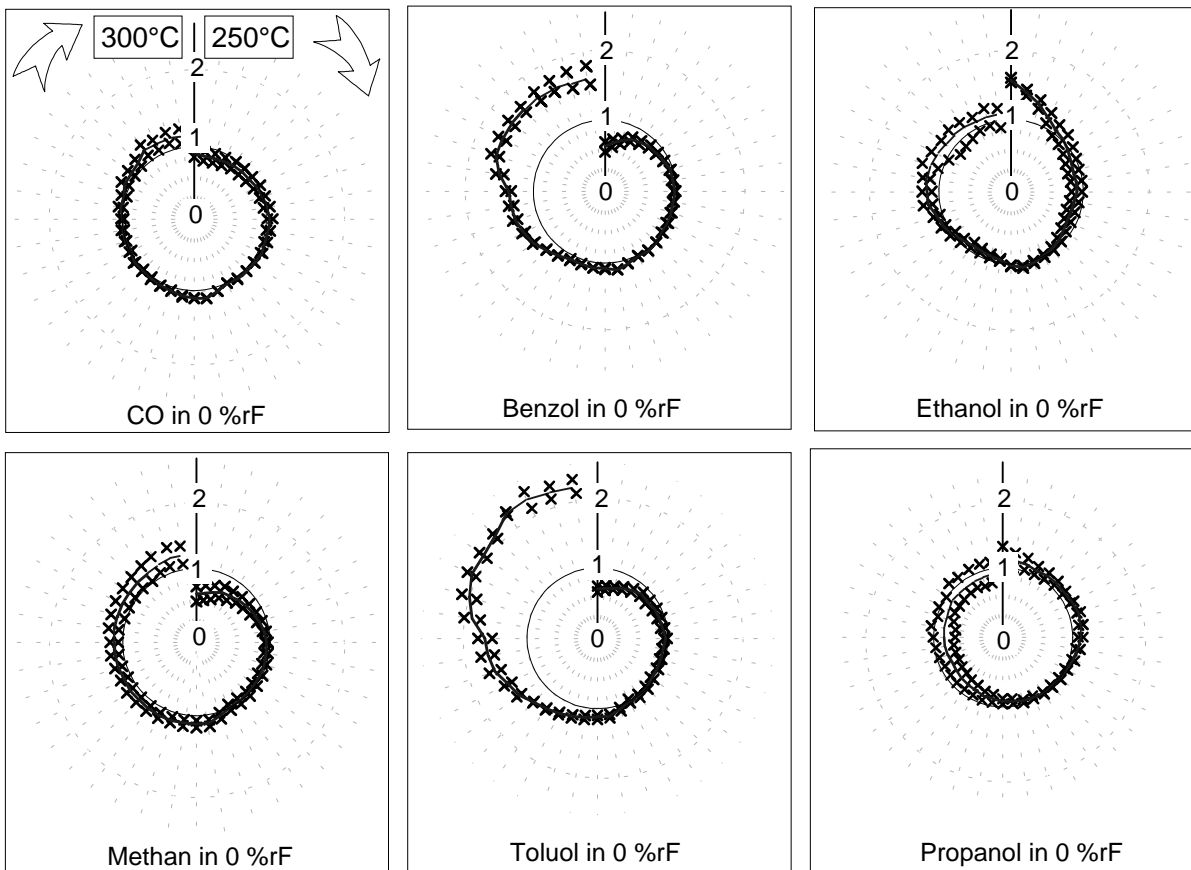
In Abb. 23 sind die Kalibrierkurven für die untersuchten Prüfgase dargestellt. Tab. 9 zeigt die Mediane der Detektionskenngrößen, die entsprechend der in 0 beschriebenen Auswertung erhalten wurden. Es zeigt sich, daß für den undotierten Sensorchip im Temperaturbereich von  $250^\circ\text{C} - 300^\circ\text{C}$  eine Abnahme der logarithmischen Empfindlichkeit und der relativen Leitfähigkeit für eine Prüfgaskonzentration von 100 ppm in der Reihenfolge Alkohole, Aromate bis Alkane resultiert. Das Signalthöhe für CO liegt zwischen den Benzol und Toluol erhaltenen Werten, während die logarithmische Empfindlichkeit für CO höher ist als bei beiden untersuchten Aromaten. Auffallend ist die Spannweite des Wertebereichs für  $\bar{\beta}$  und  $G/G_0$ . So erstreckt sich die relative Leitfähigkeit bei 100 ppm Prüfgas über mehr als zwei Dekaden, mit Werten von ca. 1.2 für Propan bis zu Werten von ca. 400 für die Alkohole. Die logarithmische Empfindlichkeit variiert von 0 bis 1. Die höchste Empfindlichkeit wurde für die Alkohole bestimmt. Für Propan wurde eine Empfindlichkeit von 0 bestimmt, da mit dem undotierten Sensor im Konzentrationsbereich von 50 bis 500 ppm kein Konzentrationseinfluß auf die Signalthöhe meßbar ist. Die durch Extrapolation der Kalibrierkurven abgeschätzten Nachweisgrenzen liegen für die Ethanol, Propanol und Toluol bei ca. 0.1 ppm. Für Benzol, CO und Methan läßt sich eine Nachweisgrenze im Bereich 1 bis 10 ppm abschätzen.

**Tab. 10 :** Mediane der Detektionskenngrößen eines unbeschichteten, undotierten Sensorchips, mit einem Temperaturgradienten von 250°C - 300°C. Die Streugrenzen der relativen Leitfähigkeitsänderung ( $G/G_0$ ) und der  $t_{90}$ -Werte wurden durch wiederholte Messung erhalten.

	Methan in 0 %rF	Propan in 0 %rF	Benzol in 0 %rF	Toluol in 0 %rF	CO in 0 %rF	Ethanol in 0 %rF	Propanol in 0 %rF
log. Empfindlichkeit $\beta$	0.3	0	0.5	0.7	0.8	1.0	1.0
$G/G_0$ (100 ppm)	$2.1 \pm 0.6$	$1.2 \pm 0.4$	$4.3 \pm 1.3$	$40 \pm 12$	$10 \pm 3$	$395 \pm 120$	$380 \pm 115$
$t_{90}$ -Wert (100 ppm)	$600 \pm 120$ sec	/	$600 \pm 120$ sec	$230 \pm 60$ sec	$30 \pm 10$ sec	$100 \pm 30$ sec	$380 \pm 60$ sec

Ein Vergleich mit den Methan- und Toluol-Messungen, die mit dem Pt-dotierten Sensorchips bei 300°C in trockener Luft durchgeführt wurden (s. Abb. 21 und Tab. 9) zeigt, daß der undotierte Sensorchip deutlich geringere Signale, Ansprechgeschwindigkeiten und Nachweisgrenzen aufweist. So sind die Nachweisgrenzen des undotierten Chips für beide Gase um ungefähr zwei Größenordnungen schlechter als sie mit dem 1% Pt-dotierten Chip ermittelt wurden. Die Ansprechzeiten für Methan und Toluol unterscheiden sich um ca. eine Größenordnung. Die logarithmische Empfindlichkeit für Methan beträgt beim undotierten Chip nur ungefähr 50% der Empfindlichkeit des dotierten Chips. Nur für Toluol zeigen beide Chips ähnliche Empfindlichkeitswerte.

In Abb. 24 sind die Signalmuster der mit dem undotierten Sensorchip mit Temperaturgradienten 250°C - 300°C in trockener Luft gemessenen Sensorsignale dargestellt. Die Muster wurden, wie in 0 beschrieben, durch Normierung der Signale auf den Median der 40 Werte erhalten. Das Muster von Propan ist nicht wiedergegeben, da es aufgrund der geringen Signalhöhe bis zu einer Konzentration von 1000 ppm dem Mediankreis entspricht.



**Abb. 24 :** Signalmuster organischer Prüfgase in trockener Luft, gemessen mit einem unbeschichteten, undotierten  $\text{SnO}_2$ -Chips mit einem Temperaturgradienten von 250°C - 300°C. Die Signalmuster (= Linie) und ihre Streugrenzen (= Kreuze) wurden aus den normierten Signalen durch Mittelung von Prüfgaspulsen der Höhe 100, 500 und 1000 ppm erhalten.

Die Auswertung ergab, daß infolge des Temperaturgradienten verbindungscharakteristische Signalmuster resultieren, die im Konzentrationsbereich von 100 bis 1000 ppm unabhängig von der Prüfgaskonzentration sind. Aus diesem Grund wurden die in Abb. 24 dargestellten Signalmuster und deren Streugrenzen durch Mittelung der für Konzentrationen von 10 bis 1000 ppm erhaltenen Muster berechnet. Es ist zu erkennen, daß sowohl die Muster der beiden Aromate als auch die Muster von CO und Propan eine ähnliche Temperaturabhängigkeit des Signals wiedergeben. So nimmt bei diesem Gasen das Sensorsignal mit ansteigender Temperatur zu. Der Anstieg ist für die beiden Aromate jedoch deutlich steiler als für Methan und CO. Dies bestätigt die Ergebnisse von DAHLKE (s.o.), die mit gesputterten  $\text{SnO}_2$ -Detektoren im Bereich von 250°C - 300°C für Benzol einen steileren Signalanstieg als für Methan beobachtete [37]. Dies ist als Hinweis darauf zu werten, die Differenzierung der Sensorelemente tatsächlich auf den Temperaturgradient zurückzuführen ist. Ein zu den diskutierten Mustern entgegengesetzter Temperaturverlauf der Signals ist bei den Alkoholen zu erkennen. Sowohl für Ethanol als auch für Propanol ist eine Abnahme des Signals mit zunehmender Temperatur zu beobachten. Dies läßt sich dadurch erklären, daß das Temperaturmaximum des Nachweises dieser Alko-

hole unterhalb 300°C liegt. Tatsächlich wurde für Ethanol von FINSTERWALDER mit reaktiv gesputtertem, undotiertem SnO<sub>2</sub> ein Signalmaximum bei 250°C gefunden [59].

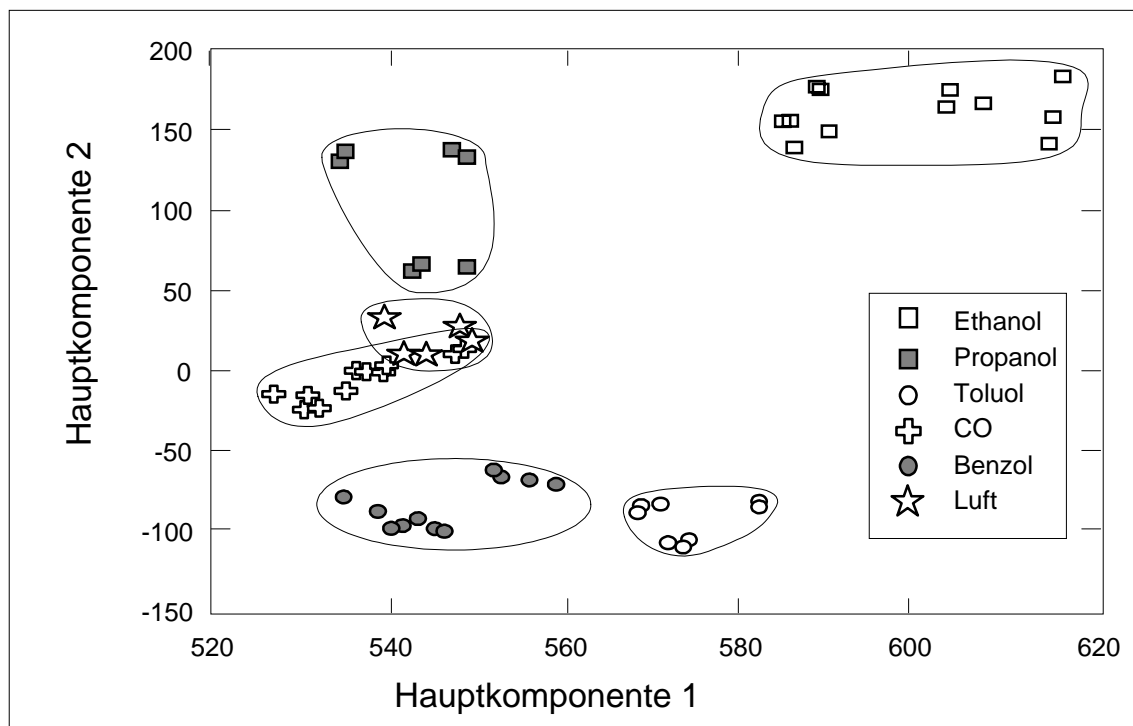
Um zu untersuchen, inwieweit anhand der Signalmuster eine Erkennung der Verbindungen erfolgen kann, wurden, wie in 0 beschrieben, die Differenzierbarkeiten der in Abb. 24 gezeigten Muster berechnet. Die erhaltenen Werte sind in Tab. 11 wiedergegeben. Die Auswertung ergibt, daß anhand der Muster sowohl Methan als auch die untersuchten Aromate und Alkohole von trockener synthetischer Luft unterschieden werden können. Da CO-Signal im Temperaturintervall von 250°C - 300°C jedoch kaum eine Temperaturabhängigkeit des Signals zeigt, kann eine Unterscheidung von CO von synthetischer Luft anhand des Musters nicht erfolgen. Bis auf CO lassen sich die Aromate, Alkohole und Methan auch alle voneinander unterscheiden.

**Tab. 11 :** Differenzierbarkeiten der Signalmuster verschiedener organischer Gase in trockener Luft, gemessen mit einem undotierten, unbeschichteten Sensorchip mit einem Temperaturgradienten von 250°C - 300°C. Die nach dem Kriterium (25) unterscheidbaren Muster sind unterstrichen dargestellt. Die Werte in Klammern geben die Streuung der Differenzierbarkeit eines Musters aufgrund der Mittelwertbildung für Prüfgaskonzentrationen von 100, 500 und 1000 ppm wieder.

	synth. Luft	Methan	CO	Benzol	Toluol	Ethanol	Propanol
synth. Luft	(0.1)						
Methan	<u>0.5</u>	(0.1)					
CO	0.1	<u>0.3</u>	(0.1)				
Benzol	<u>1.0</u>	<u>0.3</u>	<u>0.7</u>	(0.1)			
Toluol	<u>2.0</u>	<u>1.0</u>	<u>1.7</u>	<u>0.3</u>	(0.1)		
Ethanol	<u>0.6</u>	<u>1.6</u>	<u>0.9</u>	<u>1.8</u>	<u>2.5</u>	(0.1)	
Propanol	<u>0.4</u>	<u>1.6</u>	<u>0.6</u>	<u>2.3</u>	<u>3.7</u>	<u>0.9</u>	(0.2)

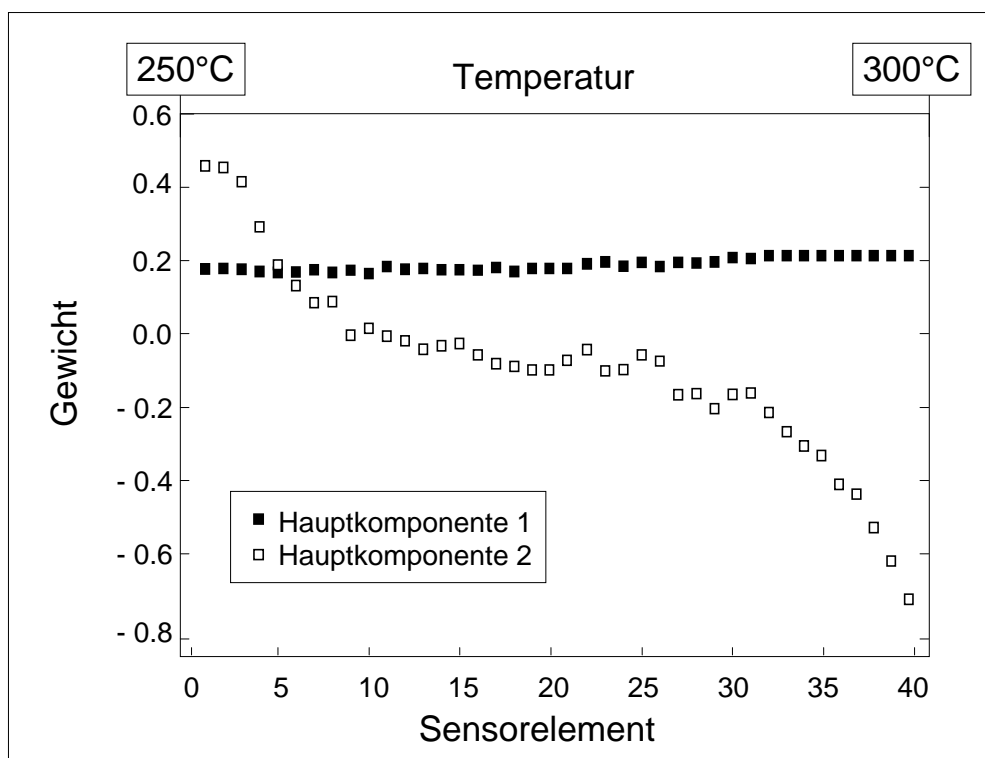
Um eine genauere Untersuchung der Unterscheidbarkeit der Signalmuster durchzuführen, wurde eine Hauptkomponentenanalyse (s. 3.5.2.3) durchgeführt. Hierzu wurden die auf den Median normierten Signale der wiederholten Messung von Luft und die Messungen der Alkohole, der Aromate und von CO für Konzentrationen von 100 bis 1000 ppm eingesetzt. In Abb. 25 sind die Werte der ersten beiden Hauptkomponenten für diese Messungen gegeneinander aufgetragen. Um die Zugehörigkeit der Hauptkomponentenwerte hervorzuheben, wurden die Wertepaare gleicher Prüfgase derart eingekreist, daß sich eine Linie möglichst geringen Umfangs ergibt.

Es zeigt sich, daß die mehrfache Messung der Gase zu einer Gruppierung bei ähnlichen Hauptkomponentenwerte führt. Für Ethanol, Propanol, Toluol und Benzol sind diese Bereiche deutlich vom Bereich der Messungen prüfgasfreier Luft entfernt. Anhand der Hauptkomponentenanalyse kann also eine Erkennung dieser Gase durchgeführt werden. Die Fläche, die durch die Wertepaare der CO-Messungen gegeben ist, überschneidet mit dem Bereich der für synthetische Luft erhaltenen Hauptkomponentenwerte. Dies ist im Prinzip das gleiche Ergebnis, wie es bei der Auswertung der Unterscheidbarkeit der Muster anhand der Werte der Differenzierbarkeiten erhalten wurde. Sowohl aus der PCA als auch aus den Differenzierbarkeitswerten folgte, daß CO nicht von reiner Luft unterschieden werden kann. Eine Unterscheidung der Aromate und Alkohole untereinander und von unbeladener Luft ist jedoch möglich.



**Abb. 25 :** Hauptkomponentendiagramm der Muster oxidierbarer Gase in trockener Luft, gemessen mit einem unbeschichteten, undotierten Chips mit einem Temperaturgradienten von  $250^{\circ}\text{C}$  -  $300^{\circ}\text{C}$ .

In Abb. 26 sind die Gewichte der 40 Sensorelemente der in Abb. 25 dargestellten ersten beiden Hauptkomponenten wiedergegeben. Der Wert des Gewichtes gibt wieder, wie stark einzelne Sensorelemente zur Bildung der Hauptkomponente beiträgt. Höhere Gewichte entsprechen einem größeren Beitrag. Für die erste Hauptkomponente zeigen alle Sensorelemente den gleichen Beitrag. Bei der Bildung der zweiten Hauptkomponente sind die ersten fünf Sensorelemente, die dem Bereich niedriger Sensortemperatur entsprechen, deutlich höher gewichtet als die restlichen Sensorelemente. Es zeigt sich, daß mit zunehmender Temperatur eine deutliche geringere Gewichtung erfolgt. Aus dieser Auswertung läßt sich schließen, daß der Hauptanteil der erreichten Diskriminierung der Muster vorrangig auf die ersten fünf Sensorelemente zurückzuführen ist.



**Abb. 26:** Gewichte der Hauptkomponenten 1 und 2, die bei der PCA der Signalmuster oxidierbarer Gase in trockener Luft erhalten wurden. Die Messung erfolgte mit einem unbeschichteten, undotierten Chip, mit einem Temperaturgradienten von 250°C - 300°C.

## Fazit

Abschließend lassen sich folgende Schlüsse aus der Messung von Prüfgasen aus vier verschiedenen Verbindungsklassen in trockener Luft mit einem undotierten, unbeschichteten Sensorchip mit einem Temperaturgradienten von 250°C - 300°C ziehen : Der undotierte Chip zeigt im Vergleich zum mit 1% Pt dotierten Chip ein deutlich schlechteres Detektionsverhalten gegenüber Methan und Propan in trockener Luft. Der dotierte Chip weist im Vergleich zum undotierten Chip sowohl höhere absolute Signale als auch bessere Nachweisgrenzen und eine besseres Ansprechverhalten auf.

Es gelingt jedoch mit dem undotierten Chip durch einen Temperaturgradienten von 250°C - 300°C für die Testgase Methan, Benzol, Toluol, Ethanol und Propanol charakteristische Signalmuster zu erzeugen, durch die eine Unterscheidung der Gase von prüfgasfreier Luft und eine Unterscheidung der Prüfgase voneinander ermöglicht wird. Dies gelingt aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Sensorsignale die für diese Prüfgase mit dem undotierten Sensorchip im Bereich von 250°C - 300°C eine zur Unterscheidung ausreichende Unterschiedlichkeit aufweist. Die Unterscheidung wurde mit Hilfe der Differenzierbarkeiten und durch eine Hauptkomponentenanalyse gezeigt. Dabei ergab die Auswertung der Gewichtung der Hauptkomponenten, daß der Hauptanteil der Differenzierung anhand der Signale der ersten fünf Sensorsignale im Bereich niedrigerer Temperatur erfolgt.

### 5.2.2.2 Unterscheidung der Aromen alkoholischer Getränke

Nachdem die Messung der Mischungen von Prüfgasen in trockener und feuchter Luft gezeigt hat, daß durch den Temperaturgradienten in einigen Fällen eine Unterscheidung verschiedener Prüfgasen erzielt werden kann, sollte nun die Unterscheidbarkeit aromatischer Gasmischungen untersucht werden. Es wurden alkoholhaltige Getränke in der Apparatur zur Probenahme von Lebensmittelaromen (s. Abb. 14) getestet. Da Ethanol ein Hauptbestandteil der Gasphase über diesen Flüssigkeiten darstellt, wurde der undotierte Sensorchip mit einem Temperaturgradienten 250 - 300°C, aufgrund seiner hohen Empfindlichkeit für Alkohole (s. Tab. 10) für diese Untersuchung eingesetzt. Im Test wurden alkoholfreies Bier, alkoholhaltiges Bier, Most und Weißwein untersucht. Die Alkoholgehalte und die Mediane der relativen Leitfähigkeitsänderungen sind in Tab. 12 wiedergegeben. Die Auswertung der Messung erfolgte derart, daß die Meßwerte für den Zeitraum 5 - 10 min nach Probeneingabe gemittelt und aus diesen Werten die relative Leitfähigkeit und die Signalmuster berechnet wurden.

Ein Vergleich der in Tab. 12 dargestellten Alkoholgehalte und relativen Leitfähigkeitsänderungen zeigt, daß nur bedingt ein direkter Zusammenhang zwischen Alkoholgehalt und Signalhöhe besteht. In der Reihenfolge alkoholfreies Bier, Bier und Wein nimmt zwar das Signal stetig mit dem Alkoholgehalt zu. Für Most jedoch, dessen Alkoholgehalt zwischen dem von Bier und Weißwein liegt, resultiert ein deutlich höheres Signal als für Weißwein. Im Aroma des Most befinden sich deshalb wohl neben Alkohol noch weitere Komponenten, für die der undotierte, unbeschichtete Sensorchip eine hohe Empfindlichkeit zeigt.

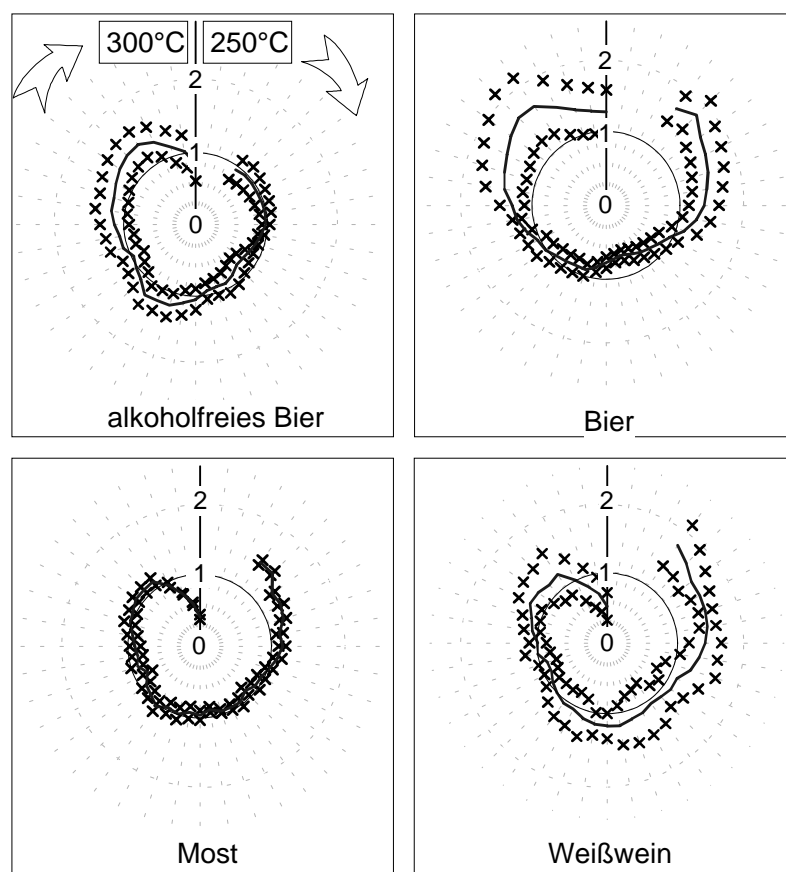
**Tab. 12 :** Alkoholgehalte der untersuchten Getränkeproben und Median der relativen Leitfähigkeit die für die alkoholischen Getränkearomen mit einem undotierten Sensorchip mit einem Temperaturgradienten von 250°C - 300°C gemessen wurden. Der Median der relativen Leitfähigkeiten ( $G/G_0$ ) wurde durch Mittelung der Meßwerte über den Zeitraum 5 - 10 min nach Probenzugabe erhalten. Die Streugrenzen stellen die Standardabweichung der Mittelung dar.

	alkoholfreies Bier	Bier	Most	Weißwein
Alkoholgehalt	< 1 Vol. %	5 Vol. %	3 Vol %	9 Vol. %
Median ( $G/G_0$ )	12 ± 1	96 ± 7	336 ± 11	271 ± 12

In Abb. 27 sind die gemittelten Signalmuster der untersuchten Proben dargestellt. Die ebenso wiedergegebenen Streugrenzen sind deutlich höher als die Streuung der Muster von Prüfgasen, die mit dem Gasmischsystem gemessen wurden. Dies ist darauf zurückzuführen, daß bei der Messung flüssiger Aromaproben in der Apparatur zur Durchführung der Dampfraumtechnik bei Durchleiten der synthetischen Luft eine Verarmung der Flüssigphase an den flüchtigsten Komponenten auftritt, wodurch es nicht zur Einstellung einer stationären Gasphasenzusammensetzung kommen kann.



Tab. 13 zeigt die aus diesen Mustern ermittelten Differenzierbarkeiten. Ein Vergleich mit dem Muster für Ethanol in trockener Luft (Abb. 24), das mit dem gleichen Sensorchips gemessen wurde, zeigt, daß für die Proben mit hohem Alkoholgehalt (Bier, Most, Weißwein) zumindest im Bereich der ersten 20 Sensorelemente auf der kälteren Chipseite ein ähnlicher Signalverlauf zu erkennen ist. Es erfolgt nämlich bei allen Proben eine Signalabnahme vom 1.5-fachen Wert des Medians auf ungefähr den Medianwert. Der weitere Signalverlauf ist bei Most und Weißwein sehr ähnlich, da mit ansteigender Temperatur eine weitere Signalabnahme auftritt. Die in Tab. 11 wiedergegebene Differenzierbarkeit der Muster zeigt, daß keine Unterscheidung zwischen Most und Weißwein möglich ist. Eine Unterscheidung von synthetischer Luft ist für diese Proben jedoch ebenso wie für alkoholhaltiges Bier möglich. Für alkoholfreies Bier kann aufgrund der geringen Stabilität des Musters keine Unterscheidung von unbeladener Luft erfolgen. Der Wert der Differenzierbarkeit zwischen alkoholfreiem und alkoholhaltigem Bier zeigt, daß durch den undotierten, unbeschichteten Chip eine deutliche Unterscheidung erfolgen kann. Dies ist insofern bemerkenswert, da für die untrainierte menschliche Nase eine Unterscheidung dieser beiden Aromen kaum möglich ist.



**Abb. 27 :** Signalmuster der alkoholischer Getränkeproben, gemessen mit einem unbeschichteten, undotierten Sensorchip mit einem Temperaturgradienten von 250 - 300°C. Die Signalmuster (= Linie) und ihre Streugrenzen (= Kreuze) wurden aus den normierten Signalen durch Mittelung der Meßwerte über den Zeitraum 5 - 10 min nach Probenzugabe erhalten.

**Tab. 13 :** Differenzierbarkeiten der durch Mittelung der Signale über den Zeitraum 5 - 10 min nach Probenzugabe erhaltenen Muster, bei Messung alkoholischer Getränkearomen. Die nach dem Kriterium (25) unterscheidbaren Muster sind unterstrichen dargestellt. Die Werte in Klammern geben die Streuung der Differenzierbarkeit der Muster aufgrund der Mittelwertbildung wieder.

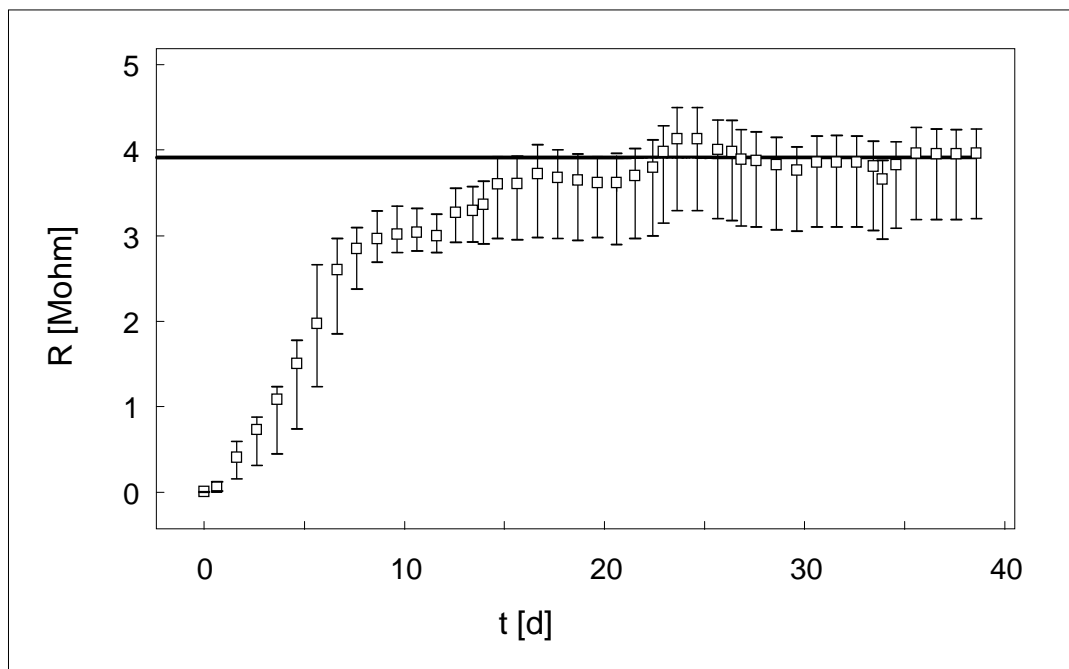
	synth. Luft	alkoholfreies Bier	Bier	Most	Weißwein
synth. Luft	(0.1)				
alkoholfreies Bier	0.6	(0.7)			
Bier	<u>3.4</u>	<u>2.6</u>	(1.4)		
Most	<u>0.9</u>	<u>1.4</u>	<u>3.1</u>	(0.1)	
Weißwein	<u>1.9</u>	<u>2.4</u>	2.6	0.7	(1.5)

Der Vergleich der Muster der aromatischen Gasphasen alkoholischer Getränke mit den Mustern einzelner Prüfgasen in synthetischer Luft (s. Abb. 24) zeigt, daß bei Messung der aromatischen Gemische komplexere Signalverläufe resultieren. Hier ist zu erkennen, daß bei den aromatischen Gemischen der Signalverlauf nicht nur durch die Temperaturabhängigkeit des Signals einer Verbindung geprägt wird, sondern daß das Muster eine Überlagerung dieser Abhängigkeit für alle Komponenten des Gemisches darstellt. Für bestimmte Aromen ist dieses Muster jedoch ausreichend spezifisch, um ähnlich der menschlichen Nase eine Unterscheidung und Wiedererkennung bestimmter Aromen durchzuführen, ohne aber ihre genaue chemische Zusammensetzung zu kennen.

### 5.2.3 Untersuchung der Sensorstabilität in 100% Luftfeuchte

Metalloxidsensoren haben bei Erstbetrieb auf erhöhter Temperatur stark driftende Widerstände, die erst nach einiger Betriebszeit konstant werden. Die Dauer dieser zur Einstellung eines stationären Zustandes benötigten thermischen Vorbehandlung ist ebenso ein wichtiges Kriterium für den Beginn der Durchführung gassensorischer Untersuchungen. Zudem ist die Langzeitstabilität ein wichtiges Kriterium bei der Beurteilung von Gassensoren. Dabei ist für das in dieser Arbeit untersuchte Multi-gassensorsystem neben der absoluten Stabilität der Sensorwiderstände vor allem die Stabilität der Signalmuster, also das Verhältnis der 40 Sensorsignale zueinander, von großer Bedeutung.

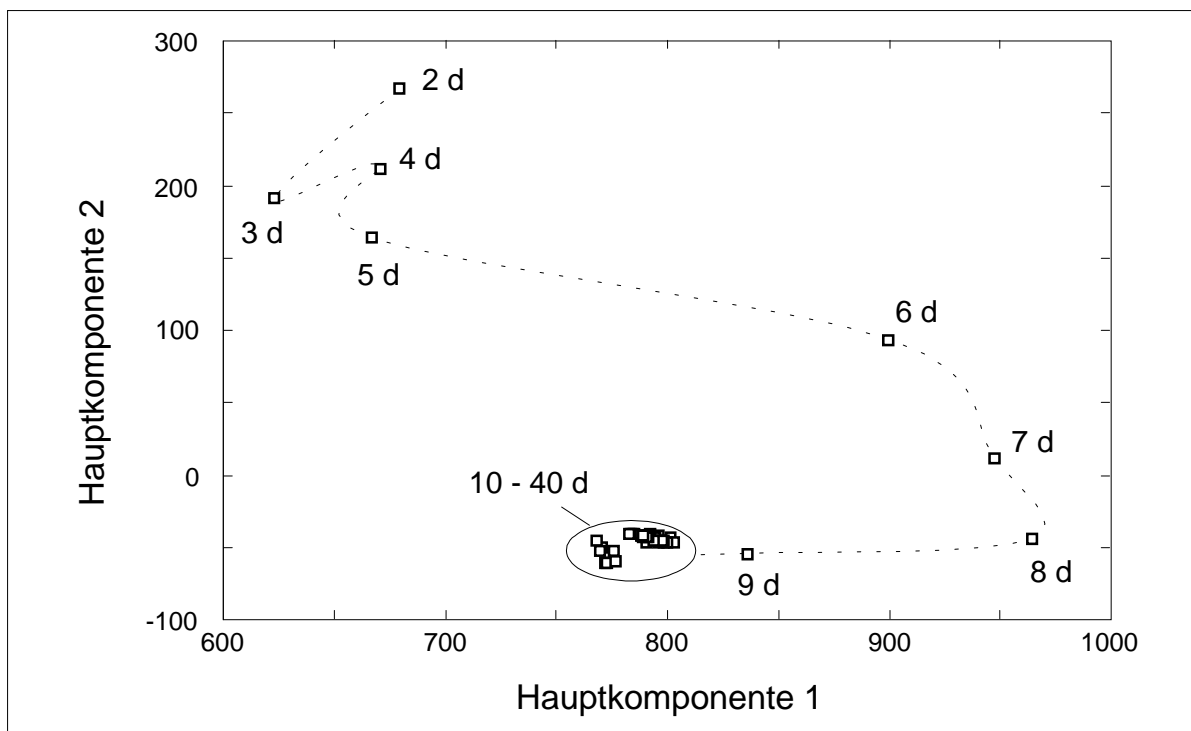
Um die Sensorstabilität in einer aggressiven Atmosphäre zu untersuchen, wurde ein undotierter, unbeschichteter Sensorchip über eine Dauer von 40 Tagen einer Atmosphäre mit einer Luftfeuchte von 100 %rF ausgesetzt. Dazu wurde der Sensorchip nach der Fertigung ohne vorhergehende thermische Konditionierung in die Sensortestkammer (s. Abb. 9) eingebaut, worauf ein Temperaturgradient von 250°C - 300°C eingestellt wurde. Dann wurde die Kammer auf den Kopf gedreht, der Boden mit Wasser gefüllt und die Kammer luftdicht verschlossen. Über 40 Tage erfolgte nun eine Messung der 40 Sensorwiderstände.



**Abb. 28 :** Zeitverlauf der Sensorwiderstände bei Betrieb eines unbeschichteten, undotierten Sensorchips mit einem Temperaturgradienten von 250°C - 300°C in 100% Luftfeuchte. Dargestellt sind der Median der 40 Sensorwiderstände und der 0.1 bis 0.9-Quantilbereich.  $t = 0$  stellt den Zeitpunkt des Erstbetriebs des Sensors dar.

Der Verlauf des Medians der Widerstände und der Bereich des 0.1 - 0.9 Quantils sind in Abb. 28 als Funktion der Zeit dargestellt. Über die ersten 20 Tage ist ein deutlicher Anstieg des Medians der Widerstände zu erkennen. Ausgehend von einem Startwert von  $6 \text{ k}\Omega$  nimmt der Median der Widerstände nach 20 Tagen auf einen Wert von  $3.9 \text{ M}\Omega$  zu. Im weiteren Verlauf der Messung ist kein Anstieg zu erkennen, vielmehr schwankt der Median um einen Wert von  $3.9 \text{ M}\Omega$  mit einer Streuung von  $\pm 0.1 \text{ M}\Omega$ . Auch der Bereich des 0.1 - 0.9 Quantils, der in den ersten 20 Tagen starke Schwankungen aufwies, ist nach dieser Zeit stabil. Das 0.1-Quantil beträgt in den letzten 20 Tagen  $3.1 \pm 0.1 \text{ M}\Omega$ , das 0.9 Quantil  $4.2 \pm 0.2 \text{ M}\Omega$ .

Um eine Hauptkomponentenanalyse der Signalmuster durchführen zu können, wurden anhand der gemessenen Widerstände relative Leitfähigkeitsänderungen berechnet, wobei als  $G_0$ -Wert für jedes Sensorelement der Endwert des Widerstandes nach 40 Tagen gewählt wurde. Die auf den Median normierten Sensorsignale wurden über jeweils einen Tag gemittelt und durch eine Hauptkomponentenanalyse ausgewertet (s. 3.5.2.3). Eine Auftragung der ersten beiden Hauptkomponenten ist in Abb. 28 dargestellt.

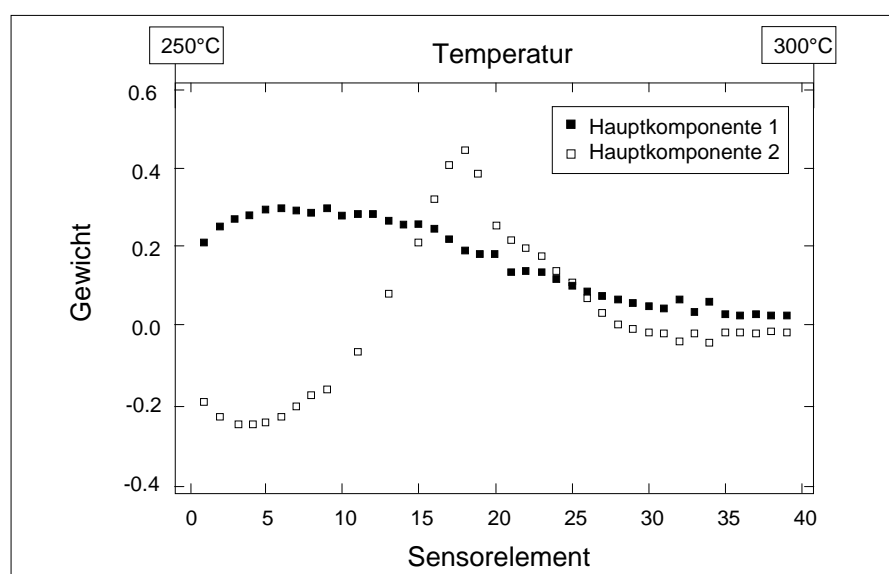


**Abb. 29 :** Hauptkomponentendiagramm der PCA von Signalmustern, die bei der Untersuchung der Langzeitstabilität in 100% Luftfeuchte erhalten wurden. Dargestellt ist der Zeitverlauf der Hauptkomponentenwerte in Intervallen von einem Tag. Die gestrichelt dargestellte Linie dient zur Veranschaulichung des Zeitverlaufes.

Aus dem Hauptkomponentendiagramm folgt, daß innerhalb der ersten 9 Tage eine deutliche Veränderung der Muster stattfindet. Nach 10 Tagen jedoch kumulieren die Werte der Hauptkomponenten in einem engen Intervall. Innerhalb dieses Zeitraums findet keine weitere Veränderung der Muster statt, die Relationen der Sensorsignale haben demnach einen stabilen Zustand erreicht. Ein wichtiges Ergebnis hierbei ist, daß nach 10 Tagen die absoluten Sensorwiderstände zwar immer noch einen deutlichen Anstieg aufweisen, das Signalmuster aber schon stabil ist. Dies stellt den großen Vorteil dieses Multisensorsystems dar, denn die Auswertung der Signalmuster kann unabhängig von Änderungen der absoluten Sensorwiderstände durchgeführt werden. Würde über einen längeren Zeitraum als 40 Tage eine weitere, für alle 40 Sensorelemente gleichmäßige Veränderung der Sensorwiderstände auftreten, so würde dennoch keine Veränderung der Signalmuster resultieren und damit die Fähigkeit zur Gaserkennung unbeeinflusst bleiben.

Die Auswertung der Gewichte der ersten beiden Hauptkomponenten, die bei der oben beschriebenen PCA erhalten wurden, sind in Abb. 30 dargestellt. Für die erste Hauptkomponente sind die Sensorelemente 1 bis 15, die sich auf der kälteren Seite des Chips befinden, höher gewichtet als die restlichen Sensorelemente. Sie tragen damit vorrangig zur Veränderung des Musters während der Langzeituntersuchung bei. Dies ist dadurch zu erklären, daß Veränderungen auf der Oberfläche sowie im Volumen der Detektorschicht infolge des Luftfeuchteinflusses bei niedrigerer Temperatur langsamer ablaufen als bei höherer Temperatur.

Die Gewichte der zweiten Hauptkomponente sind für die Sensorelemente in der Chipmitte am höchsten. Diese Sensorelemente tragen demnach zur der Varianz im Datensatz bei, der durch die erste Hauptkomponente nicht erfaßt wird. Deutlich niedriger gewichtet sind aber auch hier aus den genannten Gründen die Sensorelemente der heißeren Chipseite.



**Abb. 30 :** Gewichte der ersten beiden Hauptkomponenten, die bei der PCA der Untersuchung der Langzeitstabilität eines undotierten, unbeschichteten Sensorchips mit einem Temperaturgradient von 250°C - 300°C in 100% Luftfeuchte erhalten wurden.

### 5.2.5 Zusammenfassung und Bewertung der sensorischen Prüfung unbeschichteter Sensorchips

Die Untersuchung der sensorischen Eigenschaften zeigte, daß eine empfindliche Detektion organischer Gase durch das in dieser Arbeit erstellte Gassensormikrosystem aus mikrostrukturierten magnetrongesputterten  $\text{SnO}_2$ -Dünnschichten erfolgen kann. Die Konzentrationsabhängigkeit der relativen Leitfähigkeitsänderung entspricht dabei dem für Leitfähigkeitsdetektoren geltenden Potenzgesetz.

Die Untersuchung eines 1% Pt-dotierten Sensorchips bei einer annähernd homogenen Betriebstemperatur von  $300^\circ\text{C}$  zeigte, daß durch Mikrostrukturierung über eine Schattenmaskentechnik mit folgender Nachbehandlung durch einen Oberflächenabtrag eine Homogenität der Sensorsignale von 5 bis 15 % für Methan und Toluol in 0 % rF und 50 % rF erzielt wurde.

Ein Vergleich der Detektionseigenschaften des undotierten und des mit 1% Pt dotierten  $\text{SnO}_2$ -Sensorchips ergibt, daß der dotierte Sensorchip für Methan und Toluol in trockener Luft deutlich höhere Signale aufweist. Zudem liegen die Nachweisgrenzen des dotierten Chips im Bereich von 1 bis 10 ppb und sind damit um bis zu zwei Größenordnungen besser als die für den undotierten Chip gemessenen Werte. Die Ansprechgeschwindigkeit des dotierten Chip für Methan und Toluol in trockener Luft ist für eine Konzentration von 100 ppm Prüfgas  $\leq 1$  min und damit um bis zu eine Größenordnung besser als die entsprechenden Werte des undotierten Chips. Die Dotierung des Detektormaterials mit ca. 1% Platin bewirkt demnach einen katalytischen Effekt, der sowohl die Intensität des Sensorsignals als auch die Ansprechgeschwindigkeit des Sensorchips verbessert. Aus diesem Grund erweist sich der dotierte Sensorchip als deutlich besser zum empfindlichen Nachweis von Methan und Toluol geeignet.

Die Untersuchung der Tauglichkeit eines Temperaturgradienten von  $50^\circ$  über die Länge des Sensorchips zur Unterscheidung von Prüfgasen aus vier verschiedenen Verbindungsklassen in trockener Luft ergab, daß mit einem undotierten, unbeschichteten Sensorchips einige der untersuchten Gase verbindungsspezifische Signalmuster zeigen, was eine Unterscheidung der Gase voneinander und von unbeladener Luft ermöglicht. Die Herkunft der Muster konnte durch die verbindungsspezifische Temperaturabhängigkeit der Nachweisreaktion begründet werden. Die Unterscheidung der Muster wurde mit Hilfe der in dieser Arbeit definierten Differenzierbarkeit  $D$  und anhand einer Hauptkomponentenanalyse gezeigt.

Der Temperaturgradient von 50° wurde ebenso erfolgreich eingesetzt, um eine Unterscheidung der Aromen alkoholischer Getränke durchzuführen. Hierbei gelang es, das Aroma von Bier, Most und Weißwein von unbeladener Luft zu unterscheiden, wobei gezeigt wurde, daß neben dem Alkoholgehalt auch weitere Komponenten in der Gasatmosphäre über den Getränken zur Musterbildung beitragen. Ebenso konnte durch Signalmusteranalyse eine Unterscheidung von alkoholfreiem und alkoholphaltigem Bier durchgeführt werden. Damit ist es möglich, durch den unbeschichteten Sensorchip mit Hilfe des Temperaturgradienten selbst komplexe aromatische Gasgemische anhand der Temperaturabhängigkeit der Signale ihrer Einzelkomponenten zu unterscheiden.

Die Untersuchung der Langzeitstabilität eines undotierten Sensorchips mit einem Temperaturgradienten von 250°C - 300°C in 100% Luftfeuchte ergab, daß bei Erstbetrieb des Sensors die absoluten Sensorwiderstände erst nach ca. 20 Tagen stabil sind. Das Signalmuster, welches durch die Relationen der Sensorwiderstände bestimmt wird, ist jedoch schon nach 10 Tagen stabil, und damit relativ unabhängig von der Drift der absoluten Widerstände. Im Gegensatz zu Multisensorsystemen aus Leitfähigkeitsdetektoren mit unterschiedlichen Metalloxiden ist hierin der große Vorteil des Multisensorsystems zu sehen, da aufgrund der hohen Ähnlichkeit der Sensorelemente eine gleichartige Drift der Einzelwiderstände keinen Einfluß auf das Signalmuster und damit auf die Substanzerkennung durch Musteranalyse hat.

Abschließend läßt sich zusammenfassen, daß das Multigassensormikrosystem auf der Basis unbeschichteter, dotierter und undotierter SnO<sub>2</sub>-Detektorschichten eine prinzipielle Tauglichkeit zum empfindlichen Nachweis organischer Gas in feuchter und trockener Luft aufweist, und bei Betrieb mit einem Temperaturgradienten eine begrenzte Fähigkeit zur Substanzerkennung zeigt. Eine Quantifizierung ist jedoch nur anhand des absoluten Signals, jedoch nicht anhand des Signalmusters möglich, da die Muster im Konzentrationsbereich von 100 bis 1000 ppm annähernd konzentrationsunabhängig sind. Es muß nun gezeigt werden, inwieweit durch eine gradientenartige Beschichtung mit einer permeablen SiO<sub>2</sub>-Membran eine weitere Differenzierung der Sensorelemente und damit eine Steigerung der Leistungsfähigkeit des Gassensormikrosystem zur Unterscheidung von Prüfgasen und Gaskollektiven erzielt werden kann.

## 6 SiO<sub>2</sub>-beschichtete SnO<sub>2</sub>-Chips

### 6.1 Varianten der Membranbeschichtung

Um die Herstellungsbedingungen der SiO<sub>2</sub>-Membranen zu optimieren und Möglichkeiten zur Steuerung der Membrandicke und des Dickegradienten zu untersuchen, wurde eine Standardprozedur für die Membranbeschichtung erstellt. Ausgehend von diesem Standardverfahren wurden folgende Parameter der Beschichtung variiert : Die Art der Vorläufersubstanz und deren Partialdruck in der Kammer, die Ionenstromdichte, die Dauer der Abscheidung sowie die Bewegung des Substrates unter der Spaltblende. Tab. 14 zeigt die Parameter der fünf unterschiedlichen Beschichtungsvarianten.

**Tab. 14 :** Parameter der IBAD-Varianten

Parameter	Variante A	Variante B	Variante C	Variante D	Variante E
Substrat	SnO <sub>2</sub> -Chip	SnO <sub>2</sub> -Chip	SnO <sub>2</sub> -Chip	Pt dot.-Chip	SnO <sub>2</sub> -Chip
Vorläufersubstanz	Ø- TEOS <sup>4</sup>	Ø- TEOS	Ø- TEOS	Ø- TEOS	TEOS <sup>5</sup>
Verdampfer Temperatur	40°C	40°C	40°C	40°C	25°C
Partialdruck	0.4 ± 0.1 mbar	0.4 ± 0.1 mbar	0.4 ± 0.1 mbar	0.4 ± 0.1 mbar	0.05 ± 0.02 mbar
Ionenstromdichte	5 µA/mm <sup>2</sup>	5 µA/mm <sup>2</sup>	0.5 µA/mm <sup>2</sup>	5 µA/mm <sup>2</sup>	5 µA/mm <sup>2</sup>
Beschichtungsdauer	1.5 h	2 h	3 h	4 h	24 h
Bewegung unter Spalt	-	+	-	-	-

Die Standardprozedur der Beschichtung entspricht dem in Tab. 14 als Variante A bezeichneten Verfahren und stellt sich folgendermaßen dar : Ein kontaktierter undotierter Sensorchip wird in die zur Durchführung der IBAD ausgestatteten UHV-Kammer eingeschleust und unter der Spaltblende fixiert (s. Abb. 8). Nach Einstellen eines Ø-TEOS-Partialdrucks von 0.2 bis 0.5 mbar erfolgt ein Beschluß der unter der Spaltblende feststehenden Probe mit Argonionen der Energie 2.5 keV bei einer Ionenstromdichte<sup>6</sup> von ca. 5 µA/mm<sup>2</sup>.

Die Beschichtungsvariante B zeichnet sich gegenüber dem Standardverfahren dadurch aus, daß die Probe während der Beschichtung unter der Spaltblende bewegt wird. Die Bewegung erfolgte derart, daß sich als Startposition der Bewegung das erste Detektorfeld des Chip unter der Spaltblende befindet. Die weitere Bewegung erfolgte in 5 Schritten mit einer Schrittlänge von 2 mm und bewegte

<sup>4</sup> Phenyl-Triethoxysilan

<sup>5</sup> Tetraethoxysilan

<sup>6</sup> Gemessen mit einem Faradaybecher (s. 0)



den Chip in Richtung zum gegenüberliegenden Chipende hin. Dabei wurde eine ansteigende Verweildauer auf den Haltepunkten derart eingestellt, daß der Chip auf der Startposition 3 sec und auf den folgenden Positionen dann jeweils 10, 36, 78, 136 und 210 sec verblieb. Nach Erreichen des letzten Haltepunktes erfolgte die Bewegung wieder in entgegengesetzter Richtung, wobei die Verweilzeiten auf den jeweiligen Haltepunkten beibehalten wurden. Während der Beschichtung des Chips wurde der beschriebene Zyklus der Hin- und Rückbewegung 6 mal durchlaufen, wodurch sich eine Gesamtbeschichtungsdauer von ca. 1.5 h ergibt. Ziel der beschriebenen Bewegung war es, den Gradienten der Ionendosis pro Sensorelement nicht allein durch das Strahlprofil des durch die Spaltblende durchtretenden Ionenstrahls, sondern durch die unterschiedliche Verweildauer der Sensorelemente unter der Spaltmitte zu bestimmen.

Zur Durchführung der Beschichtungsvariante C wurde eine Ionenstromdichte von nur  $0.5 \mu\text{A}/\text{mm}^2$  eingesetzt. Die Regelung der Ionenstromdichte der Penning-Ionenquelle wurde durch eine Reduzierung des Argondrucks in der Quelle erreicht. Die Messung der erzielten Ionenstromdichte erfolgte mit einem Faradaybecher mit einer Öffnung von  $3.1 \text{ mm}^2$ .

Die Beschichtungsvariante D wurde im Gegensatz zu den anderen Beschichtungen an einem mit 1% Pt dotierten Chip durchgeführt, um den Einfluß der Membrane auf die Detektionseigenschaften dotierter Chips untersuchen zu können.

Zur Beschichtungsvariante E wurde als Vorläufersubstanz TEOS eingesetzt, das bei Raumtemperatur verdampft wurde. Bei einem TEOS-Partialdruck von 0.05 mbar erfolgte eine Beschichtung über eine Dauer von 23 h.

## 6.2 Charakterisierung der Membranen

Durch XPS-Untersuchungen der beschichteten Sensorchips wurde die chemische Zusammensetzung der abgeschiedenen Membranen untersucht und gezeigt, inwieweit sie  $\text{SiO}_2$  entsprechen. Anhand von SNMS-Tiefenprofilen wurde eine Dickenbestimmung und eine Abschätzung des Dickengradienten durchgeführt. Zudem wurde durch die Schärfe des Schichtübergangs in den Tiefenprofilen die Stabilität der Schichtgrenze  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$  geprüft.

### 6.2.1 Chemische Zusammensetzung der Oberfläche

Nach mehrwöchigem Betrieb der beschichteten Sensorchips bei Temperaturen um  $300^\circ\text{C}$  wurde eine XPS-Analyse der Beschichtungstypen A, C, D und F durchgeführt und, wie in 0 beschrieben, ausgewertet. Die Ergebnisse der qualitativen und quantitativen Auswertung der XPS-Messungen sind in Tab. 15 dargestellt.

Bei allen durch XPS untersuchten Schichten ist ein Si 2p<sup>3/2</sup>-Signal bei  $103.2 \pm 0.2$  eV zu erkennen. Der Literaturwert der Si 2p-Energielage in SiO<sub>2</sub> ist mit 103.4 eV angegeben [47], weshalb das Signal SiO<sub>2</sub> zugeordnet werden kann. Ebenfalls bei allen Proben wurde ein O 1s-Signal bei  $532.7 \pm 0.2$  eV bestimmt, das dem Literaturwert der Bindungsenergie von O in SiO<sub>2</sub> von 532.9 eV [72] entspricht. Das aus den Signalintensitäten ermittelte Si/O-Verhältnis beträgt im Mittel 1 : (2.5 ± 0.2) und zeigt damit gegenüber der Stöchiometrie von SiO<sub>2</sub> einen Überschuß von Sauerstoff. Dies läßt sich dadurch erklären, daß sich an SiO<sub>2</sub>-Oberflächen Hydroxylgruppen befinden, die im XPS eine Überstöchiometrie von Sauerstoff vortäuschen.

**Tab. 15 :** Bindungsenergien und relative Elementkonzentrationen, ermittelt durch XPS-Analyse von beschichteten Sensorchips nach mehrwöchigem Betrieb bei 300°C.

Spezies (und Bindungsenergie)	Variante A	Variante C	Variante D	Variante E
Si-2p (103.2 ± 0.2 eV)	26 %	25 %	23 %	23 %
O-1s (532.7 ± 0.2 eV)	68 %	69 %	48 %	58 %
C-1s (286.8 ± 0.1 eV)	6 %	/	/	8 %
Sn-3d (486.3 ± 0.1 eV)	/	4 %	/	/
Pt-4f (70.6 ± 0.1 eV)	/	2 %	/	/
Si / O-Verhältnis	1 : 2.6	1 : 2.7	1 : 2.1	1 : 2.5

Mit Ausnahme des nach Variante C beschichteten Chips ist bei keiner XPS-Untersuchung ein Sn- oder Pt-Signal nachzuweisen. Durch die Beschichtungsvarianten A, D und E ist es demnach gelungen, deckende Schichten auf den Substraten abzuschneiden. Allein bei der nach Beschichtungsvariante C hergestellten Schicht ist ein Sn-Signal bei 486.3 eV und ein Pt-Signal bei 70.6 eV nachzuweisen. Anhand der Energielagen lassen sich diese Signale entsprechend den in 0 gezeigten XPS-Untersuchungen an unbeschichteten Sensorchips SnO<sub>2</sub>, beziehungsweise elementarem Pt zuordnen. Wie das im folgenden Abschnitt beschriebene SNMS-Tiefenprofil zeigt, handelt es sich bei der nach Variante C abgeschiedenen Schicht um eine nur wenige Atomlagen dicke Membran. Diese wurde allerdings deckend aufgebracht, da mit SNMS keine Sn- oder Pt-Atome auf der Oberfläche nachzuweisen sind. Die im XPS nachgewiesenen Sn- und Pt-Signale auf der Oberfläche lassen sich dadurch erklären, daß die mittlere freie Weglänge der Sn und Pt-Photoelektronen größer als die Dicke der deckenden SiO<sub>2</sub>-Schicht ist, wodurch die Photoelektronen beim Durchtritt durch die Membran nicht vollständig abgefangen werden.

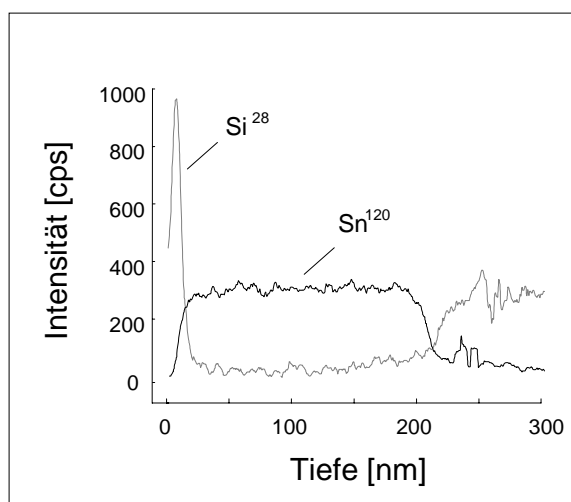
Bei der nach den Beschichtungsvarianten A und E hergestellten Membranen ist zusätzlich ein C-Signal bei  $286.8 \pm 0.1$  eV zu erkennen, das Kohlenstoff einer Ethergruppe zugeordnet werden kann [37]. Eine derartige Etherbindung kann während der IBAD aus den in Variante A und E eingesetzten Vorläufersubstanzen  $\emptyset$ -TEOS und TEOS durch den Argonionenbeschuss gebildet worden sein, da sowohl  $\emptyset$ -TEOS als auch TEOS bereits C-O-Bindungen aufweisen. Jedoch kann auch der Betrieb des Sensorchips und die gassensorische Prüfung organischer Gase zu einer Bildung von Etherbindungen auf der Membranoberfläche geführt haben.

Abschließend läßt sich aus den XPS-Untersuchungen folgern, daß es durch die IBAD-Varianten A, C, D und E möglich ist, Sensorchips mit annähernd stöchiometrischen  $\text{SiO}_2$ -Schichten zu bedecken. Diese weisen nach Durchführung der gassensorischen Untersuchungen teilweise eine C-Kontamination auf, deren genaue Herkunft anhand der XPS-Untersuchungen jedoch nicht geklärt werden kann.

## 6.2.2 Analyse des Schichtaufbaus

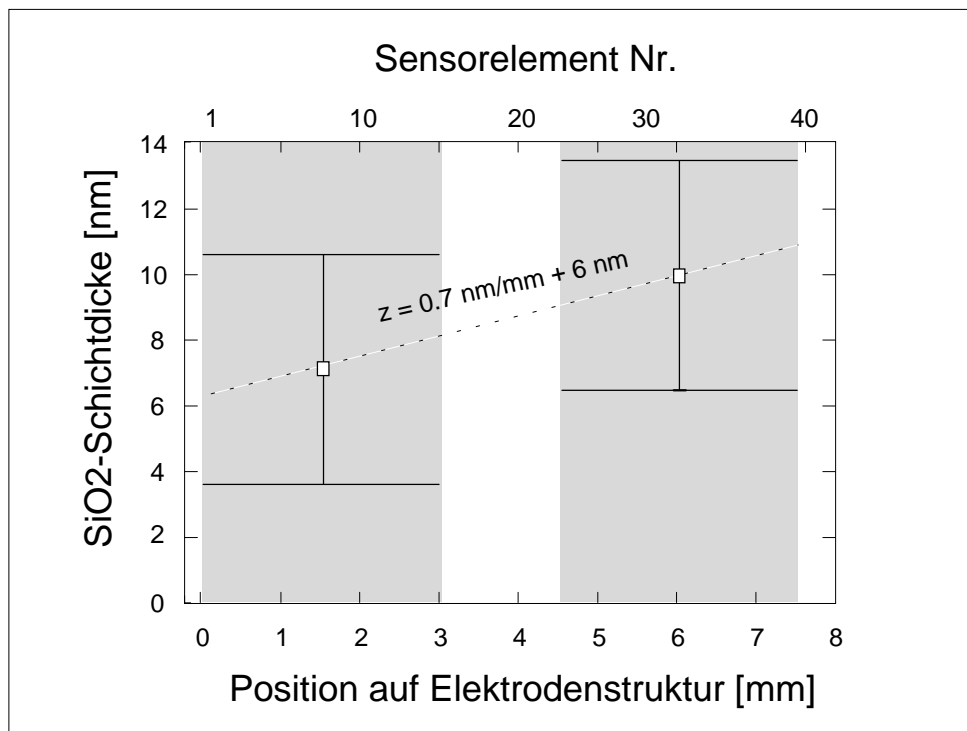
### a) SNMS-Tiefenprofile

Die Abschätzung des Dickegradienten durch SNMS-Tiefenprofile an zwei Punkten des Sensorchips wurde an den nach Variante A, B, C, und D beschichteten Chips, auf die wie in 0 beschriebene Weise durchgeführt. Da bei Aufnahme der Tiefenprofile eine Oberflächendestruktion der Probe erfolgt, konnten diese Messungen erst nach der gassensorischen Prüfungen der beschichteten Chips erfolgen. Die Betriebsdauer der beschichteten Chips bei ca.  $300^\circ\text{C}$  vor Durchführung der SNMS-Messung dauerte durchschnittlich 4 Wochen.



**Abb. 31 :** SNMS-Tiefenprofil eines nach IBAD-Variante A (s. 6.1) beschichteten Sensorchips, nach mehrwöchigem Betrieb bei  $300^\circ\text{C}$ . Gezeigt sind die Intensitätsverläufe des  $\text{Sn}^{120}$ - und des  $\text{Si}^{28}$ -Signals.

Beispielhaft ist in Abb. 31 ein Tiefenprofil über den Bereich der Sensorelemente 23 bis 40 (entsprechend Position B in Abb. 16, S. 46) der nach Beschichtungsvariante B abgeschiedenen Membran dargestellt. Zu Beginn der Messung steigt das Si-Signal an, bis sich das Sputtergleichgewicht eingestellt hat. Es durchläuft ein Maximum und fällt dann komplementär zum Anstieg des Sn-Signals scharf ab. An dieser Stelle liegt der Schichtübergang von  $\text{SiO}_2$  zur  $\text{SnO}_2$ -Schicht vor. Wie in 0 beschrieben, wurde aus dem Tiefenprofil eine Schichtdicke von 11 nm bei einer Tiefenauflösung von 7 nm ermittelt. Die Schärfe des Schichtübergangs liegt damit im Bereich des bei Messung von  $\text{SiO}_2$ -Referenzproben bestimmten Wertes von  $8.5 \pm 1.0$  nm und läßt somit auf scharf getrennte Schichten im Übergangsbereich schließen. Ein derartiger Übergang zeigte sich bei allen nach mehrwöchigem Betrieb bei  $300^\circ\text{C}$  untersuchten Beschichtungstypen. Die  $\text{SiO}_2$ -Schichten sind also bei erhöhten Temperaturen stabil und zeigen keine Diffusionsvermischung mit dem Chipsubstrat.



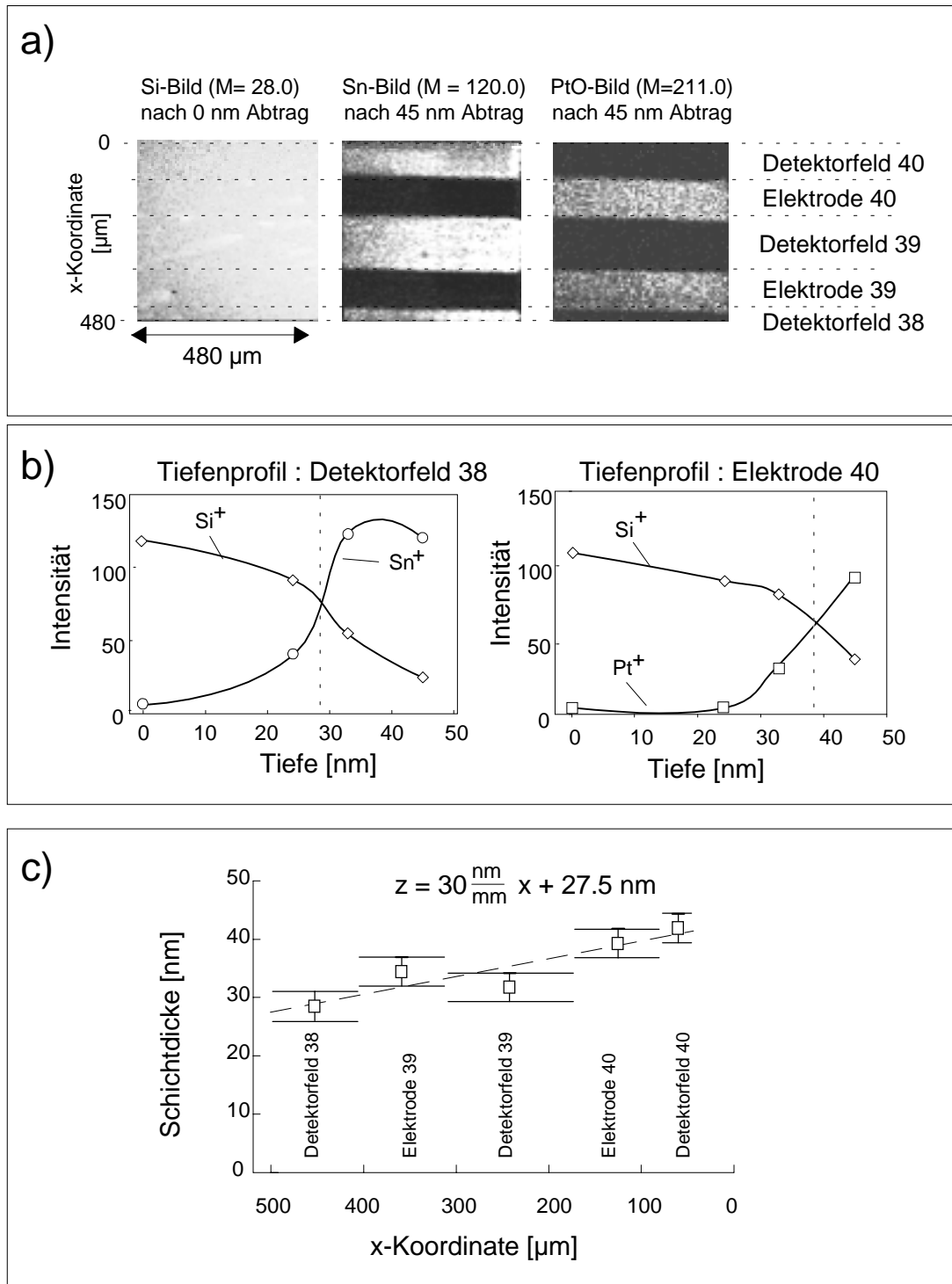
**Abb. 32 :** Abschätzung des Dickegradienten aus den Schichtdicken an zwei Punkten der Detektorfläche eines, nach IBAD-Variante A beschichteten,  $\text{SnO}_2$ -Chips. Als untere x-Achse ist die Position auf der Elektrodenstruktur wiedergegeben, wobei als Nullpunkt die erste Pt-Elektrode gesetzt wurde. Als obere x-Achse ist entsprechend die Numerierung der Sensorelemente wiedergegeben. Die Höhe der Fehlerbalken gibt die Tiefenauflösung der Messung wieder. Die dunkel gefärbten Bereiche geben die Breite der in einer Messung untersuchten Fläche wieder.

In Abb. 32 ist die Abschätzung des Dickegradienten durch lineare Interpolation der Schichtdicken zwischen den Zentren der beiden 3 mm breiten Meßpunkte dargestellt. Diese Auswertung wurde für die mit SNMS-Tiefenprofilen untersuchten Beschichtungsvarianten A, B, C, und D durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Auswertung sind in Tab. 16 wiedergegeben.

## b) TOF-SIMS

Um eine höhere laterale Auflösung bei der Untersuchung des Dickegradienten zu erzielen, wurde die nach Beschichtungsvariante E abgeschiedene Membran, wie in 0 beschrieben, durch Aufnahme von TOF-SIMS Bildern in unterschiedlichen Tiefen analysiert. Der untersuchte Strukturausschnitt mit einer Größe von  $(480 \times 480) \mu\text{m}^2$  umfaßt den Bereich von drei Sensorelementen am Rand des Detektorfeldes, wobei das erste Sensorelement bei der Durchführung der IBAD direkt unter der Spaltblende der Ionenquelle justiert wurde. In Abb. 33a sind die Sekundärionenverteilungsbilder für  $\text{Si}^+$ ,  $\text{Sn}^+$  und  $\text{PtO}^+$  dargestellt. Das  $\text{PtO}^+$ -Signal wurde als Pt-Indikator verwendet, da es bei der eingesetzten Betriebsweise der TOF-SIMS bei Untersuchung von Pt-Strukturen mit höherer Intensität gemessen wurde als das  $\text{Pt}^+$ -Signal. Das Si-Bild in Abb. 33a, das ohne Probenabtrag nach der Beschichtung aufgenommen wurde, zeigt über den gesamten Bildbereich eine vollständige Bedeckung der Sensoroberflächen. Die in Abb. 33a dargestellten  $\text{Sn}^+$  und  $\text{PtO}^+$ -Verteilungsbilder zeigen die Probenoberfläche nach Abtrag von ca. 45 nm. Im  $\text{Sn}^+$ -Bild sind drei  $\text{SnO}_2$ -Detektorfelder deutlich als Bereiche hoher Signalintensität zu erkennen, die durch die quer zum Bildausschnitt verlaufenden Platinelektroden unterteilt sind. Komplementär dazu sind im  $\text{PtO}^+$ -Bild die Pt-Elektroden als Bereiche hoher Helligkeit und die Detektorfeldbereiche als dunkle Flächen zu erkennen.

Die Bestimmung der lokalen Schichtdicken durch SIMS-Tiefenprofile erfolgte nun nicht wie bei der SNMS durch kontinuierlicher Messung bestimmter Massensignale unter dynamischem Probenabtrag. Vielmehr wurde ein Probenabtrag durchgeführt, worauf sukzessiv Sekundärionenbildern in einer Tiefe von 0, 25, 33 und 45 nm aufgenommen wurden. Für jede der in Abb. 33a gekennzeichneten Detektorfeld- und Elektrodenregionen erfolgte eine Bestimmung der mittleren Signalintensität des  $\text{Si}^+$ ,  $\text{Sn}^+$  und  $\text{Pt}^+$ -Signals. Für jede der fünf Regionen wurde durch Interpolation der gemittelten Intensitäten ein Tiefenprofil der  $\text{Si}^+$  und  $\text{Sn}^+$ , beziehungsweise,  $\text{Si}^+$  und  $\text{Pt}^+$ -Signale erstellt. Die entsprechenden Tiefenprofile für den Bereich des 40. Detektorfeldes beziehungsweise der 39. Elektrode sind in Abb. 33b dargestellt. Die Schichtdicke der Region wurde nun anhand der Kreuzungspunkte im Signalverlauf des  $\text{Si}^+$ -Signal und des  $\text{Sn}^+$ , beziehungsweise des  $\text{Pt}^+$ -Signals bestimmt. So gelangt man zu 5 Schichtdickenwerten im untersuchten Strukturausschnitt. Diese Werte sind in Abb. 33c gegen die x-Koordinate aufgetragen. Es wurde eine lineare Regressionsgerade angepaßt, aus deren Steigung ein Dickegradient im untersuchten Strukturausschnitt von ca.  $30 \text{ nm/mm}$  bestimmt wurde.



**Abb. 33 :** TOF-SIMS Analyse einer TEOS-IBAD-Beschichtung. **a)** TOF-Bilder des Si-Signals (M = 28.0 D) ohne Oberflächenabtrag, des Sn-Signals (M = 120.0 D) nach 45 nm Abtrag und des PtO-Signals (M = 211.0 D) ebenfalls nach 45 nm Abtrag. Hohe Helligkeit der Bilddarstellung entspricht einer hohen Signalintensität. **b)** Verlauf der über die Fläche der Region integrierten Intensitäten in Abhängigkeit der Tiefe, für die Detektorfeldregion 38 und die Elektrodenfeldregion 40. Der Schnittpunkt des Si-Signals und des Signals der darunterliegenden Schicht geben die Schichtdicke wieder. **c)** Bestimmung des Dickegradienten aus der Ausgleichsgerade der Schnittpunkte der 5 Regionen. Der Fehlerkoeffizient der Regression beträgt 0.82. Die Fehlerbalken der Schichtdicke geben den abgeschätzten Fehler bei Bestimmung der Schichtdicke aus dem Kreuzungspunkt wieder.

### c) Diskussion der Ergebnisse

In Tab. 16 sind die Ergebnisse der Schichtdickenanalyse der SiO<sub>2</sub>-beschichteten Sensorchips zusammengefaßt. Der nach dem Standardverfahren der IBAD beschichtete Chip (= Variante A, Tab. 14) weist an den durch SNMS untersuchten Bereichen Schichtdicken von 6 nm und 11 nm auf. Dabei entspricht die dickere Schicht dem Bereich der Sensorelemente, die bei der IBAD direkt unter der Spaltblende fixiert waren. Bei den durch IBAD mit fixiertem Substrat durchgeführten Beschichtungsvarianten C, D, und E ist ebenso eine höhere Schichtdicke für die näher an der Spaltblende justierten Sensorelemente zu erkennen. Allein durch Einstellen des Ionenstrahlprofils mittels der 1mm breiten Spaltblende ist es also gelungen, eine Beschichtung mit einem Dickegradienten durchzuführen.

**Tab. 16 :** Ergebnisse der Schichtdickenanalyse von SiO<sub>2</sub>-beschichteten Sensorchips.

	Variante A	Variante B	Variante C	Variante D	Variante E
Analysenmethode	SNMS	SNMS	SNMS	SNMS	TOF-SIMS
Schichtdicke	6 - 11 nm	13- 17nm	2 - 4 nm	16 - 24 nm	30 nm
Dickegradient	0.7 nm/mm	0.5 nm/mm	0.2 nm/mm	1.0 nm/mm	30 nm/mm
mittlere Abscheiderate	6 ± 2 nm/h	8 ± 1 nm/h	1 ± 0.3 nm/h	5 ± 1 nm/h	1.3 nm/h

Bei dem nach Variante B mit Bewegung des Substrates unter der Spaltblende beschichteten Chip ist mit 0.5 nm/mm erwartungsgemäß ein geringerer Gradient im Vergleich zu den Beschichtungen A und D mit fixiertem Substrat erzielt worden. Die Bewegung unter der Spaltblende stellt also eine Möglichkeit zur Manipulation des Dickegradienten dar, wobei diese Variante eine höhere Variabilität im Vergleich zur Gradientenbildung allein aufgrund des Ionenstrahlprofils darstellt. Die Variante der Beschichtung mit fixiertem Substrat ist der Grenzfall zur Abscheidung des steilsten Dickegradienten, der mit der erstellten IBAD-Apparatur erzielt werden kann.

Beschichtung C wurde mit dem Ziel, eine möglichst dünne Schicht abzuscheiden, mit einer um einen Faktor 10 geringeren Ionenstromdichte im Vergleich zur Standardprozedur durchgeführt. Tatsächlich wurde im Vergleich zu den anderen mit Ø-TEOS als Vorläufersubstanz durchgeführten Beschichtungen A, B, und D eine deutlich niedrigere Abscheiderate erzielt. Bei Variante C betrug diese 1 ± 0.3 nm/h, während für die Standard-Ionenstromdichte eine mittlere Abscheiderate von 6 ± 1.3 nm/h bestimmt werden konnte.

Ein Vergleich der mit Ø-TEOS als Vorläufersubstanz und fixiertem Substrat durchgeführten Beschichtungen A, C und D zeigt, daß mit zunehmender Schichtdicke die Höhe des Dickegradienten zunimmt. Dies ist dadurch zu erklären, daß eine lokal unterschiedliche Abscheidungsrate vorliegt, die allein auf die Fokussierung des Ionenstrahls durch die Spaltblende zurückzuführen ist. Da die Differenzierung der sensorischen Eigenschaften der 40 Sensorelemente mit der Höhe des Dickegradienten der Membran zunehmen sollte, würde eine hohe Schichtdicke und damit ein hoher Dickegradient die besten Voraussetzungen zur Bildung charakteristischer Signalmuster darstellen.

Allerdings ist durch hohe Schichtdicken auch ein starke Verzögerung des Ansprechverhaltens der Sensoren zu erwarten. Deshalb muß durch gassensorische Untersuchungen gezeigt werden, bis zu welcher Schichtdicke noch akzeptable Ansprechgeschwindigkeiten der Sensorelemente verbleiben.

Die TOF-SIMS Untersuchungen, die an dem als einzigem mit TEOS als Vorläufersubstanz beschichteten Chip (= Beschichtungsvariante E) durchgeführt wurden, bieten im Gegensatz zu den SNMS-Tiefenprofilen den Vorteil einer hohen lateralen Auflösung der Schichtdickenbestimmung. So konnte durch die in Abb. 33 wiedergegeben TOF-SIMS Messungen auf einer Breite von 480 µm für fünf Bereiche eine Schichtdickenbestimmung erfolgen, während durch die SNMS-Messungen auf einer Breite von 8.4 mm nur für zwei Bereiche die Dicke der SiO<sub>2</sub>-Membran erhalten wurde. Jedoch hat die TOF-SIMS Untersuchung den Nachteil, daß nicht der gesamte Chip, sondern nur ein relativ kleiner Ausschnitt der Sensorstruktur erfaßt wurde. Für den Ausschnitt der bei der Beschichtung der Spaltblende am nächsten gelegenen Sensorelemente wurde ein Dickegradient von 30 nm/mm bestimmt. Dieser Wert liegt um mehr als eine Größenordnung über den Gradienten, die mit SNMS über den gesamten Chip für Beschichtungen mit Ø-TEOS bestimmt wurden. Da jedoch bei der XPS-Untersuchung des nach Variante E beschichteten Chips weder ein Sn- noch ein Pt-Signal detektiert wurden, ist auszuschließen, daß die Schichtdicke linear mit einem Gradienten von 30 nm/mm abnimmt, da sonst bereits in ca. 2 mm Entfernung von der Spaltblende eine Schichtdicke von 0 nm vorliegen würde. Vielmehr ist anzunehmen, daß die Schichtdicke asymptotisch auf einen Wert abnimmt, der größer ist als die mittlere freie Weglänge der Sn und Pt-Photoelektronen. Für die kinetische Energie der Sn und Pt-Photoelektronen von 767 eV und 1182 eV ergibt sich eine mittlere freie Weglänge von ca. 10 Monolagen [47], was einer Schichtdicke von ungefähr 5 nm entspricht. Demnach ist die mit Ø-TEOS als Vorläufersubstanz abgeschiedene SiO<sub>2</sub>-Membrane selbst an ihrer dünnsten Stelle weitaus dicker als 5 nm. Der hohe Gradient von 30 nm/mm liegt nur in unmittelbarer Nähe der Spaltblende vor und gibt damit einen steilen Abfall der Intensität des anregenden Ionenstrahls in diesem Bereich wieder.

#### d) Fazit der Analyse des Schichtaufbaus

Die Untersuchung des Schichtaufbaus der durch fünf verschiedene IBAD-Varianten beschichteten Sensorchips zeigt, daß durch die erstellte IBAD-Apparatur eine Abscheidung deckender SiO<sub>2</sub>-Schichten möglich ist, die einen Dickegradienten über die Breite der 40 Sensorelemente aufweisen. Sowohl die mittlere Schichtdicke als auch die Abscheiderate und Größe des Gradienten lassen sich durch verschiedene Parameter der Abscheidung manipulieren. Die abgeschiedenen Schichten sind auch nach mehrwöchigem Betrieb bei 300°C thermodynamisch stabil gegen Diffusionsvermischung mit dem SnO<sub>2</sub>-Detektorfeld und zeigen somit gute Voraussetzungen zum Einsatz als Selektorbeschichtung für das Gassensormikrosystem.



## 6.3 Sensorische Prüfung

### 6.3.1 Unterscheidung einzelner Gase in feuchter Luft

Um den Membraneinfluß auf die Detektionseigenschaften der Sensorchips zu untersuchen, wurden die drei Prüfgase Propan, Benzol und Ethanol in 50% Luftfeuchte mit undotierten Sensorchips mit unterschiedlicher SiO<sub>2</sub>-Schichtdicke untersucht. Dazu wurden die nach IBAD-Variante C, B und D mit Ø-TEOS als Vorläufersubstanz (s. 6.1) beschichteten Chips, mit einer Membrandicke von 2 - 4 nm, 13 - 17 nm und 16 - 24 nm eingesetzt.

#### 6.3.1.1 Undotierter Sensorchip mit SiO<sub>2</sub>-Membran der Dicke 2 - 4 nm

Mit einem undotierten Sensorchip erfolgte vor und nach der SiO<sub>2</sub>-Beschichtung eine Messung der drei Prüfgase Propan, Benzol und Ethanol in 50% Luftfeuchte, bei einer homogenen Temperatur von 300°C. Die Beschichtung erfolgte nach Variante C (s. Tab. 14) und bewirkte die Abscheidung einer SiO<sub>2</sub>-Schicht der Dicke 2 - 4 nm.

Der in Tab. 17 dargestellte Vergleich der Detektionskenngrößen vor und nach der Beschichtung zeigt, daß durch die Beschichtung, deren Dicke im Bereich von ca. 10 bis 20 Atomlagen liegt, kaum eine Veränderung der Ansprechgeschwindigkeit für die drei Prüfgase in 50% Luftfeuchte eintritt. Aufgrund der geringen Schichtdicke sollte der Transport der adsorbierten Gase durch die Membrane an die Detektoroberfläche zwar nur geringfügig gehemmt sein, jedoch liegt infolge der Beschichtung eine stark veränderte Rezeptoroberfläche vor, wodurch die Adsorption der Gase stark beeinflußt werden könnte. Dennoch ist nur für Propan eine geringe Zunahme der Ansprechzeit von 1050 sec auf 1200 sec zu erkennen.

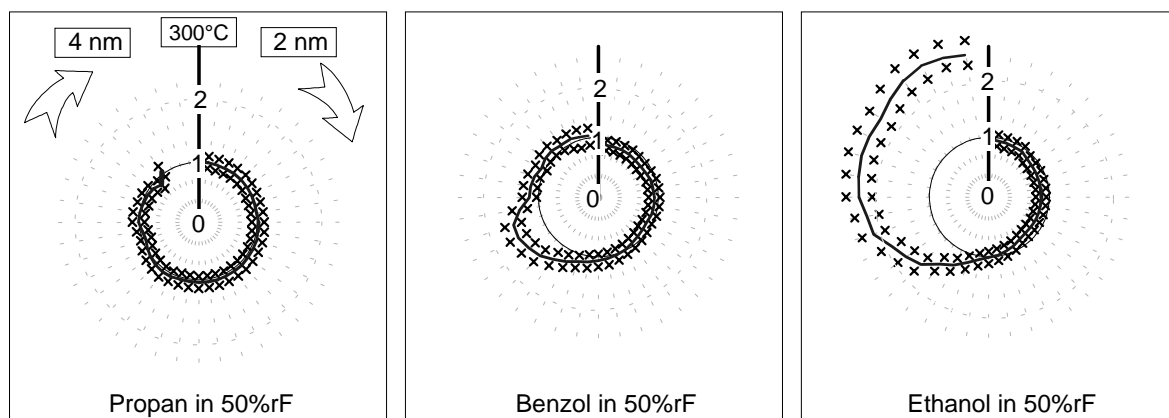
**Tab. 17 :** Vergleich der Mediane der Detektionskenngrößen vor und nach einer Beschichtung mit einer 2 - 4 nm SiO<sub>2</sub>-Membran, für einen undotierten Sensorchip mit einer homogenen Temperatur von 300°C.

	Propan + 50%rF	Benzol + 50%rF	Ethanol + 50%rF
<b>unbeschichtet</b>			
log. Empfindlichkeit $\beta$	0.29	0.60	0.63
G/G <sub>0</sub> (100 ppm)	1.2 ± 0.1	1.5 ± 0.4	5.3 ± 1.5
t <sub>90</sub> -Wert (100 ppm)	1050 ± 100 sec	1050 ± 100 sec	1150 ± 120 sec
<b>2 - 4 nm SiO<sub>2</sub>-beschichtet</b>			
log. Empfindlichkeit $\beta$	0.19	0.53	0.67
G/G <sub>0</sub> (100 ppm)	1.03 ± 0.01	1.1 ± 0.1	2.0 ± 0.3
t <sub>90</sub> -Wert (100 ppm)	1200 ± 100 sec	900 ± 100 sec	1000 ± 120 sec

Für alle Gase resultiert jedoch eine deutliche Senkung der relativen Leitfähigkeit in 100 ppm Prüfgasatmosphäre. So nimmt das Ethanol signal durch die Beschichtung auf ca. 50% des Signals des unbeschichteten Sensors ab. Für Propan erfolgt eine Verringerung der relativen Leitfähigkeit in 100 ppm Prüfgas auf einen Wert, der unterhalb des dreifachen Rauschens der Signalmessung liegt. Diese deutliche Dämpfung des Signals entspricht den von DAHLKE [37] gefundenen Ergebnissen der SiO<sub>2</sub>-Beschichtung magnetrongesputterte SnO<sub>2</sub>-Detektoren. Auch dort wurde eine deutliche Dämpfung des Benzol- und Propansignals durch Ø-TEOS-IBAD-Schichten im Dickenbereich um 2 nm beobachtet, der mit einer elektronischen Veränderungen des Detektormaterials erklärt wurde. Der elektronische Einfluß der Beschichtung auf die Ladungsträgerkonzentration wurde mit einer Erhöhung des Grundleitfähigkeit des Detektormaterials infolge SiO<sub>2</sub>-Beschichtung der Dicke 2 nm belegt. Ebenso wurde von DAHLKE gezeigt, daß bei unbeschichteten Sensorchips eine höhere Grundleitfähigkeit des Detektormaterials mit einer verringerten Empfindlichkeit für organische Gase verbunden ist. Ein Beschichtungseinfluß der auf die Grundleitfähigkeit konnte ebenso an dem mit 2 - 4 nm SiO<sub>2</sub> beschichteten, undotierten Sensorchip beobachtet werden. Infolge der Beschichtung stieg der Median der Grundleitfähigkeit um einen Faktor von 1.9 an.

In Abb. 34 sind die Muster der drei Prüfgase in feuchter Luft dargestellt, die aus den relativen Leitfähigkeiten für Konzentrationen von 100 bis 1000 ppm, wie in 0 beschrieben, berechnet wurden. Wie die geringen Streugrenzen zeigen, sind die Muster in diesem Konzentrationsbereich nahezu konzentrationsunabhängig. Tab. 18 zeigt die aus den Mustern bestimmten Differenzierbarkeiten, die auf die in 0 beschriebene Weise erhalten wurden. Der Vergleich der Muster zeigt, daß für Benzol und Ethanol charakteristische Signalverläufe erkennbar sind. So zeigt Ethanol ein mit der Schichtdicke ansteigendes Signal, das für eine Schichtdicke von 4 nm doppelt groß ist wie für die 2 nm dicke Schicht. Dieser Anstieg kann dadurch erklärt werden, daß Ethanol beim Durchtritt durch die Membran derart aktiviert wird, daß ein erhöhter Umsatz von Leitungselektronen bei der Verbrennung an der Detektoroberfläche erfolgt. Mit größerer Schichtdicke nimmt damit die relative Leitfähigkeitsänderung zu. Für Benzol dagegen scheint das Signal mit zunehmender Schichtdicke ein Maximum zu durchlaufen. Hier liegen offenbar zwei gegenläufige Effekte der Membran auf das Detektionsverhalten vor. So könnte es für den Benzolnachweis zu einer Überlagerung einer aktivierenden Wirkung der Membran mit einem Diffusionsbarriereeffekt kommen, der mit ansteigender Schichtdicke zunimmt. Für Propan ist kein signifikanter Verlauf zu erkennen, da alle 40 Elemente in gleicher Weise reagieren. Die Werte der Differenzierbarkeit erlauben eine gute Unterscheidung von Benzol und Ethanol von prüfgasfreier feuchter Luft. Für Propan ist eine derartige Unterscheidung jedoch nicht möglich.

Der Wert der Differenzierbarkeit des Benzolmusters vom Muster unbeladener Luft beträgt 0.9 und liegt damit im Bereich der für Benzol aufgrund von Fertigungsinhomogenitäten erzielten Differenzierbarkeiten (s. Tab. 9). Daher läßt sich nicht eindeutig festlegen, ob der Signalverlauf tatsächlich auf einen Membraneinfluß zurückzuführen ist. Die für Ethanol erzielte Differenzierbarkeit ist jedoch um eine Größenordnung höher und kann damit als Membraneffekt bewertet werden. Die Signalzunahme mit ansteigender Schichtdicke läßt sich auf eine mit der Schichtdicke zunehmende Adsorption von Ethanol auf der Oberfläche des Sensorsystems zurückführen. Da die hier vorliegenden Messungen in 50% Luftfeuchte durchgeführt wurden, kann es durch Wechselwirkung von adsorbiertem Wasser mit der  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche zur Vermehrung von Hydroxylgruppen auf der Membran kommen, wodurch die Anzahl der Adsorptionsplätze für Ethanol gesteigert wird. Dieses besitzt die Möglichkeit, durch seine OH-Gruppe über eine Wasserstoffbrückenbindung eine Wechselwirkung mit den Oberflächenhydroxylgruppen der  $\text{SiO}_2$ -Membran einzugehen.



**Abb. 34 :** Signalmuster eines 2 - 4 nm  $\text{SiO}_2$ -beschichteten undotierten Sensorchips, bei Betrieb mit einer homogenen Sensortemperatur von  $300^\circ\text{C}$ . Die Signalmuster (= Linie) und ihre Streugrenzen (= Kreuze) wurden aus den normierten Signalen durch Mittelung von Prüfgaspulsen der Höhe 100, 500 und 1000 ppm erhalten.

Eine Abschätzung des genauen Verlaufs des Dickegradienten anhand der Signalmuster kann nur bei genauer Kenntnis der Schichtdickenabhängigkeit der Signale erfolgen. Bestünde für Ethanol ein linearer Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Sensorsignal, so wäre der Dickegradient auf die Sensorelemente 20 bis 40 beschränkt. In diesem Bereich würde die Schichtdicke abnehmen und ab Sensorelement 20 eine konstante Dicke von 2 nm einnehmen.

**Tab. 18 :** Differenzierbarkeiten der Signalmuster des mit einer SiO<sub>2</sub>-Membran der Dicke 2 - 4 nm beschichteten SnO<sub>2</sub>-Chips bei einer homogenen Sensortemperatur von 300°C. Die nach dem Kriterium (25) unterscheidbaren Muster sind unterstrichen dargestellt. Die Werte in Klammern geben die Streuung der Differenzierbarkeit eines Musters aufgrund der Mittelwertbildung für Prüfgaskonzentrationen von 100, 500 und 1000 ppm wieder.

	synth. Luft mit 50%rF	Propan in 50 %rF	Benzol in 50 %rF	Ethanol in 50 %rF
synth. Luft mit 50%rF	(0.1)			
Propan in 50 %rF	0.1	(0.2)		
Benzol in 50 %rF	<u>0.9</u>	<u>1.0</u>	(0.3)	
Ethanol in 50 %rF	<u>10.0</u>	<u>10.6</u>	<u>6.9</u>	(0.5)

### 6.3.1.2 Undotierter Sensorchip mit SiO<sub>2</sub>-Membran der Dicke 13 - 17 nm

Mit einem nach Variante B (s. Tab. 14) mittels Bewegung des Substrates unter dem Spalt beschichteten Chip erfolgte eine Messung der Prüfgase Propan, Benzol und Ethanol in 50% Luftfeuchte. Der Chip, der eine Membran der Dicke 13 - 17 nm aufwies, wurde mit einer homogenen Temperatur von 300°C betrieben. Tab. 19 zeigt die aus diesen Messungen ermittelten Mediane der Detektionskenngrößen. Der Vergleich mit dem durch die sehr dünne Membran von 2 - 4 nm Dicke beschichteten Chip (s. Tab. 17) zeigt, daß die um ca. 10 nm dickere Beschichtung eine vollständige Ausblendung des Propansignals bewirkt, da in 50 %rF durch Propanpulse bis zu einer Konzentration von 1000 ppm keine signifikante Leitfähigkeitsänderung gemessen wurde. Für Benzol und Ethanol erfolgt kein Einfluß der Beschichtung auf die Geschwindigkeit des Nachweises, doch ist für Ethanol eine Steigerung der relativen Leitfähigkeitsänderung für einen Prüfgaspuls von 100 ppm zu erkennen, während die Höhe des Benzolsignals nahezu unverändert bleibt. Das Ethanolsignal entspricht ungefähr dem Wert eines unbeschichteten undotierten Sensors (s. Tab. 17). Dieses Verhalten kann dadurch erklärt werden, daß die SiO<sub>2</sub>-Schicht einerseits eine Diffusionsbarriere darstellt, andererseits aber auch eine aktivierende Wirkung auf den Nachweis von Ethanol ausübt. Bei einer Schichtdicke von 13 - 17 nm kompensieren sich diese Einflüsse, woraus für Ethanol eine dem unbeschichteten Sensorchip entsprechende Signalhöhe resultiert.

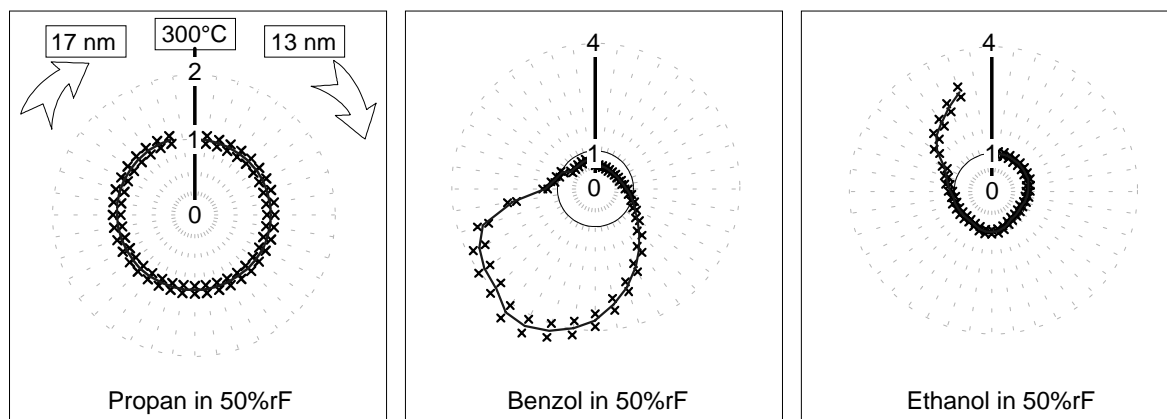
**Tab. 19 :** Mediane der Detektionskenngrößen eines mit einer 13 - 17 nm dicken SiO<sub>2</sub>-Membran beschichteten, undotierten Sensorchips, bei einer homogenen Temperatur von 300°C.

	Propan in 50%rF	Benzol in 50%rF	Ethanol in 50%rF
log. Empfindlichkeit $\beta$	0	0.48	0.60
G/G <sub>0</sub> (100 ppm)	1.0 ± 0.1	1.1 ± 0.1	4.5 ± 1.0
t <sub>90</sub> -Wert (100 ppm)	/	1080 ± 120 sec	1000 ± 120 sec

In Abb. 35 sind die Muster der drei Prüfgase in feuchter Luft dargestellt, die aus den relativen Leitfähigkeiten bei Konzentrationen von 100 bis 1000 ppm in der in 0 beschriebenen Weise ermittelt wurden. Tab. 20 zeigt die aus diesen Mustern berechneten Differenzierbarkeiten (s. 3.5.2.2). Für Benzol und Ethanol sind charakteristische Signalverläufe zu erkennen. Das Propanmuster entspricht dem Mediankreis, da alle 40 Sensoren keine Leitfähigkeitsänderung durch die Propanpulse zeigten. Der Signalverlauf für Benzol und Ethanol ist deutlich ausgeprägter als bei dem durch die 2 - 4 nm Membran beschichteten Sensorchip (s. Abb. 34). So durchläuft das Benzolsignal mit ansteigender Membrandicke ein Maximum, welches beim vierfachen Wert des Medians liegt. Ein ähnlicher Verlauf wurde ebenso von DAHLKE [37] bei der Untersuchung der Schichtdickenabhängigkeit des Benzolsignals für  $\text{Ø-TEOS IBAD}$ -Schichten auf Einzelsensoren ermittelt. Allerdings wurde dort ein scharfes Maximum bei einer Schichtdicke von 1 - 3 nm gefunden.

Das in Abb. 35 gezeigte Ethanolmuster zeigt wie für den mit einer  $\text{SiO}_2$ -Dicke von 2 - 4 nm beschichteten Sensorchip (s. Abb. 34) einen Signalanstieg mit zunehmender Schichtdicke. Demnach erfolgt für den undotierten Sensorchip bei einer Temperatur von  $300^\circ\text{C}$  bis mindestens einer Schichtdicke von 17 nm eine stetige Zunahme des Sensorsignals mit der Schichtdicke.

Die in Tab. 20 wiedergegebenen Differenzierbarkeiten zeigen, daß eine deutliche Unterscheidung von Benzol und Ethanol von feuchter Luft anhand des Signalmusters erfolgen kann. Die hierbei für Benzol in 50%rF erzielte Differenzierbarkeit von ca. 50 liegt um mehr als eine Größenordnung über der Differenzierbarkeit, die für Benzol durch einen undotierten Sensorchip mit Temperaturgradient 250 -  $300^\circ\text{C}$  in trockener Luft erreicht wurde (s. Tab. 11).



**Abb. 35 :** Signalmuster eines 13 - 17 nm  $\text{SiO}_2$ -beschichteten undotierten Sensorchips, bei einer homogenen Sensortemperatur von  $300^\circ\text{C}$ . Die Signalmuster (= Linie) und ihre Streugrenzen (= Kreuze) wurden aus den normierten Signalen nach Mittelung der Testgaspulse von 100, 500 und 1000 ppm Prüfgas erhalten.

**Tab. 20 :** Differenzierbarkeiten der Signalmuster des mit einer 13 - 17 nm dicken Membran beschichteten undotierten SnO<sub>2</sub>-Chips mit einer homogenen Sensortemperatur von 300°C. Die nach dem Kriterium (25) unterscheidbaren Muster sind unterstrichen dargestellt. Die Werte in Klammern geben die Streuung der Differenzierbarkeit eines Musters aufgrund der Mittelwertbildung für Prüfgaskonzentrationen von 100, 500 und 1000 ppm wieder.

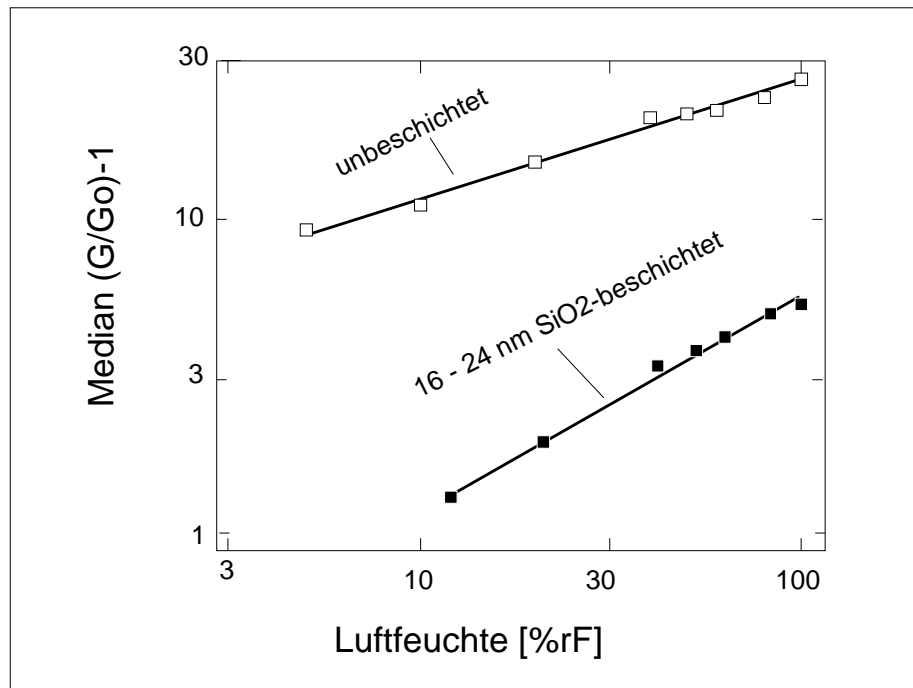
	synth. Luft mit 50%rF	Propan in 50 %rF	Benzol in 50 %rF	Ethanol in 50 %rF
synth. Luft mit 50%rF	(0.1)			
Propan in 50 %rF	0.1	(0.1)		
Benzol in 50 %rF	<u>50.5</u>	<u>50.6</u>	(0.3)	
Ethanol in 50 %rF	<u>5.8</u>	<u>5.4</u>	<u>57.7</u>	(0.1)

### 6.3.2 Membranwirkung auf Querempfindlichkeit gegen Luftfeuchte

#### a) Bestimmung der Empfindlichkeit für Luftfeuchte

Um den Einfluß der Membranbeschichtung auf die Querempfindlichkeit des Sensorsystems für Luftfeuchte zu untersuchen, erfolgte eine Messung von Luftfeuchtepulsen im Bereich von 5 %rF bis 100 %rF durch einen unbeschichteten und einen SiO<sub>2</sub>-beschichteten Sensorchip. Dazu wurde der nach Variante D (s. Tab. 14) mit einer 16 - 24 nm dicken SiO<sub>2</sub>-Schicht bedeckte Pt-dotierte Sensorchip bei einer Sensortemperatur von 300°C im Vergleich zu einem unbeschichteten Pt-dotierten Sensorchip bei 300°C eingesetzt.

In Abb. 36 ist ein Vergleich der Luftfeuchte-Kalibrierkurven für den unbeschichteten und den 16 - 24 nm SiO<sub>2</sub>-beschichteten Sensorchip dargestellt. Es zeigt sich, daß durch die Beschichtung eine Verringerung der Signale für Luftfeuchteänderungen von 10 %rF bis 100 %rF gegenüber dem unbeschichteten Sensorchip erfolgt. Dies könnte dadurch erklärt werden, daß infolge der Beschichtung der Zutritt der Wassermoleküle an die Detektoroberfläche gehindert wird. Bei einer Beschichtung durch eine SiO<sub>2</sub>-Membran, die eine hohe Oberflächenkonzentration an Hydroxylgruppen aufweist kann eine starke Bindung des Wassers an der Membranoberfläche durch Wasserstoffbrücken erfolgen. Der Transport des derart gebundenen Wassers durch die Membran und an die Detektoroberfläche wird damit stark gehindert.



**Abb. 36 :** Median der relativen Leitfähigkeitsänderung als Funktion der relativen Luftfeuchte. Dargestellt ist der Vergleich eines unbeschichteten mit einem mit einer SiO<sub>2</sub>-Membran der Dicke 16 - 24 nm beschichteten Pt-dotierten Sensorchips bei einer Temperatur von 300°C.

Die für den Luftfeuchtewechsel von 0 %rF nach 50 %rF ermittelten  $t_{90}$ -Werte betragen  $100 \pm 60$  sec für den unbeschichteten Sensorchip und  $740 \pm 100$  sec für den mit einer 16 - 24 nm dicken Membran beschichteten Sensorchip. Auch dieser Membraneffekt läßt auf eine starke Wechselwirkung zwischen SiO<sub>2</sub>-Oberfläche und den Wassermolekülen schließen, wodurch einer Verzögerung des Transportes der Wassermoleküle durch die Membran erfolgt.

#### b) Bestimmung des Luftfeuchteinfluß auf den Nachweis organischer Gase

Zur weiteren Untersuchung des Einfluß der Membran auf die Querempfindlichkeit für Luftfeuchte erfolgte ein Vergleich der Messung von Methan und Toluol in 0 %rF und 50 %rF durch die oben genannten beschichteten und unbeschichteten Pt-dotierten Sensorchips bei 300°C. Der in Tab. 21 wiedergegebene Vergleich der Detektionskenngrößen dieses Chips, mit den beim Funktionstest eines gradientenfreien Pt-dotierten Sensorchip bei 300°C ermittelten Werten (s. 5.2.1) zeigt, daß infolge der Beschichtung eine Verringerung der relativen Leitfähigkeitsänderung für 100 ppm Methan und Toluol in trockener Luft eintritt. In feuchter Luft bleiben jedoch die Signale für Methan und Toluol im Rahmen der Streugrenzen nahezu unverändert. Für Methan erfolgt unabhängig von der Luftfeuchte durch die Beschichtung eine Zunahme der Ansprechzeit um 100 %, während für Toluol kein Einfluß auf die Kinetik des Nachweises zu erkennen ist. Die logarithmischen Empfindlichkeiten werden für Methan durch die Beschichtung deutlich verringert, bei Toluol ist jedoch wiederum kein signifikanter Membraneinfluß zu erkennen.

**Tab. 21 :** Vergleich der Mediane der Detektionskenngrößen eines unbeschichteten und eines mit einer 16 - 24 nm dicken SiO<sub>2</sub>-Membran beschichteten Pt-dotierten Sensorchips bei 300°C.

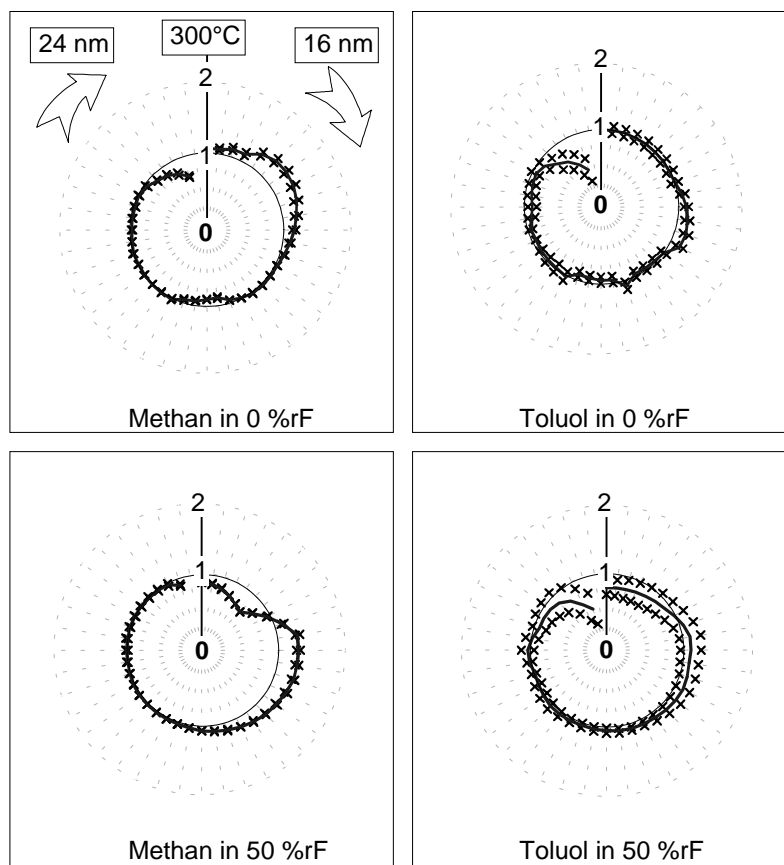
	Methan in 0% rF	Methan in 50%rF	Toluol in 0%rF	Toluol in 50% rF
<b>unbeschichtet</b>				
log. Empfindlichkeit β	0.50	0.22	0.72	0.52
G/G <sub>0</sub> (100 ppm)	6 ± 2	1.5 ± 0.5	670 ± 200	32 ± 10
t <sub>90</sub> -Wert (100 ppm)	60 ± 30 sec	60 ± 30 sec	30 ± 20 sec	40 ± 20 sec
<b>SiO<sub>2</sub>-beschichtet</b>				
log. Empfindlichkeit β	0.41	0.14	0.76	0.54
G/G <sub>0</sub> (100 ppm)	4.3 ± 1.3	2.7 ± 0.8	218 ± 65	33 ± 10
t <sub>90</sub> -Wert (100 ppm)	100 ± 30 sec	110 ± 40 sec	30 ± 20 sec	40 ± 20 sec

Der deutlichste Vorteil der Membran für die Luftfeuchtequersensitivität des Pt-dotierten Sensorchips zeigt sich im Vergleich der Dämpfung der Signale in 0 %rF und 50 %rF. Für den unbeschichteten Sensorchip erfolgt durch 50% Luftfeuchte eine Verringerung des Methansignals auf 25% und des Toluolsignals auf 5 % des Wertes in 0 %rF. Im Fall des SiO<sub>2</sub>-beschichteten Sensorchips werden die Signale durch höhere Luftfeuchte jedoch für Methan nur auf 40% und für Toluol auf 15% des Wertes in trockener Luft verringert. Der Störeinfluss der Luftfeuchte wird durch die SiO<sub>2</sub>-Beschichtung also deutlich zurückgedrängt. Für den unbeschichteten Sensorchip besteht der Störeinfluss der Luftfeuchte darin, daß durch Wassermoleküle Adsorptionsplätze auf der SnO<sub>2</sub>-Oberfläche besetzt werden, die für den Nachweis organischer Prüfgase dann nicht mehr zur Verfügung stehen. Infolge der SiO<sub>2</sub>-Beschichtung wird die Anzahl der Wassermoleküle auf der Detektoroberfläche jedoch deutlich zurückgedrängt, wodurch vergleichsweise mehr organische Prüfgase an die Detektoroberfläche gelangen können. Dieses Verhalten kann wiederum dadurch erklärt werden, daß die Wassermoleküle durch Wasserstoffbrückenbindungen mit Oberflächensilanolgruppen auf der Membranoberfläche fixiert und dadurch ihr Transport an die Detektoroberfläche gehindert wird. Für die hier untersuchten Gase Methan und Toluol findet eine vergleichbare Wechselwirkung jedoch nicht statt, weshalb sie relativ ungehindert an die Detektoroberfläche transportiert werden können.

In Abb. 37 sind die Muster der auf den Median normierten Signale für Methan und Toluol in 0 %rF und 50 %rF für einen Konzentrationsbereich von 100 bis 1000 ppm dargestellt. Tab. 22 gibt die Differenzierbarkeiten dieser Muster wieder. Der Vergleich der Methanmuster zeigt, daß die Luftfeuchte eine Veränderung des Signalverlaufs bewirkt, anhand der eine Unterscheidung der Luftfeuchte erfolgen kann. Sowohl in 0 %rF als auch in 50 %rF durchläuft das Signal mit ansteigender Membrandicke ein Maximum. Dieses liegt jedoch für 0%rF in einem Bereich geringerer Membrandicke als bei dem Maximum für 50 %rF. Aus den Werten der Differenzierbarkeiten der dadurch gebildeten Muster folgt, daß sowohl Methan in 0 %rF als auch in 50 %rF von prüfgasfreier Luft unterschieden werden kann. Ebenso ist eine Unterscheidung der Luftfeuchten anhand der Muster möglich.



Für Toluol liegt keine signifikante Veränderung des Signalverlaufes durch die wechselnde Luftfeuchte vor. In 0 %rF und 50 %rF ist eine Abnahme des Signals bei sehr hoher Schichtdicke zu erkennen. Die hohe Streuung des Musters in 50 %rF läßt jedoch eine Unterscheidung von prüfgasfreier Luft nicht zu.



**Abb. 37 :** Signalmuster eines mit einer 16 - 24 nm dicken SiO<sub>2</sub>-Membran beschichteten Pt-dotierten Sensorchips bei einer homogenen Betriebstemperatur von 300°C. Die Signalmuster (= Linie) und ihre Streugrenzen (= Kreuze) wurden aus den normierten Signalen durch Mittelung von Prüfgaspulsen der Höhe 100, 500 und 1000 ppm erhalten.

**Tab. 22 :** Differenzierbarkeiten der Signalmuster eines mit einer 16 - 24 nm dicken SiO<sub>2</sub>-Membran beschichteten Pt-dotierten Sensorchips bei einer homogenen Betriebstemperatur von 300°C. Die nach dem Kriterium (25) unterscheidbaren Muster sind unterstrichen dargestellt. Die Werte in Klammern geben die Streuung der Differenzierbarkeit eines Musters aufgrund der Mittelwertbildung für Prüfgaskonzentrationen von 100, 500 und 1000 ppm wieder.

	Luft	Methan in 0%rF	Toluol in 0%rF	Methan in 50%rF	Toluol in 50%rF
Luft	(0.1)				
Methan in 0 %rF	<u>0.4</u>	(0.1)			
Toluol in 0%rF	<u>0.4</u>	<u>0.4</u>	(0.1)		
Methan in 50 %rF	<u>0.5</u>	<u>0.9</u>	<u>0.6</u>	(0.1)	
Toluol in 50%rF	0.2	<u>0.6</u>	0.2	0.2	(0.3)

### 6.3.4 Unterscheidung von Aromen

Um die Leistungsfähigkeit der Gradientenmembran zur Unterscheidung komplexer Gasgemische zu untersuchen, erfolgte die Messung von vier Backaromaproben durch einem Pt-dotierten Sensorchip, der mit einer SiO<sub>2</sub>-Membran der Dicke 16 - 24 nm beschichtet war. Um die Differenzierung der Sensorelemente zu steigern, wurde zusätzlich zum Dickegradienten der Beschichtung ein Temperaturgradient angelegt und für eine maximale Unterscheidbarkeit der Aromaproben optimiert. Hierbei zeigte ein Temperaturgradient von 210°C - 230°C, der gegenläufig zur ansteigenden Dicke der Membran angelegt wurde, die besten Ergebnisse. Eine solche Kombination zweier Gradienten wird hier als antiparallel bezeichnet.

Es wurden vier verschiedene Backaromen (DR. AUGUST OETKER NAHRUNGSMITTEL KG, Bielefeld) eingesetzt, deren Zusammensetzung nach Herstellerangaben in Tab. 23 wiedergegeben ist. Bei den Backaromen handelt es sich um künstliche Aromen oder natürliche Aromauszüge, die mit Lösungsmitteln versetzt sind. Die Messung der flüssigen Aromaproben wurde in der zur Durchführung der Probenahme mittels der Dampfraumtechnik aufgebauten Apparatur (s. Abb. 14, S. 36) durchgeführt. Die Auswertung der Messung erfolgte derart, daß die für den Zeitraum 5 bis 10 min nach Probeneingabe erhaltenen Sensorsignale gemittelt wurden, wodurch die in Tab. 23 wiedergegebenen relativen Leitfähigkeiten und die in Abb. 38 gezeigten Signalmuster erhalten wurden.

**Tab. 23 :** Zusammensetzung der untersuchten Backaromen und Median der relativen Leitfähigkeiten, gemessen mit einem 16 - 24 nm SiO<sub>2</sub> beschichteten, Pt-dotierten Sensorchip mit antiparallelem Temperaturgradient von 230 - 210°C. Die der relativen Leitfähigkeiten und ihre Streugrenzen wurden durch Mittelwertbildung über den Zeitraum 5 -10 min nach Probenzugabe erhalten.

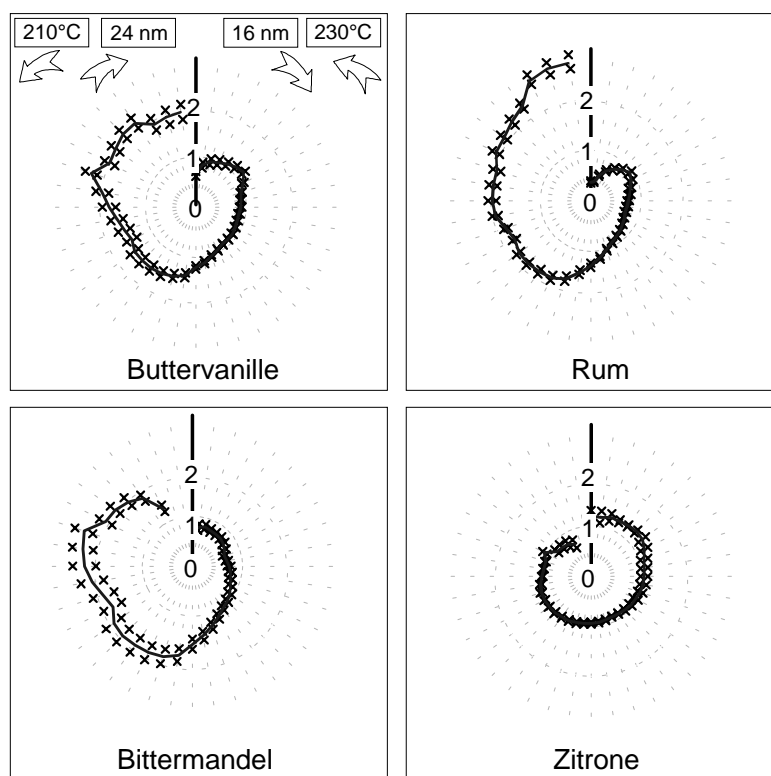
Aroma	Zusammensetzung laut Herstellerangabe	Median (G/G <sub>0</sub> )
Buttervanille	Aroma, Wasser, Propylenglykol, Diacetin, Ethanol	28 ± 2
Rum	Aroma, Wasser, Propylenglykol	101 ± 27
Bittermandel	Aroma, pflanzliches Öl, Benzylalkohol	13 ± 2
Zitrone	natürliches Aroma, pflanzliches Öl, E 320	12 ± 2

Der Vergleich der Zusammensetzung der Backaromen mit den relativen Leitfähigkeiten (s. Tab. 23) weist darauf hin, daß die Höhe des Sensorsignals von der Art des eingesetzten Lösungsmittels mitbestimmt wird. So wurden für Buttervanille und Rum, die beide in alkoholischen Lösungsmitteln vorliegen, deutlich höhere Signale gemessen als für die in pflanzlichem Öl als Hauptlösungsmittel vorliegenden Aromen von Bittermandel und Zitrone.

Die in Abb. 38 gezeigten Muster und deren in Tab. 24 wiedergegebenen Differenzierbarkeiten zeigen, daß durch antiparallele Kombination des SiO<sub>2</sub>-Dickegradienten von 16 - 24 nm und des Temperaturgradienten von 230 - 210°C für alle vier Backaromen charakteristische Signalmuster erhalten wurden. Diese Muster ermöglichen sowohl eine Unterscheidung der Backaromen von unbeladener

Luft als auch eine Unterscheidung der vier Aromen untereinander. Da die genaue Zusammensetzung der Gasphase über den Aromaproben nicht bekannt ist, kann eine genaue Erklärung der Signalmuster anhand des Membran- und Temperaturgradienten nicht erfolgen. Jedoch ist auffällig, daß Zitrone, welches als einziges Aroma ausschließlich in apolarem Lösungsmittel vorliegt einen zu den anderen Proben entgegengesetzten Signalverlauf zeigt. So nimmt bei Zitrone mit ansteigender Membrandicke das Sensorsignal relativ zum Median stetig ab, während für die anderen Proben, die alle ein polares Lösungsmittel enthalten, eine Zunahme der Signale mit ansteigendem Dickegradienten beobachtet werden kann. Die Muster der Aromen von Buttervanille und Rum, die beiden die Lösungsmittel Wasser und Propylenglykol enthalten, sind einander sehr ähnlich. Im Bereich der hohen Membrandicke zeigt das Rummuster für die Sensorelemente 35 - 40 jedoch einen deutlichen Anstieg, der bei Buttervanille nicht zu beobachten ist. Dieser Unterschied der Muster reicht aus, um die beiden Aromen zu unterscheiden und kann auf die verschiedenen Aromakomponenten oder auf die im Buttervanille-Backaroma zugegebene Lösungsmittel Diacetin und Ethanol zurückgeführt werden.

Abschließend kann festgestellt werden, daß auch ohne genau Kenntnis der Zusammensetzung der Gasphasen über den Proben eine Unterscheidung der vier Backaromen mit Hilfe einer antiparallelen Kombination von Membrandicke- und Temperaturgradient erfolgen kann.



**Abb. 38 :** Muster verschiedener Backaromen, gemessen mit einem 16 - 24 nm SiO<sub>2</sub> beschichteten, Pt-dotierten Sensorchip mit antiparallelem Temperaturgradient von 230 - 210°C. Die Signalmuster (= Linie) und ihre Streugrenzen (= Kreuze) wurden durch Mittelung der normierten Signale über den Zeitraum 5 - 10 min nach Probenzugabe erhalten.

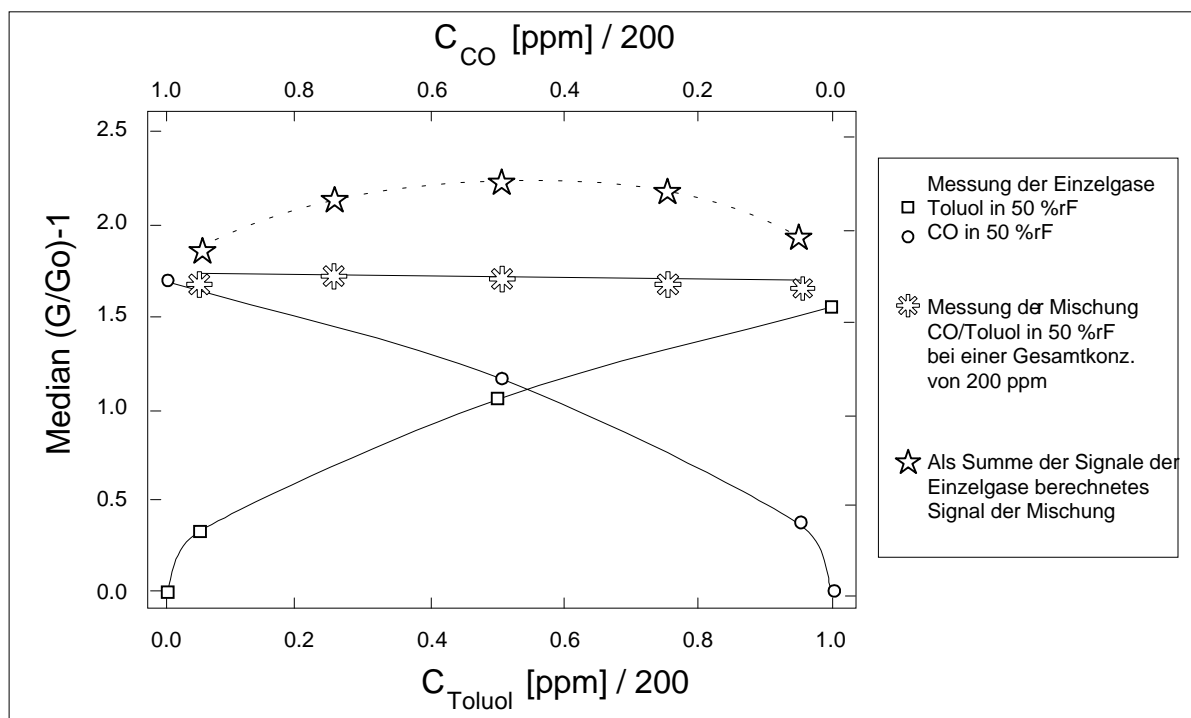
**Tab. 24 :** Differenzierbarkeiten der durch Mittelung der Signale über den Zeitraum 5 - 10 min nach Probenzugabe erhaltenen Muster, bei Messung der Backaromen. Die nach dem Kriterium (25) unterscheidbaren Muster sind unterstrichen dargestellt. Die Werte in Klammern geben die Streuung der Differenzierbarkeit eines Musters aufgrund der Mittelwertbildung wieder.

	synthetische Luft	Buttervanille	Rum	Bittermandel	Zitrone
synthetische Luft	(0.1)				
Buttervanille	<u>6.5</u>	(0.1)			
Rum	<u>11.5</u>	<u>1.6</u>	(0.1)		
Bittermandel	<u>10.5</u>	<u>2.3</u>	<u>2.6</u>	(0.4)	
Zitrone	<u>0.4</u>	<u>8.1</u>	<u>14.3</u>	<u>12.5</u>	(0.1)

### 6.3.5 Simultane Bestimmung von Gasen aus einem Gemisch in feuchter Luft

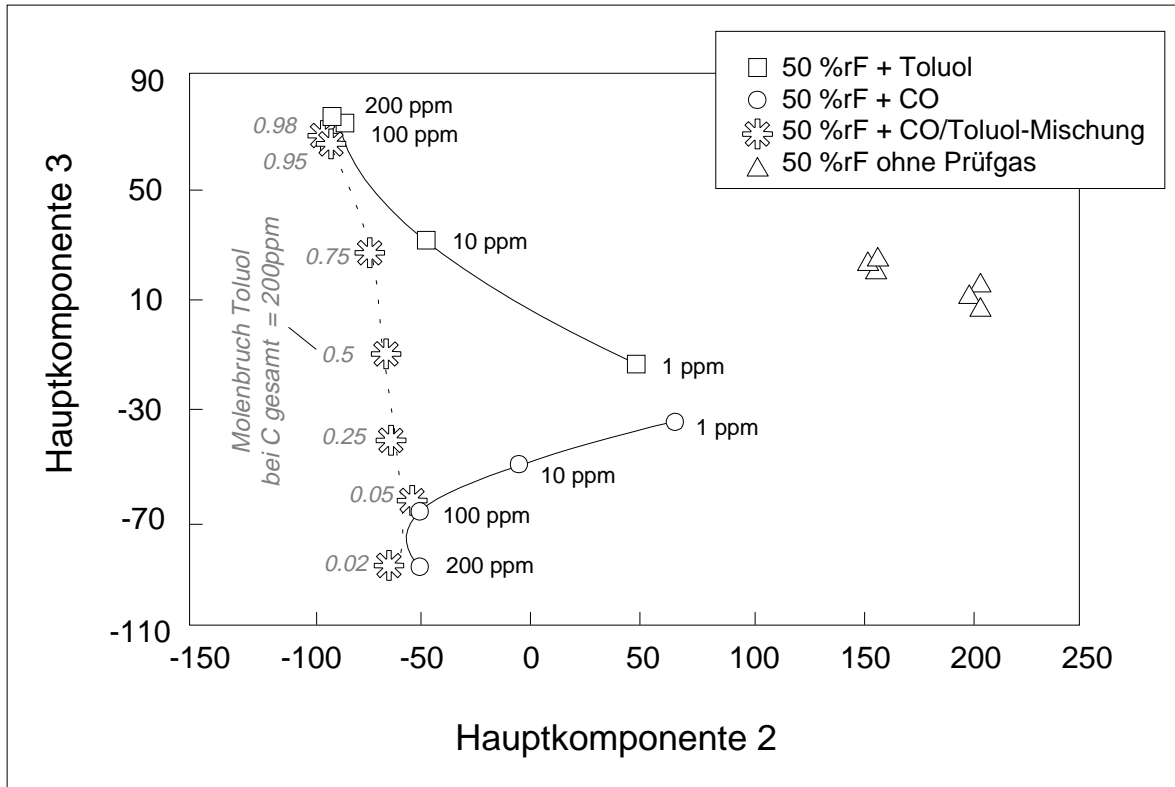
Nachdem die bisherigen Untersuchungen gezeigt haben, daß eine Erkennung und Quantifizierung einzelner Prüfgase in feuchter Luft durch einen mit einer Gradientenmembran beschichteten Sensorchip erfolgen kann, wurde nun überprüft, ob durch den beschichteten Sensorchip auch eine Erkennung und Quantifizierung einzelner Gase in Mischungen möglich ist. Um dies zu untersuchen, wurde ein undotierter Sensorchip mit einer 6 - 11 nm dicken SiO<sub>2</sub>-Beschichtung eingesetzt, der mit einem Temperaturgradienten von 250 - 300°C betrieben wurde. Dabei wurde der Temperaturgradient antiparallel zum Dickegradient der Membran eingestellt, d.h. die Chipseite mit der dünneren Beschichtung wurde bei der höheren Temperatur betrieben.

Als Prüfgase wurden Toluol und CO ausgewählt, da der eingesetzte Sensorchip für beide Gase vergleichbare Signale und Empfindlichkeiten zeigt. So beträgt die logarithmische Empfindlichkeit in 50 %rF für Toluol 0.52 und für CO 0.50. Die relative Leitfähigkeit bei einem Testgaspuls der Höhe 100 ppm beträgt in 50 %rF  $2.1 \pm 0.6$  für Toluol und  $2.2 \pm 0.7$  für CO.



**Abb. 39 :** Median der relativen Leitfähigkeitsänderung als Funktion der relativen Gaskonzentration bei Messung von Toluol und CO in 50 %rF sowie von Mischungen der beiden Gase in 50 %rF. Die Messungen erfolgten mit einem 6 - 11 nm  $\text{SiO}_2$  beschichteten  $\text{SnO}_2$ -Chip, der mit einem Temperaturgradient von  $250^\circ\text{C}$  -  $300^\circ\text{C}$ , antiparallel zum Dickegradient, betrieben wurde. Ebenso dargestellt ist die, für eine additive Signalüberlagerung berechnete, relative Leitfähigkeitsänderung für Mischungen CO / Toluol in 50 %rF.

Es erfolgte zunächst eine Messung der Einzelgase in 50 %rF, bei Konzentrationen von 1, 10, 100 und 200 ppm. Danach wurden Mischungen der beiden Prüfgase in 50 %rF gemessen, wobei bei einer konstanten Gesamtkonzentration von 200 ppm Molenbruchanteile der beiden Gase von 0.02, 0.05, 0.25, 0.5, 0.75, 0.95 und 0.98 eingestellt wurden. In Abb. 39 sind die Mediane der relativen Leitfähigkeitsänderung, die bei Messung der Einzelgase und deren Mischungen erhalten wurden, als Funktion der relativen Konzentration dargestellt. Ebenso sind die für eine additive Überlagerung der Signale der Einzelgase berechneten relativen Leitfähigkeitsänderungen für Mischung der beiden Gase bei einer Gesamtkonzentration von 200 ppm dargestellt. Die durch Messung der Mischungen erhaltenen Signale weichen deutlich von der Summe der Signale der Einzelgase ab. Obwohl die Konzentrationsabhängigkeit der Signale von Leitfähigkeitsdetektoren durch eine Potenzfunktion gegeben ist, entspricht der bei Messung der Mischungen erhaltene Signalverlauf einer additiven Überlagerung mit einer annähernd linearen Konzentrationsabhängigkeit für CO und Toluol. Bei einem bekanntem Konzentrationsverhältnis der beiden Gase kann eine Bestimmung der Gesamtkonzentration anhand der absoluten Höhe der relativen Leitfähigkeitsänderung erfolgen, wenn für verschiedene Gesamtkonzentrationen die Signale verschiedener Mischungen, wie in Abb. 39 gezeigt, vorliegen..



**Abb. 40 :** Hauptkomponentendiagramm der PCA von Signalmustern der Gase Toluol, CO und ihrer Mischungen. Die Messung erfolgte in 50 %rF, mit einem 6 -11 nm  $\text{SiO}_2$  beschichteten  $\text{SnO}_2$ -Chip, mit einem antiparallelem Temperaturgradienten von 250 -300°C.

Um zu zeigen, ob anhand der Signalmuster eine Bestimmung des Mischungsverhältnisses möglich ist, wurden die Sensorsignale in der in 0 beschriebenen Weise auf den Median der 40 Signale normiert und durch eine Hauptkomponentenanalyse ausgewertet. Es zeigte sich, daß sich die 2. und 3. Hauptkomponente am besten zur Unterscheidung der Mischungen eignen, da durch die 1. Hauptkomponente vorrangig der Unterschied zwischen prüfgasfreier feuchter Luft und kontaminierter feuchter Luft beschrieben wird. In Abb. 40 ist die Darstellung der durch die PCA erhaltenen zweiten und dritten Hauptkomponente der Muster unbeladener feuchter Luft, der Einzelgase und der binären Mischungen wiedergegeben.

Aus den in Abb. 40 dargestellten Hauptkomponentenwerten folgt, daß für die Muster von CO und Toluol bereits ab einer Konzentration von 1 ppm eine deutliche Abweichung vom Muster prüfgasfreier Luft besteht. Die zweite Hauptkomponente gibt vorrangig die Gesamtkonzentration der oxidierbaren Gase wieder, da für zunehmende CO und Toluol-Konzentrationen bis zu 100 ppm eine stetige Abnahme des Wertes der 2. Hauptkomponente erfolgt. Für eine Konzentrationssteigerung von 100 ppm nach 200 ppm findet keine signifikante Änderung des 2. Hauptkomponentenwertes statt; die Muster sind demnach in diesem Bereich nahezu konzentrationsunabhängig.

Die durch die Gasart gegebenen Unterschiede der Muster werden durch die 3. Hauptkomponente beschrieben. So kann ab einer Konzentration von ca. 10 ppm anhand des 3. Hauptkomponentenwertes eine Unterscheidung der beiden Gase erfolgen. Ebenso ist anhand der 3. Hauptkomponente eine Unterscheidung des Mischungsverhältnisses bei konstanter Gesamtkonzentration möglich. Über den gesamten untersuchten Mischungsbereich findet eine stetige Abnahme des 3. Hauptkomponentenwertes mit zunehmendem Toluol-Molenbruch statt. Ab einem Konzentrationsverhältnis der beiden Gase von ungefähr 1 : 3 kann eine Unterscheidung der Mischung vom Einzelgas erfolgen.

Das Vorgehen bei der Untersuchung einer unbekanntes Gasprobe mit einem, wie oben beschrieben, geeichten Sensorsystem erfolgt nun derart, daß die normierten Sensorsignale in das Hauptkomponentendiagramm (Abb. 40) eingetragen werden und anhand der Lage der Meßpunkte entschieden wird, ob es sich bei der unbekanntes Probe um kontaminationsfreie Luft, Toluol, CO oder eine Mischung der beiden Gase handelt. Eine grobe quantitative Auswertung kann schon hier anhand der Lage der Meßwerte im Hauptkomponentendiagramm durchgeführt werden. Eine genauere Konzentrationsbestimmung kann nur dann erfolgen, wenn bekannt ist, wie sich die Signale der Einzelgase überlagern. Dazu müssen für verschiedene Gesamtbelastungen Eichkurven mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen, wie in Abb. 39 dargestellt, aufgenommen werden. Durch Auswertung der absoluten Signalhöhe ist dann bei bekanntem Mischungsverhältnis eine Konzentrationsbestimmung der Einzelkomponenten möglich.

Die Grenzen der Gaserkennung durch die hier gezeigte Musteranalyse sind dadurch gegeben, daß aufgrund der geringen Selektivität der Sensoren unbekanntes Gase das Signalmuster beeinflussen könnten, wodurch die Störung der Gaserkennung erfolgen kann. So können die Meßwerte im Hauptkomponentendiagramm in unbestimmte Bereich verschoben werden, woraus sich als analytische Folgerung ergibt, daß es sich bei der untersuchten Probe um eine Atmosphäre unbekanntes Zusammensetzung handelt. Auch können Gasgemische die in der Eichphase nicht berücksichtigt wurden die gleichen Signalmuster bekanntes Atmosphären erzeugen, wodurch eine irrtümliche Erkennung erfolgt. Um eine derartige Fehlinterpretation auszuschließen, können jedoch zwei unabhängige Sensorchips mit unterschiedlichen Gradienten eingesetzt werden, da es sehr unwahrscheinlich ist, daß eine unbekanntes Probe bei beiden Sensorsystemen die identischen Muster einer anderen, in der Eichung berücksichtigten, Atmosphäre erzeugen.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß die Trennung der 40 Sensorsignale in den Median der absoluten Signale und das aus den normierten Signalen gebildete Muster sinnvoll eingesetzt werden kann, um durch Auswertung der Signalmuster eine Erkennung von Einzelgasen und deren Mischungen durchzuführen und anhand der absoluten Signalhöhe eine Bestimmung der Gesamtkonzentrationen durchzuführen. Hierbei konnte ein Sensorchip, dessen Sensorelemente durch eine antiparallele Kombination von Membran- und Temperaturgradient differenziert wurden, erfolgreich eingesetzt werden, um eine Unterscheidung binärer Mischungen der Gase Toluol und CO in feuchter Luft durchzuführen.

## 6.4 Bewertung der beschichteten Sensorchips

Durch die Untersuchung der beschichteten Sensorchips konnte gezeigt werden, daß es möglich ist, durch IBAD mit fokussiertem Ionenstrahl SiO<sub>2</sub>-Schichten auf dem Sensorchip abzuscheiden, die über die Strecke der Elektrodenstruktur von 8.4 mm einen nachweisbaren Dickegradienten aufweist. Es wurde weiter gezeigt, daß aus der Beschichtung eine Verbesserung der Detektionseigenschaften des Sensorsystems derart resultiert, daß das Rezeptionsverhalten der 40 Sensorelemente unterschiedlich verändert wird und aufgrund der Signalmuster eine Unterscheidung und Erkennung organischer Prüfgase in feuchter Luft durchgeführt werden kann. Eine störende Querdiffusion der durch die Membrane durchtretenden Gasmoleküle findet offenbar nicht statt. Aufgrund der geringen Schichtdicken findet der Gastransport hauptsächlich senkrecht zur Membranoberfläche statt, wodurch das Prinzip der unterschiedlichen Konfektionierung der 40 Sensorelemente infolge unterschiedlicher Membrandicke erst ermöglicht wird. Zwar erfolgt durch die Beschichtung eine gewisse Dämpfung der Sensorsignale und eine Verschlechterung des Ansprechverhaltens, dennoch wird als weiteren Membraneffekt die Querempfindlichkeit für Luftfeuchte zurückgedrängt.

Die Erprobung unterschiedlicher Varianten der IBAD zeigte, daß die Beschichtungsdauer, die Höhe der Ionenstromdichte sowie die Bewegung des Substrates unter dem Ionenstrahl geeignete Parameter darstellen, um sowohl die absolute Dicke als auch den Dickegradienten der abgeschiedenen SiO<sub>2</sub>-Schicht zu variieren. Die Untersuchung des Effektes der unterschiedlichen Beschichtung auf die sensorischen Eigenschaften ergab, daß durch eine 13 - 17 nm dicke SiO<sub>2</sub>-Membran für Benzol und Ethanol in 50%rF die stärkste Differenzierung der Sensorelemente erzielt wurde. Hierbei resultierten die signifikantesten Musterunterschiede im Vergleich zu prüfgasfreier Luft und untereinander. Die dabei erzielte Unterscheidbarkeit übertraf die nur durch einen Temperaturgradienten erzielten Differenzierbarkeiten um ungefähr eine Größenordnung. Damit stellt im Vergleich zum Temperaturgradient der Membrangradient ein deutlich wirksames Mittel zur Differenzierung der 40 Sensorelemente dar.

Weitaus größere Möglichkeiten zur Unterscheidung unterschiedlicher Atmosphären bietet jedoch die Kombination von Membrangradient und Temperaturgradient. Dabei zeigte vor allem die antiparallele Kombination der beiden Gradienten die besten Ergebnisse für die Unterscheidung von Backaromen und die Quantifizierung der Einzelkomponenten binärer Prüfgasmischungen in feuchter Luft. Eine Erklärung für die hohe Effektivität der antiparallelen Kombination, bei der auf der dicker beschichteten Chipseite die niedrigere Temperatur eingestellt wird, kann dadurch gegeben sein, daß sich die thermisch bedingte niedrigere Diffusionsrate und der Effekt der höheren Schichtdicke überlagern und somit zu starken Unterschieden der Detektionseigenschaften zwischen den dicker beschichteten Sensorelementen bei der niedrigeren und den dünner beschichteten Sensorelementen bei der höheren Betriebstemperatur führen. Zwar wäre dadurch auch ein unterschiedliches Ansprechverhalten der 40 Sensorelemente zu erwarten. Ein derartiger Einfluß konnte jedoch nicht nachgewiesen werden.



## 7 Vergleich mit kommerziellen gesinterten $\text{SnO}_2$ -Sensoren

Um einen Vergleich der Detektionseigenschaften des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Sensorsystems mit kommerziell erhältlicher Gassensoren zu ermöglichen, wurden FIGARO-Sensoren den gleichen gassensorischen Untersuchungen unterzogen, die zuvor an den unbeschichteten und beschichteten Sensorchips durchgeführt wurden.

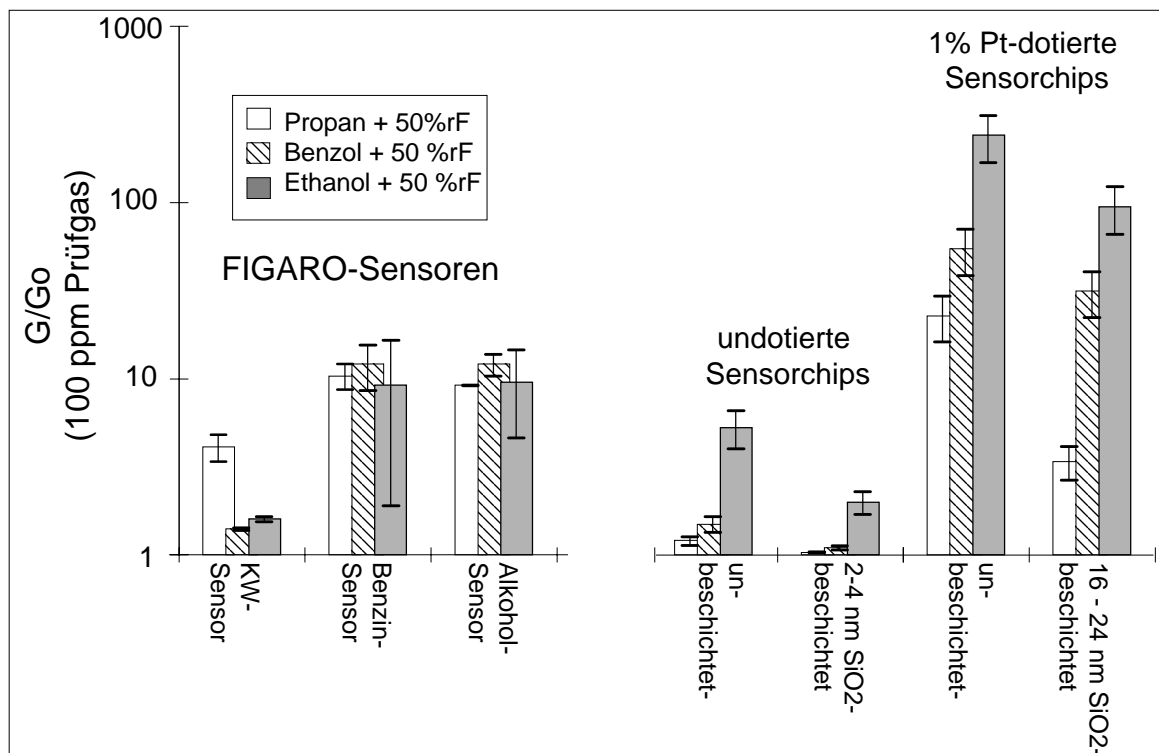
### Vergleich der Detektionseigenschaften

Die in Tab. 3 (S. 28) charakterisierten FIGARO-Sensoren werden im folgenden entsprechend ihrem Anwendungsgebiet als FIGARO-Kohlenwasserstoff(= KW-) Sensor, FIGARO-Benzinsensor und FIGARO-Alkoholsensor bezeichnet. Wie in 0 beschrieben, erfolgte nach Montage der FIGARO-Sensoren in der Sensortestkammer eine Konditionierung der Sensoren durch einen 14-tägigen Betrieb in synthetischer Luft mit 50 %rF. Danach wurde über das Gasmischsystem eine Exposition der Sensoren mit Prüfgaspulsen von Propan, Benzol und Ethanol in 50% rF durchgeführt. In Abb. 41 ist ein Vergleich der Sensorsignale der FIGARO-Sensoren sowie undotierter und Pt-dotierter Sensorchips vor und nach der  $\text{SiO}_2$ -Beschichtung dargestellt. Es sind jeweils die relativen Leitfähigkeitsänderungen für 100 ppm Prüfgaspulse in 50% Luftfeuchte wiedergegeben.

Ein Vergleich der Signale der FIGARO-Sensoren zeigt, daß der Benzin- und der Alkoholsensor sehr ähnliche Selektivitäten für den Nachweis der drei Prüfgase zeigen. Der KW-Sensor liefert zwar ein geringeres Signal für Propan als die beiden anderen Sensortypen, jedoch weist er für Propan eine deutlich höhere Selektivität als die anderen FIGARO-Sensoren auf.

Der Vergleich der FIGARO-Sensoren mit dem undotierten Sensorchip zeigt, daß dieser sowohl unbeschichtet als auch nach Beschichtung mit einer 2 - 4 nm dicken  $\text{SiO}_2$ -Membran deutlich geringere Signale für Propan und Benzol aufweist. Nur für Ethanol ist mit dem unbeschichteten Chip eine vergleichbare relative Leitfähigkeit meßbar. Insgesamt führt bei undotierten Sensorchips die Beschichtung zu einer Verringerung der Signale, wobei die Selektivität für die drei Prüfgase nahezu unverändert bleibt.

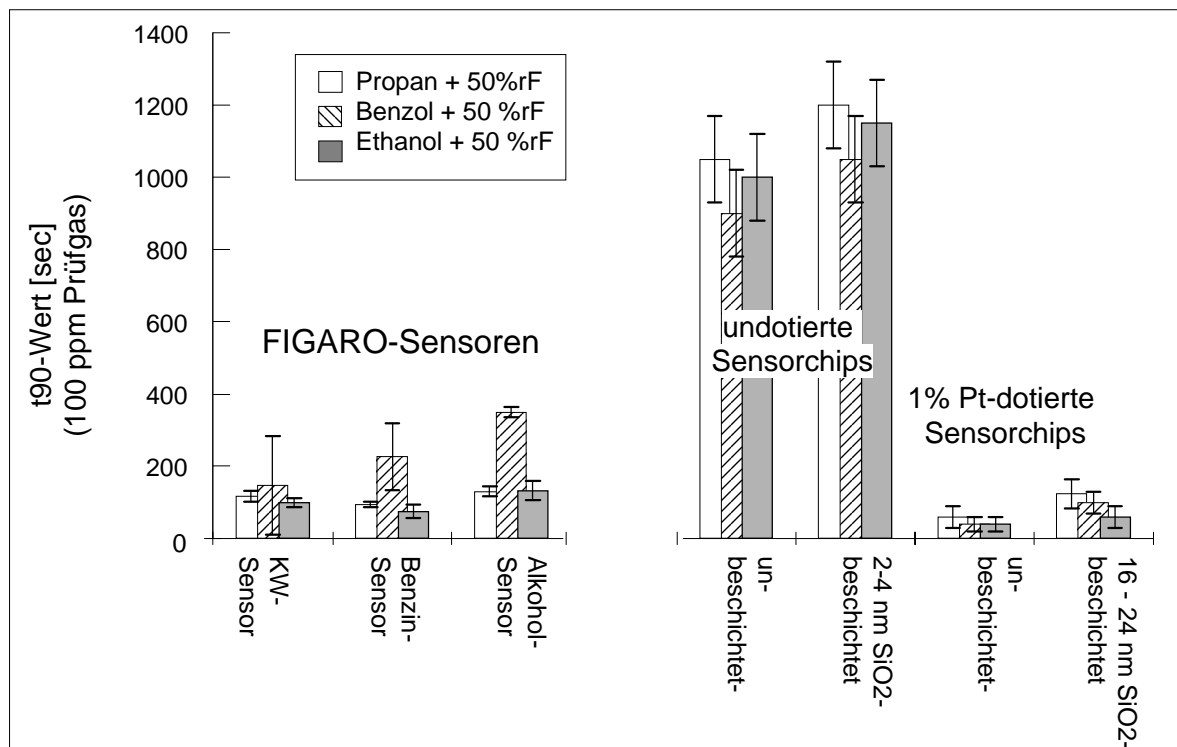
Der mit 1% Pt dotierte Sensorchip weist im Vergleich zu den FIGARO-Sensoren für alle drei Prüfgase in unbeschichtetem Zustand deutlich höhere Signale auf, als die FIGARO-Sensoren. Durch die Beschichtung mit einer 16 - 24 nm dicken  $\text{SiO}_2$ -Membran erfolgt eine Dämpfung der Signale, die für Propan stärker ist als für Benzol und Ethanol, woraus eine Selektivitätsverschiebung resultiert. Selbst für den 16 - 24 nm  $\text{SiO}_2$ -beschichteten Sensorchip sind die relativen Leitfähigkeitsänderungen für 100 ppm Benzol und Ethanol um bis zu einer Größenordnung höher als die Signale der FIGARO-Sensoren. Der Pt-dotierte Sensorchip zeigt also auch nach einer  $\text{SiO}_2$ -Beschichtung eine immer noch bessere Eignung zum empfindlichen Nachweis von Benzol und Ethanol als die kommerziellen gesinterten Leitfähigkeitsdetektoren.



**Abb. 41 :** Vergleich der Sensorsignale von FIGARO-Sensoren mit undotierten und Pt-dotierten Sensorchips vor und nach deren Beschichtung. Die Signale der FIGARO-Sensoren wurden durch Mittelung der Messung drei gleicher Sensoren erhalten, wobei die Fehlerbalken die Standardabweichung wiedergeben. Die Werte und Fehlerbalken der Sensorchips geben für eine wiederholte Messung den gemittelten Median der 40 Sensorsignale und die Standardabweichung wieder.

In Abb. 42 ist der Vergleich der Ansprechzeiten von FIGARO-Sensoren mit den genannten Sensorchips gezeigt. Die FIGARO-Sensoren zeigen für Gaspulshöhen von 100 ppm Propan, beziehungsweise Ethanol Ansprechzeiten, die um 100 sec liegen. Die Ansprechzeiten für Benzol variieren stark für die drei Sensortypen und liegen zwischen 100 und 400 sec. Im Vergleich dazu zeigt der undotierte Sensorchip ein deutlich schlechteres Ansprechverhalten. Die  $t_{90}$ -Werte liegen schon für den unbeschichteten Sensorchip um fast eine Größenordnung über denen der FIGARO-Sensoren. Durch die Beschichtung mit einer 2 - 4 nm dicken Membran nehmen die  $t_{90}$ -Werte im Mittel um einen Faktor von ca. 1.2 zu.

Die Ansprechzeiten sowohl des unbeschichteten als auch des beschichteten, 1% Pt dotierten Sensorchips sind für alle Prüfgase geringer als die  $t_{90}$ -Werte der FIGARO-Sensoren. Für alle drei Prüfgase liegen die  $t_{90}$ -Werte bei 100 sec oder darunter. Der mit einer  $\text{SiO}_2$ -Schicht der Dicke 16 - 24 nm bedeckte Pt-dotierte Sensorchip zeigt für Propan und Ethanol ein den FIGARO-Sensoren vergleichbares Ansprechverhalten. Für Benzolpulse spricht nur der FIGARO-KW-Sensor ähnlich schnell an. Die beiden anderen FIGARO-Sensoren weisen  $t_{90}$ -Werte auf, die bis zu einem Faktor von 2 über denen des beschichteten Pt-dotierten Sensorchips liegen.



**Abb. 42 :** Vergleich der Ansprechzeiten von FIGARO-Sensoren mit undotierten und Pt-dotierten Sensorchips vor und nach deren Beschichtung. Die  $t_{90}$ -Werte der FIGARO-Sensoren wurden durch Mittelung der Messung drei gleicher Sensoren erhalten, wobei die Fehlerbalken die Standardabweichung wiedergeben. Die Werte und Fehlerbalken der Sensorchips geben für eine wiederholte Messung den gemittelten Wert der Ansprechzeit und die Standardabweichung wieder

## Diskussion der Ergebnisse

Der Vergleich der Detektionseigenschaften der drei unterschiedlichen FIGARO-Einzelsensoren mit den undotierten und Pt-dotierten Multisensorchips vor und nach der Beschichtung zeigt, daß der Pt-dotierte Sensorchip sowohl höhere Signale als auch ein schnelleres Ansprechverhalten für die in 50% Luftfeuchte untersuchten Prüfgase zeigt. Auch nach der Beschichtung durch eine  $\text{SiO}_2$ -Gradientenmembran der Dicke 16 - 24 nm, die zur Unterscheidung von Prüfgasen und deren Mischungen eingesetzt werden kann und der Verringerung der Luftfeuchtequersensitivität dient, zeigt der Pt-dotierte Sensorchip ein besseres Detektionsverhalten als die kommerziellen Vergleichsensoren. Dies ist um so bemerkenswerter, als die FIGARO-Sensoren zum Nachweis der drei als Prüfgase eingesetzten Verbindungsgruppen (Alkane, Aromate und Alkohole) optimiert wurden. Dennoch weisen die FIGARO-Sensoren hohe Empfindlichkeiten für alle untersuchten Gase auf und sind demnach trotz Spezifizierung für bestimmte Substanzklassen sehr unselektiv in ihren Detektionsverhalten

Da es sich bei den FIGARO-Sensoren um Einzelsensoren handelt, kann mit ihnen eine Erkennung der detektierten Gase nicht erfolgen. Das durch einen Membrangradienten, einen Temperaturgradienten oder eine Kombination der beiden Methoden modifizierte Sensorsystem ist jedoch in der Lage, durch eine Analyse der Signalmuster eine Erkennung und Quantifizierung des detektierten Gases oder gar einer Mischung von Gasen durchzuführen. Eine derartige Signalmusteranalyse könnte ebenso mit einem Verbund aus mehreren unterschiedlichen FIGARO-Sensoren erfolgen. Ein derartiges Sensorsystem würde jedoch aufgrund des großen Raumbedarfs der FIGARO-Sensoren einen deutlich höheren Heizleistungsbedarf und einen sehr hohen fluidischen Aufwand zur homogenen Testgaszufuhr verlangen. So beträgt für das integrierte Sensormikrosystem der Heizleistungsbedarf pro Einzelsensor ca. 100 mW, während ein FIGARO-Sensor einen Heizleistungsbedarf von 250 - 750 mW aufweist.

Im Gegensatz zu den Pt-dotierten Sensorchips ist Detektionsverhalten undotierter Chip ist in allen Belangen deutlich schlechter als das der getesteten FIGARO-Sensoren. Aufgrund der zu niedrigen Signale und des unzureichenden Ansprechverhaltens kommen undotierte Sensorchips im Gegensatz zur Variante mit Pt-Dotierung nicht als Konkurrenz zu kommerziellen Sensoren in Frage.

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung und Erprobung eines einfachen, auf einem Siliziumchip realisierbaren Multisensormikrosystems für die Analyse von Atmosphären mit einem neuartig aufgebauten Feld von Metalloxid-Leitfähigkeitsdetektoren. Diese wurden durch Partitionierung eines monolithischen Metalloxidfeldes erzeugt und durch Gradiententechniken differenziert, um durch eine Signalanalyse eine Unterscheidung und quantitative Bestimmung organischer Gase und von Gaskollektiven in Luft zu ermöglichen. Dabei sollte die Tauglichkeit sowohl von Temperaturgradienten als auch von Dickegradienten einer keramischen Membranbeschichtung zur Differenzierung der Sensorelemente erprobt werden. Das Metalloxidfeld des Chips bestand aus undotierten und 1% platindotierten SnO<sub>2</sub>-Dünnschichten. Die Membranbeschichtung erfolgte mit SiO<sub>2</sub>, wofür ein Verfahren basierend auf der Ionenstrahlunterstützten Gasphasenabscheidung (IBAD) entwickelt wurde, um eine Abscheidung mit einem Dickegradienten zu ermöglichen. Der Erfolg der Präparation wurde mit oberflächenanalytischen Methoden kontrolliert. Die sensorische Wirkung wurde durch Leitfähigkeitsmessungen an der Sensorstruktur bei Exposition mit Modellatmosphären untersucht.

Es sind Sensorchips auf beidseitig oxidierten Siliziumsubstraten hergestellt worden, die auf einer Fläche von (9 x 10) mm<sup>2</sup> ein durch 41 Streifenelektroden partitioniertes SnO<sub>2</sub>-Feld aufweisen, wodurch 40 Sensorelemente gebildet werden. Der Sensorchip verfügt darüber hinaus auf seiner Vorderseite über zwei Temperaturfühler, die zusammen mit vier auf der Chiprückseite befindlichen separaten Heizungselementen einen Temperaturregelkreis mit einer Regelkonstanz von ± 1°C bilden. Die segmentierte Chipbeheizung mit vier Heizelementen ermöglicht sowohl einen Sensorbetrieb mit einer annähernd homogenen Temperatur auf der Chipoberfläche oder mit einem gezielten Temperaturgradienten über die 40 Sensorelemente. Für eine Betriebstemperatur von 300°C weist der Sensorchip einen Heizleistungsbedarf von ungefähr 4 W auf. Die Sensorgrundstrukturen wurden durch Magnetronputtern in Verbindung mit einer Mikrostrukturbildung durch Schattenmaskentechnik gefertigt. Die Oberfläche der erzeugten Sensorstruktur wurde mit Photoelektronenspektroskopie (XPS) kontrolliert. Die Untersuchung des lateralen Aufbaus erfolgte mit Raster-Augerelektronenspektroskopie (SAM) und Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie (TOF-SIMS), der vertikale Aufbau wurde mit Sekundärneutralteilchenmassenspektrometrie (SNMS) analysiert.

Die chemische Charakterisierung unbeschichteter Sensorchips ergab, daß durch reaktives Magnetronspütern mit einem Argonplasma mit 20% Sauerstoffgehalt eine stöchiometrische Abscheidung von SnO<sub>2</sub>-Detektorschichten mit Dicken von 100 bis 300 nm erhalten wurde. Ebenso wurde gezeigt, daß keine Vermischung der Detektorschicht und des Substrats bei mehrwöchigem Heizen auf Betriebstemperatur durch Diffusion erfolgt. Die gassensorische Prüfung zeigte, daß die 40 Sensorelemente unbeschichteter Sensorchips auf Testgaspulse organischer Gase in trockener und feuchter Luft relative Leitfähigkeiten (= Sensorsignale) zeigen, die durch das Potenzgesetz für Leitfähigkeitsdetektoren beschrieben werden können. Die Streuung der Detektionseigenschaften der 40 Sensorelemente beträgt bei einem Betrieb des unbeschichteten Sensorchips mit homogener Heizung maximal 15 %.

Die Erprobung eines Temperaturgradienten von 50° über die Länge des Detektorfeldes zur Unterscheidung von Prüfgasen wurde mit undotierten und 1% Pt-dotierten Sensorchips durchgeführt. Hierbei zeigte sich, daß durch den Temperaturgradienten Signalmuster für die 40 Sensorelemente hervorgerufen werden, durch die eine Erkennung der Verbindungsklassenzugehörigkeit und in einigen Fällen sogar eine weitergehende Charakterisierung erfolgen kann. Zudem wurde durch einem undotierten Sensorchip mit einem Temperaturgradienten von 50° eine Unterscheidung der Aromen verschiedener alkoholhaltiger Getränke und damit eine Wiedererkennung von Gaskollektiven durchgeführt. Der Betrieb eines frisch hergestellten, unbeschichteten Sensorchips in einer Atmosphäre mit 100 % relativer Luftfeuchte ergab, daß nach einer Konditionierungsphase von 10 Tagen ein stabiles Signalmuster resultiert. Dabei zeigte sich auch der Vorteil eines monolithischen Detektorfeldes gegenüber einem Aufbau aus separaten Einzelsensoren, da trotz absoluten Anstiegs der Widerstände das Signalmuster konstant und damit die Fähigkeit zur Gaserkennung stabil blieb.

Die Abscheidung von SiO<sub>2</sub>-Membranen mit variierender Dicke wurde durch Modifizierung des IBAD-Verfahrens erzielt, indem eine Fokussierung des anregenden Ionenstrahls durch eine Spaltblende durchgeführt wurde. Hierbei wurden für Ø-TEOS (Phenyl-Triethoxysilan) als Ausgangssubstanz die Abscheidungsdauer, die Ionenstromdichte sowie die Bewegung des Sensorchips unter dem Ionenstrahl optimiert, um Schichtdicken von bis zu 24 nm und Dickegradienten über die gesamte Breite des Chip von bis zu 1<sup>nm</sup>/mm zu erzielen. Für eine mit TEOS (Tetraethoxysilan) als Ausgangssubstanz abgeschiedene Schicht konnte durch TOF-SIMS-Untersuchung eines 480 µm breiten Strukturausschnittes, welcher sich bei der Beschichtung in unmittelbarer Nähe der Spaltblende befand, ein lokaler Dickegradient von ca. 30<sup>nm</sup>/mm bestimmt werden. Dieser steile Gradient kann auf einen starken Intensitätsabfall des anregenden Ionenstrahls in diesem Bereich zurückgeführt werden und erstreckt sich nicht über die gesamte Chipstruktur. Der Aufbau der SiO<sub>2</sub>-Schichten wurde nach mehrwöchigem Betrieb der Sensorchips durch SNMS-Tiefenprofile untersucht und zeigte keine Vermischung mit der SnO<sub>2</sub>-Detektorschicht. Die chemische Charakterisierung IBAD-beschichteter Sensorchips mit XPS ergab, daß deckende verunreinigungsfreie SiO<sub>2</sub>-Schichten abgeschieden wurden.

Die gassensorische Erprobung der beschichteten Sensorchips zeigte, daß es auch durch einen Dickegradienten gelingt, Signalmuster zu erzielen, deren Auswertung eine Unterscheidung organischer Gase in feuchter Luft erlaubt. Hierbei wurde die höchste Differenzierbarkeit von Mustern durch einen mit einer 13 - 17 nm dicken Gradientenmembran beschichteten Sensorchip erzielt. Aufgrund der geringen Dicke der Membranen findet demnach keine störende Querdiffusion beim Gastransport durch die Membran statt. Die Membran bewirkt allerdings auch eine Dämpfung der Sensorsignale und eine Zunahme der Ansprechzeiten. Für den dotierten Sensorchip resultieren dennoch ein zufriedenstellendes Ansprechverhalten und gute Nachweisgrenzen. So liegt die Nachweisgrenze für Methan und Toluol eines mit einer  $\text{SiO}_2$ -Dicke von 16 - 24 nm beschichteten dotierten Sensorchips bei einer Temperatur von  $300^\circ\text{C}$  im Bereich  $< 10$  ppb. Für eine Konzentration von 100 ppm wurden Ansprechzeiten  $< 40$  sec ermittelt. Schließlich wurde demonstriert, daß die Erkennungsleistung des Sensorchips verstärkt werden kann, indem eine antiparallele Kombination von Membrangradient und Temperaturgradient erfolgt. Durch einen derartigen Betrieb des Sensorchips konnte sogar eine Unterscheidbarkeit von CO und Toluol in feuchter Luft ab einer Konzentration von 1 ppm und die Quantifizierung des Konzentrationsverhältnis der beiden Gase in einem Gemisch mit 200 ppm Gesamtkonzentration demonstriert werden.

Der abschließende Vergleich der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Typen von Multisensorchips mit kommerziellen gesinterten  $\text{SnO}_2$ -Sensoren ergab, daß 1% Pt-dotierte Sensorchips auch nach der Beschichtung sich gegenüber kommerziellen Sensoren sowohl hinsichtlich der absoluten Signalthöhen als auch bezüglich des Ansprechverhaltens als überlegen, zumindest aber als gleichwertig erwiesen. Prinzipiell zeigt das Gassensormikrosystem jedoch gegenüber den kommerziellen Einzelsensoren einen deutlichen Vorteil bei der Eliminierung von Querempfindlichkeiten aufgrund seiner Fähigkeit zur Gascharakterisierung.

Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen zum Einsatz partitionierter Metalloxidfelder mit Gradiententechnik als Multisensorsystem ergaben somit einen Mikrosensorchip, der mit guter Ansprechgeschwindigkeit eine hochempfindliche Erkennung und Quantifizierung organischer Atmosphärenbestandteile in Luft bis in den ppb-Bereich ermöglicht. Das Sensorsystem bietet beste Bedingungen, um durch entsprechende chemische Ausrüstung eine weitgehende Anpassung an die Anforderungen verschiedenster Anwendungen zu erreichen. So könnten andere Metalloxide für den Gasetektor oder weitere Materialien wie zum Beispiel  $\text{Al}_2\text{O}_3$  für die Membran eingesetzt werden. Eine weitere Variante stellt die Deposition eines katalytisch aktiven Metalls mit einem Konzentrationsgradient dar, das auf der Membran abgeschieden werden kann. Schließlich ist durch die Wahl eines geeigneten Temperaturgradienten über dem Sensorfeld eine weitgehende Anpassung der Detektionseigenschaften möglich. Aufgrund seiner hohen Variabilität und seiner niedrigen Fertigungskosten bietet das entwickelte Gassensormikrosystem somit beste Voraussetzungen, um in verschiedensten Anwendungen in Massenprodukten eingesetzt zu werden.

## 9 Literaturverzeichnis

- [01] "Sensors : a comprehensive survey, Vol. 3: Chemical and biochemical sensors", W. Göpel (Edt.), Verlag Chemie, Weinheim, 1991.
- [02] "Solid State Gas Sensors", P. T. Moseley and B. C. Tofield (Edt.), Adam Hilger, Bristol, 1987.
- [03] M.J. Madou and S.R. Morrison, "Chemical Sensing with solid state Devices", Academic Press Ltd., London, 1989.
- [04] D. Kohl, "Surface processes in the detection of reducing gases with SnO<sub>2</sub>-based devices", *Sensors and Actuators*, **18** (1989) 71-113.
- [05] G. Heiland and D. Kohl, "Physical and chemical aspects of oxidic semiconductor gas sensors", in "Chemical Sensor Technology - Vol.1", T. Seiyama (Edt.), Elsevier, (1988) 15-38
- [06] R. Kostianen, "Volatile organic compounds in the indoor air of normal and sick houses", *Atmospheric Environment*, **29**, No. 6 (1995) 693 - 702.
- [07] U. Kaiser, "Problematik der Grenzwertfindung für Kontaminationen der Innenraumluft und Ansätze für andere Problemlösungsstrategien" Schadstoffbelastung in Innenräumen, Tagung 1992, Gesellschaft Deutscher Chemiker, Düsseldorf, Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN, 185-189.
- [08] H. Sagunski, "Beurteilungskriterien für Verunreinigungen der Innenraumluft", Schadstoffbelastung in Innenräumen, Tagung 1992, Gesellschaft Deutscher Chemiker, Düsseldorf, Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN, 190 - 198.
- [09] U. Finke. "Ergebnisse der Luftqualitätsuntersuchungen in deutschen Bürogebäuden (EU-Audit Project)", VDI Berichte Nr. 1149 (1994) 77 - 89.
- [10] P.-M. Schweizer-Berberich, S. Vaihinger and W. Göpel, "Characterisation of food freshness with a sensor array", *Sensors and Actuators B*, **18-19** (1994) 282-290.
- [11] M. Egashira, Y. Shimizu, Y. Takao; "Trimethylamine Sensor Based on Semiconductive Metal Oxides for Detection of Fish Freshness", *Sensors and Actuators B*, **1** (1990) 108-112.
- [12] J. Kelleter, C.-D. Kohl und H. Petig " Den Brand im Keim ersticken ", *Umwelt Magazin*, **10** (1995) 60 - 61.
- [13] S Matsuura, "New developments and applications of gas sensors in Japan", *Sensors and Actuators B*, **13-14** (1993) 7-11.
- [14] S. R. Morrison, "Selectivity in semiconductor gas sensors", *Sensors and Actuators*, **12** (1987) 425-440.
- [15] N. Yamazoe and N. Miura, "Some basic aspects of semiconductor gas sensors in Chemical Sensor Technology", Vol. 4, Kodansha Ltd., 1992.
- [16] P. T. Moseley; "Materials selection for semiconductor gas sensors", *Sensors and Actuators B*, **6** (1992) 149-156.
- [17] N. Yamazoe, Y. Kurokawa and T. Seiyama; "Effects of additives on semiconductor gas sensors", *Sensors and Actuators*, **4** (1983) 283-289.
- [18] D. Kohl; "The role of noble metals in the chemistry of solid-state gas sensors", *Sensors and Actuators B*, **1** (1990) 158-156.

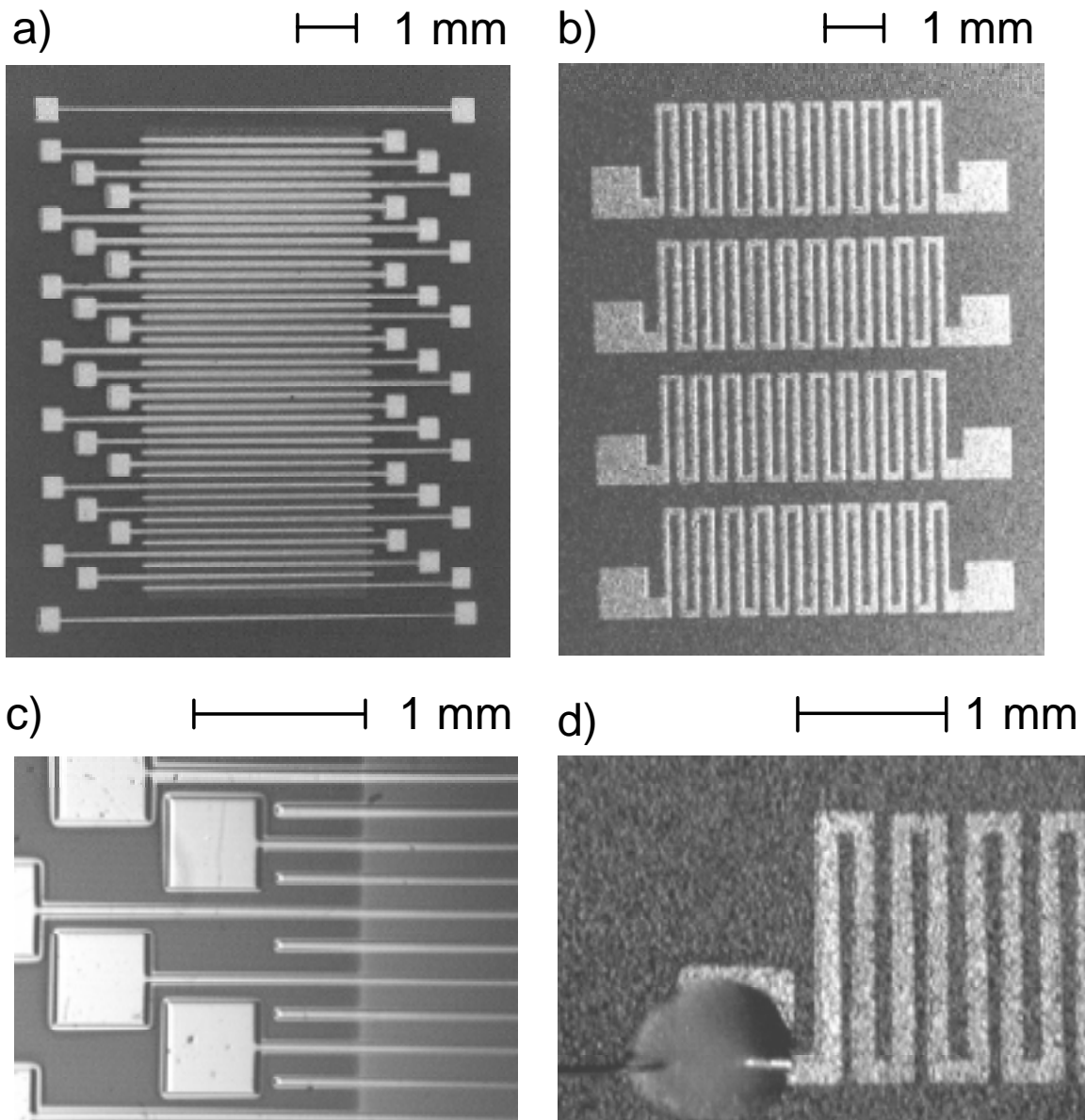


- [19] "Figaro Gas Sensors", Produktinformation der FIGARO ENGINEERING INC., Osaka, Japan, 1994.
- [20] P. K. Clifford in "The Chemical Physics of Surfaces", S. Roy Morrison (Edt.), Plenum, New York (1977) 135.
- [21] J. Giber, I.V. Percel, J. Gerblinger, U. Lampe and M. Fleischer, "Coadsorption and cross sensitivity on high temperature semiconductor metal oxides : water effect on the coadsorption process", *Sensors and Actuators B*, **18-19** (1994) 113-118.
- [22] S. R. Morrison, "Semiconductor gas sensors", *Sensors and Actuators B*, **2** (1982) 329-341.
- [23] M. Egashira, M. Nakashima and S. Kawasumi in *Proceedings of the International Meeting on Chemical Sensors*, Fukuoka, Japan, September 19 - 22, 1983, 41.
- [24] L. N. Yannopoulos, *Sensors and Actuators B*, **12** (1987) 77.
- [25] N. Komori, S. Sakai and K. Komatsu in *Proceedings of the International Meeting on Chemical Sensors*, Fukuoka, Japan, September 19 - 22, 1983, 57.
- [26] Y. Nishikaza, C. Yokoyama, K. Inumaru, T. Okuhara and M. Misono, "Effect of additives and particle size on the sensitivity of SnO<sub>2</sub>-based sensors for offensive-odor components", *Sensors and Actuators B*, **13-14** (1993) 355 - 357.
- [27] J. Mizsei, "Activating technology of SnO<sub>2</sub> layers by metal particles from ultrathin metal films", *Sensors and Actuators B*, **15-16** (1993) 328-333.
- [28] P. A. Sermon and G. C. Bond, *Catal. Rev.*, **8** (1973) 211.
- [29] N. Yamazoe, "New approaches for improving semiconductor gas sensors", *Sensors and Actuators B*, **5** (1991) 7 - 19.
- [30] D. D. Lee and B. K. Sohn, Proceeding of the 2nd International Meeting on Chemical Sensors, Bordeaux, France, July 7 - 10, 1986, 222.
- [31] Y. Okayama et. al., *Proceeding of the International Meeting on Chemical Sensors*, Fukuoka, Japan, September 19 - 22, 1983, 22.
- [32] J. G. Firth, A. Jones and T. A. Jones, *Proc. Conf. Environ Sens. Applic.*, **74**, 57 (1974)
- [33] L. Grambow, H. Mattiessen and M. Schmidt, *Draegerheft*, **322** (1982) 6.
- [34] W.-Y. Chung, C.-H. Shim, S.-D. Choi and D.-D. Lee, *Sensors and Actuators B*, **20** (1994), 139
- [35] K. Fukui and K. Komatsu, "H<sub>2</sub> Gas Sensor of Sintered SnO<sub>2</sub>", in T. Seiyama, K. Fueki, J. Shiokawa and S. Suzuki (Edt.), *Chemical Sensors* (1983), Anal. Chem. Symposia Series, **17**, Elsevier, Amsterdam (1983) 57 - 61.
- [36] S. Yamaguchi, "Gold colloid as applied to the H<sub>2</sub>S gas sensor", *Mater. Chem.*, **6** (1981) 505 - 508.
- [37] A. Dahlke, "Modifizierung von SnO<sub>2</sub>-Gasdetektoren durch Beschichtung mit selektiv permeablen SiO<sub>2</sub>-Membranen", Dissertation Universität Karlsruhe (1996).
- [38] H. Kaiser, "Zum Problem der Nachweisgrenze", *Z. analyt. Chem.*, **209** (1965) 1 - 18.
- [39] F.A.M. Davide, "Sensor array figures of merit : definitions and properties", *Sensors and Actuators B*, **13-14** (1993), 327-332.
- [40] P. Corcoran, H.V. Shurmer and J.W. Gardener, "Integrated tin oxide sensors of low power consumption for use in gas and odour sensing", *Sensors and Actuators B*, **15-16** (1993) 32-73.
- [41] H.-E. Endress, S. Drost, H. Sandmaier und A. Richter, "Mikrosystemtechnik in der Umweltüberwachung", *Spektrum der Wissenschaften*, **6** (1994) 116-119.

- [42] D. Leinen, A. Fernández, J. P. Espinós, T. R. Belderain and A. R. González-Elipe, "Ion beam induced chemical vapor deposition for the preparation of thin film oxides", *Thin Solid Films*, **241** (1994) 198-201.
- [43] R. J. Young and J. Paretz, "Focused ion beam insulator deposition", *Journal of Vacuum Science Technology B*, **13**, No. 6 (1995) 2576-2579.
- [44] E. A. Hauptfear, E.C. Olson and L. D. Schmidt, "Kinetics of SiO<sub>2</sub> deposition from Tetraethoxysilane", *Journal of the Electrochemical Society*, 141 (7) (1994) 1943-1950.
- [45] P. Althainz, A. Dahlke, M. Frietsch-Klarhof, J. Goschnick and H.J. Ache "Organically modified SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films as selective components for gas sensors", *Phys. Stat. Sol.*, **145**, (1994) S.611-618.
- [46] P. Althainz, A. Dahlke, M. Frietsch-Klarhof, J. Goschnick and H.-J. Ache, "Reception tuning of gas-sensors microsystems by selective coatings", *Sensors and Actuators B*, 24-25 (1995) 366-369.
- [47] "Practical Surface Analysis" D. Briggs and M. P. Seah. (ed.), Vol.1. Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy. - 2. ed. 1990. Wiley & Sons.
- [48] E. Rutherford, *Phil. Mag*, **28** (1914) 305.
- [49] S. H. Shirley, *Phys. Rev B*, **5** (1972) 4709.
- [50] A. Benninghoven, F. Rüdener und H.W. Werner, "Secondary Ion Mass spectrometry", *Chem. Anal.*, **86**, Wiley (1987).
- [51] H. Oechsner in H. Oechsner (Hrsg.) "Secondary Ion Mass Spectrometry and its Application to Depth Profile and Interface Analysis", *Topics in Current Physics*, **37**, Springer Verlag Berlin (1984).
- [52] H. Oechsner in H. Oechsner (Hrsg.) "Thin film and depth profile analysis", *Topics in Current Physics*, **34**, Springer Verlag Berlin (1984).
- [53] A. Wucher, F. Novak, W. Reuter, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A6** (1988), 2256.
- [54] P. Williams in D. Briggs, M.P. Seah (Eds.), *Practical Surface Analysis*, **2**, Wiley, Chichester, (1992).
- [55] S. Hofmann, J. M. Sanz in H. Oechsner (Hrsg.). "Thin Film and Depth Profile Analysis". *Topics in Current Physics*, **37**, Springer Verlag Berlin (1984).
- [56] "Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie", Teil I : Beschichtung von Oberflächen, R. A. Haefer, Springer Verlag, 1987.
- [57] M. Bruns, R. Schlesinger, H. Klewe-Nebenius, H. Baumann, R. Becht und H. J. Ache, "Development of Na<sup>+</sup>-Sensitive Membranes based on Sputtered Na-Al-Si Glasses", *Mikrochimica Acta*, **121**(1995) 73 - 85.
- [58] M. Bruns, S. Dosenbach, U. Geckle, H. Klewe-Nebenius, H. Lutz, E. Willam und H. J. Ache, "Herstellung von dünnen Membranen für Gas- und elektrochemische Sensoren mittels HF-Magnetron-Co-Sputtern", *Wissenschaftliche Berichte des Forschungszentrum Karlsruhe*, Nr. FZKA 5852, November 1996.
- [59] F. Finsterwalder, "Platindotierung von SnO<sub>2</sub>-Schichten zur Anwendung in einem Gassensor-Mikrosystem", Diplomarbeit Universität Karlsruhe (1995).
- [60] F. Oehme, "Chemische und Biochemische Sensoren", : AMA-Seminar, Friedrichsdorf, 3.-4. Sept. 1987, Verlag Wunstorf : ACS Org.
- [61] N. Murakami, "Einsatz von Gassensoren ", *Elektronic Industrie*, **3**, (1989) 66 - 68.

- [62] R. Breiden, "Funktion und Arbeitsweise von Halbleiter-Gas-Sensoren", *MSR Magazin*, **3-4**, (1992).
- [63] S. Wold et. al., in B.R. Kowalski (Hrsg.), *Chemometrics, Mathematics and Statistics in Chemistry*, D. Reidel Publishing Company (1984) 17 - 95.
- [64] R.G. Brereton, *Chemometrics*, Ellis Horwood, New York, (1990).
- [65] Handbuch zum Softwarepaket Pirouette V 1.1, InfoMetrix Inc., Seattle, USA, (1992).
- [66] J. Schwieters, H.-G. Cramer, T. Heller, U. Jürgens, E. Nihuis, J. Zehnpfenning and A. Benninghoven., *J. Vac. Sci. Technol.*, **A9** (1991), 2864.
- [67] J. Schwieters, H.-G. Cramer, T. Heller, U. Jürgens, E. Nihuis, J. Zehnpfenning and A. Benninghoven., *J. Vac. Sci. Technol.*, **A10** (1992) 284.
- [68] E. Nihuis, T. Heller, H. Feld and A. Benninghoven, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A7** (1989), 1823.
- [69] "Mikrosystemtechnik für Ingenieure", W. Menz and P. Bley, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1993.
- [70] H. H. Anderson und H.L. Bay in "Sputtering by Particle Bombardement I", R. Behrisch (Edt.), *Topics in Appl. Phys.*, **47** (1981) 186.
- [71] A. F. Hollemann und E. Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter Verlag Berlin, 91.- 100. Ausgabe (1985).
- [72] "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin Elmer, Physical Electronic Division, Eden Prairie, Minnesota, U.S.A. (1979).

## 10 Anhang



**Abb. 43 :** Lichtmikroskopische Aufnahmen der Sensorstrukturen. **a)** und **b)** Vorderseite des Chips mit Elektrodenstruktur, Kontaktflächen und Detektorfeld. **c)** Rückseite des Chips mit Heizungstruktur. **d)** Kontaktfläche der Heizung nach Bonden mit Golddraht und Verstärkung der Kontaktstelle durch Leitsilber.

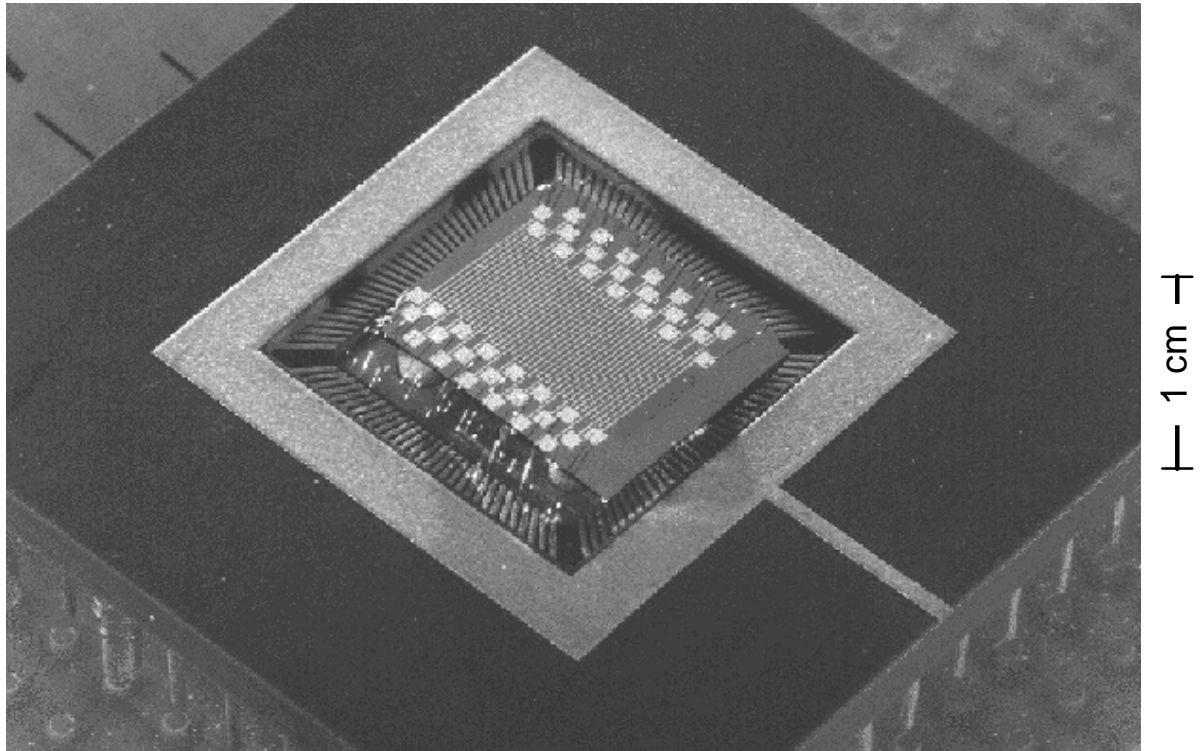


Abb. 44 : Photographie des kontaktierten Chips im Gehäuse.

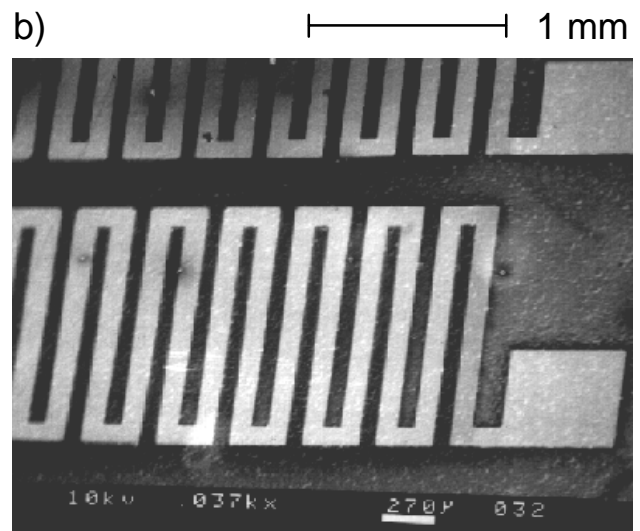
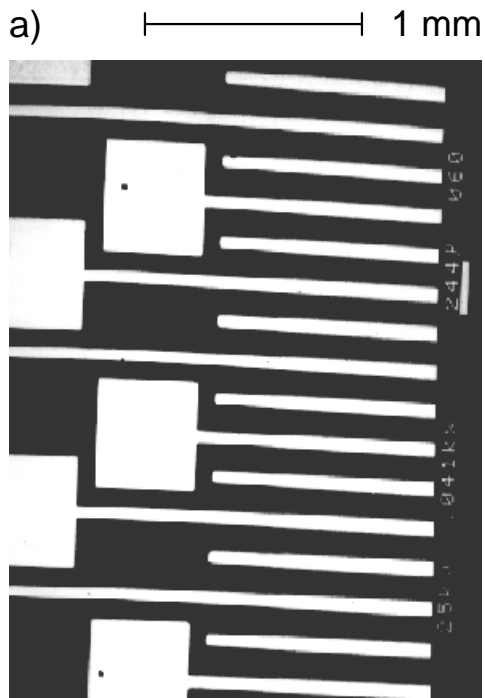
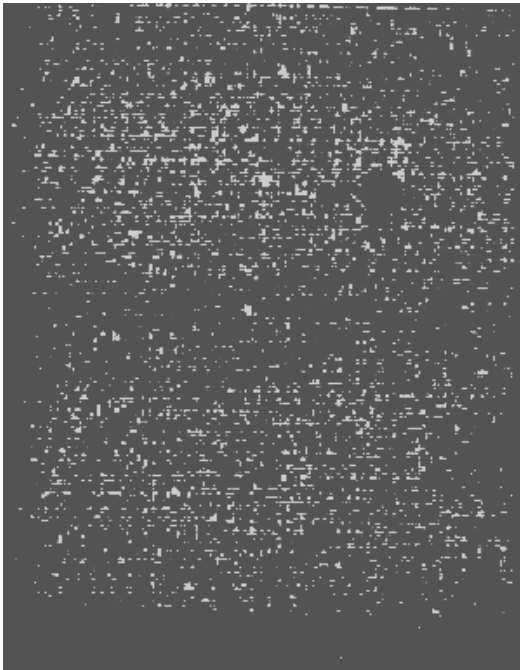
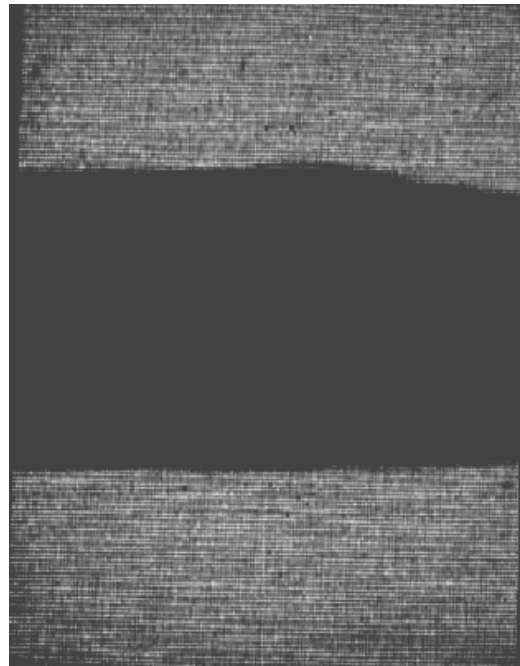


Abb. 45 : REM-Aufnahmen der Chipstrukturen direkt nach Fertigung. a) Elektrodenstrukturen mit Kontaktflächen. b) Heizungsstrukturen mit Kontaktflächen.

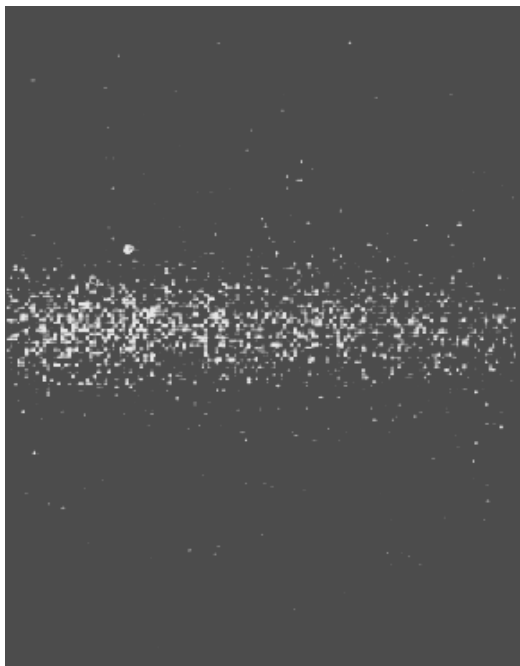
a) Pt nach 0 nm Abtrag



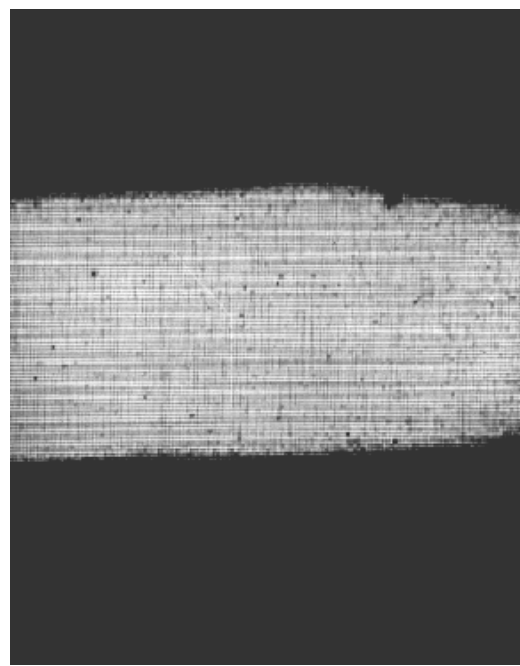
b) Pt nach 4 nm Abtrag

100  $\mu\text{m}$ 

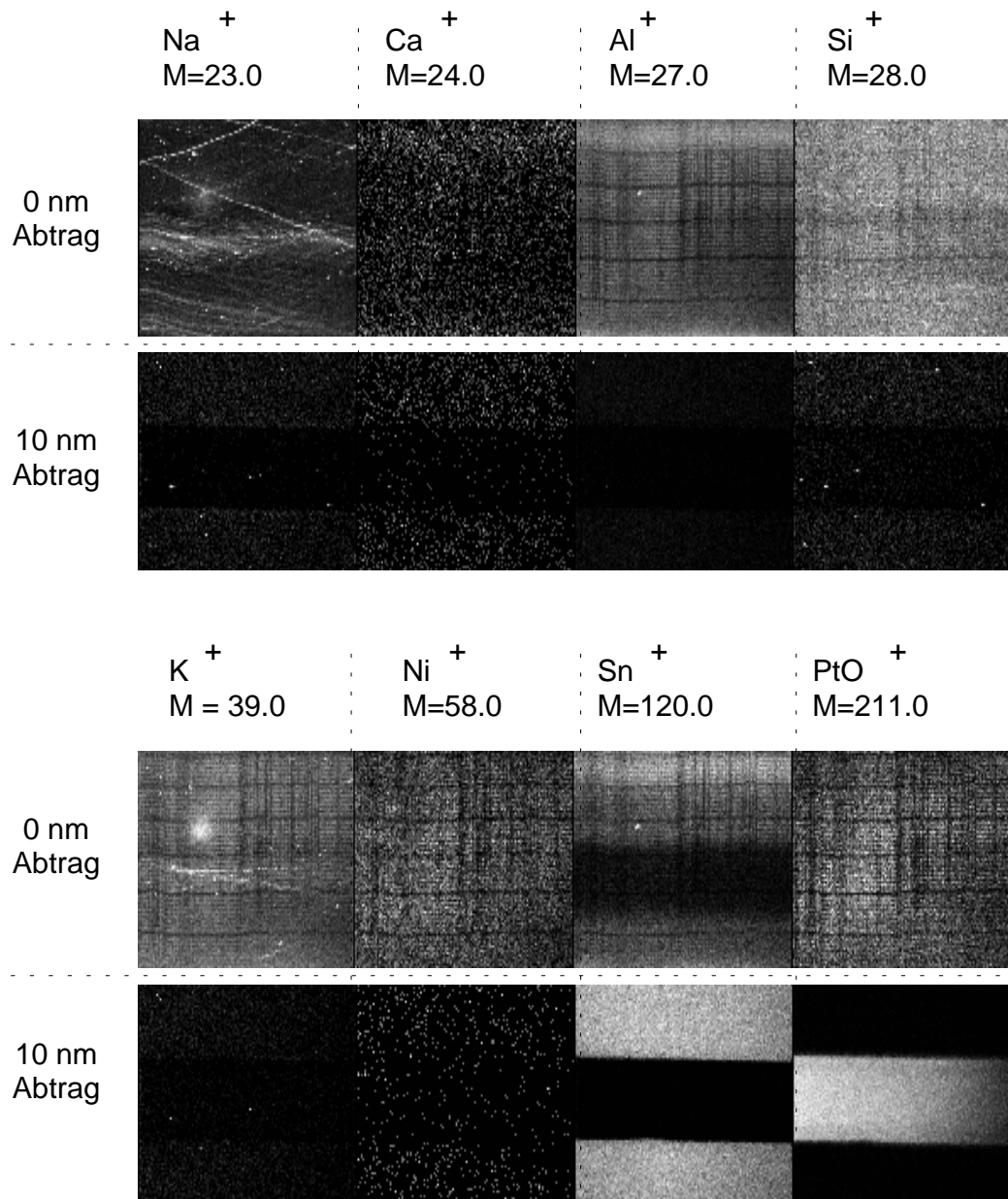
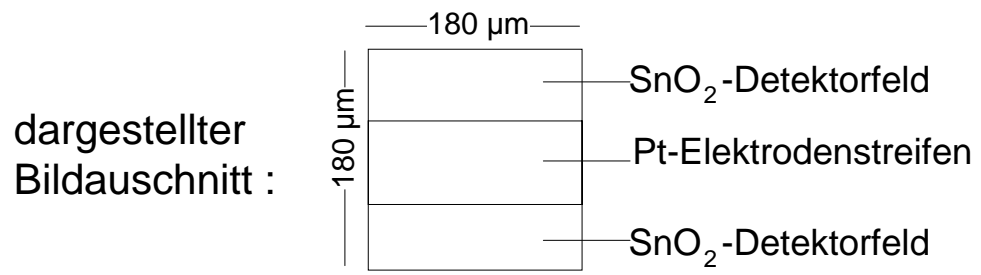
c) Sn nach 0 nm Abtrag



d) Sn nach 4 nm Abtrag

100  $\mu\text{m}$ 

**Abb. 46:** Platin und Zinn SAM-Elementverteilungsbilder des Detektorfeldbereiches zwischen zwei Pt-Elektroden nach einem Oberflächenabtrag von 0 nm und 4 nm. Hohe Elementkonzentration wird in der Abbildung durch hohe Helligkeit wiedergegeben.



**Abb. 47 :** TOF-SIMS-Bilder eines unbeschichteten SnO<sub>2</sub>-Chips nach einem Oberflächenabtrag von 0 nm und 3 nm. Hohe Intensität des Sekundärions wird in der Abbildung durch hohe Helligkeit wiedergegeben.