

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6220

**Katalytisch aktive CuO-Membranen
zur Selektivitätssteuerung
von Metalloxid-Gassensoren**

Frank Zudock

Institut für Instrumentelle Analytik
Projekt Mikrosystemtechnik

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

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
1998

Katalytisch aktive CuO-Membranen zur Selektivitätssteuerung von Metalloxid-Gassensoren

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
von der Fakultät für Chemie
der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte

DISSERTATION

von
Diplom-Chemiker
Frank Zudock

aus Pforzheim

Dekan	: Prof. Dr. Freyland
1. Gutachter	: Prof. Dr. H.J. Ache
2. Gutachter	: Prof. Dr. Fenske
Tag der mündlichen Prüfung	: 23.10.1998

KATALYTISCH AKTIVE CUO-MEMBRAN ZUR SELEKTIVITÄTSSTEUERUNG VON METALLOXID-GASSENSOREN

Halbleitende Metalloxide (MOX) werden für den Nachweis von gasförmigen Teilchen in der Luft verwendet. Da sich beim Kontakt mit dem zu detektierenden Gas durch eine Oberflächenreaktion ihr elektrischer Widerstand ändert, eignen sie sich als sensitive Schicht für Gassensoren. Die Selektivität des Detektormaterials wird üblicherweise durch die Auswahl des Metalloxids oder durch dessen Dotierung mit Fremdatomen beeinflusst. Im Rahmen dieser Arbeit soll ein neues Konzept zur Selektivitätseinstellung untersucht werden. Dieses Prinzip beruht darauf, daß auf dem Detektorfeld eine katalytisch aktive Schicht aus Kupferoxid aufgebracht wird. Dieses Oxid zeichnet sich dadurch aus, daß es eine hohe katalytische Aktivität für die Totaloxidation organischer Gase besitzt. Um eine Kupfer-Diffusion bei den herkömmlichen Sensorbetriebstemperaturen von ca. 350°C in das Detektormaterial zu verhindern, wurde zusätzlich eine Trennschicht zwischen Detektor- und Katalyseschicht eingesetzt. Hierfür wurden vier verschiedene Oxide (Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , CeO_2) untersucht.

Die Abscheidung der Trennschichten erfolgte mit zwei unterschiedlichen Präparationsverfahren: Physical Vapor Deposition (PVD) und Chemical Vapor Deposition (CVD). Nach einer dreimonatigen Wärmebehandlung der Dreischichtsysteme bei 350°C konnte sowohl mit SNMS-Tiefenprofilen (Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektroskopie) als auch mit RBS-Analysen (Rutherford-Rückstreu-Spektroskopie) festgestellt werden, daß nur gesputtertes Al_2O_3 (PVD) die Diffusion von Kupfer in die SnO_2 -Schicht verhindern kann. Dieses Oxid wurde nach der Präparation zwei Tage bei 350°C zwischengetempert, bevor die Kupferoxid-Schicht aufgebracht wurde. Mit XPS-Untersuchungen (Röntgenangeregte Photoelektronen-Spektroskopie) konnte nachgewiesen werden, daß durch eine Zwischentemperatur ein höherer Sauerstoffanteil auf der Oberfläche der Dünnschicht erreicht wurde. Die katalytische Membran aus Kupferoxid wurde durch HF-Sputtern (PVD) mit einem metallischen Target in einer Reaktivgasatmosphäre von 20% Sauerstoff in Argon bei $1 \cdot 10^{-3}$ mbar abgeschieden. Mit XPS-Untersuchungen ließ sich feststellen, daß hierbei zweiwertiges Kupferoxid hergestellt worden ist.

Für die gassensorische Prüfung wurden zunächst einfache Sensoren hergestellt, um den katalytischen Einfluß der Membran zu veranschaulichen. Hierzu wurden unbeschichtete Sensoren, die nur eine SnO_2 -Detektionsschicht besaßen, sowie Al_2O_3 bzw. $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ beschichtete Sensoren angefertigt. Danach wurden Leitfähigkeitsmessungen mit fünf Prüfgasen (CO , Ethanol, Toluol, Propan und NO_2) durchgeführt, um das Nachweisverhalten der drei unterschiedlichen Sensortypen zu vergleichen. Die Sensoren mit einer 29 nm dicken Al_2O_3 -Schicht zeigten bei Toluol, Ethanol und NO_2 eine Abschwächung des Sensorsignals, während bei CO und Propan das Nachweisverhalten gegenüber den SnO_2 -Sensoren gleich geblieben ist. Bei den Sensoren mit einer zusätzlichen CuO -Membran (30 nm) stellte man bei den beiden Prüfgasen Toluol und CO sogar ein größeres Sensorsignal fest als bei unbeschichteten Sensoren. Vermutlich ist dies auf eine verstärkte Adsorption dieser beiden Gase auf der CuO -Oberfläche zurückzuführen. Im Fall von Ethanol und NO_2 ließ sich durch eine katalytische Membran eine deutliche Abschwächung des Sensorsignals bewirken. Propan ergab unabhängig von der Beschichtung ein nahezu gleiches Signal. Weitere Untersuchungen, bei denen die Schichtdicke der Membran variiert worden ist, zeigten besonders bei den Prüfgasen CO und Toluol einen merklichen Einfluß auf das sensorische Verhalten.

Die durchgeführten Voruntersuchungen dienten dazu, einen Gassensor-Mikrochip, der auf einer Fläche von $9 \times 10 \text{ mm}^2$ 40 Sensorelemente enthält, mit der katalytischen CuO -Membran auszurüsten. Durch Strukturierung mit Schattenmaskentechnik wurde dieses Multisensorsystem in drei unterschiedlich beschichtete Bereiche aufgeteilt. Ein Drittel der 40 Sensorelemente blieb unbeschichtet, auf ein weiteres Drittel wurde eine 28 nm dicke Al_2O_3 -Trennschicht abgeschieden und auf das letzte Drittel wurde zusätzlich noch eine 58 nm dicke CuO -Schicht aufgebracht. Bei der gassensorischen Prüfung mit Ethanol, Propan CO und Toluol war eine starke Reduzierung des Nachweisverhaltens der Sensorfelder, die mit einer katalytisch aktiven CuO -Membran beschichtet waren, gegenüber dem unbeschichteten SnO_2 -Detektorfeld festzustellen. Durch eine Al_2O_3 -Beschichtung konnte hingegen bei NO_2 , CO und Propan eine Verstärkung des Sensorsignals im Vergleich zu einem unbeschichteten SnO_2 -Detektorfeld erreicht werden. Die effektive Ansprechzeit betrug bei allen Sensorfeldern < 35 sec, während sie nur im Fall von NO_2 durch die beiden Beschichtungen deutlich angestiegen ist. Mit Hilfe einer Hauptkomponenten-Analyse (PCA) konnte dargestellt werden, daß dieser beschichtete Mikrochip die Fähigkeit besitzt, ein $\text{CO}/\text{Ethanol}$ Gasgemisch trotz der Dominanz des Alkoholsignals von den beiden Einzelgasen zu unterscheiden.

Die gassensorischen Untersuchungen machten deutlich, daß durch eine CuO -Membran eine erhebliche Empfindlichkeitsveränderung bei der Detektion von verschiedenen Gasen im Vergleich zum unbeschichteten Zinndioxid erreicht werden kann. Außerdem ist es durch Auswahl des Beschichtungsmaterials (Al_2O_3 oder $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) sowie durch eine Dickenvariation möglich, das Nachweisverhalten von unterschiedlichen Gasen am SnO_2 -Detektor zu beeinflussen.

CATALYTIC ACTIVE CUO-MEMBRANE TO TUNE THE SELECTIVITY OF METAL OXIDE GAS SENSORS

Semiconducting metal oxides (MOX) are used to detect gases in ambient air. It is well-known that the electronic conductivity of a MOX thin film layer changes as a result of interactions with gases. The selectivity of a detector layer is mainly influenced by the detector material itself or by doping with other metal atoms. This work presents a new concept to tune the selectivity. The basis is a catalytic membrane of copper oxide, which is deposited on the detector material. This oxide was used because of its high ability to oxidise carbon containing gases to CO₂. An additional thin film between the catalytic and the detector layer was necessary to prevent the diffusion of copper, which can occur at sensor temperatures of 350°C.

Four different oxides (Al₂O₃, SiO₂, MgO, CeO₂) and two different preparation methods (Physical Vapor Deposition = PVD and Chemical Vapor Deposition = CVD) were applied to establish these separation layers. Three layer systems were prepared and annealed for three months at a temperature of 350°C. The depth profile analysis with Secondary-Neutral-Mass-Spectroscopy (SNMS) and Rutherford-Backscattering-Spectroscopy analysis (RBS) showed, that only sputtered alumina (PVD) avoided copper penetration into the SnO₂ layer. This intermediate oxide had to be annealed for two days at a temperature of 350°C, before a catalytic membrane was deposited. The analysis with X-Ray Photoelectron-Spectroscopy (XPS) demonstrated that using this preparation step a higher oxygen level was reached on the alumina surface. The catalytic membrane of copper oxide was deposited by hf-sputtering (PVD) with a metal target in a reactive atmosphere of 20% oxygen in argon at a pressure of 1·10⁻³ mbar. XPS analysis showed that copper (+II) oxide was produced.

For gas sensoric measurements simple sensors were prepared to demonstrate the effect of the catalytic membrane. For this purpose coated alumina and CuO/Al₂O₃- sensors were compared to uncoated SnO₂-sensors. Five different gases (propane, ethanol, toluene, CO und NO₂) were exposed to three different gas sensor types in order to test their sensoric response. When exposed to toluene, ethanol and NO₂, the signal of alumina coated sensors (29 nm) decreased in comparison to uncoated ones, whereas almost similar sensor signals were observed when they were exposed to CO and propane. However, the sensors with an additional CuO membrane of 30 nm showed an increase in the sensor signal when exposed to toluene and CO. The fact that the sensoric behaviour of toluene and CO is changed can probably be attributed to a stronger adsorption of both gases on the CuO surface. The catalytic membrane causes an enormous decrease in the sensor signal when the sensors with CuO were exposed to ethanol and NO₂. Propane showed to be independent of the coating as similar sensor signals were observed. Variation of the membrane thickness demonstrated that with CO and toluene the sensoric response is highly affected through the coating.

The intention of these previous examinations was to coat a gas sensor microchip containing 40 sensor elements placed on an area of 9 x10 mm² with a catalytic layer. The multisensor system was divided into three areas by means of a shadow masking technique. One third of these 40 sensor elements was uncoated, 1/3 had a 28 nm thick Al₂O₃ separation layer and 1/3 was coated with an additional 58 nm thick CuO layer. Gas sensoric measurements with ethanol, propane, CO and toluene using sensors with a catalytic active CuO membrane showed a decrease in the sensor signal compared to measurements with uncoated ones. An increase in the sensor signal was reached, which could be particularly observed with NO₂, CO and propane. With an alumina layer an increase in the sensor signal was observed. The response times of all different sensor elements were <35 seconds. Only NO₂ showed higher response times due to the coating. Principle component analysis (PCA) demonstrated, that this coated sensor chip was able to distinguish a mixture of CO/Ethanol from the single gases despite the high influence of the alcohol.

All gas sensoric measurements with sensors containing a CuO membrane showed a considerable sensitivity change for different gases compared to those without a coating. A choice of the coating material (Al₂O₃ or CuO/Al₂O₃) and a thickness variation could affect the sensoric response for the different gases at the SnO₂-detector as well.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG	1
2	EXPERIMENTELLES KONZEPT	3
3	GRUNDLAGEN	5
3.1	Funktionsweise von Metalloxid-Gassensoren	5
3.2	Selektivitätssteuerung bei Metalloxid-Gassensoren	7
3.2.1	Dotierung	7
3.2.2	Beschichtung	8
3.3	Signalauswertung von Metalloxid-Sensoren	9
3.3.1	Definitionen	9
3.3.2	Hauptkomponenten-Analyse (PCA)	11
3.4	Physikalische Gasphasenabscheidung (PVD)	12
3.5	Heterogene Katalyse mit Kupferoxid	13
4	ANALYTISCHE METHODEN	15
4.1	Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS)	15
4.2	Röntgenangeregte Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)	17
4.3	Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)	19
4.4	Rutherford-Rückstreu-Spektroskopie (RBS)	20
4.5	Rasterkraft-Mikroskopie (SFM)	22
5	EXPERIMENTELLE ANLAGEN, BETRIEBSBEDINGUNGEN UND VORBEREITENDE UNTERSUCHUNGEN	23
5.1	Gassensorische Prüfverfahren	23
5.1.1	Sensormeßstand	23
5.1.2	Berechnung der Sensorsignale	25
5.1.3	Verwendete Prüfgase	26
5.1.4	Referenzmeßgeräte	26
5.2	SNMS-Anlage INA 3	28
5.2.1	Betriebsbedingungen	29
5.2.2	Detektionsfaktoren	30
5.2.3	Tiefenvorschub	31
5.2.4	Tiefenauflösung	32

5.3	Oberflächenanalysen-Anlage Max 200	34
5.3.1	XPS-Untersuchungen	34
5.3.2	AES-Untersuchungen im Rasterverfahren (SAM)	36
5.4	Hochfrequenz-Sputteranlage für PVD-Beschichtungen	36
5.4.1	Herstellung von Oxidschichten	36
5.4.2	Herstellung der Testsensorstruktur durch Schattenmaskentechnik	37
5.4.3	Herstellung der Mikrochipstruktur durch Schattenmaskentechnik	38
5.5	Analysenapparatur für SFM	40
5.6	Analysenapparatur für RBS	40
6	PRÄPARATION UND CHARAKTERISIERUNG DER TRENNSCHICHTEN	41
6.1	SNMS-Untersuchung zur Diffusionsstabilität	41
6.1.1	Trennschichten ohne Zwischentemperung	42
6.1.2	Zwischentemperung der Trennschichten	50
6.2	RBS-Untersuchung zur Diffusionsstabilität	53
6.2.1	Dreischichtsystem nach Herstellung	53
6.2.2	Dreischichtsystem nach Wärmebehandlung	54
6.3	Untersuchung von PVD-Aluminiumoxid mit oberflächenanalytischen Methoden	55
6.3.1	XPS-Untersuchung	56
6.3.2	SFM-Oberflächenuntersuchung	60
6.4	Diskussion und Zusammenfassung der Untersuchungen zur Cu-Diffusion	61
7	PRÄPARATION UND CHARAKTERISIERUNG DER KUPFEROXID-SCHICHT	63
7.1	Ergebnisse der XPS-Untersuchung	63
7.1.1	Chemische Speziation von PVD-Kupferoxid	64
7.1.2	Quantifizierung von PVD-Kupferoxid und Bewertung	65
8	GASSENSORISCHE UNTERSUCHUNGEN	67
8.1	Optimierung der Struktur des Multischichtensors	67
8.1.1	Kupferoxid-Schicht mit einer Fläche von $5 \times 15 \text{ mm}^2$	67
8.1.2	Kupferoxid-Schicht mit einer Fläche von $4 \times 15 \text{ mm}^2$	70
8.1.3	Ansprechzeiten der Testsensoren	72
8.2	Sensorische Prüfung mit optimierter Trennschichtdicke	74
8.2.1	Temperaturverhalten der katalytischen Membran	74
8.2.2	Vergleich der Sensorsignale für verschiedene Gase bei unterschiedlichen Konzentrationen	76
8.2.3	Signalmuster unterschiedlich beschichteter Einzelsensoren	85

8.3	Dickenvariation der Beschichtungen	87
8.3.1	Detektion von 500 ppm Ethanol	88
8.3.2	Detektion von 500 ppm Propan	89
8.3.3	Detektion von 500 ppm Kohlenmonoxid	90
8.3.4	Detektion von 500 ppm Toluol	91
8.3.5	Detektion von 10 ppm Stickstoffdioxid	92
8.3.6	Bewertung der CuO-Beschichtung für die sensorische Leistung	93
8.4	Ergebnisse der katalytischen Untersuchungen	95
8.4.1	Detektion und Konzentrationsmessung von Ethanol	96
8.4.2	Detektion und Konzentrationsmessung von Propan	98
8.4.3	Detektion und Konzentrationsmessung von Kohlenmonoxid	99
8.4.4	Detektion und Konzentrationsmessung von Toluol	100
8.4.5	Bewertung der CuO-Beschichtung im Hinblick auf CO ₂ -Bildung und Leitfähigkeitsveränderung	101
8.5	Resümée der gassensorischen Ergebnisse der Testsensoren mit CuO-Membran	103
9	GASSENSOR-MIKROCHIP MIT KATALYTISCHER CUO-MEMBRAN	105
9.1	Entwicklung eines Präparationsverfahrens	105
9.1.1	Beschichtung mit einer CuO-Schicht	105
9.1.2	Mikrochip mit Pt-Elektroden unter der SnO ₂ -Schicht	106
9.1.3	Beschichten eines Mikrochips mit streifenförmiger Anordnung der CuO-Schicht	107
9.2	Sensorische Prüfung des Mikrochips mit einem dreifach unterteilten Detektorfeld	109
9.2.1	Detektion von Ethanol (Mikrochip)	110
9.2.2	Detektion von Propan (Mikrochip)	111
9.2.3	Detektion von Kohlenmonoxid (Mikrochip)	113
9.2.4	Detektion von Toluol (Mikrochip)	114
9.2.5	Detektion von Stickstoffdioxid (Mikrochip)	115
9.2.6	Signalmuster eines unterschiedlich beschichteten Mikrochips	116
9.2.7	Bewertung der sensorischen Leistung	118
10	ZUSAMMENFASSUNG	121
11	LITERATUR	125
12	ANHANG	129

Abbildungsverzeichnis

Abb.1: Schematischer Aufbau des Metalloxid-Testsensors.....	3
Abb.2: Verlauf des elektrischen Widerstandes eines SnO ₂ -Sensors.....	9
Abb.3: Berechnung der Nachweisgrenze mit Hilfe der Empfindlichkeitskurve	10
Abb.4: Schematisches Prinzip des HF-Magnetron-Sputterns	12
Abb.5: Schematisches Prinzip der Rutherford-Rückstreu-Spektroskopie (RBS)	20
Abb.6: Schematisches Prinzip der Rasterkraft-Mikroskopie (SFM)	22
Abb.7: Schematischer Aufbau des Sensormeßstands für Leitfähigkeitssensoren	23
Abb.8: Schematischer Aufbau der Analysenanlage INA-3.....	28
Abb.9: HFM-Prinzip	29
Abb.10: Definition der Tiefenauflösung.....	32
Abb.11: Schematischer Aufbau der Analysenapparatur MAX 200.....	34
Abb.12: Beschichtungsabfolge zur Herstellung eines dreischichtigen Testsensors.....	38
Abb.13: Schematischer Schichtaufbau des Gassensor-Mikrochips.	39
Abb.14: Schematische Darstellung des Gassensor-Mikrochips mit 40 Sensorelementen.....	39
Abb.15: Experimenteller Aufbau der Rutherford-Rückstreu-Spektroskopie (RBS).....	40
Abb.16: SNMS-Tiefenprofil von CuO/SiO ₂ /SnO ₂ auf einem SiO ₂ /Si-Substrat nach Herstellung.....	42
Abb.17: SNMS-Tiefenprofil von CuO/SiO ₂ /SnO ₂ auf einem SiO ₂ /Si-Substrat nach Wärmebehandlung der Schichten für drei Monate bei 350°.....	43
Abb.18: SNMS-Tiefenprofil von CuO/Al ₂ O ₃ /SnO ₂ auf einem SiO ₂ /Si-Substrat nach Herstellung.....	46
Abb.19: SNMS-Tiefenprofil von CuO/Al ₂ O ₃ /SnO ₂ auf einem SiO ₂ /Si-Substrat nach dreimonatiger Wärmebehandlung bei 350°C.....	47
Abb.20: Ablauf der Schichtpräparation mit Zwischentemperschritten.....	50
Abb.21: SNMS-Tiefenprofil von CuO/SiO ₂ /SnO ₂ auf einem SiO ₂ /Si-Substrat nach Wärmebehandlung (zwischengetemperte SiO ₂ - und SnO ₂ -Schichten)	51
Abb.22: SNMS-Tiefenprofil von CuO/Al ₂ O ₃ /SnO ₂ auf einem SiO ₂ /Si-Substrat nach einer Wärmebehandlung (zwischengetemperte Al ₂ O ₃ - und SnO ₂ -Schichten).	52
Abb.23: RBS-Spektrum von CuO/SiO ₂ /SnO ₂ -Schichten nach Herstellung (zwischengetemperte SnO ₂ - und SiO ₂ -Schicht).	53
Abb.24: RBS-Spektrum von CuO/SiO ₂ /SnO ₂ und CuO/Al ₂ O ₃ /SnO ₂ nach dreimonatiger Wärmebehandlung bei 350°C.....	54
Abb.25: XPS-Spektrum von PVD-Aluminiumoxid nach Herstellung	56
Abb.26: XPS-Spektrum von PVD-Aluminiumoxid nach zweitägiger Zwischentemperung.....	58
Abb.27: Seitenansicht eines SFM-Bildes einer gesputterten Aluminiumoxid-Oberfläche..	60
Abb.28: XPS-Spektrum von PVD-Kupferoxid nach zweitägiger Temperung bei 350°C..	64
Abb.29: XPS-Spektrum von PVD-Kupferoxid nach Temperung.....	65
Abb.30: Widerstandsverlauf bei Exposition mit 50 und 100 ppm CO (50% r.F.).....	68
Abb.31: Widerstandsverlauf bei Prüfgasexposition mit 50 und 100 ppm Kohlenmonoxid.....	71
Abb.32: Vergleich der Ansprechzeiten t ₉₀ für vier verschiedenen Gase bei 350°C.....	72
Abb.33: Vergleich der Sensorsignale von SnO ₂ -, Al ₂ O ₃ /SnO ₂ - und CuO/Al ₂ O ₃ /SnO ₂ -Sensoren zwischen 200 und 450°C bei einer CO-Prüfgaskonzentration von 500 ppm (50%r.F)..	75
Abb.34: Empfindlichkeitskurven der drei unterschiedlichen Sensortypen für Ethanol (50%r.F.).....	77

Abb.35: Empfindlichkeitskurven der drei unterschiedlichen Sensortypen für Propan (50%r.F).....	78
Abb.36: Empfindlichkeitskurven der drei unterschiedlichen Sensortypen für CO (50%r.F).....	79
Abb.37: Empfindlichkeitskurven der drei unterschiedlichen Sensortypen für Toluol (50%r.F).	80
Abb.38: Empfindlichkeitskurven der drei unterschiedlichen Sensortypen für NO ₂ (50%r.F).....	82
Abb.39: Hauptkomponentendiagramm eines Arrays aus acht Sensoren bei Zumischung von 100 ppm CO, 100 ppm Ethanol und bei einem Gemisch aus beiden.....	85
Abb.40: Gewichte der Hauptkomponenten 1 (schwarze Punkte) und 2 (graue Punkte) eines Sensorarrays aus 8 Einzelsensoren	86
Abb.41: Vergleich der relativen Sensorsignale bei 500 ppm Ethanol.	88
Abb.42: Vergleich der relativen Sensorsignale bei 500 ppm Propan	89
Abb.43: Vergleich der relativen bei 500 ppm CO.....	90
Abb.44: Vergleich der relativen bei 500 ppm Toluol.....	91
Abb.45: Vergleich der relativen Sensorsignale bei 10 ppm NO ₂	92
Abb.46: Vergleich der Umsetzung von Ethanol zu CO ₂ an verschiedenen Sensortypen.....	96
Abb.47: Vergleich der Umsetzung von Propan zu CO ₂ an verschiedenen Sensortypen.....	98
Abb.48: Vergleich der Umsetzung von CO zu CO ₂ an verschiedenen Sensortypen.....	99
Abb.49: Vergleich der Umsetzung von Toluol zu CO ₂ an verschiedenen Sensortypen..	100
Abb.50: Schematische Teilvorgänge an den drei unterschiedlichen Schichten.	104
Abb.51: Beschichtung des SnO ₂ -Detektorfeldes mit einer Al ₂ O ₃ -Trennschicht und einer CuO- Membran. Das SnO ₂ -Detektorfeld ist zu 2/3 mit Al ₂ O ₃ und zu 1/3 mit CuO bedeckt.....	105
Abb.52: Beschichtung eines SnO ₂ -Mikrochipsensors... ..	107
Abb.53: SAM-Bild der gesputterten CuO-Streifen.	108
Abb.54: Drei Empfindlichkeitskurven eines dreifach unterteilten Mikrochips für Ethanol.....	110
Abb.55: Drei Empfindlichkeitskurven eines dreifach unterteilten Mikrochips für Propan	111
Abb.56: Drei Empfindlichkeitskurven eines dreifach unterteilten Mikrochips für CO	113
Abb.57: Drei Empfindlichkeitskurven eines dreifach unterteilten Mikrochips für Toluol	114
Abb.58: Drei Empfindlichkeitskurven eines dreifach unterteilten Mikrochips für NO ₂	115
Abb.59: Hauptkomponentendiagramm der Signale bei 100 ppm CO und 100 ppm Ethanol und deren Mischung bei Einsatz eines dreifach unterteilten Gassensor-Mikrochips.....	116
Abb.60: Gewichte der Hauptkomponenten 1 (schwarze Punkte) und 2 (graue Punkte) eines Gassensor-Mikrochips bei 100 ppm CO und 100 ppm Ethanol und deren Mischung.	117
Abb.62: SNMS-Tiefenprofil von Al ₂ O ₃ (PVD) auf SiO ₂ -Si-Substrat	129
Abb.63: SNMS-Tiefenprofil von CuO/MgO/SnO ₂ nach Wärmebehandlung.....	129
Abb.64: SNMS-Tiefenprofil von CuO/CeO ₂ /SnO ₂ nach Wärmebehandlung.....	129
Abb.65: SNMS-Tiefenprofil von CuO/Al ₂ O ₃ (CVD)/SnO ₂ nach Wärmebehandlung.....	130
Abb.66: SNMS-Tiefenprofil von CuO/SiO ₂ (CVD)/SnO ₂ nach Wärmebehandlung.....	130
Abb.67: XPS-Spektrum von PVD-Aluminiumoxid.....	130
Abb.68: SNMS-Tiefenprofil von Sensor CuO/Al ₂ O ₃ /SnO ₂ nach einmonatigem Sensorbetrieb	131
Abb.69: FT-IR-Spektren aus dem Abgasstrom von drei unterschiedlichen.....	131
Abb.70: Bild eines Gassensor-Mikrochips auf einem PGA-Gehäuse.....	131

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Verwendete Prüfgase	26
Tabelle 2:	Optimierte SNMS-Betriebsbedingungen zur Analyse von dünnen Schichten	30
Tabelle 3:	Relative Detektionsfaktoren bei SNMS mit 50% HFM	31
Tabelle 4:	Tiefenvorschub z (Betriebsbedingungen siehe Tab.2).	31
Tabelle 5:	Vergleich der relativen Tiefenauflösung $\Delta z/z$ im DB- und HF-Modus	33
Tabelle 6:	Wirkungsquerschnitt σ für die Photoelektronenemission nach Scofield	35
Tabelle 7:	Sputter-Parameter für die Herstellung von Oxidschichten	37
Tabelle 8:	Vergleich der Gesamtschichtdicke z_{Ges} und der Schichtübergangsbreite (Trennschichtmaterial SiO_2)	44
Tabelle 9:	Vergleich der Gesamtschichtdicke z_{Ges} und der Schichtübergangsbreite (Trennschichtmaterial Al_2O_3)	47
Tabelle 10:	Vergleich der rel. Atomkonzentration von PVD-Aluminiumoxid	59
Tabelle 11:	Vergleich der rel. Atomkonzentrationen von PVD-Kupferoxid	66
Tabelle 12:	Vergleich der Grundwiderstände R_0 von drei unterschiedlichen Sensortypen	68
Tabelle 13:	Vergleich der Grundwiderstände R_0 von drei unterschiedlichen Sensoren	70
Tabelle 14:	Schichtdicken der drei verschiedenen Testsensoren	74
Tabelle 15:	Schichtdicken z der drei verschiedenen Sensoren	76
Tabelle 16:	Vergleich der Empfindlichkeiten, der Nachweisgrenzen und der Ansprechzeiten für Ethanol von SnO_2 -, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ - und $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ -Sensoren	77
Tabelle 17:	Vergleich der Empfindlichkeiten, der Nachweisgrenzen und der Ansprechzeiten für Propan von SnO_2 -, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ - und $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ -Sensoren	78
Tabelle 18:	Vergleich der Empfindlichkeiten, der Nachweisgrenzen und der Ansprechzeiten für CO von SnO_2 -, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ - und $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ -Sensoren	80
Tabelle 19:	Vergleich der Empfindlichkeiten, der Nachweisgrenzen und der Ansprechzeiten für Toluol von SnO_2 -, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ - und $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ -Sensoren	81
Tabelle 20:	Vergleich der Empfindlichkeiten, der Nachweisgrenzen und der Ansprechzeiten für NO_2 von SnO_2 -, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ - und $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ -Sensoren	82
Tabelle 21:	SnO_2 -Sensoren mit unterschiedlichen Al_2O_3 - und CuO -Dicken	87
Tabelle 22:	Schichtdicke z der drei verschiedenen Sensoren, sowie der Grundwiderstand R_0	96
Tabelle 23:	Schichtdicken z der drei verschiedenen Sensorfelder, sowie die gemittelten Grundwiderstände R_0 bei 350°C des hergestellten Mikrochips	109
Tabelle 24:	Vergleich der drei unterschiedlichen Sensorfelder hinsichtlich ihrer Empfindlichkeiten, Nachweisgrenzen und effektiven Ansprechzeit für Ethanol	111
Tabelle 25:	Vergleich der drei unterschiedlichen Sensorfelder hinsichtlich ihrer Empfindlichkeiten, Nachweisgrenzen und effektiven Ansprechzeit für Propan	112
Tabelle 26:	Vergleich der drei unterschiedlichen Sensorfelder hinsichtlich ihrer Empfindlichkeiten, Nachweisgrenzen und effektiven Ansprechzeit für CO	113
Tabelle 27:	Vergleich der drei unterschiedlichen Sensorfelder hinsichtlich ihrer Empfindlichkeiten, Nachweisgrenzen und effektiven Ansprechzeit für Toluol	114
Tabelle 28:	Vergleich der drei unterschiedlichen Sensorfelder hinsichtlich ihrer Empfindlichkeiten, Nachweisgrenzen und effektiven Ansprechzeit für NO_2	115

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Für verschiedenste Anwendungen, vornehmlich aber bei Produkten des Massenmarktes, ist eine preiswerte Gassensorik gefragt, die z. B. Abgase kontrolliert, Luftqualität überwacht oder Küchengerüche erfaßt. Dabei ist häufig eine vollständige analytische Prüfung im Sinne einer genauen quantitativen Bestimmung von möglichst vielen in der zu charakterisierenden Atmosphäre nicht beabsichtigt. Vielmehr besteht die gasanalytische Aufgabe darin, die Luftzusammensetzung zu klassifizieren, beispielsweise hinsichtlich des Vorkommens einer Gruppe von Schadstoffen oder bezüglich des Zustandes eines gasemittierenden Prozesses, den es zu kontrollieren gilt. Dazu werden Gassensorsysteme benötigt, die meist eine hohe Empfindlichkeit, ein der Anwendung entsprechendes Unterscheidungsvermögen für Gase und eine hohe Langzeitstabilität aufweisen sollen. Für Regelungsaufgaben sind häufig Ansprechzeiten von wenigen Sekunden gefragt. Darüber hinaus sollten Systeme dieser Art möglichst einen geringen Energiekonsum aufweisen und einfach aufgebaut sein. Eine der wichtigsten Anforderungen für eine solche Zubehörkomponente eines Massenproduktes ist jedoch ein möglichst geringer Preis.

Sensorsysteme, die auf der Basis der gasabhängigen elektrischen Leitfähigkeit von halbleitenden Metalloxiden (MOX) [1, 2] arbeiten, sind prinzipiell zum empfindlichen Nachweis verschiedener Gase geeignet und können zu besonders niedrigen Preisen hergestellt werden. Derzeit wird überwiegend Zinndioxid verwendet. Der Vorteil von SnO_2 -Sensoren gegenüber anderen Metalloxiden liegt in der hohen Empfindlichkeit, der vergleichsweise guten Langzeitstabilität, sowie der kostengünstigen Herstellbarkeit mit Standardtechnologien.

Die Selektivität eines Metalloxids [3, 4], d.h. die Fähigkeit, ein bestimmtes Gas aus einem Gasmischungsverhältnis vorzuziehen, wird üblicherweise durch die Auswahl des halbleitenden Metalloxids, sowie durch dessen Dotierung mit verschiedenen Metallatomen zu erreichen versucht. Daneben kann dies auch durch eine unterschiedliche Kristallinität des Detektormaterials, durch Variation der Sensorbetriebstemperatur, sowie einem der Anwendung anzupassenden Sensoraufbau beeinflusst werden. Ein einzelner Sensor reicht jedoch selten aus, genügend Unterscheidungsvermögen für Gase zu erreichen, um die geforderte Klassifizierung eines Prozeßgases zu erreichen. Dies läßt sich allerdings mit einem Sensorarray –einer Anordnung mehrerer Metalloxid-Sensoren mit unterschiedlichem Empfindlichkeitsmuster– erreichen. Es kann dabei gascharakteristische Leitfähigkeitsmuster mit hohem Selektionsvermögen liefern.

Am Institut für Instrumentelle Analytik (IFIA) des Forschungszentrums Karlsruhe ist ein Mikrochip mit MOX-Gasdetektion für die Anwendung zur Massenproduktion entwickelt worden, der ein solches Array auf besonders einfache, und deswegen kostengünstige Weise, realisiert. Ein Metalloxidfeld wird durch parallele Elektroden in Sensorsegmente unterteilt, deren sensorische Eigenschaften durch Gradiententechnik differenziert wird. Wesentlicher Bestandteil dieser Technik ist eine kontrollierte Variation der Membrandicke, die auf dem Metalloxid

aufgebracht wird. Dadurch kann der Gaszugang zu den einzelnen Sensorelementen variiert werden, wodurch sich deren Selektivität differenzieren läßt.

Im Rahmen der Doktorarbeit soll ein neues Konzept zur Selektivitätseinstellung untersucht werden. Dieses Prinzip beruht darauf, daß auf dem Detektorfeld des Metalloxids eine katalytisch aktive Schicht aufgebracht wird. Diese soll Gasumwandlungen bewirken bevor das Analysegas den Gasetektor erreicht. Das neuartige Prinzip einer solchen Membran sieht vor, durch ihre spezifische Katalysewirkung organische Gase partiell oder ganz zu Kohlendioxid zu oxidieren, wodurch sie auf dem SnO₂-Detektor nur eine geringfügige Leitfähigkeitsveränderung hervorrufen. Andere Gase, die vom Katalysator chemisch nicht verändert werden, ergeben ein Sensorsignal, welches etwa dem des unbeschichteten Sensors entspricht.

Ziel der hier vorliegenden Arbeit war es, die Beschichtung eines SnO₂-Dünnschichtensors mit einer katalytischen Membran aus Kupferoxid zu entwickeln. Hierfür war zuerst ein Verfahren zur Herstellung eines Multischichtsystems mit Kupferoxid auszuarbeiten, das auch bei den gassensorisch notwendigen Betriebstemperaturen von einigen 100°C über lange Zeit stabile Schichtgrenzen besitzt. Es war eine Trennschicht zwischen Zinndioxid und Kupferoxid zu entwickeln, für die verschiedene Materialien erprobt wurden. Die Schichtzusammensetzung des Sensors, sowie dessen Schichtaufbau waren mit oberflächenanalytischen und tiefenauflösenden Verfahren zu charakterisieren. Um den Schichtaufbau zu untersuchen, wurden Tiefenprofile mit Sekundär-Neutrarteilchen-Massenspektrometrie (SNMS) aufgenommen. Durch Rutherford-Backscattering Spektroskopie (RBS) erfolgte eine weitere tiefenauflösende Charakterisierung des neuentwickelten Dreischichtsystems. Der chemische Zustand der Metalloxide im Oberflächenbereich wurde dabei mit röntgenangeregter Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) bestimmt. Die Oberflächenbeschaffenheit der Trennschicht wurde mit Rasterkraft-Mikroskopie (SFM) untersucht.

Nachdem eine geeignete Schichtzusammensetzung für das Dreischichtsystem ausgearbeitet worden ist, sind an einfach aufgebauten Testsensoren Leitfähigkeitsmessungen in verschiedenen Prüfgasatmosphären durchgeführt worden. Damit sollte die Wirkung der hergestellten Membranen auf die Sensorreaktion, vor allem im Hinblick auf die Empfindlichkeit der Gasetektion im Vergleich zu unbeschichteten SnO₂-Sensoren gezeigt werden. Abschließend wurden die Ergebnisse an den Testsensoren dazu genutzt, um das Mikroarray des Gassensorchips mit einer katalytischen Membran auszurüsten und so deren Einsatzfähigkeit zur Selektionssteuerung des Gasnachweises zu demonstrieren.

2 Experimentelles Konzept

Anhand von einfach aufgebauten Testsensoren (siehe Abb.1), welche eine SnO_2 -Schicht zwischen zwei Platinelektroden besitzen, wurde zunächst die Vertikalstruktur des Dreischichtsystems mit einer katalytisch wirksamen Membran entwickelt. Für den Aufbau der Sensorstruktur wurde einseitig poliertes SiO_2 -Quarzglas verwendet. Als Katalysatormaterial wurde Kupfer-(+II)-oxid ausgewählt, das aufgrund seiner katalytischen Eigenschaften für die Totaloxidation von organischen Gasen und Dämpfen (sog. Volatile Organic Compound = VOC) [5] eingesetzt wird. Die katalytische Membran mit einer Fläche von $5 \times 15 \text{ mm}^2$ befindet sich zwischen den beiden Platinelektroden. Dadurch wird eine vollständige Bedeckung des Detektormaterials erreicht.

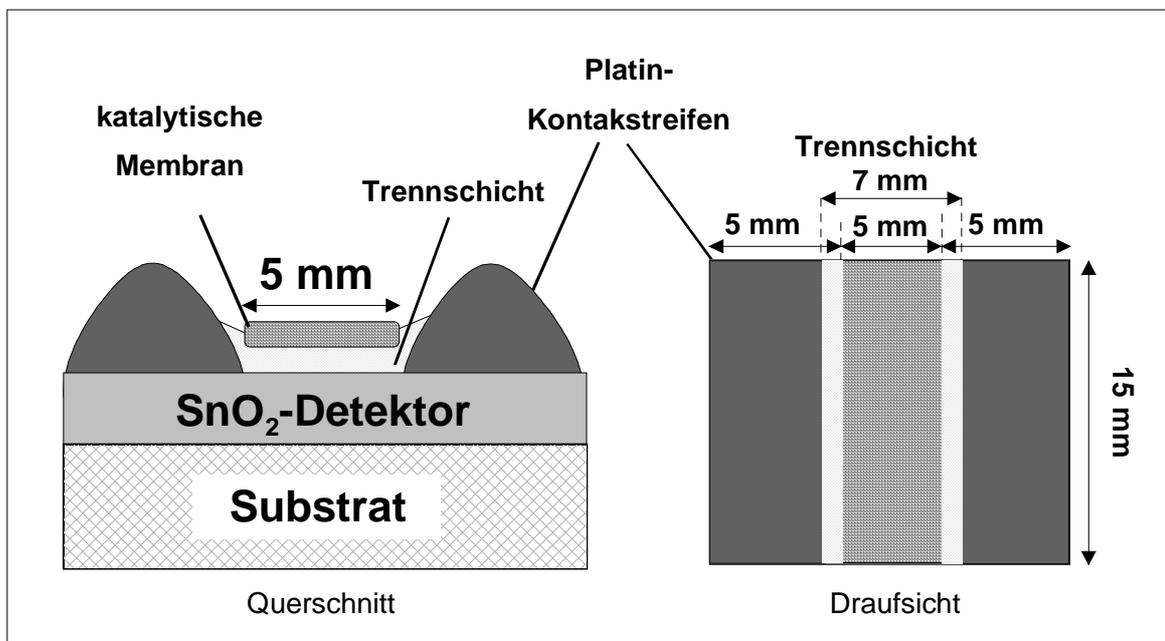


Abb.1: Schematischer Aufbau des Metalloxid-Testsensors

Der Kupferoxid-Katalysator ist ein p-Halbleiter und besitzt bei den üblichen Sensorbetriebstemperaturen eine höhere elektrische Leitfähigkeit als die von Zinndioxid. Für den Sensoraufbau ist es somit wichtig, eine Trennschicht aufzubringen, die eine elektrische Isolation zwischen der Kupferoxid- und der Zinndioxid-Schicht bewirkt. Dadurch sollte bei sensorischen Leitfähigkeitsmessungen gewährleistet sein, daß der Widerstand nur am SnO_2 -Detektor bestimmt wird. Aus diesem Grund wurde die Trennschicht auf einer Fläche von $7 \times 15 \text{ mm}^2$ aufgetragen, um eine vollständige Abschirmung der Elektroden durch die Trennschicht zu erreichen. Sie bedeckte somit jede Platinelektrode mit einem 1 mm breiten Streifen.

Als weitere Anforderung muß die Trennschicht entsprechend temperaturbeständig sein, da das halbleitende SnO_2 eine Betriebstemperatur des Sensors von ca. $250\text{-}550^\circ\text{C}$ benötigt. Um Interdiffusion an den Schichtgrenzen zu vermeiden, sollte ein Trennschichtmaterial ausgewählt

werden, welches eine temperaturstabile Trennung der Schichten gewährleistet und sich selber nicht zersetzt. Eine weitere Anforderung an die Trennschicht für den gassensorischen Nachweis ist eine hohe Gaspermeabilität der Katalyse- und Trennschicht über der gasdetektierenden Zinndioxid-Schicht. Es war somit eine optimale Trennschichtdicke zu bestimmen, um einerseits einen ausreichenden Gasdurchgang für Analytgase zu erzielen, und um andererseits eine ausreichende Stabilität der Schichtgrenzen zu erhalten.

Zu Beginn der Arbeit wurde die Voraussetzung geschaffen, acht Sensoren gleichzeitig mit Zinndioxid beschichten zu können. Auf sechs von diesen acht Sensoren wurde anschließend eine Trennschicht abgeschieden. Davon wurden vier weitere mit einer katalytisch aktiven Schicht versehen. Die Schichten wurden durch sogenanntes Sputtern, einem Hauptvertreter der physikalischen Gasphasenabscheidung (Physical Vapour Deposition = PVD), als Dünnschichten abgeschieden.

Die Vertikalstruktur der Dreischichtsysteme wurde mit SNMS-Tiefenprofilen (Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektroskopie) und RBS-Messungen (Rutherford-Rückstreu-Spektroskopie) überprüft. Mit XPS (Röntgenangeregte-Photoelektronen-Spektroskopie) und SFM (Rasterkraft-Mikroskopie) wurde sowohl die Trennschicht als auch die Kupferoxid-Schicht in ihrer chemischen Konsistenz und ihrer Oberflächenbeschaffenheit analysiert. Die Untersuchung des lateralen Aufbaus der Kupferoxid-Schichten, die durch Schattenmasken hergestellt worden sind, erfolgte durch SAM-Analysen (Scanning-Auger-Microscopy). Mit einem FT-IR-Spektrometer wurde die Wirkung der katalytischen Kupferoxid-Membran untersucht. Hiermit sollte das sensorische Verhalten mit der CO₂-Produktion korreliert werden.

Es wurde ein Sensormeßstand errichtet, der die gleichzeitige Leitfähigkeitsmessung dieser acht hergestellten Sensoren erlaubte. Dadurch konnte die sensorische Prüfung gleichzeitig, und damit unter weitgehend identischen Bedingungen, an zwei SnO₂-Sensoren, an zwei Sensoren mit Zwischenschicht und an vier Sensoren mit Kupferoxid-Schicht durchgeführt werden. Ein weiterer Vorteil dieser acht Sensoren besteht darin, daß dadurch ein Sensorarray aus drei unterschiedlichen Sensortypen realisiert wird. Somit kann der Beitrag der verschiedenen Schichten zur Unterscheidung von Gasgemischen mit Hilfe von Signalmustern und PCA-Datenauswertung (Principle Component Analysis = PCA) dargestellt werden.

Die Wirkung der katalytischen Membran wie auch der Trennschicht wurde auf das gassensorische Verhalten bezüglich verschiedener Prüfgas-Luftgemische untersucht. Die sensorische Leistung wurde in Hinblick auf verschiedene Sensorparameter wie Ansprechzeiten, Nachweisgrenzen und Empfindlichkeit beurteilt. Die hieraus erhaltenen Ergebnisse wurden für die Realisierung eines Gassensor-Mikrosystems mit einer katalytischen Membran eingesetzt. Dieser Gassensorchip enthält auf einer 9 x 10 mm² großen Fläche 40 Sensorelemente und wurde am Institut für Instrumentelle Analytik (IFIA) des Forschungszentrums Karlsruhe entwickelt. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, mit Hilfe der katalytisch aktiven Membran, eine Variation der Selektivität der einzelnen Sensorelemente zu erreichen.

3 Grundlagen

3.1 Funktionsweise von Metalloxid-Gassensoren

Sensoren auf Basis von halbleitenden Metalloxiden (MOX) verändern ihre elektrische Leitfähigkeit in Anwesenheit des zu detektierenden Gases [1]. Dies erfolgt durch eine Oberflächenreaktion, wobei je nach Gasart und Wechselwirkungsmechanismus, der Grenzschichtbereich des Sensors mit Ladungsträgern angereichert oder vermindert wird [2]. Das Metalloxid (=Transducer) erzeugt dabei eine Änderung der Leitfähigkeit, die von Art und Konzentration des Gases abhängig ist.

Halbleiter, wie beispielsweise SnO_2 , geben Elektronen an das Leitungsband ab und werden als n-Halbleiter bezeichnet [6]. Wenn die Halbleitereigenschaft durch die Mobilität von positiven Fehlstellen im Festkörper gegeben ist, wie beispielsweise bei CuO , spricht man von p-Halbleitern. Die Leitfähigkeit [2] dieser beiden Arten von Halbleitern ist definiert durch:

$$\sigma = n_b q u_n + p_b q u_p \quad (1)$$

- σ : elektrische Leitfähigkeit [Siemens cm^{-1}]
- n_b, p_b : Konzentration von Elektronen bzw. positiven Fehlstellen [cm^{-3}]
- u_n, u_p : Mobilität von Elektronen bzw. positiven Fehlstellen [$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1}$]
- q : elektrische Ladungskonstante [Coulomb]

In Reinluft haben n-halbleitende Metalloxide eine niedrige Leitfähigkeit. Dies ist durch die Chemisorption von Sauerstoff an der Oberfläche des Oxids bedingt. Gasförmiger Sauerstoff wird dabei unter Elektronenaufnahme aus dem Halbleiter gebunden, woraus eine Immobilisierung von Leitungselektronen im Oberflächenbereich resultiert. Bei Raumtemperatur und hohem O_2 -Partialdruck liegt der Sauerstoff überwiegend in Form von O_2^- vor. Bei höheren Temperaturen dissoziiert es überwiegend in das reaktivere O^- [2], das mit oxidierbaren Gasen unter Bildung gasförmiger Produkte reagieren kann. Dabei werden Elektronen freigesetzt und der Widerstand des n-Halbleiters verringert sich [2]. Wenn kein oxidierbares Gas mehr vorliegt, steigt der Widerstand des MOX's wieder an, da die Entfernung des Oberflächensauerstoffs reversibel ist und der Luftsauerstoff, sowie die feuchte Luft die ursprünglichen Oberflächenverhältnisse wieder einstellt.

Darüber hinaus ist das bereits mehrstufige Sauerstoffadsorptions-Gleichgewicht auf der Sensoroberfläche von einer ebenfalls mehrstufigen Wasseradsorption begleitet, so daß sich ein komplexes Gleichgewicht von O-, OH- und H₂O-Spezies an der Oberfläche ausbildet. Dieses wird durch die Adsorption von nahezu jedem Gas mehr oder weniger beeinflußt. Es besteht somit eine Empfindlichkeit für fast alle Gase, wobei lediglich Edelgase keinen Einfluß nehmen.

Auch andere Mechanismen können ein Sensorsignal hervorrufen: Wasserdampf bedingt ebenfalls eine Leitfähigkeitserhöhung, wobei in diesem Fall ein H₂O-Molekül mit einem O⁻ zu einem Hydroxylion und zu einer oberflächengebundenen OH-Gruppe reagiert. Stickstoffdioxid bewirkt dagegen am Transducer eine Erniedrigung der Leitfähigkeit allein durch Adsorption [2]. Das Gleichgewicht zwischen adsorbiertem Sauerstoff an der MOX-Oberfläche, der in verschiedenen Spezies vorliegen kann, und dem Sauerstoff in der Gasphase ist temperaturabhängig. Außerdem nimmt die Eigenleitfähigkeit von Halbleitern mit steigender Temperatur zu. Die Temperatur hat damit einen großen Einfluß auf die Leitfähigkeit. Für die Abhängigkeit der Leitfähigkeit G eines Metalloxidsensors von der Konzentration des Analytgases gilt folgendes Potenzgesetz [7], welches empirisch immer wieder bestätigt wurde:

$$G(c) - G_0 \propto A c^\beta \quad (2)$$

- $G(c)$: elektrische Leitfähigkeit in Analytgasatmosphäre
- G_0 : elektrische Leitfähigkeit in Reinluft ($c=0$)
- A, β : gasspezifische Konstanten mit β zwischen 0.2 und 1

Hierbei nimmt die Leitfähigkeit $G(c)$ bei n-Halbleitern in Anwesenheit eines oxidierbaren Gases zu, während sie bei p-Halbleitern abnimmt.

3.2 Selektivitätssteuerung bei Metalloxid-Gassensoren

Die Selektivität eines einzelnen Sensors ist ein entscheidendes Kriterium für die Einsatzmöglichkeit. Ein Sensor ist selektiv für ein bestimmtes Gas, wenn dieses durch den Sensor bevorzugt und mit einer höheren Empfindlichkeit als andere nachgewiesen wird. Wenn beispielsweise ein selektiver Sensor für CO erwünscht ist, so soll –im Idealfall– nur von diesem Gas eine Leitfähigkeitsänderung hervorgerufen werden und alle anderen Gasspezies sollen den Nachweis nicht beeinflussen. Tatsächlich wird ein Sensor auch Querempfindlichkeiten zu anderen Gasen aufweisen. In der Regel wird nur eine graduell erhöhte Empfindlichkeit des MOX-Sensors für das nachzuweisende Gas erreicht und diese begrenzte Selektivität ist sogar Voraussetzung für die Anwendung von Metalloxid-Sensorarrays als „Elektronische Nasen“. Nur wenn die Sensoren des Arrays für eine weite Vielfalt von Gasen empfindlich sind –wenn auch jedes Sensorelement mit einem anderen Empfindlichkeitsspektrum– kann die für eine „Elektronische Nase“ erwünschte Empfindlichkeit für verschiedenste Gase erreicht werden.

Eine Selektivitätsänderung eines MOX-Sensors wird üblicherweise durch die Auswahl des halbleitenden Metalloxids, sowie durch dessen Dotierung mit verschiedenen Metallatomen erreicht [3]. Daneben kann diese auch durch eine unterschiedliche Kristallinität des Detektormaterials, durch Variation der Sensorbetriebstemperatur, sowie durch die Art des Sensoraufbaus beeinflusst werden. In dieser Arbeit soll die Selektivität eines Metalloxidsensors durch Verwendung einer katalytisch aktiven Membran auf der Basis von Kupferoxid verändert werden. Diese soll dabei flächendeckend auf den Detektor aufgebracht werden.

3.2.1 Dotierung

Zum selektiven Nachweis bestimmter Gase kann ein Zinndioxid-Detektor mit verschiedenen Edelmetallen, wie beispielsweise Platin, dotiert werden [4]. Das Sensorsignal und die Selektivität wird hierbei entscheidend durch die Vorgänge an der Dreiphasengrenzfläche von Platin/Zinndioxid/Umgebungsatmosphäre beeinflusst. Hierbei werden sowohl Sauerstoff als auch das Analytmolekül an der Edelmetalloberfläche adsorbiert und in einen aktivierten Zustand gebracht. Nach diesem Vorgang wandert das adsorbierte Teilchen zur Reaktion an das Detektormaterial. Durch diesen sogenannten „spill-over-effect“ [4, 8] werden, an fein verteilten Edelmetallpartikeln, nur bestimmte Gasarten in einen reaktionsfähigeren Übergangszustand gebracht, wodurch ein selektives sensorisches Verhalten für diese Gasarten resultiert.

In diesem Fall bewirkt die Dotierung einerseits eine Veränderung der Gasreaktion auf der Sensoroberfläche, wodurch sich das katalytische Verhalten verändert, andererseits kann das Edelmetall zusätzlich Ladungsträger an das Leitungsband des halbleitenden Metalloxids abgeben, wodurch dessen elektronische Eigenschaften beeinflusst werden. Man bezeichnet dies als „Fermi-Energie-Effekt“ [9]. Insgesamt bewirkt die Dotierung des Halbleiters mit Fremddionen eine

Selektivitätsveränderung sowohl durch einen katalytischen Effekt als auch einen elektronischen Beitrag. Aus diesem Grund ist eine Dotierung nicht unter Beibehaltung der sensorischen Wirkung von einem Metalloxid-Detektor auf einen anderen übertragbar.

3.2.2 Beschichtung

Mit einem neuen Konzept, das dieser Arbeit zugrunde liegt, soll die Selektivitätsänderung eines Halbleitersensors vollkommen unabhängig von der elektronischen Beeinflussung des Detektormaterials, nur durch die katalytischen Eigenschaften, erreicht werden. Dies wird durch Beschichten eines herkömmlichen SnO_2 -Halbleiters mit katalytisch aktiven Metalloxiden realisiert (siehe Abb.1). Durch das zusätzliche Aufbringen einer elektrisch isolierenden Trennschicht zwischen Detektormaterial und katalytisch aktiver Schicht wird erreicht, daß nur die Katalysewirkung der Beschichtung, unabhängig vom Material des Gasdetektors, zur Geltung kommt.

Bei diesem Konzept kann somit auf das empirische Wissen aus der heterogenen Katalyse [5, 10, 11] zurückgegriffen werden. Bei der herkömmlichen Selektivitätssteuerung wird, abhängig von der Konzentration der Zugabe von Metallen oder Metalloxiden, zusätzlich neben den katalytischen Effekten noch eine elektronische Veränderung des Gasdetektorgrundmaterials bewirkt. Ein Vorteil des vorgeschlagenen schichtartigen Sensoraufbaus ist, daß die Trennschicht in Kombination mit der katalytischen Schicht, auch bei anderen MOX-Gasdetektoren mit gleicher Wirkung Anwendung finden kann. Durch dieses Baukastensystem lassen sich somit andere Halbleitergassensoren auf einfache Weise für bestimmte Anwendungsgebiete konfektionieren. Bei der Dotierung des Detektorvolumens oder der -oberfläche wird durch das zugegebene Metall eine erhöhte Empfindlichkeit bzw. Selektivität für eine bestimmte Klasse von Gasen erreicht. Durch das Aufbringen einer katalytisch aktiven Schicht in Verbindung mit der Trennschicht sollen gezielt bestimmte Klassen von Gasen innerhalb der Kupferoxid-Schicht zu CO_2 oxidiert werden, das an Halbleitergassensoren nur eine geringfügige Leitfähigkeitsveränderung hervorruft. Der nicht umgesetzte Anteil des Analytgas bewirkt nach erfolgter Diffusion zum Detektor nur noch ein stark vermindertes Sensorsignal. So soll –im Gegensatz zur Dotierung– durch eine flächendeckende Beschichtung das Nachweisverhalten bestimmter Gase nicht verstärkt, sondern durch die Katalysereaktion vermindert werden.

Aber die Wirkung dieser beiden Schichten besteht nicht nur in der katalytischen Aktivität, vielmehr wird auch eine Gasselektivität durch eine unterschiedliche Diffusion der Analytgas zur Detektorschicht erreicht. Ferner läuft die Adsorption der Moleküle aus der Gasphase nicht mehr an der Zinndioxid-Oberfläche ab, sondern an der Kupferoxid-Oberfläche. Aus diesem Grund wird ein zusätzlicher Selektivitätseinfluß ausgeübt. Desweiteren erfolgt die signalgebende Reaktion bei einer Beschichtung des Detektors nicht mehr direkt am Übergang von Halbleiteroberfläche zur Gasphase. Vielmehr verläuft sie im Fall einer Beschichtung an der Grenzschicht von zwei festen Phasen. Dadurch wird die Transducer-Oberfläche verändert, wodurch die signalgebende Reaktion beeinflußt werden kann.

3.3 Signalauswertung von Metalloxid-Sensoren

3.3.1 Definitionen

Wird der Sensor verschiedenen Gasen ausgesetzt, ändert sich die elektrische Leitfähigkeit bzw. der Widerstand am Metalloxid (siehe Abb.2). Als Sensorsignal wird deshalb im folgenden die **relative Leitfähigkeit S** verwendet [12]. Sie entspricht dem Leitfähigkeitswert des Sensors in kontaminierter Atmosphäre $G_g(c)$ bezogen auf den in reiner Atmosphäre G_0 .

$$S(c) = \frac{R_0}{R_g(c)} = \frac{G_g(c)}{G_0} \quad (3)$$

$R_0, R_g(c)$: elektrischer Widerstand in reiner bzw. in kontaminierter Atmosphäre

$G_0, G_g(c)$: elektrische Leitfähigkeit in reiner bzw. in kontaminierter Atmosphäre

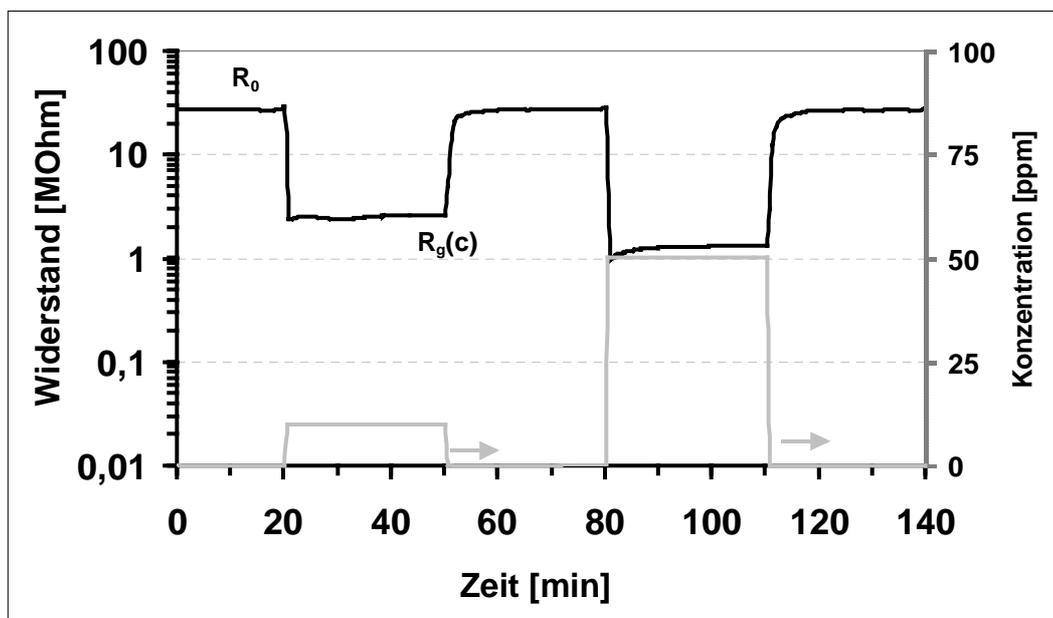


Abb.2: Verlauf des elektrischen Widerstandes eines SnO_2 -Sensors bei zwei Expositionen mit einem oxidierbaren Gas. Vor und nach der Prüfgasexposition erfolgten Spülphasen mit feuchter Reinluft.

SnO_2 ist ein n-Halbleiter, deshalb sinkt der Widerstand mit einem oxidierbaren Gas und in Anwesenheit eines reduzierbaren Gases steigt er. So gibt es zwei Möglichkeiten des Sensorsignals: Für eine Widerstandserniedrigung ergibt sich ein Sensorsignal von $S > 1$ und bei einer Widerstandserhöhung ein Sensorsignal von $S < 1$. Um eine Linearisierung der Konzentrationsabhängigkeiten nach dem Potenzgesetz (siehe Gl.2) durch Logarithmierung zu erreichen, wird ein **relatives Sensorsignal ΔS** definiert durch:

$$\Delta_T S(c) = \frac{|\Delta G|}{G_0} = \frac{G_{Gas}}{G_0} - 1 \quad (4)$$

Zur Erstellung einer Empfindlichkeitskurve wird Gl.2 durch G_0 dividiert und anschließend logarithmiert. Daraus ergibt sich eine lineare Abhängigkeit zwischen der Leitfähigkeitsänderung $[G(c)-G_0]/G_0$ und der Konzentration c des Analytgas, wenn $\log(S-1)$ gegen $\log(c)$ aufgetragen wird (siehe Abb.3). Die Steigung β der Geraden gibt die **logarithmische Empfindlichkeit bzw. Sensitivität** an und liegt zwischen 0.2 und 1 (Potenz der Konzentration).

$$\log \{ [G(c)-G_0]/G_0 \} \propto \beta \log c + \log (A/G_0) \quad (5)$$

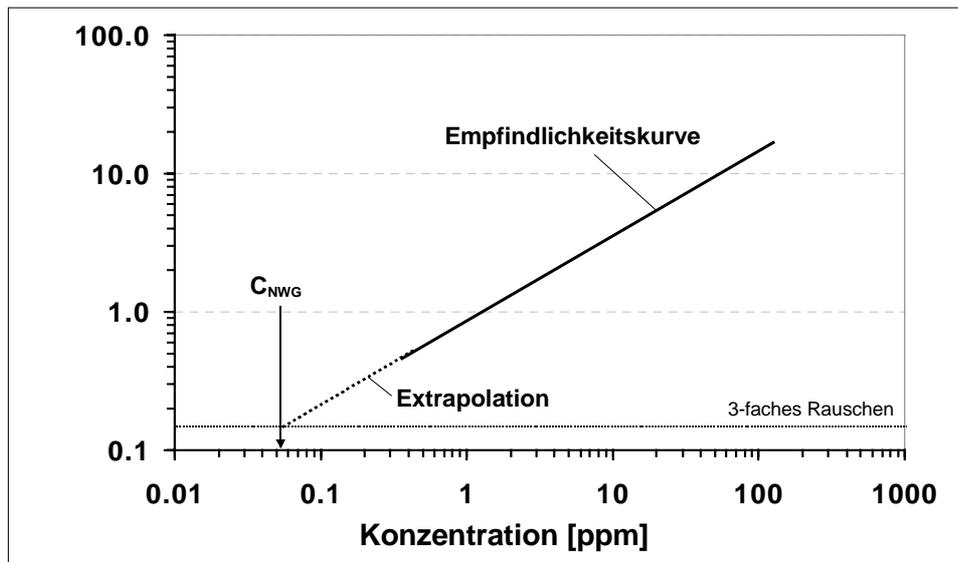


Abb.3: Berechnung der Nachweisgrenze mit Hilfe der Empfindlichkeitskurve

Zur Bestimmung der **Nachweisgrenze** wird die Empfindlichkeitskurve für ein bestimmtes Gas auf die Signifikanzgrenze extrapoliert (siehe Abb.3). Der Schnittpunkt der Empfindlichkeitskurve mit der dreifachen Rauschamplituden S_R ergibt die berechnete Nachweiskonzentration [14]. Die Standardabweichung der Rauschamplitude δ wurde durch wiederholte Messung der Sensorwiderstände in trockener synthetischer Luft bestimmt.

$$\left(\frac{\bar{R}_0}{\bar{R}_0 - 3\delta} \right) - 1 = S_R = S(c_{NWG}) \quad (6)$$

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

Bei einer Änderung der Prüfgasatmosphäre kann sich der Widerstand des Sensors nicht sofort auf die veränderte Gaszusammensetzung einstellen; er reagiert mit einer zeitlichen Verzögerung. Die Zeit, die er benötigt um 90% des stationären Endwiderstandswertes zu erreichen, wird als **Ansprechzeit t_{90}** [13] definiert. Diese Zeit ist außerdem abhängig davon, wie schnell das Gasmischsystem die entsprechende Prüfgaskonzentration bereitstellt. Wenn dieser apparativ bedingte Konzentrationsanstieg beinhaltet ist, spricht man von effektiver Ansprechzeit.

3.3.2 Hauptkomponenten-Analyse (PCA)

Anhand einer Hauptkomponenten-Analyse (Principle Component Analysis = PCA) kann die Fähigkeit eines Sensorarrays zur Unterscheidung von Gasgemischen beurteilt werden [15,16,17]. Durch diese mathematische Analyse der Sensordaten sollte herausgefunden werden, inwieweit durch ein Beschichten von gleichartigen MOX-Detektoren ein unterschiedliches, sensorisches Verhalten erhalten werden kann. So wurde an einem einfach aufgebauten Sensorarray aus acht Einzelsensoren und einem Mikrochip mit 40 Einzelsensorelementen getestet, ob sich ein binäres Gasgemisch von den reinen Prüfgasen unterscheiden läßt.

Diese Methode erlaubt es, multivariate Daten durch mathematische Operationen in eine anschaulichere Form zu überführen und dabei den höchstmöglichen Anteil der Ursprungsinformationen in einer zweidimensionalen Form wiederzugeben. Als Ausgangswerte wurden die konzentrationsabhängigen Widerstandswerte von unterschiedlich beschichteten Sensoren verwendet und in eine Datenmatrix X überführt. Hierbei entspricht die Anzahl der Spalten den eingesetzten Sensoren und die Zeilen geben die zu einem bestimmten Zeitpunkt gemessenen Widerstandswerte an. Dadurch entsteht ein multidimensionaler Raum, dessen Hauptachsen durch die verschiedenen Sensoren gegeben sind und in dem sich die Meßpunkte befinden. Wenn zwischen den Sensoren Querempfindlichkeiten bestehen, so sind die Meßwerte der Sensoren untereinander zumindest teilweise korreliert. Durch Linearkombination der ursprünglich eingesetzten Daten (Sensorwiderstände) können künstliche Variable (Hauptkomponenten) erzeugt werden, die den Datenraum so genau wie möglich wiedergeben können. Ziel der Hauptkomponenten-Analyse ist es, eine optimale Linearkombination zu finden, um mit einer kleiner Anzahl von Basisvektoren die Varianz der ursprünglichen Daten zu beschreiben.

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

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

Die PCA-Transformation der Datenmatrix X liefert eine Loadingsmatrix P^T und eine Scoresmatrix T . Letztere beschreibt die Meßpunkte in dem neuen Datenraum, dessen Koordinatenachsen linear unabhängig sind. Um die erste Hauptkomponente zu bestimmen wird eine Regressionsgerade derart durch den ursprünglichen Datenraum gelegt, daß die Abstände der Datenpunkte maximal sind. Für die weiteren Hauptkomponenten wird ebenso vorgegangen, nur stehen diese orthogonal zur ersten Hauptkomponente. Die Loadingsmatrix beschreibt die Lage der neugebildeten Hauptachsen im ursprünglichen Koordinatensystem. Daher gilt: Je höher der Betrag eines Gewichts desto stärker trägt das entsprechende Sensorelement zur Bildung der Hauptkomponente bei. Die Residualmatrix E enthält den Fehler bei der Datentransformation.

Die experimentell ermittelten Widerstände der verschiedenen Sensoren wurden auf den Medianwert normiert und auf Einheitsvarianz skaliert. Auf diese Weise wurde das Sensorsignal unabhängig von der absoluten Widerstandsänderung. Desweiteren erfolgte eine Nullpunktzentrierung, um die größte Varianz zwischen erster und zweiter Hauptkomponente zu erhalten.

3.4 Physikalische Gasphasenabscheidung (PVD)

Mit Hilfe der Kathoden-Zerstäubung –dem sogenannten Sputtern– lassen sich Schichten im Nanometerbereich herstellen [18, 19]. Diese Art der Abscheidung ist ein Hauptvertreter der physikalischen Gasphasenabscheidung (Physical Vapour Deposition = PVD). Beim HF-Sputtern wird zwischen der Kathode bzw. Target, welches die schichtkonstituierenden Atome enthält, und dem Substrat eine hochfrequente Wechselspannung angelegt und damit das Sputtergasplasma gezündet (siehe Abb.4). Die im elektrischen Feld zwischen Plasma und Target beschleunigten Gasionen treffen mit einer Energie von einigen keV auf das Target, wobei sowohl durch thermische Verdampfung, als auch durch direkte Impulsübertragung Atome und Molekülfragmente abgelöst werden. Das zerstäubte Material besteht zu 99% aus atomaren Neutralteilchen, die sich anschließend auf dem Substrat in dünnen Schichten abscheiden.

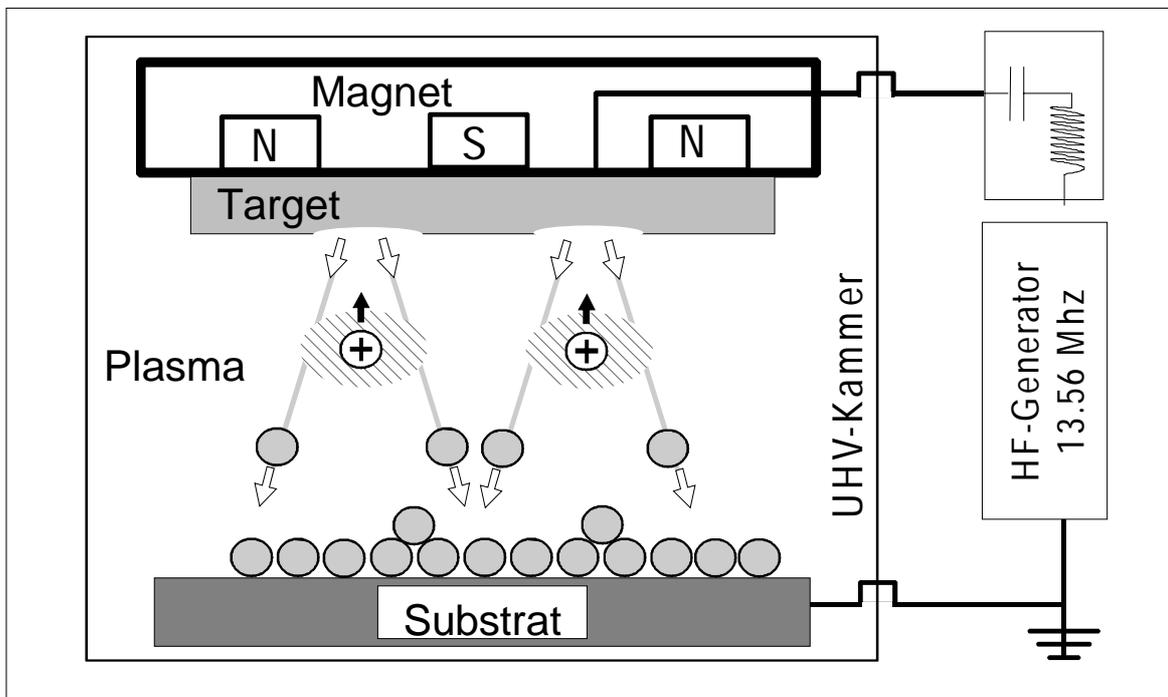


Abb.4: Schematisches Prinzip des HF-Magnetron-Sputterns

Mit HF-Sputtern ist es möglich, nicht oder schlecht leitende Materialien, wie Metalloxide, zu zerstäuben. Hierbei wird durch einen Hochfrequenzgenerator an die Targetelektrode eine Wechselspannung angelegt, deren Frequenz bei der benützten Apparatur 13,56 MHz beträgt. In der positiven Halbphase der Hochfrequenzspannung erreichen, aufgrund der höheren Beweglichkeit, weit mehr Elektronen die Targetelektrode als Ionen. Zur Aufrechterhaltung der Quasineutralität des Plasmas ergibt sich, während der negativen Halbphase, eine sich selbst einstellende „Self-bias“-Spannung [18]. Dadurch fließt zwischen Elektrode und Plasma ein konstanter Ionensättigungsstrom.

Beim inerten Sputtern wird als Plasmagas ein Edelgas verwendet, während man beim Reaktivsputtern, z.B. für die Übertragung von Oxiden, eine Mischung aus Edelgas und Sauerstoff einsetzt. Wird zusätzlich noch ein an der Kathode angebrachtes ringförmiges Magnetfeld verwendet, läßt sich die Abscheidegeschwindigkeit der Kathodenerstäubung erheblich steigern. Wegen des im Vergleich zu den Ionen erheblich kleineren Gyrationradius der Elektronen, wird deren Bewegung senkrecht zur Richtung der magnetischen Feldlinien stark behindert. Durch den längeren Weg, den die Elektronen zurücklegen müssen, steigt die Wahrscheinlichkeit, durch Stoß mit neutralen Gasatomen mehr Ionen zu erzeugen, so daß durch die höhere Dichte weit mehr ionisierte Plasma-Gasionen pro Zeiteinheit auf das Target treffen. Es entsteht vor dem Target eine verstärkte Ionisierung des Sputtergases und infolge der Lorentz-Kraft des Magnetfeldes wird das Plasma dichter. Dadurch ist es möglich, den Gasdruck bei gleicher Abscheiderate auf $p = 10^{-3}$ mbar, und somit die thermische Belastung des Substrats, zu erniedrigen.

3.5 Heterogene Katalyse mit Kupferoxid

Im Rahmen dieser Arbeit soll ein heterogener Katalysator [20, 10] eingesetzt werden, der bestimmte organische Gase zu CO_2 oxidieren kann. Deshalb wurden zunächst Katalysatoren gesucht, die eine hohe katalytische Aktivität besitzen.. Die adsorbierten Analytmoleküle sollen dabei in der Katalyseschicht zu CO_2 oxidiert werden, das am SnO_2 -Detektor nur eine geringe Leitfähigkeitsveränderung hervorruft. Aus diesem Grund eignet sich für eine Beschichtung von einem Sensor nur ein aktiver Katalysator mit hoher Oxidationswirkung. SPIVEY [5] hat eine ausführliche Übersicht über die bis dahin bekannt gewordenen Katalysatoren für die Totaloxidation flüchtiger organischer Komponenten (sog. Volatile Organic Compound = VOC) veröffentlicht. Bei diesen Oxidationsreaktionen muß der eingesetzte Katalysator aus ökonomischen Gründen schon bei tiefen Temperaturen hoch aktiv und nicht selektiv sein. Bei Oxidationen, wie sie industriell zur Schadstoffentfernung aus Prozeßgasen angewendet werden, sollen dabei keine Zwischenprodukte entstehen, die teilweise schädlicher sein können als die Ausgangsprodukte.

Wenn die Chemisorption von VOC's und Sauerstoff zu stark ist, wird der Katalysator schnell deaktiviert, weil die aktiven Stellen irreversibel belegt sind. Wenn sie zu schwach ist, wird die Oberfläche nur bedingt besetzt sein und die katalytische Aktivität ist klein. Dadurch resultiert für verschiedene Katalysatoren eine Aktivitätskurve mit einem Optimum. Aus diesem Grund werden die Metalloxide in drei Gruppen eingeteilt: Isolatoren, n-Halbleiter und p-Halbleiter. Aus dieser Einteilung läßt sich dann wiederum folgern, daß die elektrische Leitfähigkeit mit der katalytischen Aktivität korreliert [5]. Deshalb ist beispielsweise Kupfer-(+II)-oxid als p-Halbleiter reaktiver als ein n-Halbleiter und daher für eine weitgehende Oxidation

besser geeignet. P-Halbleiter-Oxide mit Kupfer werden aus diesem Grund auch für eine vollständige Oxidation von organischen Bestandteilen eingesetzt [5, 10].

RAJESH und OZAN [21] untersuchten die Oxidation von Alkoholen an Kupfer-(+II)-oxiden. Hierbei wird dieses Übergangsmetalloxid mit einem Aluminiumoxid-Trägermaterial bei der Kohlenmonoxid-Oxidation eingesetzt [22]. Ein weiteres Einsatzgebiet für Kupferoxid ist die katalytische Oxidation von Butanal und Methylmercaptan bei 400°C [23]. Verschiedene Autoren [5, 11] berichten über die Aktivitätserhöhung von Kupferoxid, wenn zusätzlich Manganoxid hinzugefügt wird. Dieser gemischte Katalysator wird beispielsweise für die katalytische Nachverbrennung von organischen Luftinhaltsstoffen in Abgasen von Lackierereien verwendet [24]. Er wird seit den zwanziger Jahren auch in Gasmasken verwendet, um Kohlenmonoxid, welches sich nicht an Aktivkohle adsorbieren läßt, schon bei Raumtemperatur zu CO₂ zu oxidieren.

Kupfer-(+I)-oxid wird in Verbindung mit ZnO und Al₂O₃ bei der Produktion von Methanol aus CO, CO₂ und H₂ eingesetzt [10]. Bei einer Temperatur von 250°C und einem Druck von 50 atm werden die Edukte mit einer Ausbeute von mehr als 99% zu Alkohol umgesetzt. Das Kupfer ist hierbei in einer einwertigen Oxidationsstufe in einer ZnO-Matrix eingebracht. Genaue Studien des Reaktionsmechanismus haben ergeben, daß hierbei zuerst Wasserstoff reduktiv an einer einwertigen Kupferstelle adsorbiert wird. Danach wird adsorbiertes CO₂ sukzessiv bis zum Methanol hydriert. Kupfer-(+I)-oxid wird somit nicht für die Totaloxidation verwendet, sondern es wird als hochselektiver Katalysator unter optimierten Reaktionsbedingungen eingesetzt.

Aus genannten Gründen wurde in dieser vorliegenden Arbeit versucht, durch ein geeignetes Präparationsverfahren Kupfer-(+II)-oxid herzustellen. Nur in dieser Oxidationsstufe ergibt sich ein hochaktiver Katalysator, welcher für einen dreischichtigen Sensor geeignet erscheint. Daneben besitzt Kupfer-(+II)-oxid eine hohe elektrische Leitfähigkeit, die mit der katalytischen Aktivität korreliert [5].

4 Analytische Methoden

Um die hergestellten Dünnschichten zu untersuchen, wurden verschiedene oberflächenanalytische Methoden verwendet. SNMS-Tiefenprofile zeigten die vertikale Schichtzusammensetzung der drei Sensorschichten, wodurch die Stabilität der Dünnschichtgrenzen bei den erhöhten Sensorbetriebstemperaturen bestimmt wurde. Alternativ dazu wurden RBS-Messungen an dem Schichtsystem durchgeführt, um sie mit SNMS-Ergebnissen zu vergleichen.

Für für das gassensorische Verhalten ist die Oberflächenbeschaffenheit der gesputterten Schichten wichtig. Deshalb wurde die Spezifikation und Quantifizierung der Kupferoxidschicht mit XPS durchgeführt. Mit SFM-Analysen wurden die ersten Atomlagen der abgeschiedenen Aluminiumoxid-Schicht untersucht, um deren Rauigkeit vor und nach der Zwischentemperung zu überprüfen. Die Überprüfung des lateralen Aufbaus der gesputterten Schichten, welche durch Schattenmaskentechnik hergestellt wurden, erfolgte durch SAM.

4.1 Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS)

Die SNMS (Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektrometrie) [25] wurde verwendet, um die in Kap.2 (S.3) beschriebenen Schichtsysteme in ihrer vertikalen Zusammensetzung zu untersuchen. Diese analytische Methode eignet sich besonders zur Charakterisierung von Schichten im Nanometerbereich, weil sie eine entsprechend hohe Tiefenauflösung aufweist. Probenmaterial wird von der Oberfläche durch Argonionenbeschuss kontinuierlich abgetragen und anschließend massenspektrometrisch detektiert. Für eine Probe im dynamischen Sputtergleichgewicht, bei der der Fluß der abgetragenen Teilchen die gleiche Zusammensetzung wie die Probe im oberflächennahen Raum hat, gilt folgender linearer Zusammenhang zwischen gemessener Intensität $I(X)$ eines Elementes und seiner Konzentration c_x im Festkörper:

$$I(X) = I_p \cdot c_x \cdot a_x \cdot Y \cdot \alpha_x \cdot g_x \cdot \beta_x \quad (8)$$

- $I(X)$: Intensität des gesputterten Atomisotops X
- I_p : Primärteilchenstrom
- c_x : Atomkonzentration des Elements X (bei reinen Verbindungen stöchiometrischer Anteil)
- Y : Sputterausbeute der Probe
- α_x : effektive Nachionisierungswahrscheinlichkeit für X im Plasma
- g_x : Gesamttransmissionsfaktor für X
- β_x : Anteil der Atome X, die den Festkörper als neutrales Atom verlassen
- a_x : Atomisotopenanteil des Isotops X bzw. des Isotops R ($a \leq 1$)

Die Größen α_x , g_x und β_x Gl. (1) werden zum *absoluten Detektionsfaktor* $D^o(X)$ des Elements X zusammengefaßt:

$$D^o(X) = \alpha_x \cdot \beta_x \cdot g_x \quad (9)$$

Zur Bestimmung von Konzentrationsverhältnissen werden relative Detektionsfaktoren definiert. Bildet man das isotopenkorrigierte Verhältnis aus den atomaren Intensitäten zweier Elemente nach Gl. (8) erhält man:

$$\frac{I(X)a_R}{I(R)a_x} = \frac{c_x D^o(X)}{c_R D^o(R)} = \frac{c_x}{c_R} D_R(X) \quad (10)$$

$I(X)$, $I(R)$: Intensität des gesputterten Atomisotops X bzw. des Atomisotops R
 a_x , a_R : Atomisotopenanteil des Isotops X bzw. des Isotops R ($a \leq 1$)
 c_x , c_R : Atomkonzentration des Isotops X bzw. des Isotops R

$D_R(X)$ wird als relativer Detektionsfaktor des Elementes X bezüglich des Referenzelements R bezeichnet. Mit Gl. (10) kann aus den Intensitätsverhältnissen bei bekanntem relativem Detektionsfaktor $D_R(X)$ die relative Konzentration der Elemente berechnet werden.

Erfaßt man während des Sputterns den zeitlichen Verlauf der Intensität einer Spezies i so erhält man ein Zeitprofil. Dessen Zeitachse kann mit dem sogenannten Tiefenvorschub z in eine Tiefenskala umgerechnet werden:

$$z = \frac{dz_i}{dt} \quad (11)$$

Die auftreffenden Primärteilchen ergeben einen Abtrag der Probenoberfläche, der direkt proportional zur Bindungsenergie der abgesputterten Probenatome ist [25]. Hieraus ergibt sich ein verbindungsspezifischer Abtrag dz_i/dt der Probenoberfläche pro Zeiteinheit. Deshalb wurden die zeitabhängigen Elementintensitäten in einem Schichtsystem entsprechend der Probenzusammensetzung in eine Tiefenskala überführt (siehe Gl.11). Diese Kalibrierung erfolgte in dieser Arbeit durch eine externe Skalierung, bei der die Schichten mit einer bekannten Zusammensetzung eine bestimmte Zeit abgesputtert wurden. Anschließend wurde die absolute Tiefe des Sputterkraters mittels Profilometer oder Interferenzmikroskop [60] ausgemessen. Mit diesen beiden Werten –Sputterzeit und absolute Tiefe– konnte der Tiefenvorschub für eine bestimmte Schichtzusammensetzung ermittelt werden.

4.2 Röntgenangeregte Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)

Für analytische Zwecke werden Röntgenstrahlen [32] verwendet, um Photoelektronen aus einer zu untersuchenden Probe zu emittieren. Ist die Energie des eingestrahlt Lichtquants groß genug, wird ein Elektron aus einer inneren Schalen des Atoms herausgelöst. Danach erfolgt die energieaufgelöste Detektion der Intensität der emittierten Elektronen. In diesem Fall spricht man von röntgenangeregter Photoelektronen-Spektroskopie (XPS). Die Photoelektronen besitzen dabei eine kinetische Energie E_{Kin} , die der Differenz zwischen eingestrahelter Energie $h\nu$ der Röntgenanregung und der Bindungsenergie E_{Bin} des Elektrons im Atom entspricht:

$$E_{Kin} \approx h\nu - E_{Bin} \quad (12)$$

Bei diesem Prozeß bleibt ein einfach ionisiertes Atom im angeregten Zustand zurück, das dann über Röntgenfluoreszenz oder Augerprozesse relaxiert (siehe Kap.4.3, S.19). Deshalb beobachtet man in einem XPS-Spektrum, neben den Photoelektronenpeaks, zusätzlich noch Augerelektronenlinien. Zur primären Anregung wird bei XPS im allgemeinen Mg K_{α} - (1253.6 eV) oder Al K_{α} -Strahlung (1486.6 eV) verwendet.

Spektrstrukturen:

Die Photoelektronenspektren werden durch Emission von Elektronen aus den inneren Atomorbitalen (s,p,d,f) hervorgerufen. Durch ein Photoelektron aus dem s-Orbital ($l=0$) wird im XPS-Spektrum ein Signalpeak hervorgerufen. Bei einem Bahndrehimpuls des Elektrons von $l>0$ gibt es aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung (jj-Kopplung) zwei mögliche Zustände $j = l \pm s$. Die relativen Intensitäten dieser Duplett-Linien werden durch die Entartung jedes Niveaus $(2j+1)$ bestimmt. Die Bindungsenergien sind elementspezifisch und werden zur Speziation verwendet. Bei der Emission von Photoelektronen können diese einen bestimmten Energiebetrag an ein Valenzelektron abgeben, so daß neben der eigentlichen Photolinie –verschoben zu niedriger kinetischer Energie– ein zweiter Peak auftritt, ein sogenannter Shake-up bzw. Shake-off Satellit.

Sowohl durch unvollständig abgeschirmte Bremsstrahlung als auch durch inelastische Streuvorgänge, die die Elektronen auf ihrem Weg zum Spektrometer verursachen, entsteht ein linearer Anteil am Untergrund. Letzteres verursacht nach Shirley [33] an Stellen von Photoelektronenpeaks einen stufenförmigen Anstieg des Untergrunds. Wird bei der Aufnahme von XPS-Spektren nicht monochromatisierte Mg- bzw. Al-Röntgenstrahlung eingesetzt, entstehen Photo- und Augerelektronen durch Adsorption aus dem gesamten, von der Röntgenanode emittierten Spektrum. Hierbei treten neben den beiden intensivsten Komponenten ($K\alpha_1, K\alpha_2$), die sich weitgehend überlagern, noch Röntgenlinien höherer Energie auf ($K\alpha_n$; $n>2$). Von diesen müssen die $K\alpha_3$ - und $K\alpha_4$ -Linien berücksichtigt werden, da ihre Intensität bei Mg-Anregung gegenüber der $K\alpha_{1,2}$ -Hauptlinie 9.2 bzw. 5.1% ausmacht. Diese Röntgensatelliten sind um 8.5 bzw. 10.1 eV zu höheren kinetischen Energien verschoben.

Chemische Verschiebung:

Weitere analytische Informationen erhält man aus einem XPS-Spektrum durch die Verschiebung des Photopeaks bezogen auf das jeweilige Reinelement. Diese Energie hängt in charakteristischer Weise von der Oxidationsstufe bzw. der Polarität der eingegangenen Bindung ab. Stark elektronegative Bindungspartner verringern die kinetische Energie der emittierten Elektronen und es ergibt sich eine höhere Bindungsenergie. Dies resultiert aus einer schwächeren Abschirmung der Kernladung. Dabei gilt: Je höher die Oxidationsstufe des untersuchten Atoms ist, desto schwächer wird die Kernladung abgeschirmt und desto höher ist die Bindungsenergie der Rumpfelektronen. Die chemische Verschiebung kann eine Größenordnung von einigen Elektronenvolt einnehmen. Dadurch sind Aussagen über die Oxidationsstufe bzw. die chemische Umgebung des Elementes möglich. In dieser Arbeit wurden alle ermittelten Bindungsenergien auf den C 1s-Photopeak des Kontaminationskohlenstoff (284.8 eV) referenziert, um eine eventuell auftretende Probenaufladung zu kompensieren.

Intensität:

Zur Konzentrationbestimmung wird das Integral des elementspezifischen Photopeaks berechnet. Unter Annahme einer homogenen Tiefenverteilung ist diese Signalintensität I_A direkt proportional zur Konzentration des Elements A auf der Probenoberfläche:

$$I_A = I_O \cdot N_A \cdot A \cdot \sigma_A \cdot \lambda_A(E_{kin}) \cdot T(E_{kin}) \cdot L \quad (13)$$

- I_A : Intensität eines Photopeaks für Element A
- A : bestrahlte Probenfläche
- N_A : Atomkonzentration des Elementes A im beobachteten Volumen
- σ_A : Wirkungsquerschnitt der Photoionisation des elektronenabgebenden Orbitales von Atom A
- $\lambda_A(E_{kin})$: mittlere freie Weglänge des Elektrons aus Element A im Festkörper
- I_O : Röntgenfluß
- $T(E_{kin})$: Transmission des Spektrometers
- L : Asymmetriefaktor (Anteil der räumlichen Intensitätsverteilung vom Spektrometer)

Für die absolute Quantifizierung sind experimentell nur schwer zugängliche, die Intensität der Photolinie beeinflussende apparative Parameter wie Transmission $T(E_{kin})$ des Spektrometers, erfaßter Raumwinkel L , Röntgenfluß am Probenort I_O , sowie probenspezifische Faktoren wie mittlere freie Weglänge $\lambda_A(E_{kin})$, Asymmetriefunktion und Wirkungsquerschnitte für die Photoelektronenemission σ_A zu berücksichtigen. Es ist daher sinnvoll, wie in der vorliegenden Arbeit praktiziert, nur relative Angaben zu machen und die Intensitäten auf die von der chemischen Umgebung unabhängigen Photoionisations-Wirkungsquerschnitte δ nach Scofield zu korrigieren [34].

$$\frac{N_A}{N_B} \approx \frac{I_A}{I_B} \cdot \frac{\sigma_B \cdot \lambda_B \cdot T_B}{\sigma_A \cdot \lambda_A \cdot T_A} \approx \frac{I_A}{I_B} \cdot \frac{\delta_A}{\delta_B} \quad (14)$$

δ_A, δ_B : Photoionisations-Wirkungsquerschnitte für Element A bzw. Element B

Bei XPS-Analysen ist die untersuchte Tiefe des untersuchten Oberflächenbereichs durch die Austrittstiefe der Photoelektronen gegeben. Sie beträgt dabei nur einige Nanometer und macht die Photoelektronenspektroskopie somit zu einer oberflächenempfindlichen Analyse-methode. Die Intensität der Elektronen nimmt aufgrund inelastischer Streuung an Materie mit zunehmender Tiefe x exponentiell ab. Quantitativ läßt sich dies folgendermaßen wiedergeben:

$$I_x = I_\infty * \left[1 - \exp \frac{-x}{\lambda \cos \tau} \right] \quad (15)$$

I_x, I_∞ : Intensität der Photoelektronen in der Tiefe 0 bzw. ∞
 x : Austrittstiefe
 λ : mittlere freie Weglänge
 τ : Beobachtungswinkel (bezogen auf Probennormale)

Aus Gl.15 wird deutlich, daß die Oberflächenempfindlichkeit durch die mittlere freie Weglänge und den Beobachtungswinkel bestimmt wird. Die Informationstiefe von XPS ist diejenige Schichtdicke einer Probe, aus der 95% der Intensität stammen ($=3\lambda \cos \tau$).

4.3 Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)

Bei der Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) wird zur Anregung ein fokussierter Elektronenstrahl mit einer Elektronenenergie bis zu 10 keV verwendet [32]. Hierbei entsteht durch die Emission eines Elektrons ein einfach ionisiertes Atom im angeregten Zustand. Dieses kann durch zwei unterschiedliche Relaxationsprozesse wieder in den Grundzustand überführt werden. Einerseits besteht die Möglichkeit, die Energie des angeregten Atoms durch Röntgenfluoreszenz abzugeben, wobei ein einfach ionisiertes Atom im Grundzustand zurückbleibt, andererseits kann die primär erzeugte Fehlstelle durch ein Elektron aus einer höheren Schale aufgefüllt werden. Die dabei freiwerdende Energie kann durch Emission eines Augerelektrons aus der gleichen Schale abgeführt werden; zurück bleibt bei diesem Vorgang ein zweifach ionisiertes Ion im Grundzustand.

$$E_{Auger} \approx E_K - E_L - E_M \quad (16)$$

E_{Auger} : kinetische Energie des emittierten Augerelektrons
 E_K : Energie der primär induzierten Energielücke
 E_L : Bindungsenergie des in die Lücke fallenden Elektrons
 E_M : Bindungsenergie des Augerelektrons

Die Augeremission wird bei Elementen mit $Z < 30$ bevorzugt, schwerere Elemente relaxieren hingegen über Röntgenfluoreszenz. Genauso wie bei XPS beobachtet man auch in Auger-Spektren chemische Verschiebungen. Aufgrund der relativ geringen Auflösung sind

jedoch chemische Verschiebungen durch gemischt valente Oxidationszustände des gleichen Elements oft nicht energieaufgelöst. Die Informationstiefe bei dieser Analysenart mit Elektronenanregung ist etwa die gleiche wie bei XPS mit Röntgenanregung (siehe Gl.15). Eine Quantifizierung von Auger-Spektren ist prinzipiell möglich, doch hauptsächlich wird AES durch eine sehr gute Fokussierbarkeit des anregenden Elektronenstrahls zur Elementanalyse sehr kleiner Oberflächenbereiche eingesetzt. In diesem Fall spricht man von Scanning-Auger-Microscopy (SAM).

4.4 Rutherford-Rückstreu-Spektroskopie (RBS)

Die Rutherford-Backscattering-Spectroscopy (RBS) [35] kann zur Bestimmung der Elementzusammensetzung im oberflächennahen Bereich von Festkörpern verwendet werden. Mit einem Beschleuniger wird ein fokussierter Analysenstrahl –meistens ^4He -Ionen– mit einer Energie von mehreren MeV erzeugt und senkrecht auf die zu analysierende Probe gerichtet (siehe Abb.5).

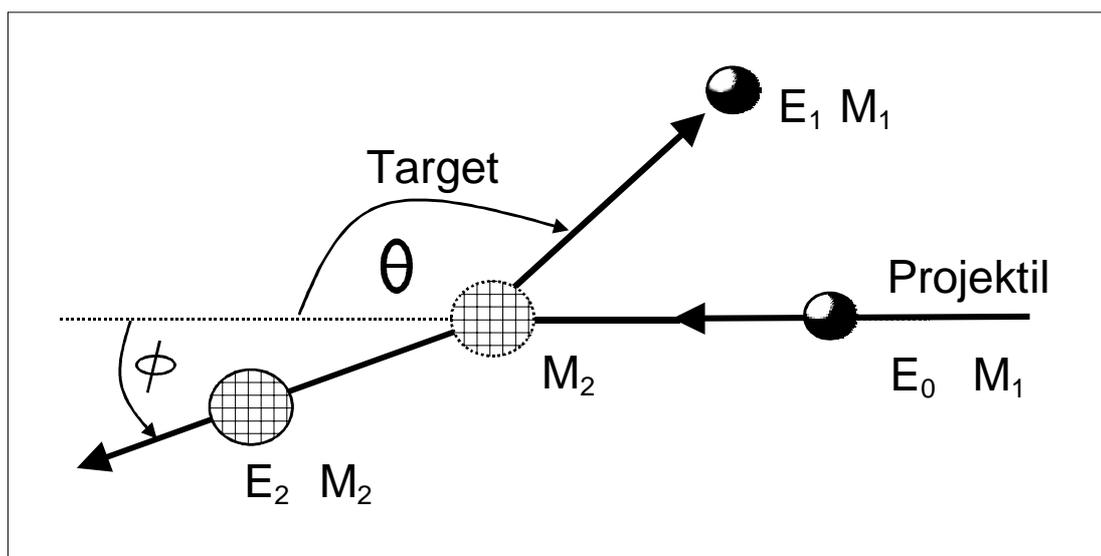


Abb.5: Schematisches Prinzip der Rutherford-Rückstreu-Spektroskopie (RBS)

Die elastisch rückgestreuten Projektile werden unter einem Winkel Θ mit einem Si-Oberflächensperrschicht-Detektor energieaufgelöst nachgewiesen. Aus der Energieverteilung der rückgestreuten Teilchen können Informationen über die Elementzusammensetzung des Festkörpers und die Konzentrationstiefenverteilungen der Elemente erhalten werden. Da die Wechselwirkung der positiv geladenen ^4He -Kerne des Analysenstrahls in diesem Energiebereich entweder auf Streuung am Coulomb-Potential der Atomkerne der Probe oder auf eine elastische Streuung am Kern zurückzuführen ist, ist die RBS-Analyse unabhängig von chemischen Bindungen der Probenatome.

Bei der Streuung eines Projektilatoms der Masse M_1 und der Energie E_0 mit einem Targetatom der Masse M_2 wird Energie durch einen elastischen Stoß auf das ruhende Atom übertragen. Durch den Stoß wird das Targetatom um einen Winkel ϕ abgelenkt und besitzt die Energie E_2 . Das Projektilatom wird in einem Winkel Θ gestreut und besitzt nach der Streuung eine verminderte Energie E_1 . Diese Verringerung der Energie des gestreuten Atoms ist sowohl von den beiden Massen M_1 und M_2 als auch von dem Winkel Θ abhängig. Durch Aufstellen einer Energie- und Impulsbilanz unter der Bedingung, daß $M_1 < M_2$ ist, läßt sich die Energieübertragung quantitativ berechnen:

$$\frac{E_1}{E_0} = \left[\frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \Theta)^{1/2} + M_1 \cos \Theta}{M_2 + M_1} \right]^2 \quad (17)$$

Gleichung 17 gibt im Laborsystem das Verhältnis der Energie vor (E_0) und nach der Streuung (E_1), den sogenannten kinematischen Faktor K , an. Dieser zeigt, daß die Energie E_1 nach dem elastischen Stoß nur durch die beiden Massen (M_1 , M_2) und dem Streuwinkel Θ bestimmt ist. Grundsätzlich kann man aus der Energie E_1 auf das Vorhandensein eines bestimmten Atomisotops in der Probe schließen.

Die Anzahl der rückgestreuten Teilchen wird bestimmt durch den Wirkungsquerschnitt, d.h. durch die Wahrscheinlichkeit mit der ein elastischer Stoß zwischen dem einfallenden Projektil und einem der Probenatome stattfindet. Der differentielle Wirkungsquerschnitt für die Rückstreuung von ^4He -Projektilen lautet:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{4 E_0} \right)^2 \cdot \frac{4}{\sin^4 \Theta} \cdot \frac{\left(\sqrt{1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \cdot \sin \Theta \right)^2} + \cos \Theta \right)^2}{\sqrt{1 - \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^2}} \quad (18)$$

Z_1 : Kernladungszahl des Projektils

Z_2 : Kernladungszahl des Probenatoms

M_1 : Masse des Projektils

M_2 : Masse des Probenatoms

E_0 : Projektilenergie

Θ : Rückstreuwinkel

σ : Wirkungsquerschnitt

Ω : vom Detektor erfaßter Raumwinkel

Der Wirkungsquerschnitt $d\sigma/d\Omega$ ist einerseits proportional zu $(Z_1 Z_2)^2$. Dies hat zur Folge, daß sich schwerere Elemente in geringerer Konzentration nachweisen lassen als leichtere. Ferner ist er umgekehrt proportional zu E_0^2 , was bedeutet, daß mit abnehmender Energie, bei zunehmender Eindringtiefe, die Streurrate ansteigt.

4.5 Rasterkraft-Mikroskopie (SFM)

Das Grundprinzip der Rasterkraft-Mikroskopie (Scanning Force Microscopy = SFM) [36,37,41] ist das Abrastern einer Probenoberfläche mit einer möglichst scharfen Spitze, die auf einem sogenannten Cantilever befestigt ist (siehe Abb.6). Im „*non contact mode*“ verwendet man einen oszillierenden Cantilever, der durch externe oder durch thermische Anregung bei seiner Resonanzfrequenz betrieben wird. Das Meßsignal kann nun die Änderung der Resonanzfrequenz oder der Amplitude bei einer vorgegebenen Frequenz sein. Diese Betriebsweise bietet den Vorteil, daß die ausgeübte Kraft auf die Probe sehr gering ist und somit die Probenoberfläche wenig beschädigt wird.

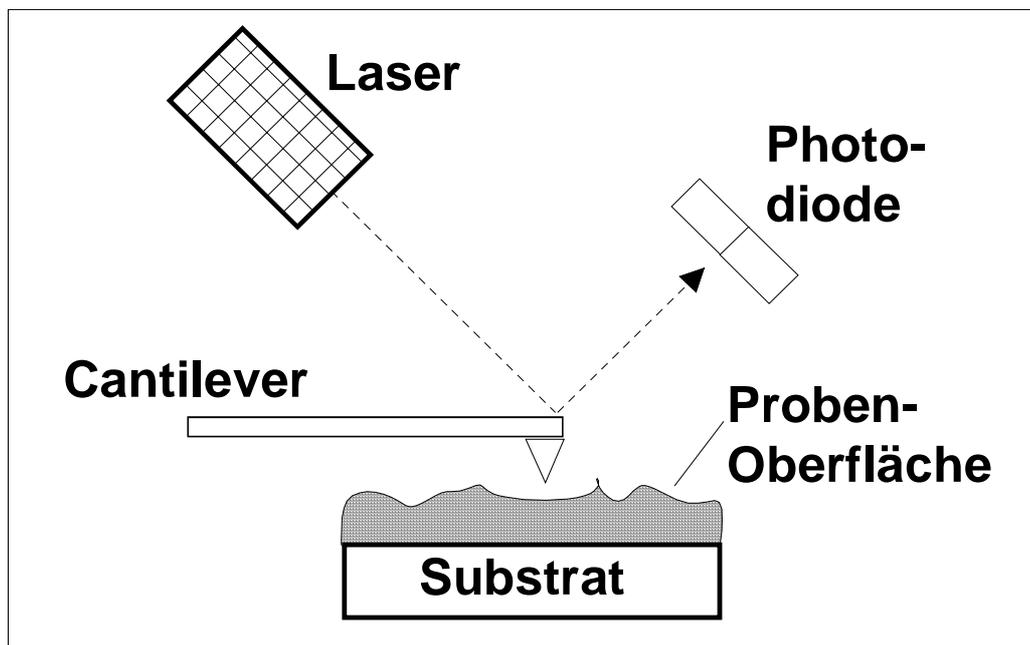


Abb.6: Schematisches Prinzip der Rasterkraft-Mikroskopie (SFM)

Aus der SFM-Untersuchung erhält man Informationen über die Beschaffenheit der Probenoberfläche. Hierbei ist die mittlere Rauigkeit R_a durch den Durchschnittswert der Oberfläche relativ zu der Zentralebene [38] gegeben.

$$R_a = \frac{1}{L_x L_y} \int_0^{L_y} \int_0^{L_x} |f(x,y)| dx dy \quad (19)$$

L_x, L_y : Länge in x- bzw. y-Richtung

5 Experimentelle Anlagen, Betriebsbedingungen und vorbereitende Untersuchungen

5.1 Gassensorische Prüfverfahren

5.1.1 Sensormeßstand

Zur Leitfähigkeitsprüfung der Sensoren wurde eine Meßanordnung mit einem automatischen Gasmischsystem aufgebaut. Dadurch war es möglich, acht Testsensoren gleichzeitig definierten Prüfgasatmosphären auszusetzen und deren konzentrationsabhängige Leitfähigkeitsveränderung zu messen. Der schematische Meßaufbau ist in Abb.7 dargestellt.

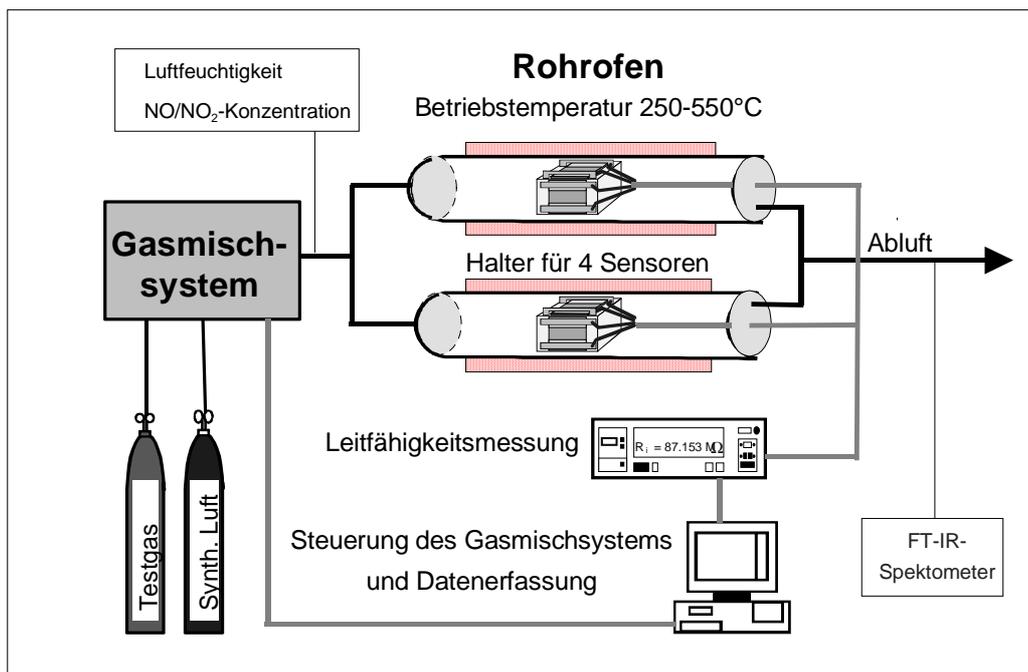


Abb.7: Schematischer Aufbau des Sensormeßstands für Leitfähigkeitssensoren

Die Sensoren konnten extern mit zwei 30 cm langen Rohröfen auf eine Betriebstemperatur von 250 - 550°C beheizt werden. In beide Rohröfen wurde jeweils ein Glasrohr mit einer Länge von 45 cm und einem Durchmesser von 3 cm eingebracht. Darin befand sich der Halter für jeweils vier Sensoren, an denen das Thermoelement für die Steuerung der Betriebstemperatur befestigt war. Jeder der Sensoren wurde mit jeweils zwei Metallbügeln auf dem Keramikblock des Probenhalters befestigt und in der Mitte des jeweiligen Rohröfens eingeführt. Die Metall-

bügel besaßen in der Mitte Platinspitzen, die den Kontakt zu den Platinstreifen der Sensoren bewirkten (siehe Abb.1). Genau zwischen diesen beiden Metallbügel wurde die Leitfähigkeitsmessung über das SnO₂-Feld durchgeführt.

Die acht Sensoren wurden einem genau definierten Gemisch aus Prüfgas und synthetischer Luft ausgesetzt, während dabei die Leitfähigkeitsänderung in Abhängigkeit der Zeit gemessen wurde. Der Gesamtvolumenstrom während der Messungen betrug 1 l/min. Die Exposition der Sensoren fand pulsweise im Wechsel mit Reinluft (synthetischer Luft) statt, bei einer Pulsdauer von ca. 30 min. Hatte der Widerstand in Reinluftatmosphäre wieder seinen Anfangswert erreicht, wurde erneut eine bestimmte Prüfgaskonzentration zugegeben.

Über eine parallele Datenschnittstelle wurde der Meßcomputer an das automatische Gas-mischsystem angeschlossen. Dieses besitzt computergesteuerte Gasdurchflußregler (Typ 1259CC, Fa. MKS Instruments, USA), welche sowohl die Zufuhr an synthetischer Luft als auch die der Prüfgase regelt. Über eine Rückkopplung zum Computer wird das Auslesen der Prüfgas-durchflüsse bzw. deren Konzentration ermöglicht. Eine zusätzliche AD-Wandler-Karte steuert hierbei die hydropneumatischen Ventile zum Öffnen und Schließen.

Als Reinluft wurde trockene synthetische Luft ($20.5 \pm 0.5\% \text{ O}_2/80\% \pm 0.5\% \text{ N}_2$, Reinheit: H₂O <5vpm, CH₄>0.2 vpm Stickoxide<0.1 vpm, Fa. Air Liquide, Düsseldorf) verwendet. Zusätzlich konnte diese trockene synthetische Luft über eine Waschflasche mit Luftfeuchte abge-sättigt werden und durch anteilmäßiges Zumischen von trockener synthetischer Luft eine relative Luftfeuchte von 0-100% eingestellt werden. Über drei weitere Gasdurchflußregler wurden der synthetischen Luft Prüfgaskonzentrationen von 1-500 ppm beigemischt und über die Sensoren geleitet.

Die Widerstandsmessung der Sensoren während einer Prüfgasexposition erfolgte über ein Multimeter (Keithley 199, System DMM/Scanner, Fa. Keithley Instruments Inc., USA), das über eine weitere parallele Datenschnittstelle an den Meßcomputer angeschlossen war. Durch ein Steuerungsprogramm konnten alle acht Sensorwiderstände sequentiell gemessen und danach abgespeichert werden. Der Meßvorgang, um alle Widerstände zu messen, dauerte ungefähr acht Sekunden. Danach erfolgte das Auslesen und Abspeichern der Werte der Gasdurchfluß-regler. Zeitgleich konnten die Analogeingänge der Referenzmeßgeräte (siehe Kap.5.1.4, S.26) eingelesen werden. Beide Vorgänge dauerten ungefähr zwei Sekunden. Insgesamt benötigte man für einen Meßzyklus 10 Sekunden, der periodisch über die gesamte Zeit der Prüfgasexposition wiederholt wurde.

5.1.2 Berechnung der Sensorsignale

5.1.2.1 Testsensoren

Zur Bestimmung des relativen Sensorsignals $((G_{\text{Gas}}/G_0)-1)$ von einem Testsensor wurde der Referenzwert G_0 aus dem Mittelwert von fünf Widerstandswerten vor dem Gaspuls gebildet. Für den Widerstandswert in kontaminierter Prüfgasatmosphäre wurden ebenso fünf Widerstandswerte gemittelt und als G_{Gas} zur Berechnung des Sensorsignals verwendet (siehe Gl.2). Diese berechneten Werte desselben Sensortyps $S_i(c)$ wurden bei gleicher Prüfgaskonzentration c zu einem Mittelwert $\overline{S_T}$ zusammengefaßt.

$$\overline{S_T} = \text{Median} [S_i(c)] \quad (20)$$

Zur Mittelwertbildung wurde hierfür der Median verwendet, weil dieser keine bestimmte Verteilungsfunktion der Meßwerte voraussetzt und er sich im Gegensatz zum arithmetischen Mittel als unempfindlicher gegenüber einzelnen, stark abweichenden Werten erweist [40]. Zur Beschreibung der Verteilung der Funktion wurde ein Quantil gebildet. Dieses beschreibt eine Variationsbreite, in dem sich 80% alle Meßwerte befinden [40].

5.1.2.2 Mikrochip

Bei dem Mikrochip dauerte ein Meßzyklus, um die Widerstände der 40 Einzelsensorelemente zu messen, 5 Sekunden. Deshalb wurden zehn Meßwerte am Ende der Reinluft- bzw. Prüfgasphase für die Berechnung des Sensorsignals gemittelt (siehe Gl.2). Diese berechneten Signale der Einzelsensorelemente desselben Typs $S_i(c)$ sind bei gleicher Prüfgaskonzentration c zu einem gemittelten Sensorsignal $\overline{S_M}$ zusammengefaßt worden:

$$\overline{S_M} = \text{Median} [S_i(c)] \quad (21)$$

Wie bei den Testsensoren wurde zur Mittelwertbildung der Median verwendet und als Fehlergrenze ein Quantil mit einer Variationsbreite von 80% angegeben.

5.1.3 Verwendete Prüfgase

Um den Membraneinfluß auf das sensorische Verhalten von SnO₂-Sensoren zu untersuchen, wurden fünf verschiedene Gase untersucht, die in Tab.1 abgebildet sind.

Tabelle 1: Verwendete Prüfgase.

Prüfgase	Trägergas	Konz. [ppm]	Hersteller
Kohlenmonoxid	synth. Luft	2000 ± 2%	Messer Griesheim
Ethanol	Stickstoff	2000 ± 2%	Messer Griesheim
Propan	synth.Luft	2000 ± 2%	Messer Griesheim
Toluol	Stickstoff	1000 ± 2%	Messer Griesheim
Stickstoffdioxid	synth. Luft	90 ± 2%	Air Liquide

Mit vier organischen Gasen –Propan, Ethanol, Toluol und CO–, die jeweils unterschiedliche funktionelle Gruppen besitzen, sollte gezeigt werden, wie mit Hilfe einer katalytischen Membran, die Empfindlichkeit eines herkömmlichen SnO₂-Metalloxid-Sensors beeinflusst werden kann. Stickstoffdioxid sollte als Modellgas dienen, das am SnO₂-Detektor nur eine Widerstandsänderung durch Adsorption hervorruft und nicht weiter aufoxidiert werden kann. Somit sollte es die Kupferoxid-Membran, die oxidierend wirkt, ungehindert passieren können. Hiermit sollte gezeigt werden, daß durch eine katalytische Membran nur die Empfindlichkeit bezüglich oxidierbarer Gase beeinflusst wird. Die Sensoren wurden dabei stets in 50% relativer Luftfeuchte behandelt, um so das Detektionsverhalten bei realen Atmosphärenbedingungen zu simulieren.

5.1.4 Referenzmeßgeräte

Die Bestimmung des sensorischen Verhaltens wurde mit Hilfe eines Gasmischsystems durchgeführt, das die ausgewählten Gaskonzentrationen durch Massendurchflußregler einstellt. Zur Überprüfung und genauen Bestimmung dieser Prüfgaskonzentrationen, sowie deren Luftfeuchte wurden kommerzielle Referenzmeßgeräte eingesetzt.

5.1.4.1 Fourier Transform Infrarot Spektrometer

Die Kontrolle der Konzentration von organischen Gasen erfolgte durch ein FT-IR Spektrometer (Gasmeter FT-IR Analyser, Temet Instruments, Helsinki, Finnland) [42,43]. Das Meßprinzip beruht auf der Absorption von Infrarotstrahlung durch die Anregung von Molekülschwingungen. Die allgemeine Auswahlregel besagt, daß nur Molekülschwingungen IR-aktiv sind, die ihr Dipolmoment verändern. Das zu untersuchende Gas wird durch eine Durchflußzelle geleitet, die ein Volumen von 200 ml besitzt. Durch Mehrfachreflektion hat die Infrarotstrahlung eine Wechselwirkungsstrecke von zwei Metern. Als IR-Quelle wurde ein Stab aus Siliziumcarbid verwendet, der bei einer Temperatur von 1550 K betrieben wird. Bei der FT-IR-Spektroskopie wird das gesamte Spektrum mit Hilfe eines Interferogramms erfaßt; eine sogenannte Michaelson-

Anordnung. Der untersuchte Wellenbereich erstreckte sich von $900 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. Die Abschwächung der IR-Absorption nach dem Lambert-Beerschen-Gesetz wurde zur quantitativen Bestimmung der Probenkonzentration verwendet. Die Fläche unter einer gasspezifischen Bande wird als Maß für die zu berechnende Konzentration verwendet. Hierbei wird sie unter Verwendung der Methode der kleinsten Abweichungsquadrate an die Fläche der vorgegebenen Konzentration der Referenz angepaßt. Die Aufnahme des IR-Spektrums, sowie die Auswertung dauerte bei den eingestellten Parametern 20 Sekunden. Die Nachweisgrenze für organische Gase liegt bei diesem Gerät im ppm-Bereich.

5.1.4.2 Feuchtesensor

Zur Überprüfung der eingestellten relativen Luftfeuchte (r.F.) bei den Prüfgaspulsen wurde ein Feuchtesensor (Typ Testo-610, Fa. Testoterm, Lenzkirch) verwendet. Dieses Gerät erlaubt eine Luftfeuchtemessung im Bereich von 0-100% r.F. mit einer Meßgenauigkeit von $\pm 2\%$. Die Ansprechzeit liegt für diesen Sensor im Bereich von Sekunden. Das Meßprinzip beruht darauf, daß Wassermoleküle an einer Aluminiumoxid-Oberfläche mit definierter Porenstruktur ($d=33 \text{ nm}$) adsorbiert werden und sich durch das permanente Dipolmoment von $1,8 \text{ Cm}$ eine konzentrationsabhängige Kapazitätsänderung an zwei Elektroden ergibt.

5.1.4.3 Stickoxidanalysator

Zur Überprüfung der NO_2 -Prüfgaspulse wurde ein Gasphasen-Chemoluminiszenz Analysator verwendet (Stickoxyd-Analysator ML 9841, Rhode & Schwarz, Köln [44]). Dieses Gerät enthält einen NO-zu- NO_2 -Konverter, einen Ozongenerator, eine Reaktionszelle und einen Photodetektor. Es ist dadurch eine kontinuierliche Erfassung von NO und NO_2 möglich.

Zur quantitativen Analyse von Stickoxiden wird NO mit O_3 zu NO_2 und O_2 umgesetzt. Nach der Reaktion liegt das entstandene NO_2 in einem angeregten Zustand vor und emittiert bei dem Übergang in den Grundzustand Licht, dessen Maximum bei 1100 nm liegt. Da jeweils ein NO-Molekül für die Bildung eines angeregten NO_2 -Moleküls benötigt wird, ist die Lichtintensität der Chemoluminiszenz-Reaktion direkt proportional zur NO-Konzentration. Die Detektion der Lichtemission erfolgt mit Hilfe eines Photomultipliers, dessen Signal ebenfalls direkt proportional zur NO-Analytkonzentration ist. Um zusätzlich die NO_2 -Konzentration im Analytgas zu bestimmen, wird das Gas nicht direkt in die Reaktionszelle geleitet, sondern mit Hilfe eines pneumatischen Systems im Sechs-Sekunden-Takt über einen NO-zu- NO_2 -Konverter geleitet. Der darin enthaltene Katalysator reduziert das im Analytgas vorliegende NO_2 mit einer Ausbeute von über 96% zu NO. Dieses aufbereitete Gas wird in einer zweiten Schaltphase in die Reaktionskammer geleitet. Hier reagiert das NO mit Ozon zu NO_2 und ergibt somit eine indirekt bestimmte NO_2 -Konzentration. Mit diesem Stickoxid-Analysator können NO/ NO_2 -Konzentrationen von 0.05 bis 20 ppm gemessen werden. Die Meßgenauigkeit liegt laut Hersteller bei 0.002 ppm und die Ansprechzeit unter 30 Sekunden [44].

5.2 SNMS-Anlage INA 3

Die SNMS-Untersuchungen wurden an dem Ionen-Neutralteilchen-Analysator (INA-3, Fa. Leybold, Köln) durchgeführt. Diese Anlage erlaubt die massenspektrometrische Untersuchung von Festkörpern durch die Massenanalyse der Teilchen aus dem Abtrag der Probe durch Ionenbeschuss. Die UHV-Apparatur wird mit einer Turbomolekular-, sowie einer zweistufigen Drehschieberpumpe bis zu einem Restgasdruck von 10^{-9} mbar evakuiert.

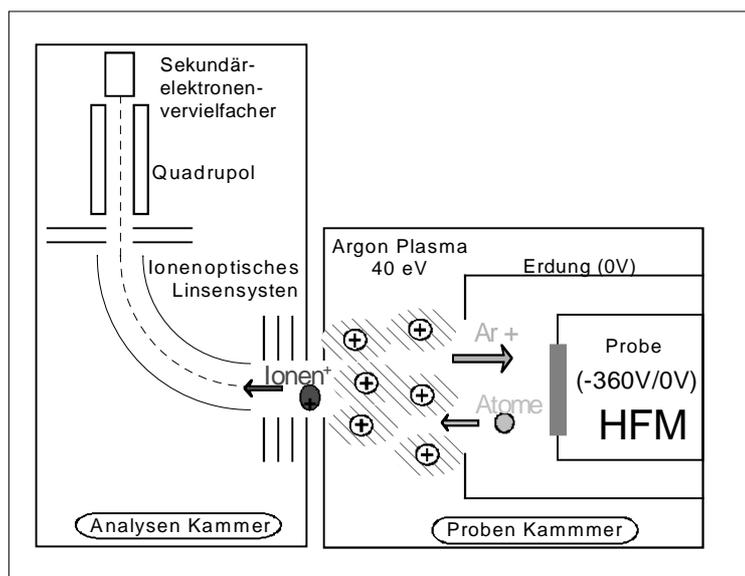


Abb.8: Schematischer Aufbau der Analysenanlage INA-3. Ein zusätzliches HF-Modul verhindert eine Aufladung der Probe.

Die zu untersuchende Probe wird an ein Ende der zylindrischen Probenkammer positioniert und ein negatives Potential angelegt (siehe Abb.8). Dadurch werden die positiven Argonionen aus dem mit Hochfrequenzspulen erzeugten Plasma auf die Probe hinbeschleunigt. Durch diese Primärionen werden überwiegend Neutralteilchen (>95%) aus der Probenoberfläche herausgelöst [27]. Im Plasma werden diese durch den Sputterabtrag entstandenen Sekundärteilchen durch Elektronenstoß ionisiert und sie verlassen die Plasmakammer am entgegengesetzten Ende, wo sie über eine Lochblende in die Analysenkammer überführt werden.

In der anschließenden Ionenoptik werden durch die ersten drei Linsen überwiegend thermische Ionen abgetrennt. Im darauffolgenden Energiefilter, der den Ionenstrahl um 90° ablenkt, wird eine weitere Ausblendung störender Teilchen, wie niederenergetischer Restgasionen und hochenergetischer Ionen, vorgenommen. Durch drei weitere Linsen erfolgt die Verschiebung des Ionenstrahls aus der optischen Achse, um den Untergrund zu verringern. Danach werden die Sekundärteilchen durch den Quadrupol-Massenanalysator in die einzelnen Massen aufgetrennt und mit einem Sekundärelektronenvervielfacher detektiert. Durch ständigen Materialabtrag und die zeitaufgelöste Erfassung der Teilchen ergibt sich eine tiefenaufgelöste Analyse der Probe. Die Nachweisgrenze für verschiedene Metallatome liegt nach SOMMER [29] zwischen 17 ppm für Vanadium und 146 ppm für Magnesium.

5.2.1 Betriebsbedingungen

Als Probenpotential für die nachfolgenden SNMS-Untersuchungen wurden stets 360 eV benützt. Insgesamt ergibt sich durch diese Einstellung eine Primärenergie der Argonionen von 400 eV, die sich aus der Summe von Plasma- (ca. 40 V) und Probenpotential zusammensetzt. Durch diese Sputterbedingungen und einem Abstand von Probe zur Blendenöffnung von 3.6 mm wird nach SCHURICHT [28] ein höchstmöglicher planparalleler Abtrag des Probenmaterial erreicht. So ergibt sich eine optimale Tiefenauflösung [28]. Mit der SNMS-Untersuchung wird die tiefenabhängige Schichtzusammensetzung der Proben bestimmt. Im Fall von Mehrschichtsystemen wird auch der Interfacebereich, d.h. der Übergang von einer Schicht zur anderen analysiert.

Das Substrat, das für den dreischichtigen Sensor verwendet wurde, bestand aus einer 1 mm dicken SiO_2 -Quarzschiicht (siehe Kap.5.4.2, S.37). Aufgrund der für den Sensoraufbau notwendigen isolierenden Materialeigenschaft führt der Direct Bombardement Mode (DBM) durch seinen kontinuierlichen Ar-Ionen Beschuß zur Aufladung der Probe, die den Sputtervorgang schließlich zum Erliegen bringt. Um dies zu vermeiden, wurden die Proben in dieser Arbeit im Hochfrequenz-Modus (HFM) analysiert (Fa. Specs, Berlin) [45, 30], wodurch sich diese Probenaufladungen verhindern lassen. Das zuschaltbare HF-Modul generiert hochfrequente rechteckige Spannungspulse mit einer Amplitude von 0 bis maximal 1 kV bei einer Frequenz bis maximal 1 MHz (siehe Abb.9).

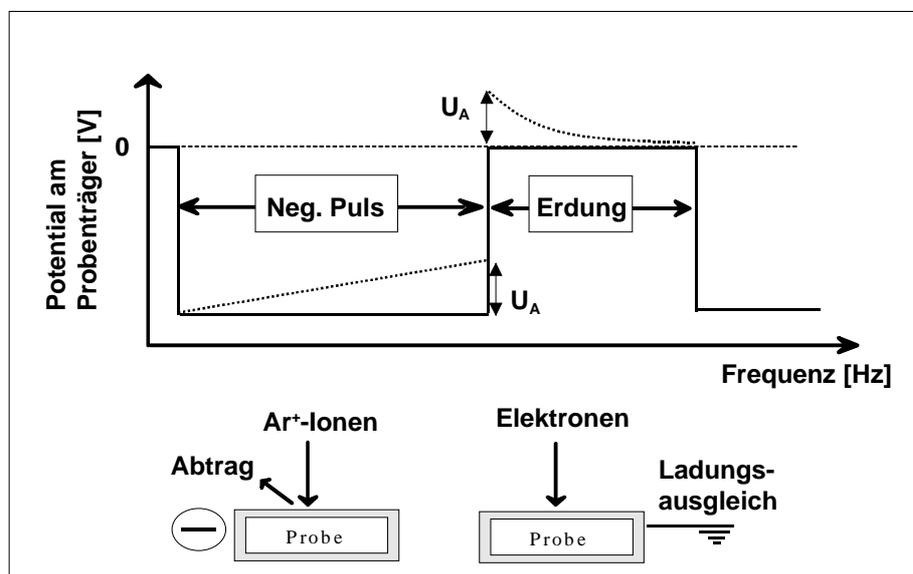


Abb.9: HFM-Prinzip

Analog dem Gleichgewichtssputtern (DB-Modus) ermöglicht der negative Rechteckpuls eine Abtragung der Probenoberfläche durch den Beschuß mit positiven Argonionen aus dem Plasma. Die isolierende Probe wird dabei nur bis zu einem bestimmten Potential U_A aufgeladen. Danach wird das negative Probenpotential durch einen HF-Generator abgeschaltet. In dieser Pulsphase wird die Probe geerdet, wodurch Elektronen aus dem Plasma das positive Proben-

potential U_A kompensieren können. Insgesamt resultiert eine um diese Zeitdauer niedrigere Erosionsrate. Die Signalintensität nimmt mit steigender Frequenz zu und erreicht bei 200 kHz einen konstanten Wert [46]. Um die Aufladungen an dem Suprasilsubstrat effektiv zu unterdrücken, wurde ein Verhältnis von Beschuß und Ladungskompensation von 1:1 und eine Frequenz von 500 kHz ausgewählt. Die Primärstromdichte betrug bei allen Messungen 1 mA/cm^2 [28]. Die verwendeten SNMS-Betriebsbedingungen sind in Tab.2 angegeben.

Tabelle 2: Optimierte SNMS-Betriebsbedingungen zur Analyse von dünnen Schichten auf Suprasilsubstraten.

Parameter	Betriebsbedingungen
Abstand	3.6 mm
Targetspannung	360 V
Plasmapotential	40 eV
Tastverhältnis	1:1
Taktfrequenz	500 kHz
Probenstrom	1 mA/cm^2

Für die massenspektrometrische Detektion der verschiedenen Elemente wurde jeweils das häufigste Atomisotop verwendet. Die aus der SNMS-Messung erhaltenen Isotopenintensitäten wurden mit Hilfe der jeweiligen Isotopenhäufigkeit auf 100% des jeweiligen Elements normiert. Durch die elementspezifischen relativen Detektionsfaktoren erfolgte die Umrechnung in empfindlichkeitskorrigierte Intensitäten. Ein SNMS-Tiefenprofil wurde mit acht Massen durchgeführt, wobei die Zeitdauer, um eine Masse zu detektieren, in jedem Meßzyklus 0.2 Sekunden betrug. Somit ergab sich für einen vollständigen Meßzyklus eine Gesamtdauer von 1.6 Sekunden. Anschließend sind alle Tiefenprofile geglättet worden, wobei durch neun Meßpunkte jeweils eine Ausgleichsgerade gelegt wurde. Mit der berechneten Steigung und dem entsprechenden Achsenabschnitt wurde ein neuer Punkt berechnet [47]. Nach Untergrundkorrektur, d. h. Abzug eines Blindspektrums, erfolgte mit Hilfe des verbindungs-spezifischen Tiefenvorschubs (siehe Kap.5.2.3, S.31) die Umrechnung der Zeit- in eine Tiefenskala.

5.2.2 Detektionsfaktoren

Für alle untersuchten Schichtelemente wurden mit oxidischen Standards die relativen Detektionsfaktoren bestimmt. Auf diese Weise kann die Unsicherheit von $\pm 30\text{-}40\%$, die sich aus der Matrixabhängigkeit der Probe ergibt, verringert werden [29]. Hierzu wurde das stöchiometrisch definierte Oxidpulver in Indiumfolie eingepresst, so daß diese ungefähr zur Hälfte bedeckt war. Der relative Detektionsfaktor der Elemente wurde aus dem Verhältnis der isotopenkorrigierten Intensität des Metalls und der des Sauerstoffs berechnet. Beide Intensitäten wurden entsprechend dem stöchiometrischen Verhältnis korrigiert (siehe Gl.10). Die Detektionsfaktoren wurden alle relativ zu Sauerstoff bestimmt. Um die ermittelten Faktoren gleichzeitig mit vor-

handenen Literaturwerten in Beziehung bringen zu können, wurden sie mit einem konstanten Faktor von Sauerstoff (0.049) in D_R umgerechnet [31]. In Tab.3 sind die Detektionsfaktoren der untersuchten Schichtatome angegeben.

Tabelle 3: Relative Detektionsfaktoren bei SNMS mit 50% HFM (Betriebsbedingungen siehe Tab.2)

Element	Rel.Detektionsfaktor D_R 50% HFM
Si	0.33 ± 6%
Cu	0.13 ± 29%
Al	1.41 ± 37%
Sn	0.17 ± 18%
Ce	0.36 ± 22%

Zusätzlich wurde bei den SNMS-Untersuchungen von Magnesiumoxid-Schichten ein relativer Detektionsfaktor von 0.8 für Magnesium verwendet, der von SOMMER [29] im DB-Modus bestimmt worden ist.

5.2.3 Tiefenvorschub

Durch die Verwendung von der SNMS-Variante im HF-Modus wurde eine tiefenauflösende Untersuchung der drei Sensorschichten ermöglicht. Die Proben wurden mit einem Taktverhältnis von 1:1 analysiert, wobei die Potentiale mit einer Frequenz von 500 kHz wechselten. Mit Hilfe einer genau bekannten SiO_2 -Schicht auf einem Si-Standardwafer wurde zunächst untersucht, ob mit diesen Parametern auch ein halber Tiefenvorschub resultiert. Hierzu wurden drei verschiedenen Proben mit unterschiedlichen SiO_2 -Schichtdicken (77, 107, 1000 nm) jeweils fünf Mal sowohl im DB- als auch im HF-Modus untersucht. (siehe Tab.4).

Tabelle 4: Tiefenvorschub z (Betriebsbedingungen siehe Tab.2).

Schicht	Tiefenvorschub z [nm/sec]	
	DBM	50% HFM
SiO_2	0.60 ± 7%	0.30 ± 6%
CuO (PVD)	-	0.25 ± 21%
Al_2O_3 (PVD)	-	0.20 ± 8%
SnO_2 (PVD)	-	0.45 ± 15%

Anhand dieser drei verschiedenen SiO_2 /Si-Wafern zeigte sich, daß unter Verwendung der apparativen Einstellungen –Taktverhältnis 1:1 und 500 kHz– wie erwartet nur ein halb so großer Tiefenvorschub resultiert als im DB-Modus.

Für die Schichtdickenbestimmung der gesputterten CuO, Al₂O₃- und SnO₂-Dünnschichten wurden diese auf einem SiO₂/Si-Substrat abgeschieden (siehe Kap.5.4). Nach erfolgter Präparation wurden die jeweiligen Oxidschichten mit dem SNMS-Verfahren im HF-Modus bis kurz vor dem Schichtwechsel abgesputtert. Danach wurde der Sputterkrater profilometrisch (P-2 Long Scan Profiler, Fa.Tencor) ausgemessen. Anhand der benötigten Sputterzeit und der ermittelten Schichttiefe konnte ein verbindungspezifischer Tiefenvorschub z bestimmt werden (siehe Tab.4). Für weitere Oxidschichten (MgO, CeO₂) wurde ein mittlerer Tiefenvorschub von 0.25 nm/sec verwendet [28]. Gemittelt über die Unsicherheit aller Tiefenvorschübe ergibt sich ein Wert von $\pm 13\%$. Bei einem Mehrschichtsystem erfolgt am Schichtwechsel der Übergang von einem Material zum anderen. Dadurch resultiert an diesem Interfacebereich eine unterschiedliche Sputterausbeute und Erosionsrate [25]. Deshalb wurde an einem Schichtwechsel der momentane Tiefenvorschub $z(t)$ prozentual zur Gesamtintensität berechnet:

$$z(t) = \sum_i \frac{I_i(t)}{\nu_i \sum I(t)} \cdot z_i \quad (22)$$

- i : Index der Komponente
- ν_i : stöchiometrischer Faktor des Atoms i in einer Verbindung
- z_i : Tiefenvorschub der Komponente i
- $z(t)$: Gesamttiefenvorschub zum Zeitpunkt t
- $I_i(t)$: Detektionsfaktor korrigierte Intensität der Komponente i zum Zeitpunkt t

5.2.4 Tiefenauflösung

Bei der Analyse einer mehrschichtigen Probe wird durch die Analysenmethode ein tatsächlich scharfer Schichtwechsel durch einen unscharfen Signalverlauf wiedergegeben (siehe Abb.10). Vor allem infolge eines gleichzeitigen Abtrags von Probenmaterial aus unterschiedlicher Tiefe, weicht das reale von dem idealen Konzentrationsprofil mit einer scharfer Schichtgrenze ab.

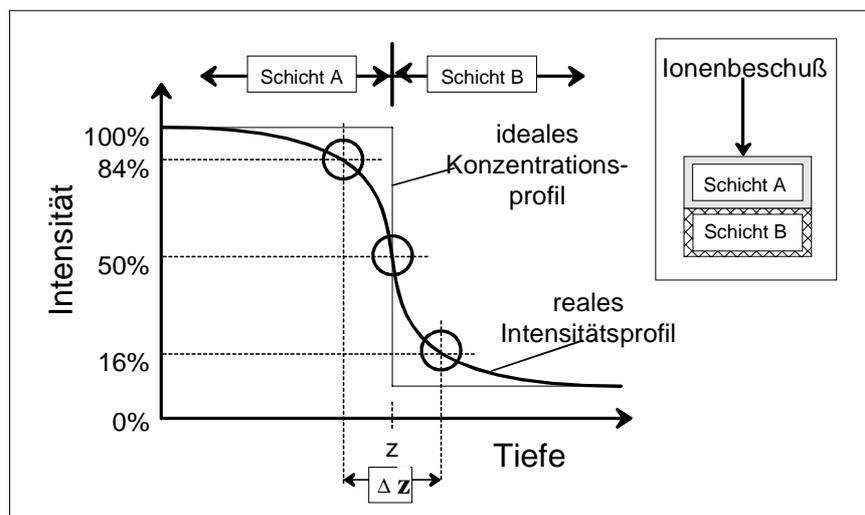


Abb.10: Definition der Tiefenauflösung

Dies ergibt sich dadurch, daß am Kraterrand ein lateral nicht ganz homogener Abtrag von Probenmaterial durch variierende Ionenstromdichte resultiert. Somit zeigt das reale Intensitätsprofil an dem Übergang einen nicht so scharfen Wechsel der Elementintensität und wird näherungsweise durch die integrale Gauß'sche Fehlerfunktion beschrieben [48]. Ist die Intensität auf 50% des Anfangswertes abgefallen, so ist definitionsgemäß die Grenze zur nächsten Schicht erreicht. Die Tiefenauflösung wird üblicherweise als Differenz Δz zwischen 16% und 84% der gemessenen Elementintensität definiert, die der doppelten Standardabweichung entspricht [48]. Dieser Übergangsbereich wird um so größer, je tiefer der Schichtwechsel stattfindet, da sich der ungleichmäßige Abtrag durch die lateral nicht ganz homogene Beschußdichte akkumuliert.

Jedoch können auch lange Meßzyklen die Tiefenauflösung vergrößern. So muß sichergestellt werden, daß die ausgewählte Meßdauer für einen Massendurchlauf viel geringer sein muß als die apparativ gegebene Tiefenauflösung. Bei den nachfolgenden Tiefenprofilen wurde deshalb eine Untersuchung mit acht Massen durchgeführt, die insgesamt 1.6 Sekunden dauerte. Dies entspricht bei einem durchschnittlichen Tiefenvorschub von 0.25 nm/sec ungefähr 0.4 nm und liegt deutlich unter der Tiefenauflösung, die in einer Tiefe von 100 nm einen Wert von etwa 10 nm aufweist. Wenn diese apparativ gegebene Tiefenauflösung an einem ideal scharfen Schichtsystem bestimmt worden ist, kann durch ein SNMS-Tiefenprofil festgestellt werden, ob der Schichtwechsel einen unscharfen Schichtübergang wiedergibt, der über die Tiefenauflösung hinausgeht. Dieser Parameter ist besonders für die Beurteilung des dreischichtigen Sensoraufbaus wichtig, da die Katalyse- und die Detektions-Schicht auch nach längerem Betrieb getrennt sein sollten. Zur Beurteilung der Schichtgrenzen wurde die relative Tiefenauflösung $\Delta z/z$ verwendet, da die Tiefenauflösung mit zunehmender Tiefe ansteigt. Sie entspricht dem Quotient aus der Dicke des Übergangsbereichs Δz bezogen auf die jeweilige Tiefe z . Zuerst wurde experimentell untersucht, ob der HF-Modus die gleiche relative Tiefenauflösung besitzt wie die DBM-Methode. Hierzu wurden drei verschiedenen Proben mit unterschiedlichen SiO_2 -Schichtdicken (77, 107, 1000 nm) jeweils fünf Mal untersucht. In Tab.5 wird die relative Tiefenauflösung beider Methoden verglichen.

Tabelle 5: Vergleich der relativen Tiefenauflösung $\Delta z/z$ im DB- und HF-Modus (Betriebsbedingungen siehe Tab.2).

Tiefe [nm]	$\Delta z/z$ (DBM)	$\Delta z/z$ (50% HFM)
77	0,09 \pm 11%	0,08 \pm 29%
107	0,07 \pm 30%	0,12 \pm 22%
1000	Aufladung	0,09 \pm 27%

Durch den Vergleich der relativen Tiefenauflösung an den SiO_2/Si -Schichtübergängen zeigte sich, daß durch die eingesetzte HF-Betriebsweise keine Verschlechterung des Wertes im Vergleich zum DB-Modus eintritt. Über den ganzen Tiefenbereich von 77 bis 1000 nm ergeben sich annähernd die gleichen Werte von $0.10 \pm 26\%$.

5.3 Oberflächenanalysen-Anlage Max 200

Die nachfolgenden XPS-, AES- und SAM-Untersuchungen wurden an einer MAX 200 Anlage (Fa. Leybold Heraeus, Köln) durchgeführt. Die Ultrahochvakuum-Anlage ist in zwei Bereiche aufgeteilt: Analysen- und Transferkammer (siehe Abb.11).

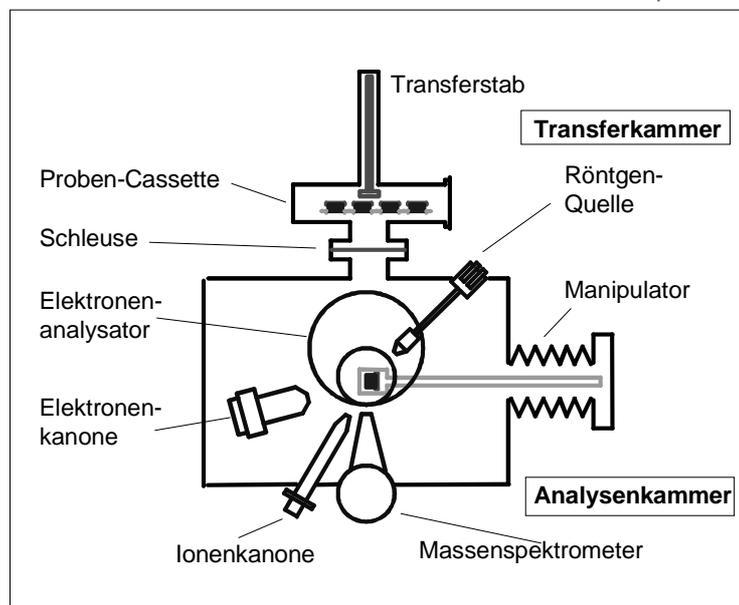


Abb.11: Schematischer Aufbau der Analysenapparatur MAX 200

Der Druck in diesen beiden Kammern wird durch unabhängig betriebene Turbomolekular- und Drehschiebervorpumpen erzeugt. Zusätzlich kann in der Analysenkammer eine Titansublimationspumpe eingeschaltet werden. Das Vakuum war bei den Untersuchungen stets kleiner als 10^{-9} mbar. Durch ein hydropneumatisches Ventil abgetrennt von der Analysenkammer, wird das Vakuum der Röntgenquelle, Elektronen- und Ionenkanone durch eine weitere Turbopumpe, sowie einer Ionengetterpumpe aufrecht erhalten.

5.3.1 XPS-Untersuchungen

Die Röntgenanregung erfolgte mit einer Mg-Anode, die mit einer Leistung von 150 Watt (Emissionsstrom 10 mA, Hochspannung 15 kV) betrieben wurde. Der Nachweis der emittierten Elektronen erfolgte in einem elektrostatischen, hemispärischen Analysator (Fa. Leybold Heraeus, Typ EA11). Der Elektronenanalysator wurde mit konstanter Passenergie (Constant Analyser Energy) von 50 eV betrieben, d.h. alle Photoelektronen wurden sukzessiv, durch ein ansteigendes Potential am Eintrittsspalt, auf die konstante Durchlaßenergie von 50 eV abgebremst. Bei diesen apparativen Parametern ist für den Au 4f_{7/2}-Peak eine Halbwertsbreite von 1.2 eV bestimmt worden. Die Bindungsenergien wurden bei allen Messungen auf das C 1s-Signal des Kontaminations-Kohlenstoff (284.8 eV) referenziert [66]. Die Steuerung der Anlage erfolgte mit

einem Hewlett-Packard Computer (HP1000), während die Meßdatenerfassung mit dem Softwarepaket DS-100 der Fa. Leybold durchgeführt wurde. Die Rohdaten wurden mit einem Softwareprogramm (PC-Link, Forschungszentrum Karlsruhe) in ein Textdatenformat konvertiert, welches das Einlesen mit einem herkömmlichen PC erlaubt.

Die Auswertung der XPS-Spektren wurde mit einem Tabellenkalkulationsprogramm durchgeführt. Es ist dabei möglich, daß sich unter einem experimentell ermittelten Signalpeak verschiedene Oxidationszustände des betreffenden Atoms überlagern. Dies hängt vom Bindungsenergieunterschied der Zustände und der instrumentellen Auflösung der XPS-Signale ab, die neben der natürlichen Linienbreite noch durch die Unschärfe der benützten Röntgenstrahlung und durch das Auflösungsvermögen des Energieanalysators bestimmt wird. Deshalb wurden die experimentell ermittelten Photolinien nach Referenzierung auf 284.8 eV [66] und Shirley-Untergrundabzug durch Peaks angepaßt, die bei diesen experimentellen Einstellungen eine Halbwertsbreite von ca. 1.2 eV besitzen. Hierbei muß beachtet werden, daß nur Spezies mit chemisch relevantem Hintergrund an eine bestimmte Energielage [66] angepaßt werden. Es erfolgte eine iterative Anpassung von Gaußkurven an den experimentellen Photopeak bis eine minimale Abweichung der experimentellen von den berechneten Daten erreicht wurde. Die berechneten Kurvenanpassungspeaks liefern an der Stelle ihrer maximalen Intensität die Lage der Bindungsenergie. Die Fläche aus der Peakintegration wurde zusammen mit den Wirkungsquerschnitten für die Photoelektronenemission nach Scofield [34] (siehe Tab.6) für die Berechnung der rel. Konzentration eingesetzt (siehe Gl.14).

Tabelle 6: Wirkungsquerschnitt σ für die Photoelektronenemission nach Scofield.

Peak	Wirkungsquerschnitt σ
C (1s)	1.00
Cu (2p _{3/2})	15.87
Al (2s)	0.68
O (1s)	2.85

Bei der Bestimmung der Bindungsenergie für intensive Signale ergibt sich eine Ungenauigkeit von ± 0.2 eV, während schwache Linien auf ± 0.4 eV bestimmt werden können. Die relative Atomkonzentration kann mit einer Genauigkeit von ± 10 At.-% angegeben werden. Die Nachweisgrenze liegt hierbei bei ungefähr 1 At.-% [32]. Die XPS-Untersuchungen wurden mit einer Au-Maske durchgeführt, welche eine $5 \times 10 \text{ mm}^2$ große Öffnung hatte und in der sich die zu untersuchende Probe befand. Da die Strahlung der Röntgenanode nicht ausschließlich auf den Probenfleck fokussiert werden kann, wurde Gold mit analysiert. Vorteilhaft ist jedoch, daß Gold keine oxidische Oberfläche bildet und deshalb die Sauerstoffpeaks der Probe nicht von denen der Maske überlagert wurden. Aus diesem Grund konnte nur der Sauerstoff auf den zu untersuchenden Proben spezifiziert und quantifiziert werden.

5.3.2 AES-Untersuchungen im Rasterverfahren (SAM)

Die Aufnahme von Elementverteilungsbildern erfolgte mit einer Elektronenkanone, die mit einer Energie von 5.5 keV betrieben wurde. Die Ablenkeinheit an der Elektronenkanone ermöglichte eine orts aufgelöste Anregung und Detektion von bestimmten Oberflächenbezirken. Der Strahldurchmesser des Elektronenstrahls betrug etwa 2.5 μm bei einem Probenstrom von 25 nA. Der Nachweis der emittierten Augerelektronen erfolgte mit einem hemisphärischen Analysator (Fa. Leybold Heraeus, Typ EA11), der im CRR-Modus (constant retard ratio = 4) betrieben wurde.

5.4 Hochfrequenz-Sputteranlage für PVD-Beschichtungen

Die in dieser Arbeit untersuchten Schichten wurden in einer UHV-Sputteranlage hergestellt [50], welche aus einem Doppelkreuzrezipienten (CF 150) besteht. An dem oberen CF-Anschluß wurde eine HF-Magnetronkathode (Fa. AP&T, Nürtingen) angebracht, an der wechselbare 3“ Targets befestigt werden können. Über den unteren Anschluß erfolgt die Einstellung des Abstands von Substrat und Target durch eine Hubregulierung. An einem weiteren CF-Flansch befindet sich ein Thermoventil (RVG 050A, Fa. Pfeifer, Asslar), durch das ein konstanter Sputtergasdruck mit einem beheizbaren Bimetallstreifen eingestellt wird. Der Rezipient wird durch eine Turbopumpe mit Vorpumpe unter Vakuum gehalten und enthält eine Schnellschlußtür zum Einschleusen der Proben. Darüber hinaus ist eine Leitung zur Messung der Substrattemperatur angeschlossen. Ein Schichtdickenmessgerät (XTC/2, Fa. Leybold, Hanau) erlaubt die Einstellung der Abscheiderate mit Hilfe eines Schwingquarzes [49]. Die Magnetronkathode ist an einen HF-Generator (PFG 300 RF, Fa. Hüttinger, Freiburg) angeschlossen, der eine maximale Leistung von 300 Watt liefert.

5.4.1 Herstellung von Oxidschichten

Die gesputterten Schichten des planaren Sensors wurden mit dem jeweiligen Oxidtarget hergestellt, mit Ausnahme der Kupferoxidfilme, bei denen ein metallisches Target verwendet wurde. Alle Oxidschichten wurden mit einer Mischung aus 80% Argon und 20% Sauerstoff (Ar 6.0, O₂ 4.8, Fa. Messer Griesheim, Frankfurt/Main) reaktiv gesputtert. Während der gesamten Dauer der Beschichtung betrug der Druck in der Plasmakammer $1 \cdot 10^{-3}$ mbar. Die HF-Leistung wurde bei jedem Oxid auf den materialspezifischen Wert eingestellt, wodurch sich eine bestimmte Vorspannung einstellte. Dadurch wurde eine materialspezifische Abscheiderate erzielt.

In Tab.7 sind die jeweiligen Prozeßparameter zusammengefaßt.

Tabelle 7: Sputter-Parameter für die Herstellung von Oxidschichten, sowie Hersteller und Reinheit der verwendeten Targets.

Sputter-Parameter	SnO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CuO	MgO	CeO ₂
Target	SnO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cu	MgO	CeO ₂
Druck [mbar]	1·10 ⁻³	1·10 ⁻³	1·10 ⁻³	1·10 ⁻³	1·10 ⁻³	1·10 ⁻³
Abstand [mm]	161	161	161	161	161	161
HF-Leistung [Watt]	60	100	100	25	75	100
Bias-Gleichspannung [Volt]	106	287	287	92	279	212
Dichte [g/cm ³]	6,95	2,65	3,97	8,98	3,58	7,13
Abscheiderate[nm/min] ±0.25	1,4	0,6	0,08	2,6	0,45	0,5
Hersteller	GF ¹	E ¹	NT ¹	GF ¹	AP&T ¹	NT ¹
Reinheit des Targets [%]	99.99	99.9	99.99	99.99	99.95	99.9

Die Substrattemperatur stellte sich prozeßbedingt ein und betrug nach zwei Stunden ca. 65°C. Der Abstand zwischen Target und Substrat war bei allen Beschichtungen 161 mm. Laut Hersteller [49] beträgt die Inhomogenität der Schichtdicke über die ganze Beschichtungsfläche weniger als 10%.

5.4.2 Herstellung der Testsensorstruktur durch Schattenmaskentechnik

Als Substrat zum Schichtaufbau diente ein 1,5 x 1,5 cm² großes Quarzglas (Suprasil, Fa. Heraeus), das auf der Seite der Beschichtung glatt poliert war. Auf der gesamten Fläche des Suprasilsubstrats wurde zunächst eine SnO₂-Schicht aufgebracht. Die Abscheidebedingungen sämtlicher Oxidschichten sind in Tab.7 angegeben. Im weiteren Verlauf des Beschichtungsprozesses wurden in einem reinen Argon-Plasma auf diese mit SnO₂ besputterten Quarzplättchen jeweils zwei Platin-Kontaktstreifen durch Schattenmaskentechnik aufgebracht. Hierfür wurde ein Platintarget (Fa. Goodfellow, Cambridge, England, Reinheit 99.9%) eingesetzt. Die Schattenmaske für einen Kontaktstreifen hatte eine Länge von 1,5 cm und eine Breite von 0,5 cm. Der Abstand zwischen beiden Kontaktstreifen, und damit die Breite des dazwischenliegenden SnO₂-Detektorfeldes, war dabei stets 0,5 cm. Daran anschließend wurden vier verschiedene Trennschichtmaterialien (Al₂O₃, SiO₂, MgO, CeO₂) wiederum mit einer Schattenmaske aufgetragen. Diese wies eine freie Fläche von 7 mm Breite und 15 mm Länge auf und wurde genau zwischen die Platinelektroden justiert. Zuletzt wurde die Kupferoxid-Schicht mit einer Maske aufgesputtert, welche auch 15 mm lang, aber nur 5 mm breit war. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurde die Breite dieser Schattenmaske auf 4 mm verringert.

¹ GD = Fa. Goodfellow, Cambridge, England; NT = Fa. Norwegian Talc, Bad Soden; AP&T = Fa. AP&T, Nürtingen; E = eigene Herstellung des Sputtertargets aus Quarzglas

In Abb.12 ist die Beschichtungsabfolge zur Herstellung eines dreischichtigen Testsensors dargestellt.

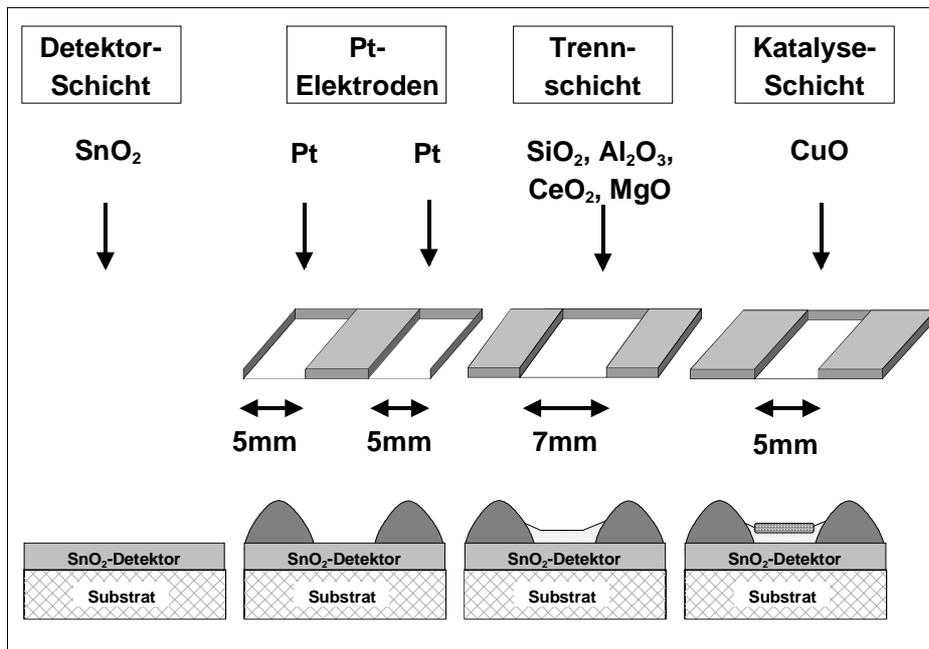


Abb.12: Beschichtungsabfolge zur Herstellung eines dreischichtigen Testsensors. Oben sind die verwendeten Targetmaterialien eingezeichnet, in der Mitte die eingesetzten Schattenmasken und unten die erzielte Struktur der Beschichtung auf dem Testsensor.

5.4.3 Herstellung der Mikrochipstruktur durch Schattenmaskentechnik

Die Fertigung der Mikrochips wurde auf einer 3“ großen Si-(100)-Einkristallscheibe durchgeführt, welche auf beiden Seiten eine 1 µm dicke SiO₂-Schicht besitzt. Auf der polierten Vorderseite erfolgte die Schichtpräparation von Detektorfeld und Elektrodenanordnung, während auf der Rückseite die Heizungsstruktur abgeschieden wurde. Alle Dünnschichten wurden durch HF-Sputtern hergestellt und die laterale Struktur durch Schattenmaskentechnik erzeugt. Bei diesem Beschichtungsprozeß wird die Fläche, auf der kein Material abgeschieden werden soll, durch eine Schattenmaske abgedeckt.

Zunächst wurde auf der Rückseite des oberflächenoxidierten Si-Substrats mit Hilfe einer Heizungsmaske eine 30 nm dicke Titanschicht abgeschieden, die als Haftvermittler für die 1000 nm dicke Platinschicht diente. Anschließend wurde zusätzlich eine 1000 nm dicke Goldschicht aufgetragen, um für eine Ultraschallkontaktierung mit einem 60 µm dicken Au-Draht eine gute Haftung zu erzielen. In einem weiteren Präparationsschritt wurde das SnO₂-Detektorfeld auf der Vorderseite mit einer Schattenmaske aufgesputtert. Mit einer entsprechenden Maske erfolgte anschließend die Abscheidung der Elektrodenstruktur. Hierbei ist die selbe Schichtabfolge wie auf der Rückseite für die Heizung verwendet worden: Zunächst 30 nm Titan, dann 1000 nm Platin und zum Schluß wurde eine 1000 nm dicke Goldschicht aufgesputtert.

Der schematische Schichtaufbau ist in Abb.13 dargestellt.

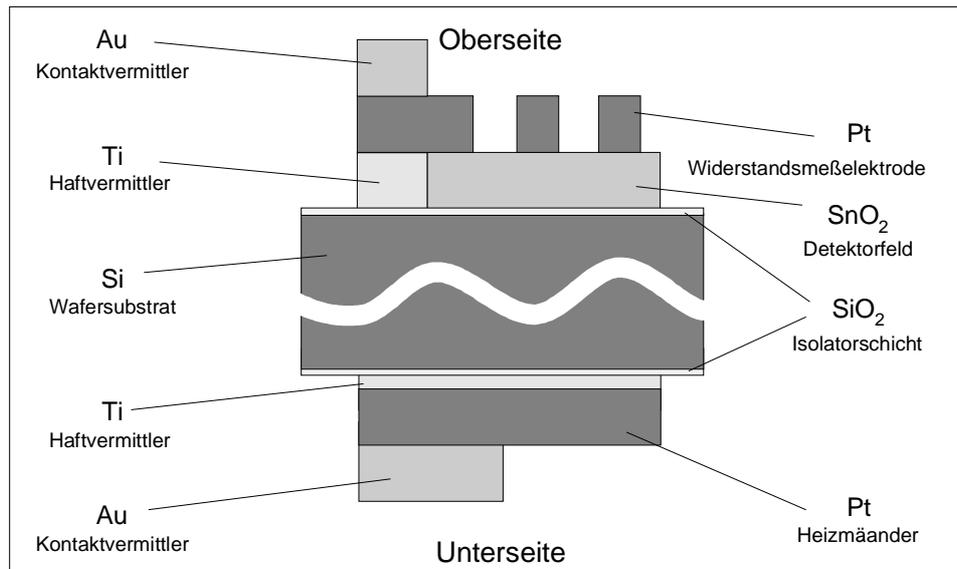


Abb.13: Schematischer Schichtaufbau des Gassensor-Mikrochips (nicht maßstabgerecht). Auf die Unterseite wurde die Heizungsstruktur aufgetragen. Auf der Oberseite befindet sich das durch Platinelektroden segmentierte Detektorfeld.

Die erhaltene Struktur der Chip-Oberseite und -Unterseite ist in Abb.14 dargestellt. Nach der Schichtpräparation wurden die $9 \times 10 \text{ mm}^2$ großen Sensorchips auf ein Gehäuse (Typ PGA-120, Fa. Kyocera, Japan) montiert. Die 41 Platinelektroden auf der Chipoberseite wurden zur Messung der Sensorwiderstände mit dünnen Golddrähten, durch sogenanntes Ultraschall-Kontaktieren, mit den Kontaktflächen auf dem PGA-Gehäuse verbunden. Desweiteren wurden zur Temperaturkontrolle und -regelung zwei Platinthermoelemente durch Golddrähte mit dem Gehäuse verbunden. Weitere Verbindungen wurden zu den vier Heizungs mäandern auf der Chip-rückseite hergestellt. Detaillierte Angaben zum Präparationsverfahren sind in [55] angegeben.

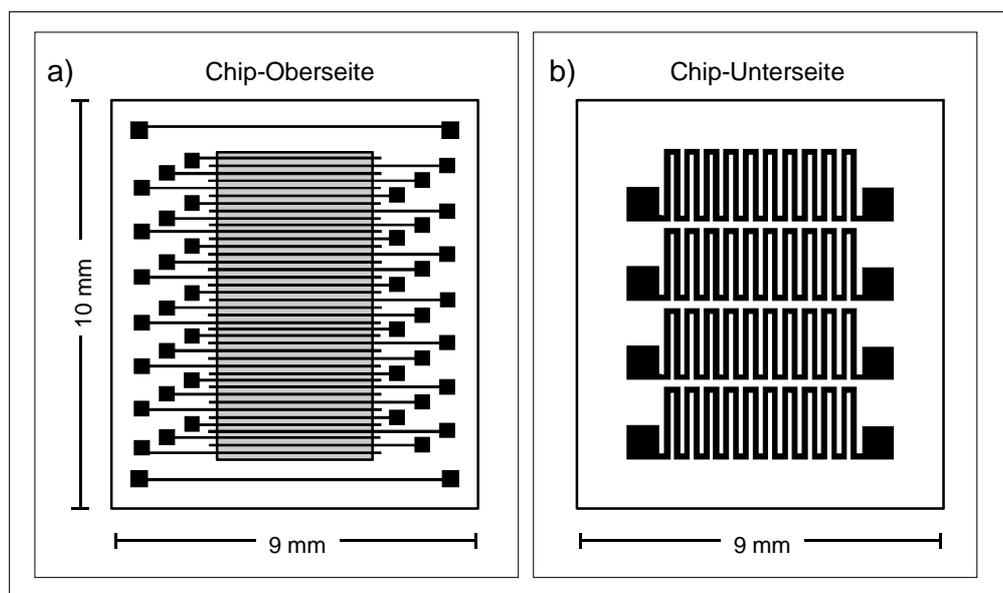


Abb.14: Schematische Darstellung des Gassensor-Mikrochips mit 40 Sensorelementen. Gezeigt ist a) die Chip-Oberseite mit dem SnO_2 -Detektorfeld und b) die Chip-Unterseite mit den Mäanderstrukturen der vier Heizelemente.

5.5 Analysenapparatur für SFM

Die SFM-Untersuchungen wurden an einem MultiMode Nanoscope IIIa von Digital Instrument durchgeführt, das an ein Steuerungsprogramm (J-Scanner, Programmversion 4.23, R1) angeschlossen war. Alle Messungen wurden dabei im „*non contact*“-Modus aufgenommen. Die Rauigkeit R_a kann bei diesen experimentellen Parametern mit einer Genauigkeit von $\pm 10\%$ bestimmt werden.

5.6 Analysenapparatur für RBS

Die Untersuchungen der Dünnschichten mit RBS wurden mit dem 7 MeV Van-de-Graaff-Beschleuniger am Institut für Kernphysik der Universität Frankfurt/Main durchgeführt. Ein kollimierter Heliumionenstrahl (Strahlfleck $1 \times 1 \text{ mm}^2$) mit einer Energie von 3.5 MeV wird senkrecht auf die Probenoberfläche gerichtet (siehe Abb.15). Die gestreuten Heliumprojekteile werden in einem Winkel von $\Theta=171^\circ$ mit einem Si-Oberflächensperrschicht-Detektor (Energieauflösung 12 keV) nachgewiesen und mit einem Vielkanalanalysator registriert.

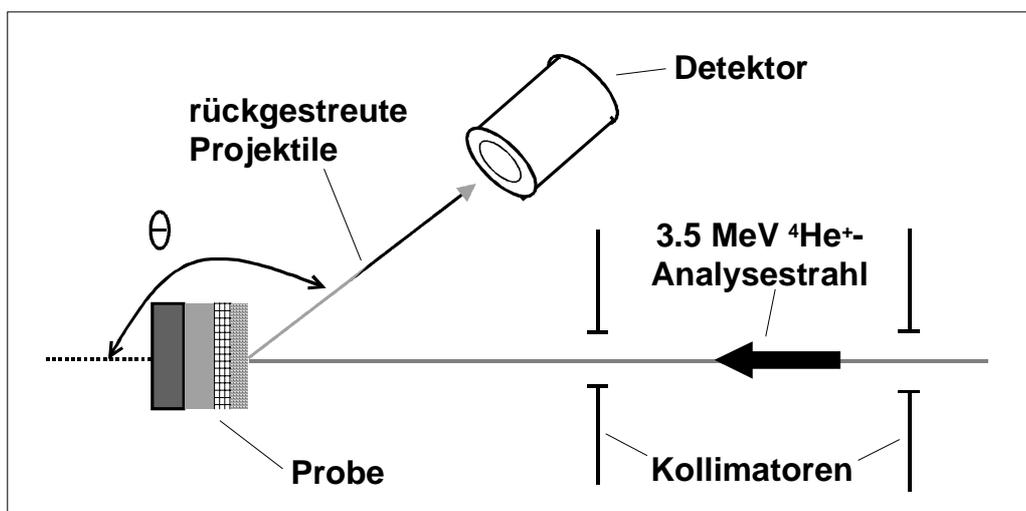


Abb.15: Experimenteller Aufbau der Rutherford-Rückstreu-Spektroskopie (RBS)

Auf diese Weise erhält man ein Energiespektrum der rückgestreuten Projektile. Mit Hilfe eines Auswerteprogramms (Rump-Code) [51] wird mit einer vorgegebenen Schichtzusammensetzung ein Rückstreuspektrum berechnet und mit dem experimentell ermittelten verglichen. Anschließend wird die Schichtzusammensetzung und -dicke variiert bis es zu einer optimalen Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum kommt. Aus den Lagen der Peaks auf der Energieachse und deren Form bekommt man Informationen über die Diffusion. Zur Bestimmung der Schichtdicken wurden die Dichten von SnO_2 (7.0 g/cm^3), CuO (6.3 g/cm^3), SiO_2 (2.7 g/cm^3) bzw. Al_2O_3 (4.0 g/cm^3) in das Auswerteprogramm eingegeben.

6 Präparation und Charakterisierung der Trennschichten

6.1 SNMS-Untersuchung zur Diffusionsstabilität

Eine wichtige Voraussetzung für die Funktionsfähigkeit des dreischichtigen Sensoraufbaus ist die räumliche und elektrische Trennung von Katalyse- und Detektorschicht durch eine Trennschicht. Diese soll dabei nicht nur nach der Herstellung beide Schichten voneinander abtrennen, sondern sie muß auch bei Sensorbetriebstemperaturen von rund 350°C die Langzeitstabilität der Schichtgrenzen gewährleisten. Wenn diese Stabilität nicht gegeben wäre, würde sich eine schleichende Cu-Dotierung des Detektormaterials ergeben. So würde der langsame Diffusionsprozeß eine Drift des Sensorsignals bewirken. Außerdem würden die gassensorischen Eigenschaften des reinen Zinndioxids verändert werden. Deshalb war es zunächst das Ziel, geeignete Materialien zu finden, welche eine langzeitstabile Trennung von Detektor- und Katalyseschicht gewährleisten.

Für diese Untersuchungen wurde zunächst SnO₂ auf das Substrat aufgesputtert. Darauf wurden verschiedene Trennschichtmaterialien mit unterschiedlichen Beschichtungsverfahren und Schichtdicken aufgetragen. Zuletzt wurde Kupferoxid aufgebracht. Sowohl alle SnO₂- als auch die Kupferoxid-Schichten wurden mit dem in Kap.5.4 (S.36) beschriebenen PVD-Verfahren abgeschieden. Bei bisherigen Arbeiten von DAHLKE, FRIETSCH und EHRMANN [54,55,56] wurde auf Zinndioxid Al₂O₃ bzw. SiO₂ als selektivitätssteuernde Membran aufgebracht. Das SiO₂ wurde durch ein Ionenstrahl-Verfahren (Ion Beam Assisted Deposition = IBAD) [57] abgeschieden, während Aluminiumoxid sowohl durch HF-Sputtern als auch mittels CVD-Beschichtung [58] aufgetragen wurde. Zusätzlich zu diesen Trennschichtmaterialien wurden reaktiv gesputtertes Cerdioxid, Siliziumdioxid und Magnesiumoxid getestet.

Zunächst wurden die Schichtgrenzen von CuO/Trennschicht, Trennschicht/SnO₂, sowie SnO₂/SiO₂-Substrat direkt nach der Herstellung mit SNMS-Tiefenprofilen untersucht. Die Breite des jeweiligen Schichtübergangs wurde mit denen verglichen, die an scharfen SiO₂/Si-Schichtgrenzen mit bekannter Schichtdicke (siehe S.32) erzielt worden sind. Gleichzeitig ist dabei die Dicke der drei Schichten bestimmt worden. Nach einer dreimonatigen Wärmebehandlung bei 350°C wurde ein zweites SNMS-Tiefenprofil aufgenommen, um die Temperaturstabilität der Grenzschichten zu untersuchen. Dieses Dreischichtsystem stammte aus dem selben Beschichtungsprozeß wie die zuvor untersuchten Schichten nach Herstellung. Somit konnte durch einen Vergleich der Übergangsbreiten beurteilt werden, ob nach der Wärmebehandlung die Stabilität der Schichtgrenzen gewährleistet ist.

Die SNMS-Tiefenprofile wurden mit den Meßbedingungen, wie in Kap 5.2.1 (S.29) dargestellt, aufgenommen und in ein Konzentration/Tiefe-Diagramm konvertiert. Die Umrechnung der Signalintensitäten in relative Konzentrationen erfolgte mit dem in Kap. 5.2.2 (S.30) aufgeführten Detektionsfaktoren. Die Konvertierung der Zeit- in eine Tiefenachse wurde mit den in Kap.5.2.3 (S.31) genannten Tiefenvorschüben durchgeführt. Zur Bestimmung der Tiefenauflösung wurde immer die ansteigende Intensität an den drei Schichtübergängen verwendet.

Bei den PVD-Beschichtungen ergibt sich auf dem Substrat eine Inhomogenität der abgeschiedenen Schichtdicke von $\pm 10\%$ (siehe Kap.5.4, S.36). Die SNMS-Tiefenanalyse zeigt bei der Bestimmung des Tiefenvorschubs eine Abweichung von $\pm 13\%$ (siehe Kap.5.2.3, S.31). Durch quadratische Fehleraddition resultiert bei der Bestimmung der Tiefe aus einem SNMS-Tiefenprofil insgesamt eine Unsicherheit von $\pm 16\%$. Die Schichtübergangsbreite Δz kann mit einer Genauigkeit von $\pm 26\%$ angegeben werden (siehe Kap.5.2.4, S.32).

6.1.1 Trennschichten ohne Zwischentemperung

Die Dünnschichten wurden bei diesem Präparationsverfahren direkt nacheinander abgeschieden, d.h. sie sind nicht zwischengetempert worden.

6.1.1.1 Gesputterte SiO_2 -Zwischenschichten

In Abb.16 ist exemplarisch das SNMS-Tiefenprofil eines Dreischichtsystems dargestellt, in dem alle drei Schichtwechsel – CuO/SiO_2 , $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$, $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ – abgebildet sind.

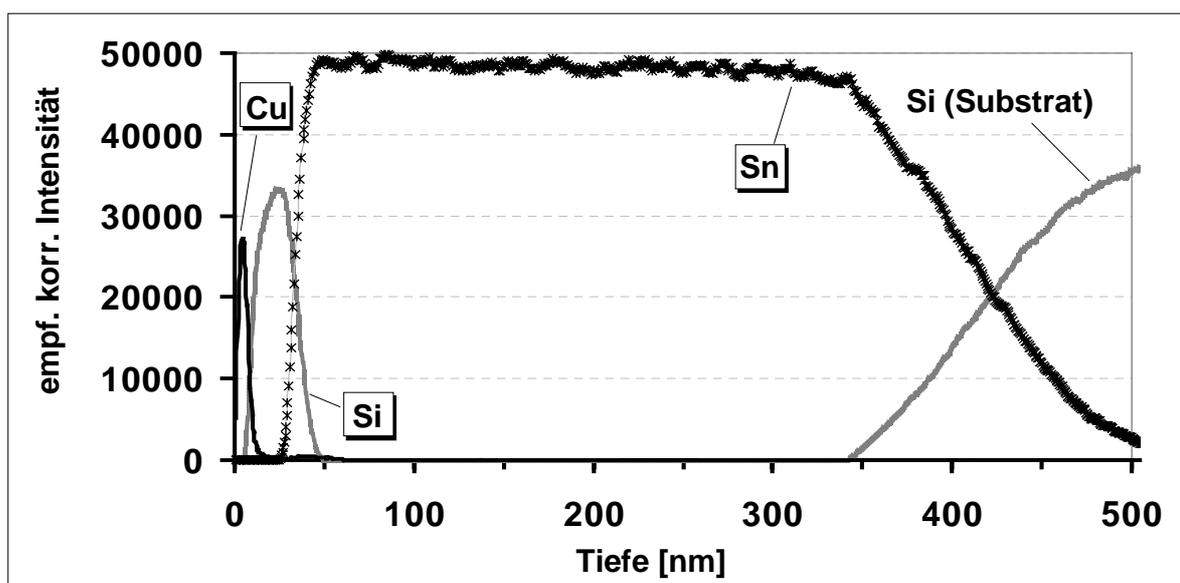


Abb.16: SNMS-Tiefenprofil von $\text{CuO}/\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ auf einem SiO_2/Si -Substrat direkt nach Herstellung (SNMS-Betriebsparameter siehe Tab.2).

Zu Beginn der SNMS-Messung wird an die Probe ein negatives Potential angelegt. Ein dynamisches "Sputter-Gleichgewicht" stellt sich dann ein, wenn der Fluß der abgetragenen Teilchen die gleiche Zusammensetzung hat wie die Probe [52]. Deshalb steigt die Cu-Intensität in den ersten Nanometern an. Dazu trägt auch eine Schicht aus Kontaminationskohlenstoff bei. Innerhalb der nachfolgenden Siliziumdioxidschicht fällt die Cu-Intensität wieder auf Null ab. Am zweiten Schichtwechsel von der SiO_2 - zur SnO_2 -Schicht sinkt die Si-Intensität, während die von Sn ansteigt. Am dritten Schichtwechsel, wenn das SiO_2 -Substratmaterial in einer Tiefe von ca. 400 nm erreicht worden ist, steigt die Si-Intensität an, während die von Sn abfällt. Es befindet sich auf dem SiO_2/Si -Substrat eine SnO_2 -Schicht von 390 nm, die von einer 29 nm dicken SiO_2 -Trennschicht bedeckt ist. Als oberste Schicht ist eine PVD-Kupferoxid-Schicht von 8 nm aufgebracht worden. Die Grenzschichtbreiten betragen an dem ersten Schichtübergang von CuO nach SiO_2 8 nm, am zweiten von SiO_2 nach SnO_2 10 nm und am dritten von SnO_2 nach SiO_2 83 nm. Die mit wachsender Schichttiefe ansteigende Übergangsbreite resultiert daraus, daß der Abtrag der Probe durch die Argonplasma-Front nie ideal planplanar verläuft. Durch den ungleichmäßigen Abtrag wird bei fortschreitender Tiefe ein zunehmend größerer Tiefenbereich analysiert (siehe S.32).

Die Intensitätsverläufe aller drei Schichtelemente in Abb.16 zeigen, daß nach dem Übergang in die nächste Schicht die Intensität des vorangegangenen Schichtelements wieder auf Null gefallen ist. Somit konnte mit diesem Tiefenprofil gezeigt werden, daß nach der Herstellung drei zumindest weiträumig unvermischte Schichten vorliegen. Somit ist eine Bedingung für einen dreischichtigen Sensor, nämlich eine Trennung von Katalyse- und Detektionsschicht, gegeben. Dadurch würde ein undotierter SnO_2 -Gasdetektor vorliegen, wie er für gassensorische Messungen einsetzbar wäre.

Bevor das Tiefenprofil in Abb.17 aufgenommen wurde, erfolgte eine dreimonatige Wärmebehandlung bei 350°C . Um die beiden oberen Schichten besser darzustellen, sind nur die beiden ersten Grenzschichten abgebildet.

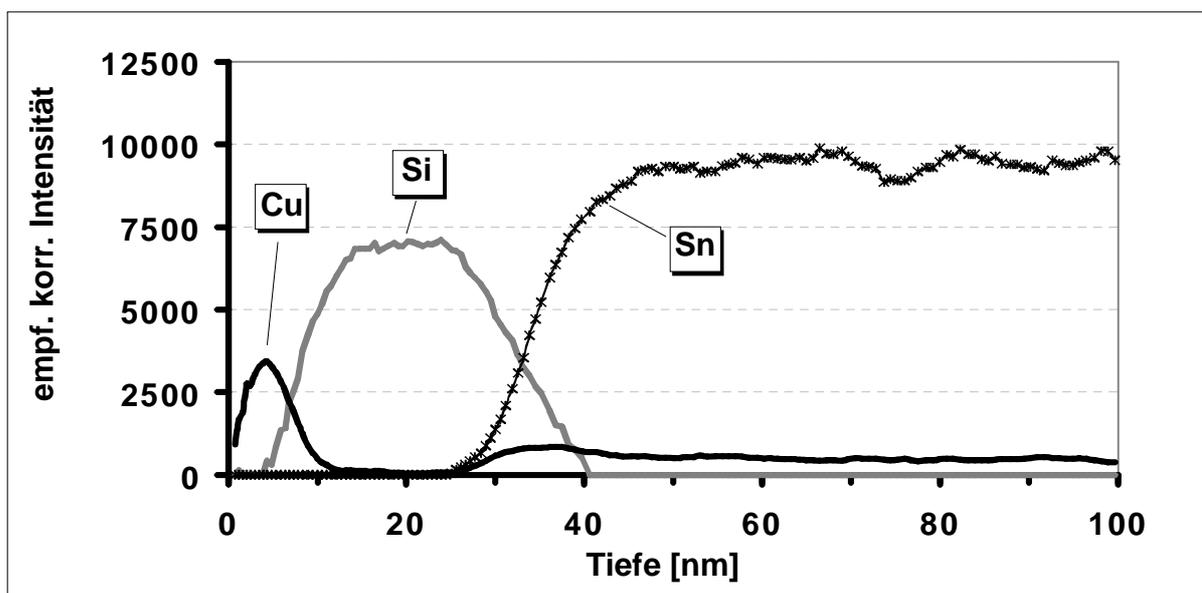


Abb.17: SNMS-Tiefenprofil von $\text{CuO}/\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ auf einem SiO_2/Si -Substrat nach Wärmebehandlung der Schichten für drei Monate bei 350°C (SNMS-Betriebsparameter siehe Tab.2).

Die Auswertung des Tiefenprofils in Abb.17 ergab eine Schichtdicke von 8 nm für Kupferoxid, von 24 nm für Siliziumdioxid und von 302 nm für Zinndioxid. Die Grenzschnittübergänge betragen am ersten Schichtwechsel von CuO nach SiO₂ 6 nm, am zweiten von SiO₂ nach SnO₂ 12 nm und am dritten von SnO₂ nach SiO₂ 35 nm.

Auch nach der Wärmebehandlung sind die drei Schichten –wie in Abb.16– separiert. Nachdem aber die Cu-Intensität zu Beginn der SiO₂-Schicht abgefallen ist, steigt sie wieder an, wenn die SnO₂-Schicht erreicht wird. Sie erreicht bei 35 nm ein zweites Maximum und fällt danach wieder langsam ab. Offensichtlich ist Kupfer durch die Trennschicht in eine Gesamttiefe von 150 nm diffundiert. Dadurch ist eine räumliche Trennung der beiden Schichten nach der dreimonatigen Wärmebehandlung nicht mehr gewährleistet. Es findet eine unerwünschte Dotierung des Detektormaterials mit Kupfer statt.

6.1.1.2 Vergleich und Diskussion

In Tab.8 werden alle Schichtübergänge –CuO/SiO₂, SiO₂/SnO₂, SnO₂/SiO₂– der Dreischichtsysteme nach der Herstellung (Abb.16), sowie nach einer Wärmebehandlung von drei Monaten bei 350°C (Abb.17) miteinander verglichen. Hierzu ist die Gesamtschichtdicke z und die Übergangsbreite Δz an den Schichtwechseln angegeben.

Tabelle 8: Vergleich der Gesamtschichtdicke z_{Ges} und der Schichtübergangsbreite Δz vor und nach der dreimonatigen Wärmebehandlung bei 350°C (Trennschichtmaterial SiO₂).

Schicht- übergänge	nach Herstellung		nach Temperung	
	z_{Ges} [nm]	Δz [nm]	z_{Ges} [nm]	Δz [nm]
Cu/Si	8 ± 1	7 ± 2	8 ± 1	6 ± 2
Si/Sn	35 ± 6	10 ± 3	32 ± 5	12 ± 3
Sn/Si	413 ± 66	83 ± 22	334 ± 53	35 ± 9

Die Schichtdicke z der Kupferoxid-Schicht beträgt sowohl nach der Herstellung als auch nach der Temperung 8 nm. Vergleicht man die Übergangsbreite Δz am ersten Schichtwechsel von CuO nach SiO₂, so ergibt sich ein Wert von 7 nm nach der Herstellung, während nach der Wärmebehandlung eine Breite von 6 nm resultiert. Beide Werte liegen somit innerhalb der Meßgenauigkeit und man kann keine Vermischung der Kupferoxid- und der Siliziumdioxidschicht durch die dreimonatige Wärmebehandlung bei 350°C feststellen.

Sowohl die Gesamtschichtdicke z als auch die Übergangsbreite Δz am zweiten Schichtwechsel von SiO₂ nach SnO₂ stimmen, im Rahmen der Meßgenauigkeit, nach der Herstellung mit den Werten nach der Wärmebehandlung überein. Demzufolge ist an dem zweiten Schichtwechsel auch keine Vermischung der beiden angrenzenden Schichten zu erkennen. Am dritten Schichtübergang von SnO₂ auf das SiO₂-Substrat ergibt sich für beide Schichtsysteme eine gleiche Gesamtschichtdicke z . Die Bestimmung der Gesamtschichtdicke aus dem Tiefenprofil nach der Herstellung ergab einen Wert von 413 nm, während der nach der Temperung 334 nm

betrug. Dies ergibt zwar einen Unterschied von rund 80 nm der beiden Absolutwerte, diese liegen jedoch innerhalb der Meßgenauigkeit. Bei der Übergangsbreite ergibt sich beim Schichtübergang nach der Herstellung ein Wert von 83 nm. Dieser ist deutlich größer als der nach der Wärmebehandlung gemessene Wert von 35 nm. Vermutlich handelt es sich bei der ermittelten Übergangsbreite nach der Herstellung um einen Meßfehler, denn es ist unplausibel, daß sich diese Breite durch eine anschließende Wärmebehandlung verringert. Im Gegenteil, sie kann sich dadurch nur verschlechtern oder höchstens gleich bleiben. So könnte die Vergrößerung der Übergangsbreite darauf zurückzuführen sein, daß bei der Analyse nach der Herstellung die Probenmaske nicht planar aufgelegt hat. Dies führt zu einer lateralen Inhomogenität beim Ionenbeschuß und könnte mit zunehmender Schichtdicke zu immer größeren Schichtübergangsbreiten führen.

Insgesamt erscheint es somit, daß es durch die dreimonatige Wärmebehandlung bei 350°C zu keiner Vergrößerung der Übergangsbreiten an den Schichtgrenzen kommt. Hierbei sind nach der Wärmebehandlung annähernd die gleichen Übergangsbreiten an allen drei Oxidschichtgrenzen bestimmt worden, wie sie nach der Herstellung vorlagen. In Abb.17 ist jedoch zu erkennen, daß durch die Wärmebehandlung eine Cu-Diffusion in die SnO₂-Schicht stattgefunden hat. In diesem Tiefenprofil ist ein zweites Maximum der Cu-Intensität in der SnO₂-Schicht festzustellen. Es erfolgte somit keine homogene Cu-Diffusion, bei der eine gleichmäßig abfallende Cu-Konzentration feststellbar wäre und zu einer Verbreiterung am Schichtwechsel von CuO nach SiO₂ führen würde. Es findet vielmehr eine Migration von Kupferionen oder -atomen durch die Trennschicht statt, die sich erst in der Zinndioxid-Schicht gleichmäßig verteilen. Daraus kann man schließen, daß nur eine Cu-Diffusion stattgefunden hat. Die Untersuchung der gesputterten SiO₂-Trennschicht läßt den Schluß zu, daß bei Betrieb eines dreischichtigen Sensors bei 350°C das Detektormaterial aus Zinndioxid mit Cu dotiert würde. Demzufolge ist eine Bedingung für einen dreischichtigen Sensoraufbau, nämlich eine Trennung von Katalyse- und Detektionsschicht, nicht mehr gewährleistet.

Verschiedene Autoren berichten, daß Kupferionen bzw. -atome relativ leicht in Siliziumdioxid eindiffundieren können [61,62]. So ist in [64] beschrieben, daß Cu beim thermischen Bonden auf SiO₂ in dieses eindiffundiert. Auch zeigte sich beim Vergleich verschiedener Dünnschichten, daß SiO₂ die Cu-Diffusion am schlechtesten verhindern kann [64]. Aus diesem Grund werden beispielsweise bei ISFET-Sensoren auf SiO₂ verschiedene Diffusionsbarrieren aufgebracht, um das Eindringen von Metallionen zu verhindern.

6.1.1.3 Gesputterte Al_2O_3 -Zwischenschichten

Als alternatives Trennschichtmaterial wurde gesputtertes Al_2O_3 verwendet. Hierzu wurde ein $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ -Dreischichtsystem hergestellt. Das Tiefenprofil in Abb.18 zeigt ein solches Schichtsystem, das zwischen SnO_2 und CuO eine Al_2O_3 -Schicht besitzt. Die Hälfte der Kupferkonzentration wird nach 8 nm erreicht. Die Schicht aus Al_2O_3 besitzt eine Dicke von 54 nm, während die SnO_2 -Schicht 343 nm aufweist.

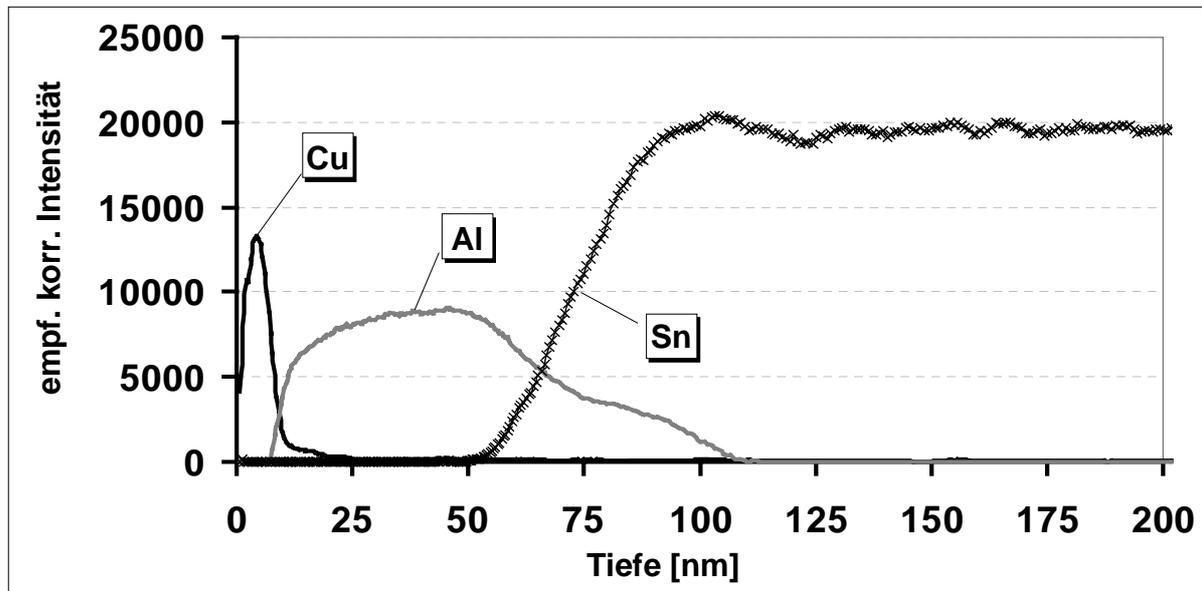


Abb.18: SNMS-Tiefenprofil von $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ auf einem SiO_2/Si -Substrat direkt nach Herstellung (SNMS-Betriebsparameter siehe Tab.2)

Die Schichtübergangsbreiten betragen am Wechsel von CuO nach Al_2O_3 12 nm, am zweiten Wechsel von Al_2O_3 nach SnO_2 27 nm und am dritten Wechsel von SnO_2 nach SiO_2 23 nm. Es ist zu erkennen, daß nach der Herstellung eine Trennung der drei Schichten gegeben ist. In Abb.18 beobachtet man beim Schichtwechsel von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ gegenüber dem von $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ in Abb.17 einen langsameren Abfall des Al-Signals. In diesem Fall ist sogar deutlich eine „Schulter“ im Intensitätsverlauf des Al zu erkennen.

Um dies genauer zu untersuchen, wurde eine Al_2O_3 -Schicht auf einen SiO_2/Si -Wafer aufgetragen. Mit dem Tiefenprofil (siehe Anhang Abb.62) konnte gezeigt werden, daß dieser Al-Intensitätsverlauf nicht auf ein Vorhandensein von Al in der Tiefe der Substratschicht zurückzuführen ist. Es konnte vielmehr festgestellt werden, daß diese „Al-Schulter“ offensichtlich auf eine Deposition von Al-Sekundärionen auf die Sputtermaske hervorgerufen wird. So wird an das Target im HF-Betriebsmodus eine negative Spannung angelegt, die sich mit einer Erdungsphase abwechselt. Der Abtrag der Probenoberfläche erfolgt bei der negativen Targetspannung sowohl in Form von Neutralteilchen als auch durch Sekundärionen. Letztere sind dabei überwiegend positiv geladen. Diese werden durch das negative Potential zurückgehalten und dadurch auf der Probe oder Maske deponiert. Zwar findet dort ebenfalls eine Erosion des Aluminiums durch Ar-Primärionen statt, doch bildet sich insgesamt ein Gleichgewicht zwischen Deposition und Erosion aus. Wenn nun die Schichtgrenze zum SnO_2 erreicht ist, wird dieses Gleichgewicht

gestört. Es können dann keine Al-Sekundärionen mehr von der Probe nachgeliefert werden und es erfolgt nur noch ein Abtrag der deponierten Al-Ionen. Dadurch entsteht ein zeitverzögerter Abtrag, der die „Al-Schulter“ bildet.

In Abb.19 ist das SNMS-Tiefenprofil nach Wärmebehandlung bei 350°C dargestellt.

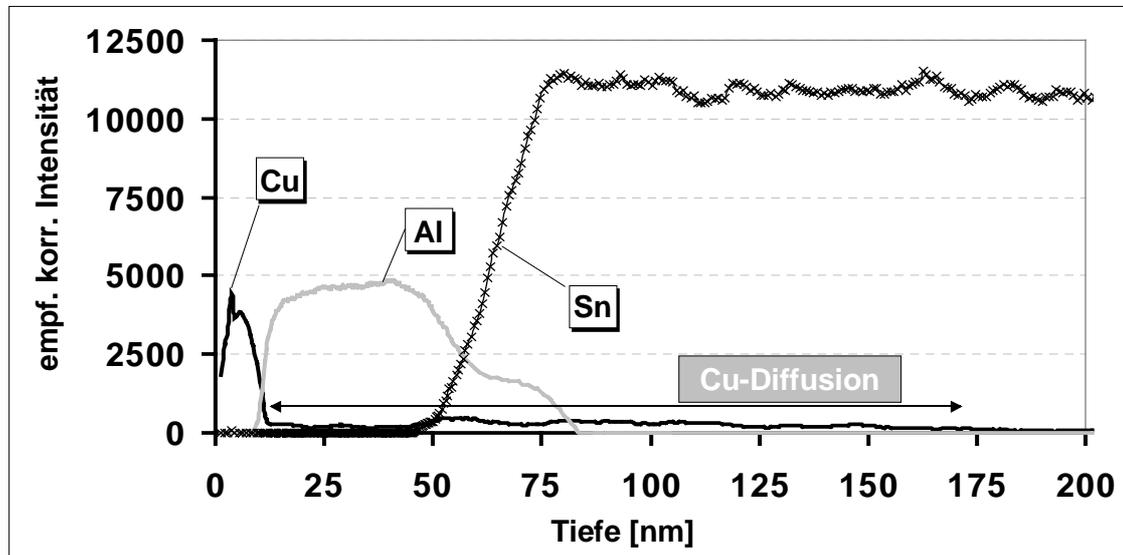


Abb.19: SNMS-Tiefenprofil von CuO/Al₂O₃/SnO₂ auf einem SiO₂/Si-Substrat nach dreimonatiger Wärmebehandlung bei 350°C (SNMS-Betriebsparameter siehe Tab.2).

Die Bestimmung der Schichtdicken ergab eine 9 nm dicke CuO-, eine 60 nm dicke Al₂O₃- und eine 301 nm dicke SnO₂-Schicht. Die Breiten der Schichtübergänge ergaben am CuO/Al₂O₃-Wechsel einen Wert von 5 nm, am Wechsel von Al₂O₃/SnO₂ einen Wert von 19 nm und am dritten Wechsel einen Wert von 24 nm. Wie bei der SiO₂-Trennschicht diffundiert Kupfer durch die 60 nm dicke Al₂O₃-Schicht hindurch und man beobachtet in der SnO₂-Schicht wiederum ein zweites Maximum der Cu-Intensität. Dieses ist jedoch nicht so ausgeprägt wie bei der SiO₂-Trennschicht.

6.1.1.4 Vergleich und Diskussion

In Tab.9 werden alle Schichtübergänge –CuO/Al₂O₃, Al₂O₃/SnO₂ und SnO₂/SiO₂– der Dreischichtsysteme nach der Herstellung (Abb.18), sowie nach einer Wärmebehandlung von drei Monaten bei 350°C (Abb.19) miteinander verglichen.

Tabelle 9: Vergleich der Gesamtschichtdicke z_{Ges} und der Schichtübergangsbreite Δz vor und nach einer dreimonatigen Wärmebehandlung bei 350°C (Trennschichtmaterial Al₂O₃).

Schicht- übergänge	nach Herstellung		nach Temperung	
	z_{Ges} [nm]	Δz [nm]	z_{Ges} [nm]	Δz [nm]
Cu/Al	8 ± 1	7 ± 3	9 ± 1	6 ± 1
Al/Sn	68 ± 11	27 ± 7	55 ± 9	19 ± 5
Sn/Si	406 ± 65	23 ± 6	357 ± 57	24 ± 6

Die Schichtdicke z , sowie die Schichtübergangsbreiten Δz haben sich, im Rahmen der Meßgenauigkeit, an allen Phasengrenzen nach der Wärmebehandlung bei 350°C gegenüber den Werten nach der Herstellung nicht verändert. Demzufolge ist keine Verbreiterung des Übergangsbereichs nach der Wärmebehandlung an den drei benachbarten Grenzschichten festzustellen. Besonders am zweiten Schichtübergang von Al_2O_3 nach SnO_2 zeigt sich eine große Übergangsbreite von 27 nm nach der Herstellung bzw. 19 nm nach der Wärmebehandlung. Es muß jedoch beachtet werden, daß es genau an diesem Übergang zur Ausbildung einer „Al-Schulter“ kommt. Dies ist daher nicht auf eine Vermischung aufgrund der Wärmebehandlung zurückzuführen.

Die Untersuchung der gesputterten Aluminiumoxid-Trennschicht zeigt, daß –wie zuvor bei der SiO_2 -Trennschicht– nach der Wärmebehandlung bei 350°C zwar keine Vergrößerung der Übergangsbreiten festzustellen ist, jedoch eine Cu-Diffusion in die SnO_2 -Schicht hinein beobachtet wurde. Bei diesem Material zeigte sich die Cu-Diffusion nicht so stark ausgeprägt. Trotzdem ist die Trennung von Katalyse- und Detektionsschicht bei einer herkömmlichen SnO_2 -Betriebstemperatur von 350°C nicht mehr gewährleistet. Aus diesem Grund wurden mit diesem Trennschichtmaterial und diesem Präparationsverfahren keine dreischichtigen Testsensoren hergestellt und Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt.

6.1.1.5 Gesputterte Magnesiumoxid-Trennschichten

Als weiteres Trennschichtmaterial wurde gesputtertes MgO erprobt, das ebenso wie SiO_2 und Al_2O_3 ein Isolator ist. Dieses Material wurde jedoch noch nicht auf Gassensoren aufgebracht. Die Herstellung der Dünnschichten des Dreischichtsystems $\text{CuO}/\text{MgO}/\text{SnO}_2$ erfolgte mit den in Kap.5.4.1 (S.36) beschriebenen PVD-Parametern. Bei dem Tiefenprofil (siehe Anhang Abb.63) zeigte sich, ebenso wie bei beiden anderen Trennschichtmaterialien, daß schon nach einmonatiger Wärmebehandlung bei 350°C das Kupfer durch die 15 nm dicke MgO -Trennschicht in die SnO_2 -Schicht hinein diffundiert ist. Zusätzlich erfolgte hierbei auch eine Mg-Diffusion. Somit konnte auch dieses Schichtmaterial nicht zur Herstellung eines dreischichtigen Sensors verwendet werden.

6.1.1.6 Gesputterte Cerdioxid-Trennschichten

Schließlich wurde durch Auswahl eines Trennschichtmaterials, das einen großen Kationradius besitzt, versucht die Cu-Diffusion zu verhindern. Dazu ist Cerdioxid ausgewählt worden, welches mit 92 pm einen großen Ionenradius aufweist [59]. Bisher verwendete Kationen wie dreiwertiges Aluminium (51 pm), vierwertiges Silizium (42 pm), sowie zweiwertiges Magnesium (66 pm) besitzen kleinere Ionenradien. Alle drei sind somit auch noch kleiner als zweiwertiges Kupfer mit 72 pm.

Anders als die drei vorherigen Trennschichtmaterialien ist CeO_2 kein Isolator, sondern bei hohen Temperaturen selbst ein gasempfindlicher Halbleiter [60]. Deshalb war zunächst festzustellen, ob dieses Oxid bei einer höchstmöglichen SnO_2 -Sensortemperatur von 550°C gasensorische Eigenschaften besitzt. Nachdem sich herausgestellt hatte, daß CeO_2 unterhalb dieser Temperatur Isolatoreigenschaften aufweist, wurde ein Dreischichtsystem bestehend aus $\text{CuO}/\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$ hergestellt. Hierbei war nach der Präparation eine Trennung von Katalyse- und Detektorschicht gegeben. In dem SNMS-Tiefenprofil (siehe Anhang Abb.64) zeigte sich jedoch nach der Wärmebehandlung bei 350°C , daß eine 22 nm dicke CeO_2 -Trennschicht, trotz des großen Kations, die Cu-Diffusion nicht verhindern kann. Aufgrund dessen konnte dieses Oxid nicht zur Herstellung eines dreischichtigen Testensors eingesetzt werden.

6.1.1.7 Mit CVD abgeschiedene Aluminiumoxid-Trennschichten

Als alternative Beschichtungsmethode für eine Trennschicht wurde eine CVD-Beschichtung [53,58] erprobt. Diese Methode sollte durch eine andere Schichtmorphologie die Kupferdiffusion verhindern. Mit einem von FRIETSCH [56] entwickelten CVD-Verfahren wurde unter Verwendung eines Aluminiumtriisopropylat Precursors eine Al_2O_3 -Schicht auf SnO_2 abgeschieden. Der Aluminium-Precursor wurde bei einer Substrattemperatur von 300°C in die Gasphase überführt. Darauf wurde schließlich eine CuO aufgesputtert. Nach der Herstellung wurde mit einem Tiefenprofil die Dicke der Al_2O_3 -Schicht zu 120 nm festgestellt. Danach erfolgte eine Wärmebehandlung von vier Tagen bei 350°C und zwei Tagen bei 550°C der drei Schichten. Das anschließend aufgenommene Tiefenprofil (siehe Anhang Abb.65) zeigte nach dieser kurzen Temperaturbehandlung, daß Kupfer durch die 120 nm dicke Al_2O_3 -CVD-Schicht in die SnO_2 -Schicht diffundiert ist. Folglich wurden keine Leitfähigkeitsmessungen mit Dreischichtsensoren durchgeführt, die eine CVD-abgeschiedene Al_2O_3 -Trennschicht besitzen.

6.1.1.8 Mit CVD abgeschiedene Siliziumdioxid-Trennschichten

Als weitere CVD-abgeschiedene Trennschicht wurde SiO_2 verwendet. Dieses Verfahren wurde von DAHLKE und EHRMANN [54,55] entwickelt und verwendet zur Abscheidung eines Triethoxyphenylsilan-Precursors einen Argonionenstrahl [57]. Der bei der Beschichtung mit eingebaute Precursor-Kohlenstoff entweicht bei einer nachfolgenden Temperung aus der Schicht, wodurch Hohlräume in dem SiO_2 -Gitter entstehen [54]. Mit dieser Herstellungsmethode wurde eine 100 nm dicke SiO_2 -Trennschicht auf einem SnO_2 -Substrat abgeschieden. Eine weitere Beschichtung mit Kupferoxid folgte. Nach der einmonatigen Wärmebehandlung bei 350°C ist eine SNMS-Untersuchung durchgeführt worden (siehe Anhang Abb.66). Diese zeigte, daß selbst mit einer 100 nm dicken durch CVD abgeschiedenen SiO_2 -Schicht die Cu-Diffusion nicht verhindert werden konnte. Aus diesem Grund wurden keine Dreischichtsensoren mit diesem Trennschichtmaterial hergestellt.

6.1.2 Zwischentemperatur der Trennschichten

Bisher wurden die drei Schichten –Detektor-, Trenn- und katalytische Schicht– unmittelbar nacheinander aufgetragen, d.h. es erfolgte nach der Herstellung keine Temperung der Schichten. In einer veränderten Präparationsvariante wurde nach jedem Beschichtungsschritt eine zweitägige Zwischentemperatur bei 350°C durchgeführt. Für die nachfolgenden SNMS-Analysen wurden Siliziumdioxid und Aluminiumoxid als Trennschichtmaterialien ausgewählt, weil diese schon auf ihre gassensorischen Eigenschaften untersucht worden sind [56,55]. Die Herstellung beider Dünnschichten erfolgte durch physikalische Gasphasenabscheidung (siehe Kap.5.4.1, S.36). Der Ablauf der Schichtpräparation ist in Abb.20 dargestellt.

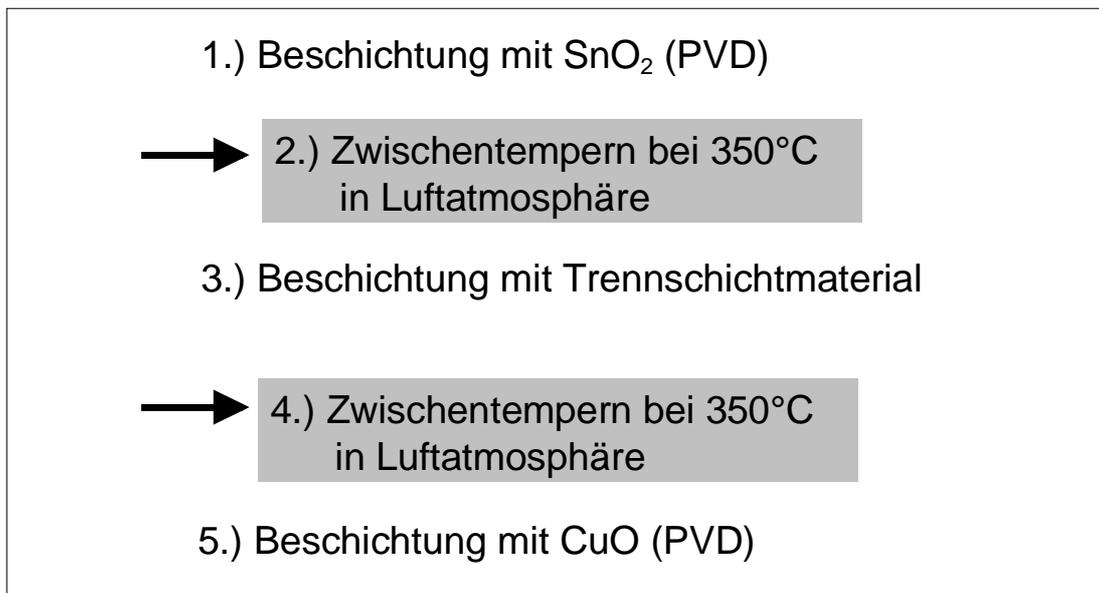


Abb.20: Ablauf der Schichtpräparation mit Zwischentempersritten.

Nach der Herstellung von Dreischichtsystemen mit einer SiO₂- bzw. Al₂O₃-Trennschicht konnte anhand von SNMS-Tiefenprofilen festgestellt werden, daß eine Trennung von Katalyse- und Detektionsschicht gewährleistet ist. Hierbei erfolgte die Kalibration der Tiefenskala durch RBS-Messungen (siehe Kap.6.2, S.53). Nach der Herstellung wurde eine Siliziumdioxid-Dicke von 25 nm festgestellt, während Aluminiumoxid 30 nm dick war. Für beide Trennschichtmaterialien sind somit für die anschließende dreimonatige Wärmebehandlung annähernd gleiche Schichtdicken eingesetzt worden. Durch die SNMS-Tiefenprofile konnte deshalb unabhängig von der Schichtdicke untersucht werden, welches der beiden Trennschichtmaterialien besser eine eventuell auftretende Interdiffusion verhindern kann.

6.1.2.1 Zwischengetemperte PVD-Siliziumdioxid-Trennschichten

Die Auswertung des Tiefenprofils von Abb.21 ergab nach einer dreimonatigen Wärmebehandlung bei 350°C eine Dicke von 8 nm für Kupferoxid, 25 nm für Siliziumdioxid und 313 nm für SnO₂. Die Auswertung der Grenzschichtübergänge ergab eine Breite von 9 nm am ersten Schichtwechsel von Cu/Si, 11 nm am zweiten von Si/Sn und 34 nm am dritten von Sn/Si. Diese Werte der Schichtübergangsbreiten sind vergleichbar mit denen, die ohne Zwischentemperatur hergestellt worden sind (vgl. Tab.8.).

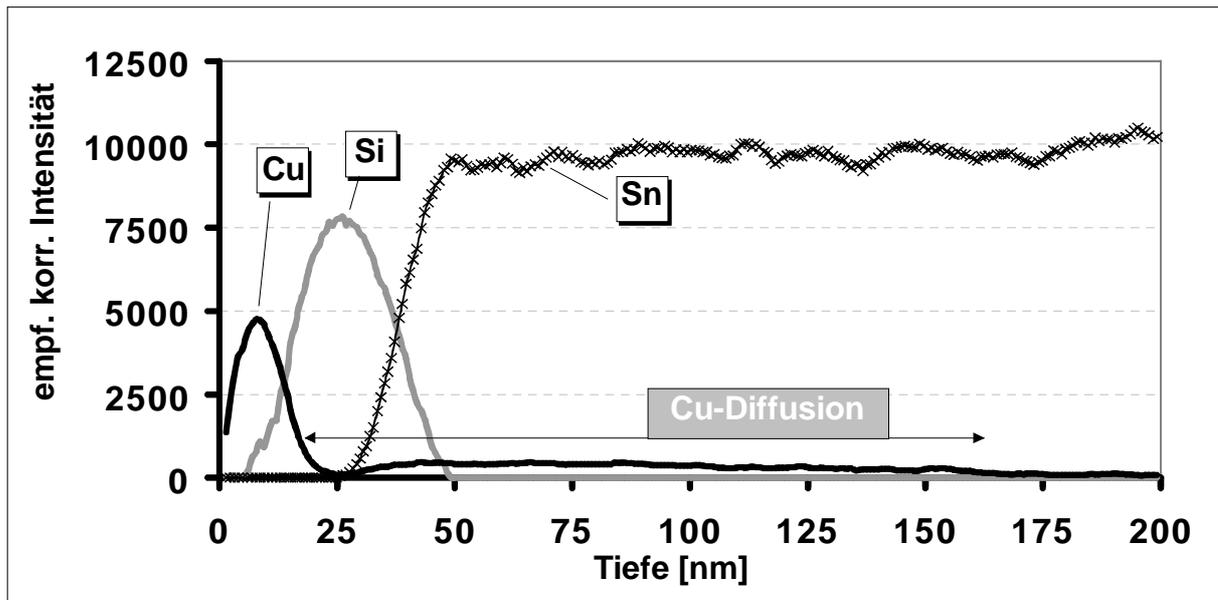


Abb.21: SNMS-Tiefenprofil von CuO/SiO₂/SnO₂ auf einem SiO₂/Si-Substrat nach einer Wärmebehandlung der Schichten von drei Monaten bei 350°C (zwischengetemperte SiO₂- und SnO₂-Schichten, SNMS-Betriebsparameter siehe Tab.2)

Man erkennt in Abb.21 einen Anstieg der Cu-Intensität ab ca. 30 nm, welcher eine Cu-Diffusion während der Wärmebehandlung anzeigt. Auch hier erkennt man, wie in Abb.17, daß die Kupferionen bzw. -atome durch die SiO₂-Schicht hindurch diffundieren. Es findet eine Anreicherung von Cu in der SnO₂-Schicht statt, die bis zu einer Gesamttiefe von 160 nm fortgeschritten ist. Die relative Atomkonzentration von Cu in der SnO₂-Schicht beträgt 4 At.-%.

Bemerkenswert ist, daß bei diesen Schichten eine geringere Cu-Diffusion festzustellen ist, als bei dem Tiefenprofil in Abb.17 mit nicht zwischengetemperter Siliziumdioxid-Schicht. Also bewirkt die zweitägige Zwischentemperatur bei 350°C eine Stabilisierung der Schichtgrenzen bei einer anschließenden Wärmebehandlung.

6.1.2.2 Zwischengetemperte PVD-Aluminiumoxid-Trennschichten

In Abb.22 wird das SNMS-Tiefenprofil der drei Schichten nach einer dreimonatigen Temperung bei 350°C gezeigt. Auffällig ist wiederum, die für Aluminiumoxid spezifische „Al-Schulter“, die durch die Analysenmethode bedingt, in die SnO₂-Schicht hineinreicht.

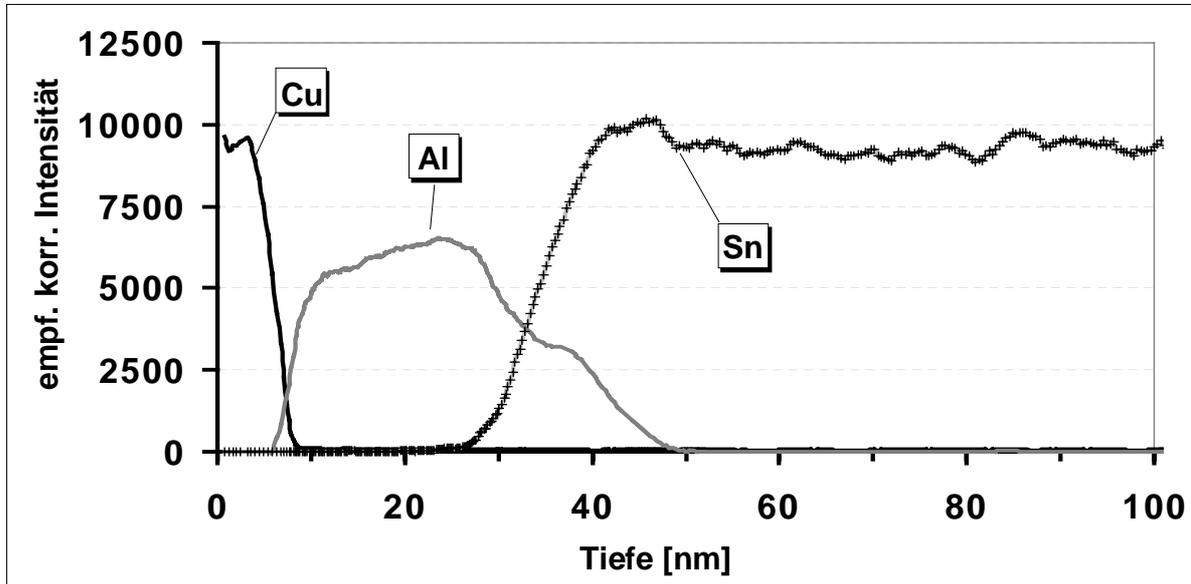


Abb.22: SNMS-Tiefenprofil von CuO/Al₂O₃/SnO₂ auf einem SiO₂/Si-Substrat nach einer Wärmebehandlung von drei Monaten bei 350°C (zwischengetemperte Al₂O₃- und SnO₂-Schichten, SNMS-Betriebsparameter siehe Tab.2).

Die Bestimmung der Schichtdicken ergab eine 13 nm dicke Kupferoxidschicht, 30 nm dickes Aluminiumoxid und eine 271 nm dicke Zinndioxid-Schicht. Die Breiten der Schichtübergänge ergaben am CuO/Al₂O₃-Wechsel einen Wert von 8 nm, am Wechsel von Al₂O₃/SnO₂ einen Wert von 25 nm und am dritten einen Wert von 29 nm. Die Werte des nicht zwischengetemperten Dreischichtsystems sind in Tab.9 wiedergegeben und weisen annähernd die gleichen Werte auf.

Abb.22 zeigt, daß nach der Wärmebehandlung keine Cu-Diffusion festzustellen ist. Die Kupferionen bzw. -atome können nicht durch das zwischengetemperte Al₂O₃ in die SnO₂-Schicht diffundieren. Somit konnte durch dieses Schichtmaterial und durch ein weiter entwickeltes Präparationsverfahren, bei dem jeweils die darunterliegenden Schichten zwischengetempert wurden, die Diffusion von Cu verhindert werden.

Insgesamt zeigte sich, daß nur die 30 nm dicke Al₂O₃-Trennschicht, in Verbindung mit einem Zwischentempersschritt bei der Herstellung, die Cu-Diffusion verhindern kann. Nach der dreimonatigen Wärmebehandlung zeigte sich ein stabiles Dreischichtsystem, das genügend Temperaturstabilität für die Verwendung als Trennschichtmaterial unter einer katalytischen Kupferoxid-Schicht zu haben scheint.

6.2 RBS-Untersuchung zur Diffusionsstabilität

Die Rutherford-Backscattering-Spectroscopy (RBS) wurde zusätzlich zu den SNMS-Tiefenprofilen eingesetzt, um die Diffusionsvorgänge in den Schichtsystemen zu untersuchen. Die Kombination von SNMS und RBS ist bei der Untersuchung von Diffusionsvorgängen von Vorteil, denn RBS gibt quantitative Tiefeninformationen ohne die Kalibration durch Referenzproben. Deshalb wurde diese Analysenmethode eingesetzt, um die SNMS-Tiefenskala zu kalibrieren (siehe Kap.5.2.3, S.31). Ein weiterer Vorteil dieser Analysenmethode gegenüber der SNMS-Methode ergibt sich dadurch, daß sie eine zerstörungsfreie Untersuchung der Schichtzusammensetzung ermöglicht.

Der Ablauf der Schichtpräparation ist in Abb.20 wiedergegeben, während die Herstellungsparameter der einzelnen PVD-Schichten in Kap.5.4.1 (S.36) angegeben sind. Die RBS-Spektren wurden mit einem ^4He -Ionenstrahl bei einer Energie von 3.5 MeV aufgenommen. Zum Vergleich der Spektren fand eine Normierung der Rückstreuerausbeute auf die Anzahl der He-Projektile und den Raumwinkel, der vom Detektor erfaßt wird, statt. Untersucht wurden Dreischichtsysteme mit Al_2O_3 - und SiO_2 -Trennschichten nach der Herstellung bzw. nach einer dreimonatigen Temperung bei 350°C . Bei diesen Diffusionsuntersuchungen wurden beide Trennschichten in annähernd gleicher Schichtdicke (30 nm Al_2O_3 , 25 nm SiO_2) aufgetragen, um unabhängig davon die Stabilität nur anhand des verwendeten Materials beurteilen zu können.

6.2.1 Dreischichtsystem nach Herstellung

Das nachfolgende RBS-Spektrum in Abb.23 zeigt die Anzahl der rückgestreuten ^4He -Ionen in Abhängigkeit von der Energie.

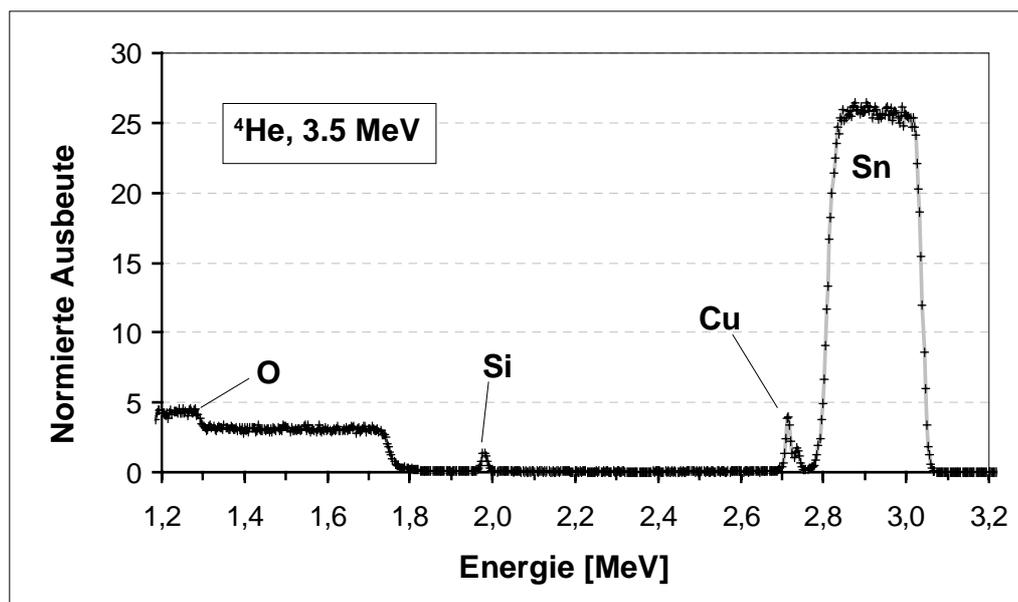


Abb.23: RBS-Spektrum von $\text{CuO}/\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ -Schichten nach Herstellung (zwischengetemperte SnO_2 - und SiO_2 -Schicht).

Untersucht wurde ein CuO/SiO₂/SnO₂-Dreischichtsystem, dessen Schichtaufbau auch mit einem SNMS-Tiefenprofil (siehe S.51) analysiert worden ist. Das Si/SiO₂-Substrat ist in dem obigen RBS-Spektrum im Energiebereich bis ca. 1.75 MeV zu erkennen. Die Peaks im Energiebereich >1.90 MeV repräsentieren die Metallatome aus den oxidischen Schichten. Der Peak bei 1.95 MeV wird durch die ²⁸Si-Kerne der gesputterten Siliziumdioxid-Trennschicht hervorgerufen, während der Doppel-Peak bei >2.70 MeV durch die beiden Kupferisotope ⁶⁵Cu und ⁶³Cu der obersten Kupferoxid-Schicht entstehen. Die SnO₂-Schicht ist für die Bildung einer Energiebande zwischen 2.80 MeV und 3.05 MeV verantwortlich. Die Auswertung der Halbwertsbreiten ergab eine Schichtdicke von 12 nm Kupferoxid, 25 nm Siliziumdioxid und 335 nm Zinndioxid, wobei die Genauigkeit bei dieser Probe und den verwendeten Meßparametern ±10% beträgt. Alle drei Energiepeaks der Schichtelemente zeigen einen steilen Anstieg, woraus geschlossen werden kann, daß nach der Herstellung voneinander getrennte Schichten mit scharfen Übergangsbereichen vorliegen.

Das Dreischichtsystem, welches eine Aluminiumoxid-Zwischenschicht besitzt, weist ein ähnliches RBS-Spektrum auf wie das in Abb.23. Anstelle der Si-Bande bei 1.95 MeV zeigt sich bei einer Energie von 1.90 MeV ein Peak von ⁴He-Ionen, die an ²⁷Al-Kernen rückgestreut wurden. Die Schichtdicke von Kupferoxid beträgt 12 nm, die von Aluminiumoxid 30 nm und die für Zinndioxid 375 nm.

6.2.2 Dreischichtsystem nach Wärmebehandlung

In Abb.24 sind die RBS-Spektren der beiden Dreischichtsystemen nach dreimonatiger Wärmebehandlung bei 350°C im Vergleich dargestellt.

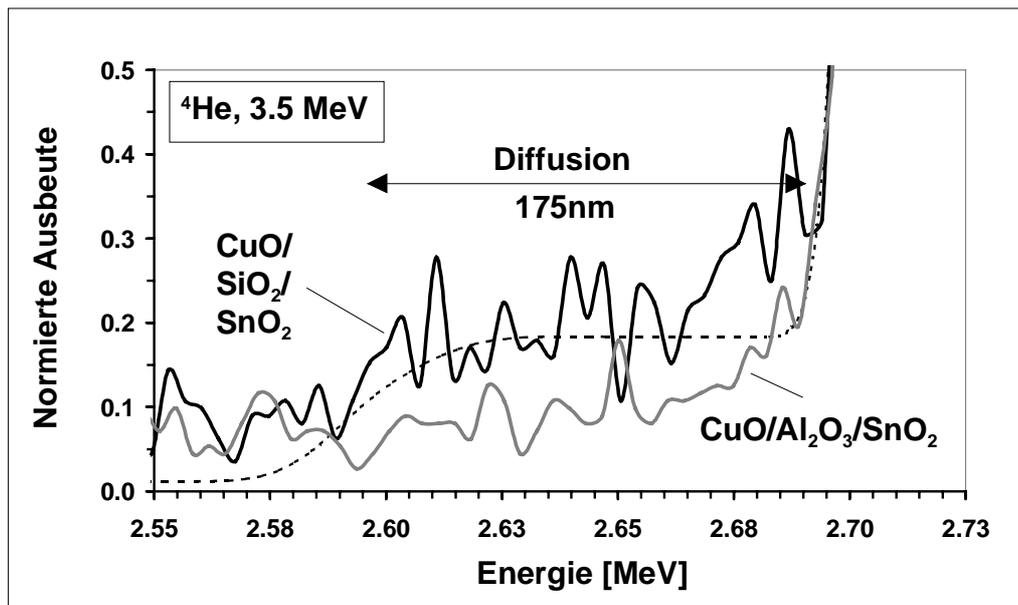


Abb.24: RBS-Spektrum von CuO/SiO₂/SnO₂ und CuO/Al₂O₃/SnO₂ nach dreimonatiger Wärmebehandlung bei 350°C (durchgezogene Linien). Die gestrichelte Linie gibt die Simulation des CuO/SiO₂/SnO₂-Systems mit einem Cu-Anteil in der SnO₂-Schicht wieder.

Abb.24 zeigt einen Ausschnitt des jeweiligen Gesamtspektrums im Bereich des Kupferpeaks, welcher von 2.55 MeV bis 2.73 MeV reicht. Zusätzlich ist für das Dreischichtsystem mit SiO₂-Trennschicht eine Simulation eingezeichnet (siehe Kap.5.6, S.40), die dem experimentellen Spektrum näherungsweise angepaßt wurde (gestrichelter Verlauf). Der Simulation wurde ein konstanter Anteil von 0.5 At.-% Kupfer in der SnO₂-Schicht bis zu einer Tiefe von 175 nm zugrundegelegt. Der Vergleich zeigt, daß das Dreischichtsystem mit einer Aluminiumoxid-Trennschicht keine erkennbare Diffusion von Kupfer aufweist. Das Spektrum der Probe mit einer Siliziumdioxid-Trennschicht hat dagegen im Bereich des Kupferpeaks von ca. 2.68 bis 2.59 MeV eine erhöhte Rückstreausbeute. Daraus kann geschlossen werden, daß eine Cu-Diffusion bis in eine Tiefe von mindestens 175 nm festzustellen ist.

Die RBS-Untersuchung ergab qualitativ das gleiche Ergebnis wie die SNMS-Analyse und macht deutlich, daß bei annähernd gleicher Trennschichtdicke von Aluminiumoxid- und Siliziumdioxid und bei gleichlanger Wärmebehandlung von 350°C nur die Aluminiumoxid-Schicht die Stabilität der drei Schichten gewährleistet.

6.3 Untersuchung von PVD-Aluminiumoxid mit oberflächenanalytischen Methoden

Das vorangegangene Kap.6.1.2 hat die Frage aufgeworfen, wieso gesputtertes Aluminiumoxid, das bei 350°C zwischengetempert wurde, die Cu-Diffusion besser verhindern kann als Aluminiumoxid ohne Zwischentempersschritt. Eine wichtige Rolle spielt hierbei die Grenzfläche von Aluminiumoxid nach Kupferoxid. Da die Vorgänge hauptsächlich an der Aluminiumoxid-Schichtoberfläche ablaufen, können oberflächenempfindliche Meßtechniken zu der geschilderten Fragestellung wesentliche Antworten liefern. Untersucht wurde deshalb die Oberflächenbeschaffenheit der Aluminiumoxid-Schicht mit XPS und SFM jeweils vor und nach der zweitägigen Wärmebehandlung bei 350°C. Zusätzlich wurden die RBS-Untersuchungen aus Kap.6.2 (S.53) verwendet, um das Material genauer zu charakterisieren. Auch wurden XRD-Untersuchungen durchgeführt, um die Kristallinität der gesputterten Schichten festzustellen.

6.3.1 XPS-Untersuchung

Mit XPS wurde die chemische Zusammensetzung der gesputterten Aluminiumoxid-Schicht, sowohl vor als auch nach Wärmebehandlung, untersucht. Wesentliches Ziel war, die Untersuchung der chemischen Veränderung der Aluminiumoxid-Oberfläche nach einer zweektägigen Zwischentemperatur bei 350°C in Luftatmosphäre. Da sowohl beim Absputtern von Kontaminationsschichten [68] als auch beim Ausheizen der Probe eine Veränderung der Probenoberfläche möglich ist, wurde zunächst eine frisch hergestellte, ca. 50 nm dicke PVD-Aluminiumoxid-Schicht, ohne Probenvorbehandlung untersucht. Somit konnte genau die Oberfläche untersucht werden, welche die Grenzschicht bei einer nachfolgenden Kupferoxidbeschichtung bildet. Nach der XPS-Analyse wurde die Aluminiumoxid-Schicht zwei Tage in Luftatmosphäre getempert, bevor sie anschließend ein zweites Mal untersucht wurde. Die Berechnung der Peakflächen erfolgte wie in Kap.5.3.1 (S.34) beschrieben. Die zur Konzentrationsbestimmung verwendeten Wirkungsquerschnitte für die Photoelektronenemission nach Scofield sind in Tab.6 (S.34) angegeben.

6.3.1.1 PVD-Aluminiumoxid ohne Zwischentemperatur

In Abb.25 sind die XPS-Spektren der nicht getemperten Aluminiumoxid-Schicht im Bereich der Al 2s- und der O 1s-Photolinie aufgezeigt. Zur Quantifizierung wurde nicht der intensivere Al 2p-Peak (74.4 eV) herangezogen, da dieser durch die Röntgensatelliten-Peaks von Au 4f_{7/2} und 4f_{5/2} der Gold-Maske überlagert wird. Im folgenden sind nach den experimentell ermittelten Bindungsenergien zum Vergleich die aus Literatur [66] in Klammer angegeben.

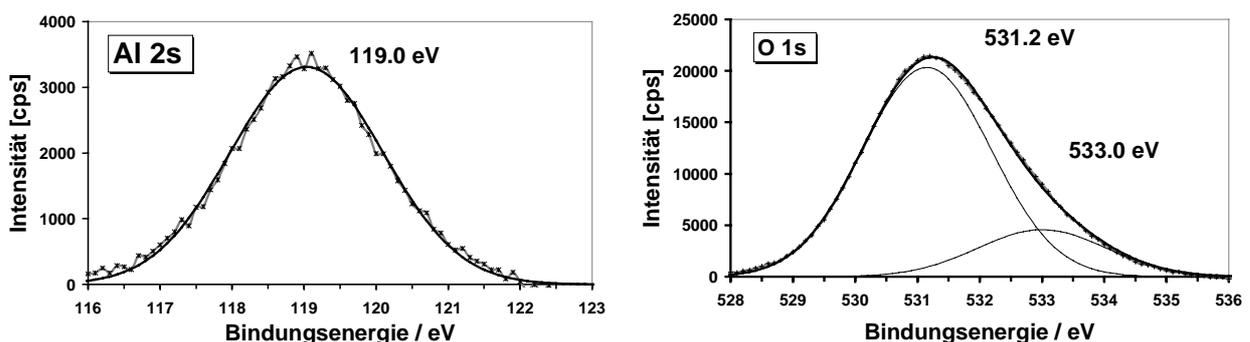


Abb.25: XPS-Spektrum von PVD-Aluminiumoxid nach Herstellung. Links ist das Al 2s- und rechts das O 1s-Signal abgebildet. Die gemessenen Werte sind durch eine punktierte Linie wiedergegeben und die durch Rechnung angepaßten Signalverläufe sind jeweils schwarz eingezeichnet.

Der Signalpeak des Al 2s befindet sich bei einer Bindungsenergie von 119.0 ± 0.4 eV. Weil anstelle des intensivere Al 2p- der schwächere Al 2s-Peaks verwendet worden ist, konnte in Literatur [66] kein Wert für die Bindungsenergie gefunden werden. Um dennoch eine Aussage

über den Oxidationszustand der vorliegenden Al-Probe zu machen, wurde die Bindungsenergie mit der einer Al_2O_3 -Standardprobe verglichen. Hierbei betrug die Abweichung von dem Al 2s-Peak der Standardprobe mit 119.3 eV nur 0.1 eV.

Der experimentell ermittelte O 1s-Peak kann durch zwei Komponenten angepaßt werden, wobei der niederenergetische Peak bei 531.2 ± 0.2 eV dem oxidischen Sauerstoff (531.0 eV) zugeordnet wird. Die Bindungsenergie von Hydroxylsauerstoff ist in Literatur [66] mit 531.4 eV angegeben. Da der Energieabstand beider Komponenten im Bereich der experimentellen Unsicherheit liegt, konnte aus diesem Grund nicht zwischen Oxid- und Hydroxid-Sauerstoff differenziert werden. Der zweite Peak bei 533.0 ± 0.2 eV (533.2 eV) wird adsorbiertem Wasser zugeordnet. Auch könnte im O 1s-Energiebereich noch Sauerstoff vorliegen, der an Kohlenstoff gebunden ist. Bei dem korrespondierenden C 1s-Photopeak konnte mit 1.7% nur ein geringer Anteil von oxidisch gebundenen Kohlenstoff festgestellt werden, so daß er im O 1s-Energiebereich vernachlässigt werden kann (siehe Anhang Abb.67).

Als Ergebnis der Speziation ergibt sich, daß nach der Herstellung mit einem Aluminiumoxidtarget im reaktiven Sputterplasma, Dünnschichten hergestellt worden sind, in dem Aluminium in einer dreiwertigen Oxidationsstufe in einer nicht wesentlich gestörten Gitterstruktur vorliegt. Als negative Gegenionen sind an der Schichtoberfläche sowohl oxidischer Sauerstoff als auch Hydroxylgruppen enthalten. Zusätzlich ist auf der Probenoberfläche adsorbiertes Wasser vorhanden.

Die quantitative Auswertung erfolgte unter Annahme einer homogener Tiefenverteilung mit drei Elementen: Kohlenstoff (C), Sauerstoff (O) und Aluminium (Al). Die relative Konzentrationsberechnung ergab einen Anteil von Al mit 28.1 At.-% und einen Gesamtkohlenstoffgehalt von 23.9 At.-%. Letzterer unterteilt sich in drei verschiedene Spezies: Graphit (7.7 At.-%), Kohlenstoff aus Kohlenwasserstoffen (Kontaminations-Kohlenstoff) (14.5 At.-%) und Kohlenstoff, der an Sauerstoff gebunden ist (1.7 At.-%). Der gemeinsame Signalpeak von O/OH besitzt einen Anteil von 37.2 At.-%, während der Sauerstoff des adsorbierten Wassers einen Anteil von 10.8 At.-% aufweist. Wie bei der Speziation wurde der geringe Sauerstoffgehalt von 1.7 At.-%, der an Kohlenstoff gebunden ist, bei der Quantifizierung nicht berücksichtigt.

Stöchiometrisches Al_2O_3 besitzt einen Anteil von 60% Sauerstoff 40% Aluminium, wodurch sich ein O/Al von 1.5 ergibt. Bei der gesputterten Aluminiumoxid-Probe wurde nur der O/OH- und der Aluminium-Anteil ins Verhältnis gesetzt. Dadurch resultiert ein Quotient von $\text{O/Al} = 1.3$. Das bedeutet, daß auf der Probenoberfläche nach der Herstellung etwas weniger Sauerstoff vorhanden ist, als der Stöchiometrie des dreiwertigen Aluminiumoxids entspricht. Es ist dennoch erstaunlich, daß angesichts des im Sauerstoffsignal enthaltenen OH-Sauerstoff ein so geringes Verhältnis für O/Al gefunden wurde.

6.3.1.2 PVD-Aluminiumoxid mit Zwischentemperung

In Abb.26 werden die XPS-Spektren im Bereich der Al 2s- und O 1s-Photolinien von der Aluminiumoxid-Schicht gezeigt, die nach der ersten XPS-Untersuchung zwei Tage bei 350°C in Luftatmosphäre zwischengetempert worden ist.

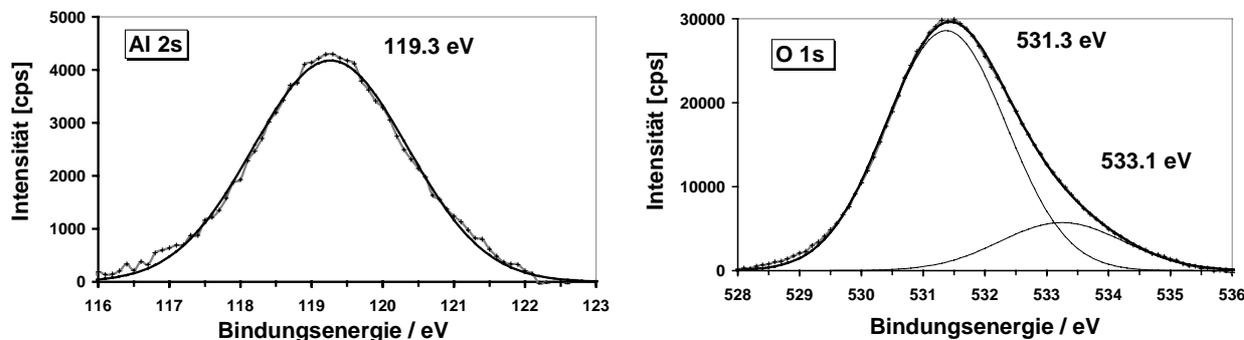


Abb.26: XPS-Spektrum von PVD-Aluminiumoxid nach zweitägiger Zwischentemperung bei 350°C in Luftatmosphäre. Links ist das Al 2s- und rechts der O 1s-Photopeak abgebildet. Die gemessenen Werte sind durch eine gepunktete Linie wiedergegeben, die durch Rechnung angepassten Signalverläufe sind jeweils schwarz eingezeichnet.

Die Al 2s-Photolinie wird bei 119.3 ± 0.4 eV beobachtet. Gegenüber der Bindungsenergie-lage des Al 2s-Peaks von ungetempertem Aluminiumoxid ergab sich eine vernachlässigbare Abweichung von 0.3 eV, die im Rahmen der Meßgenauigkeit liegt. Durch die Kurvenanpassung des Sauerstoffpeaks ergaben sich zwei Spezies bei 531.3 ± 0.2 eV und 533.1 ± 0.2 eV. Demzufolge liegt –wie bei der ungetemperten Probe– sowohl oxidischer (531.0 eV) und hydroxidischer Sauerstoff (531.4 eV) als auch adsorbiertes Wasser (533.2 eV) vor. Letzteres stimmt mit dem experimentellen Wert nahezu überein, während beim Oxid/Hydroxid-Sauerstoff eine Bindungsenergie bestimmt worden ist, welche zwischen den beiden Literaturwerten liegt. Wie bei der Aluminiumoxid-Probe nach Herstellung wurde im Energiebereich der O 1s-Photolinie kein Sauerstoffpeak, der an Kohlenstoff gebunden ist, angepaßt. Denn im Bereich der C 1s-Photolinie konnte ein sauerstoffgebundener Kohlenstoff-Anteil von nur 0.9 At.-% festgestellt werden (siehe Anhang Abb.67).

Die Ergebnisse der quantitativen Auswertung dieser XPS-Messung, unter Annahme einer homogenen Tiefenverteilung, ergab einen Aluminiumanteil von 32.3 At.-% und einen C-Anteil von 10.8 At.-%. Letzterer unterteilt sich in drei verschiedene Spezies: Graphit (6.3 At.-%), Kohlenstoff aus Kohlenwasserstoffen (Kontaminations-Kohlenstoff) (3.7 At.-%) und Kohlenstoff, der an Sauerstoff gebunden ist (0.9 At.-%). Die O1s-Photolinie weist bei einem Wasseranteil von 9.1 At.-% einen Oxid-/Hydroxidanteil von 47.8 At.-% auf. Ohne das adsorbierte Wasser ergibt sich daraus ein O/Al-Verhältnis von 1.5. Somit liegt nach der zweitägigen Zwischentemperung bei 350°C stöchiometrisches Aluminiumoxid vor. Denkbar ist aber auch eine Erhöhung der OH-Gruppendichte an der Oberfläche infolge der Temperaturbehandlung in feuchter Luft.

6.3.1.3 Vergleich und Diskussion

In Tab.10 werden die Ergebnisse beider Quantifizierungen aus Abb.25 und Abb.26 miteinander verglichen. Zusätzlich ist die relative Konzentration eines Al_2O_3 -Standards angegeben. Die Meßgenauigkeit bei der rel. Konzentrationsbestimmung liegt bei $\pm 10\%$ (siehe Kap.5.3.1, S.34).

Tabelle 10: Vergleich der rel. Atomkonzentration von PVD-Aluminiumoxid nach Herstellung, nach zweitägiger Zwischentemperatur bei 350°C in Luftatmosphäre und einem Al_2O_3 -Standard.

Element	Rel. Atomkonzentration [At.-%]		
	ungetempertes Aluminiumoxid	getempertes Aluminiumoxid	Al_2O_3 -Standard
C	23.9 ± 2.4	10.8 ± 1.1	33.1 ± 3.3
Al	28.1 ± 2.8	32.3 ± 3.2	
O/OH	37.2 ± 3.7	47.8 ± 4.8	
H₂O	10.8 ± 1.1	9.1 ± 0.9	
O/Al	1.3	1.5	1.5

Man stellt fest, daß nach einer zweitägigen Zwischentemperatur bei 350°C der Kohlenstoffanteil um über 12 At.-% auf 10.8 At.-% gesunken ist. Dem entgegengesetzt ist der O/OH-Anteil um über 10 At.-% auf 47.8 At.-% und der Al-Anteil um ca. 4 At.-% auf 32.3 At.-% angestiegen. Das bedeutet, daß sich nach der Zwischentemperatur weniger Kontaminationskohlenstoff auf der Oberfläche befindet und dadurch ein erhöhter Anteil von O/OH und Al festgestellt wurde. Wenn die beiden Quotienten von O/Al miteinander verglichen werden, ändert sich das Verhältnis von 1.3 nach der Herstellung auf 1.5 nach der Zwischentemperatur. Der letztere Wert entspricht sowohl dem Al_2O_3 -Standard als auch dem aus der Stöchiometrie berechneten Quotienten. Das bedeutet, daß erst durch die Temperung bei 350°C des gesputterten Aluminiumoxids die ideale Stöchiometrie erreicht wird. Auch stellte man schon bei den RBS-Untersuchungen aus Kap.6.2.2 (S.54) fest, daß das experimentell ermittelte Spektrum nur durch eine Simulation optimal angepaßt werden konnte, wenn ein O/Al-Verhältnis von 1.5 vorgegeben wurde. Daraus kann geschlossen werden, daß in der gesamten Schicht stöchiometrisches Al_2O_3 vorliegen muß. Hingegen bedeutet ein O/Al-Verhältnis von 1.3, daß, unter Annahme des gleichen Oxidationszustands von Aluminium, neben dem oxidischen Sauerstoff fast keine Hydroxylgruppen vorliegen dürfen. Der Kohlenstoff auf der Oberfläche ist auch nicht oxidisch gebunden, so daß ein niedriges O/Al-Verhältnis bestimmt wurde. Der Anteil der Hydroxylgruppen auf der Oberfläche konnte nicht genauer untersucht werden, da bei Aluminiumoxid für diese beiden Spezies nur eine Differenz von 0.4 eV in der Bindungsenergie besteht. Deshalb konnte mit den gegebenen apparativen Einstellungen keine getrennte Speziation und Quantifizierung erfolgen.

Die gesputterten Aluminiumoxid-Schichten sind in einem trockenen Reaktivgasplasma hergestellt worden. Nach der Präparation sind sie kurze Zeit der Luftatmosphäre ausgesetzt worden, bevor sie im UHV mit XPS analysiert wurden. Hierdurch ergibt sich, wie bei der

zwischengetemperten Schicht, ein adsorbierter Wasseranteil von rund 10 At.-%. Die zwischengetemperten Schichten sind hingegen zwei Tage in feuchter Luftatmosphäre bei 350°C getempert worden. So konnte vermutlich Wasser adsorbiert und Hydroxylgruppen an der Oberfläche gebildet werden. Hierdurch stieg das O/Al-Verhältnis von 1.3 auf 1.5 an. Nach einer weiteren Beschichtung mit Kupferoxid könnte insbesondere der erhöhte OH-Gruppenanteil auf der zwischengetemperten Aluminiumoxid-Oberfläche dafür verantwortlich sein, daß die Cu-Diffusion durch die Aluminiumoxid-Schicht hindurch verhindert wird.

6.3.2 SFM-Oberflächenuntersuchung

Mit SFM wurde die Oberflächenbeschaffenheit der PVD-Al₂O₃-Schicht, sowohl vor als auch nach der zweitägigen Zwischentemperung bei 350°C, analysiert. Hiermit sollte untersucht werden, ob sich eine Veränderung der Oberflächenrauigkeit durch die thermische Wärmebehandlung ergibt. In Abb.27 ist links ein 2 µm² großer Ausschnitt einer Aluminiumoxid-Oberfläche nach der Herstellung dargestellt. Rechts daneben ist das SFM-Bild nach zweitägiger Temperung der Al₂O₃-Schicht bei 350°C gezeigt. Die Rauigkeit R_a (siehe Kap.4.5, S.22) wurde an sechs unterschiedlichen Stellen bestimmt und zu einem Mittelwert zusammengefaßt.

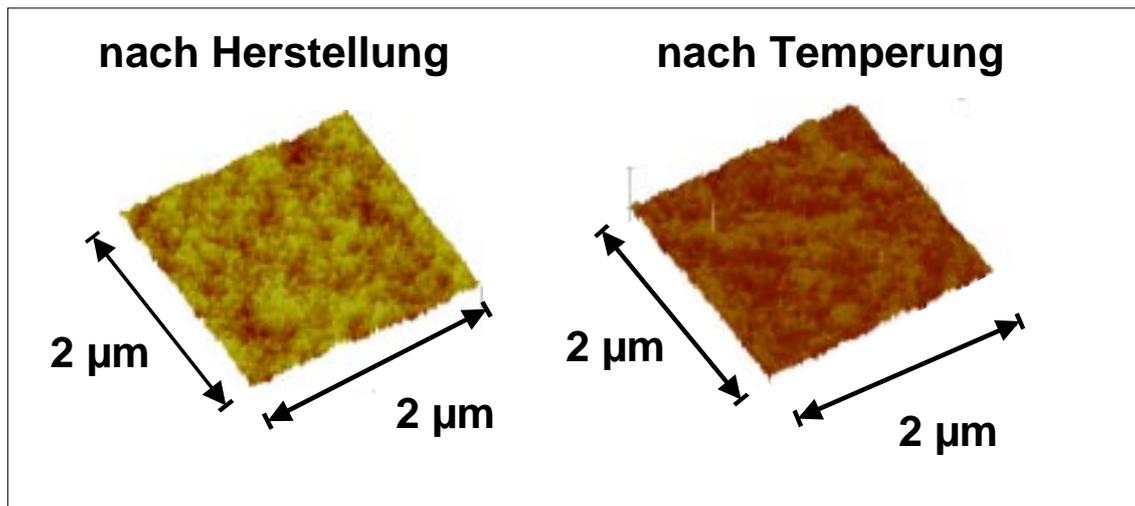


Abb.27: Seitenansicht eines SFM-Bildes einer gesputterten Aluminiumoxid-Oberfläche. Links abgebildet ist das Bild der Aluminiumoxid-Schicht nach Herstellung, rechts nach zweitägiger Temperung bei 350°C.

Die ermittelte Rauigkeit R_a und die Standardabweichung betragen bei der Al₂O₃-Schicht nach Herstellung $2,14 \pm 0,11$ nm. Nach der zweitägigen Zwischentemperung bei 350°C ergibt sich ein R_a-Wert von $2,05 \pm 0,08$ nm. Unter Beachtung der Fehlertoleranz (siehe Kap.5.5, S.40) von $\pm 10\%$ bzw. 0.2 nm konnte keine Veränderung der Al₂O₃-Oberfläche durch die zweitägige Zwischentemperung bei 350°C festgestellt werden. Die Erhöhung des Sauerstoffgehalts in der Al₂O₃-Schicht durch das zweitägige Tempern, wie er mit XPS-Untersuchungen festgestellt worden ist, hat somit keine Veränderungen an der Oberfläche zur Folge.

6.4 Diskussion und Zusammenfassung der Untersuchungen zur Cu-Diffusion

Vier verschiedene Materialien –Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Cerdioxid und Magnesiumoxid– wurden als Zwischenschicht für einen dreischichtigen Sensoraufbau eingesetzt, um zu untersuchen, ob bei den üblichen Sensorbetriebstemperaturen von 350°C eine Trennung von Katalyse- und Detektionsschicht gewährleistet ist. Die Präparation der Trennschichten erfolgte bei Magnesiumoxid und Cerdioxid ausschließlich durch PVD-Beschichtung, während Siliziumdioxid und Aluminiumoxid durch PVD und CVD auf die SnO₂-Schicht abgeschieden worden sind. Ziel war es, zuerst einmal diese verschiedenen Trennschichtmaterialien im Hinblick auf die Stabilität der Schichtgrenzen bei 350°C zu vergleichen. Diese Schichten wurden vorerst nach der Präparation nicht zwischengetempert. Hierbei war es nicht wichtig durch eine möglichst große Dicke ein optimales Trennverhalten zu bewirken, sondern die Schicht vielmehr so dünn wie möglich zu halten, um den Gastransport zur darunterliegenden Detektionsschicht so wenig wie möglich zu behindern. Aus diesen Gründen wurde keine Variation der Schichtdicke mit den einzelnen Trennschichtmaterialien durchgeführt. Die Trennschichtdicke der verschiedenen Materialien variierte zwischen 15 und 120 nm.

Bei allen untersuchten Dreischichtsystemen machte ein Vergleich der Schichtübergangsbreiten, vor und nach der Wärmebehandlung, deutlich, daß sich keine Veränderung eingestellt hat. Es konnte folglich durch die Wärmebehandlung keine Verbreiterung des Übergangsbereichs zur nächsten Schicht festgestellt werden. Hingegen konnte man aber in beiden SNMS-Tiefenprofilen (siehe Abb.17 und Abb.19) erkennen, daß Kupfer durch die Trennschicht hindurch in die SnO₂-Schicht diffundiert ist. Es kam zu einer Anreicherung von Kupfer in der SnO₂-Schicht, wodurch sich ein zweites Maximum der Cu-Intensität zu Beginn der SnO₂-Schicht ausbildete. Diese migrierten Cu-Ionen bzw. -Atome diffundierten dann weiter in die SnO₂-Schicht hinein.

Insgesamt konnte somit keines der gesputterten Trennschichtmaterialien die Cu-Diffusion bei 350°C verhindern. Auch durch Variation des Beschichtungsverfahrens –Siliziumdioxid und Aluminiumoxid wurden durch chemische Gasphasenabscheidung (CVD) aufgebracht– konnte die Cu-Diffusion nicht gestoppt werden. Beim Vergleich von gesputterten Aluminiumoxid-Schichten und den anderen Dünnschichten zeigte sich, daß durch dieses Trennschichtmaterial am wenigsten Cu hindurch diffundiert ist. Alle untersuchten oxidischen Zwischenschichten, auf die sofort nach der Herstellung die katalytische Schicht aufgetragen wurde, können somit die Anforderung für einen dreischichtigen Sensor, bei der eine Trennung zwischen Katalyse und Detektionsschicht gegeben sein muß, nicht erfüllen.

Mit einem modifizierten Präparationsverfahren, bei dem nach dem Aufbringen der Detektions- und Trennschicht eine zweitägige Zwischentemperatur bei 350°C erfolgte, wurden zwei verschiedene Dreischichtsysteme mit gesputtertem Siliziumdioxid und Aluminiumoxid hergestellt. Einer durchschnittlichen Dicke der eingesetzten Trennschicht von rund 50 nm

entspricht, daß, unter Annahme einer Gitterkonstanten von 0.56 nm (NaCl), rund 100 Elementarzellen die Stabilität der Schichten gewährleisten und die Diffusion von Kupfer verhindern sollen. Bei einer entsprechenden Beschichtung des Dünnsfilms sollte deshalb ein homogenes Schichtwachstum ohne Poren erfolgen. Die SNMS-Tiefenprofile nach der Herstellung zeigten, daß eine homogene Trennschicht auf der Detektionsschicht aufliegt, da keine Cu-Intensität in der SnO₂-Schicht feststellbar war. Nach einer dreimonatigen Wärmebehandlung bei 350°C war deutlich zu erkennen, daß die zwischengetemperte SiO₂-Trennschicht die Cu-Diffusion nicht verhindern konnte. Allerdings ergab sich gegenüber der nicht zwischengetemperten Schicht eine verminderte Cu-Diffusion. Bei der Al₂O₃-Schicht war hingegen nach dreimonatiger Wärmebehandlung bei 350°C eine vollständige Trennung von CuO- und SnO₂-Schicht zu beobachten. Das Resultat dieser Untersuchung war, daß von SiO₂ und Al₂O₃ mit annähernd gleicher Schichtdicke, bei gleicher Wärmebehandlung, ausschließlich nur Al₂O₃ die Stabilität der Schichtgrenzen gewährleistet.

Mit verschiedenen Meßmethoden wie XPS, XRD und SFM wurde anschließend untersucht, weshalb nur zwischengetemperte Al₂O₃-Schichten die Cu-Diffusion verhindern können. Die Oberflächenbeschaffenheit der Al₂O₃-Schicht wurde deshalb jeweils vor und nach der zweitägigen Zwischentemperung bei 350°C analysiert. Mit SFM wurde in beiden Fällen dieselbe Rauigkeit der Probenoberfläche festgestellt. Für die XRD-Untersuchungen wurden 100 nm dicke Al₂O₃-Schichten auf einem SiO₂/Si-Wafer abgeschieden, um die geringe Empfindlichkeit dieser Analysenmethode auszugleichen. Die ungetemperten Aluminiumoxid-Schichten zeigten, daß nach dem Sputtern eine amorphe Gitterstruktur vorliegt. Allerdings wurde auch bei den Schichten, die zwei Tage bei 350°C bzw. 700°C getempert wurden, keine Kristallinität über die Kohärenzweite der verwendeten Apparatur hinaus festgestellt. Das bedeutet, daß sogar bei einer Temperung bei 700°C keine merkliche Morphologieänderung auftritt; es entstehen keine kristallinen Schichten. Mit XPS konnte direkt nach der Herstellung eine leichte Unterstöchiometrie von Sauerstoff festgestellt werden. Erst durch die zweitägige Zwischentemperung bei 350°C wurde die Stöchiometrie des Al₂O₃-Standards erreicht.

Als Resultat dieser Diffusionsuntersuchungen ergibt sich, daß ausschließlich eine zwischengetemperte Al₂O₃-Schicht die Stabilität der Schichtgrenzen gewährleistet und die Cu-Diffusion verhindert. Es konnte folglich mit diesem Trennschichtmaterial Sensoren hergestellt werden, die aus einem CuO/Al₂O₃/SnO₂-Dreischichtsystem bestehen.

7 Präparation und Charakterisierung der Kupferoxid-Schicht

Ziel war eine Schicht mit einem hochaktiven Katalysator auf den Gassensor aufzubringen, der organische Moleküle schnell und effektiv zu CO_2 umsetzen kann. Aus Literatur [5] ist bekannt, daß Kupfer-(+II)-oxid diese Anforderungen erfüllen kann. Deshalb wurde versucht, durch die Auswahl des Dünnschicht-Präparationsverfahren und der Optimierung der Beschichtungsparameter Kupfer-(+II)-oxid herzustellen. Die Präparation erfolgte durch HF-Sputtern in einem Argon-Sauerstoffplasma mit einem metallischen Cu-Target. Die Abscheidebedingungen sind in Kap.5.4.1 (S.36) angegeben.

7.1 Ergebnisse der XPS-Untersuchung

Mit der XPS-Untersuchung sollte zunächst festgestellt werden, ob durch das ausgewählte Präparationsverfahren Kupfer-(+II)-oxid hergestellt worden ist. Zur Untersuchung der gesputterten Kupferoxid-Proben wurden die Meßbedingungen aus Kap.5.3.1 (S.34) verwendet. Dort ist auch die Auswertung der experimentellen Daten beschrieben. Die Proben wurden nach der Herstellung zwei Tage bei 350°C getempert, um eine möglicherweise eintretende Veränderung der chemischen Bindungsverhältnisse durch den Sensorbetrieb zu berücksichtigen (siehe Kap.6.3.1, S.56). Wie bei den Al_2O_3 -Proben wurden die Proben vor der XPS-Untersuchung weder durch Ausheizen noch durch Absputtern gereinigt, da insbesondere durch einen abtragenden Ionenstrahl auf Kupferoxidproben bevorzugt Sauerstoffionen abgesputtert werden (preferential sputtering) [68].

Auch erweist sich zweiwertiges Kupfer bei einer XPS-Untersuchung problematisch, da es während der Messung durch niederenergetische Elektronen, die bei Röntgenanregung entstehen, reduziert werden kann [67]. Bei den in dieser Arbeit untersuchten oxidischen Proben konnte jedoch kein einwertiges Kupfer festgestellt werden, so daß solche Umwandlungen mit diesen Kupferoxid-Proben –unter den verwendeten Meßbedingungen– nicht in Betracht gezogen werden brauchten.

7.1.1 Chemische Speziation von PVD-Kupferoxid

Das XPS-Spektrum einer ca. 30 nm dicken Schicht, welche nach der Präparation zwei Tage bei 350°C getempert wurde, ist in Abb.28 dargestellt. Links abgebildet sind die beiden Cu 2p_{3/2}-Peaks, sowie deren Shake-up Satelliten. Rechts abgebildet ist ein vergrößerter Ausschnitt des Cu 2p_{3/2}-Peaks, welcher zu Quantifizierung und Speziation herangezogen worden ist. Dieser Verlustpeak macht bei Kupferoxid gegenüber der Fläche des Cu 2p_{3/2}-Peaks ungefähr 40% aus und muß aus diesem Grund berücksichtigt werden. Nicht gezeigt ist der 2p_{3/2}-Shake-up Satellit, der bei der Quantifizierung mit einbezogen worden ist. Unter diesem Peak befinden sich zusätzlich noch K $\alpha_{3,4}$ -Röntgensateliten des Cu 2p_{1/2}-Photopeaks. Diese besitzen 9.2% bzw. 5.1% der Intensität der Hauptlinie und sind um 8.5 bzw. 10.1 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben (siehe Kap.4.2, S.17). Aus diesem Grund ist im Energiebereich des Cu 2p_{3/2}-Shake-up's ein Doppelpeak zu beobachten. Im folgenden sind zum Vergleich nach den experimentell ermittelten Bindungsenergien in Klammern jeweils die Werte aus [66] angegeben.

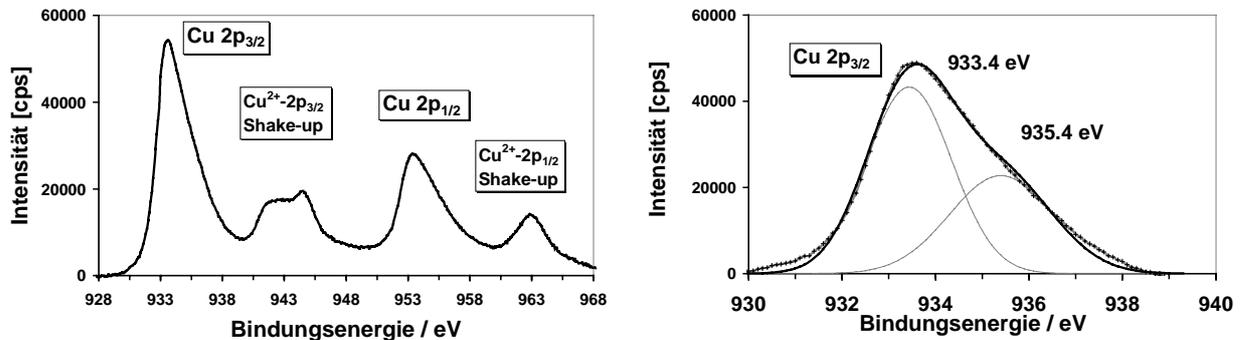


Abb.28: XPS-Spektrum von PVD-Kupferoxid nach zweitägiger Temperung bei 350°C. Links sind die beiden Cu 2p_{3/2}- und Cu 2p_{1/2}-Signale, sowie deren Shake-up Satelliten gezeigt. Die gemessenen Werte sind durch eine punktierte Linie wiedergegeben. Zusätzlich sind rechts die durch Rechnung angepaßten Signalverläufe schwarz eingezeichnet.

Es können zwei Komponenten im Bereich des Cu 2p_{3/2}-Peaks angepaßt werden. Der erste Peak bei 933.4 ± 0.2 eV entspricht dem in der Literatur angegebenen Wert von zweiwertigem Kupferoxid (933.6 eV). Der zweite Photopeak bei 935.4 ± 0.2 eV kann Kupfer-(+II)-hydroxid (935.1 eV) zugeordnet werden, trotz einer geringen Abweichung von 0.3 eV zu den Literaturwerten. Ein Grund für die Abweichung könnte sein, daß die experimentell ermittelten Photoelektronenpeaks mit dem Auswerteprogramm nur mit Gaußkurven angepaßt worden sind (siehe Kap.5.3.1, S.34). Zur genaueren Bestimmung, insbesondere des Cu 2p_{3/2}-Peaks, sollte zusätzlich ein Lorentzanteil bei der Kurvenanpassung verwendet werden.

Eine weitere Information in dem XPS-Spektrum ergeben die auftretenden Cu 2p_{1/2}- bzw. Cu 2p_{3/2} Shake-up-Satelliten, die charakteristisch für die zweiwertige Oxidationsstufe des paramagnetischen Kupfers sind.

In der nachfolgenden Abb.29 sind die 1s-Photopeaks von Sauerstoff und Kohlenstoff dargestellt.

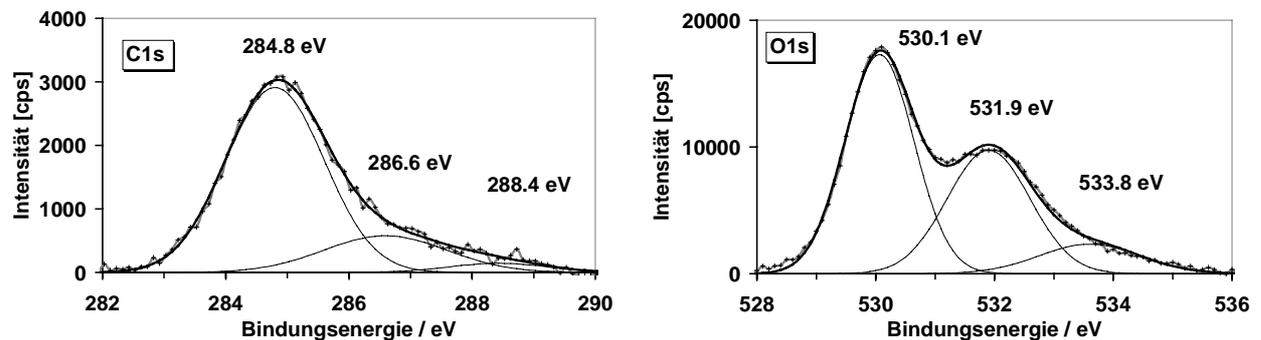


Abb.29: XPS-Spektrum von PVD-Kupferoxid nach Temperung. Gezeigt sind die O 1s- und C 1s-Signale. Die gemessenen Werte sind durch eine gepunktete Linie wiedergegeben, während die durch Rechnung angepaßten Signalverläufe schwarz eingezeichnet sind.

Die C 1s-Region zeigt drei verschiedene Kohlenstoff-Spezies, wobei der Peak bei 284.8 ± 0.4 eV durch die Kontamination der Probenoberfläche durch aliphatische Kohlenwasserstoffe stammt. Desweiteren sind in der obigen C 1s-Region noch geringe Anteile von Keton-Kohlenstoff bei 286.6 ± 0.4 eV (287.0-288.0 eV) und Carboxylkohlenstoff bei 288.4 ± 0.4 eV (288.0-289.0 eV) zu erkennen. Ebenso lassen sich in der O 1s-Region drei verschiedene Spezies anpassen. So ist der Sauerstoff, der am zweiwertigen Kupfer gebunden ist, bei 530.1 ± 0.2 eV (529.6 eV) zu erkennen. Der Hydroxylsauerstoff zeigt einen Photopeak bei 531.9 ± 0.2 eV (531.2 eV). Als dritter O1s-Peak bei 533.8 ± 0.4 eV (533.2 eV) ist der Sauerstoff von adsorbiertem Wasser festzustellen. Man beobachtet bei den experimentell ermittelten Bindungsenergien, daß sie um rund 0.5 eV größer sind als die Literaturwerte [66].

Insgesamt konnte durch die Analyse der Peakpositionen gezeigt werden, daß Kupfer durch das ausgewählte PVD-Präparationsverfahren in einer zweifach positiven Oxidationsstufe vorliegt. Die Lage der Sauerstoffpeaks zeigte, daß auf der Schichtoberfläche sowohl oxidischer als auch hydroxydischer Sauerstoff in Verbindung mit adsorbiertem Wasser vorliegt.

7.1.2 Quantifizierung von PVD-Kupferoxid und Bewertung

Die Quantifizierung wurde unter Annahme einer homogenen Tiefenverteilung mit zwei Elementen bzw. drei Photolinien (Cu, O, OH) durchgeführt. Die Berechnung der Peakflächen erfolgte wie in Kap.5.3.1 (S.34) beschrieben. Die zur Konzentrationsbestimmung verwendeten Photoionisations-Wirkungsquerschnitte nach Scofield sind in Tab.6 (S.34) angegeben.

In Tab.11 ist das Ergebnis der Quantifizierung zusammengestellt.

Tabelle 11: Vergleich der rel. Atomkonzentrationen von PVD-Kupferoxid durch die Quantifizierung mit dem Cu 2p_{3/2}- und dem O 1s-Peak.

Element	Rel. Konzentration [At.-%]
O/OH	57.9 ± 5.8
Cu	42.1 ± 4.2
Verhältnis O/Cu	1.4

Bei der Berechnung der rel. Konzentration mit den empfindlichkeitskorrigierten Intensitäten von Cu 2p_{3/2} und O 1s bekommt man 57.9 At.-% für den gesamten Sauerstoff- und 42.1 At.-% für den Kupferanteil. Hierdurch wird ein O/Cu-Anteil von 1.4 bestimmt. Stöchiometrisches Kupfer-(+II)-oxid besitzt zum Vergleich ein O/Cu-Verhältnis von 1.0. Demzufolge wird bei der XPS-Untersuchung ein zu hoher Sauerstoffanteil berechnet. Dieser entsteht einerseits durch die OH-Gruppen auf der Oberfläche und andererseits durch den Kontaminationskohlenstoff, der zum Teil auch oxidisch gebunden ist (siehe Abb.29).

Desweiteren wurde zur Berechnung der rel. Konzentration (siehe Gl.14) in einer ersten Näherung angenommen, daß sich die Abhängigkeit des Transmissionsfaktor $T(E_{kin})$ des Analysators und die Abhängigkeit der mittleren freien Weglänge der Elektronen $\lambda_A(E_{kin})$ von der kin. Energie in etwa kompensiert. Unter Berücksichtigung der letzteren Abhängigkeit, wird jedoch aufgrund der größeren Austrittstiefe des O 1s-Photopeaks, dessen Elektronen eine kinetische Energie von rund 820 eV besitzen (Cu 2p_{3/2} 320 eV), eine größere Informationstiefe erreicht (siehe Gl.15). Demzufolge wird gegenüber Kupfer eine höhere Sauerstoff-Intensität gemessen und dadurch resultiert ein höheres O/Cu-Verhältnis als von der Stöchiometrie des zweiwertigen Kupferoxid vorgegeben ist. Man könnte zusätzlich noch die Cu 3p_{1/2}- und Cu 3p_{3/2} -Peaks, die eine kin. Energie von ca. 1100 eV besitzen, untersuchen. Sie haben hierbei eine höhere Austrittstiefe als die Elektronen des O 1s-Peaks, wodurch man ein kleineres O/Cu-Verhältnis bestimmen müßte. Beide Peaks sind jedoch von den Röntgensatelliten des Au 4f-Peaks der Goldmaske überlagert. Aus diesen genannten Gründen konnte mit Hilfe der Quantifizierung kein O/Cu-Verhältnis von 1 bestimmt werden, welches dem zweiwertigen Kupfer entspricht. Doch mit den RBS-Untersuchungen aus Kap.6.2.2 (S.54) stellte man fest, daß das experimentell ermittelte Spektrum nur durch eine Simulation optimal angepaßt werden konnte, wenn ein O/Cu-Verhältnis von 1 vorgegeben wurde. Daraus kann geschlossen werden, daß in der gesamten Schicht zweiwertiges Kupferoxid vorliegen muß. Auch konnte mit der chemischen Speziation bestätigt werden, daß Kupfer ausschließlich in einer zweiwertigen Oxidationsstufe vorliegt.

Dieses zeigt für die Oxidation von organischen Gasen eine hohe katalytische Aktivität [22]. Somit konnte mit den XPS-Untersuchungen gezeigt werden, daß mit dem PVD-Präparationsverfahren zweiwertiges Kupferoxid hergestellt wurde. Dieses wurde dann in einem dreischichtigen Schichtaufbau auf seine gassensorischen Eigenschaften untersucht.

8 Gassensorische Untersuchungen

Um die Trennschicht und die katalytische Schicht im Hinblick auf die sensorischen Leistungsparameter, wie Selektivitätsveränderung und Ansprechzeiten, zu optimieren, wurden gassensorische Messungen durchgeführt. Bisherige Untersuchungen zeigten, daß reaktiv gesputterte und zwischengetemperte Al_2O_3 -Trennschichten bei einer Sensorbetriebstemperatur von 350°C hinreichend stabil sind, die Cu-Diffusion in die SnO_2 -Schicht zu verhindern (siehe Kap.6.1.2.2, S.52). Desweiteren konnte mit dem ausgewählten Präparationsverfahren für die katalytische Schicht zweiwertiges Kupferoxid (siehe Kap.7.1.1, S.64) hergestellt werden, das sich durch eine hohe katalytische Aktivität bei der Totaloxidation von organischen Bestandteilen auszeichnet. Mit reaktiv gesputtertem Al_2O_3 als Trennschichtmaterial und CuO als katalytische Schicht wurden dreischichtige Sensoren hergestellt und auf ihre gassensorischen Eigenschaften überprüft. Die Schichtdicken einschließlich deren Standardabweichung wurden mit mindestens vier SNMS-Messungen bestimmt (siehe Kap.5.2., S.28).

8.1 Optimierung der Struktur des Multischichtensors

Zunächst wurde überprüft, ob durch den dreischichtigen Sensoraufbau der Widerstand über das SnO_2 gemessen wird und nicht über das leitfähigere Kupferoxid (siehe Kap.2, S.3). Ziel war es, einen optimalen Schichtaufbau des Multischichtensors zu finden, welcher durch die Al_2O_3 -Trennschicht eine elektrische Isolation der CuO-Schicht von den Platinelektroden bewirkt.

8.1.1 Kupferoxid-Schicht mit einer Fläche von $5 \times 15 \text{ mm}^2$

Der Aufbau der drei Oxidschichten ist in Kap.5.4.2 (S.37) beschrieben, wobei die Fläche der Al_2O_3 -Schicht $7 \times 15 \text{ mm}^2$ betrug. Sie bedeckte somit jede der beiden Platinelektroden 1 mm und sollte somit die elektrische Abschirmung der CuO-Schicht bewirken. Diese wurde auf einer Fläche von nur $5 \times 15 \text{ mm}^2$ aufgetragen, welche genau die Fläche zwischen den beiden Pt-Elektroden abdeckte.

In Tab.12 sind die Mittelwerte der Grundwiderstände R_0 von jeweils zwei SnO_2 -Sensoren und Sensoren mit Al_2O_3 , sowie von vier Sensoren, die zusätzlich mit CuO beschichtet sind, angegeben. Zusätzlich sind die Schichtdicken der drei verschiedenen Dünnschichten angegeben.

Tabelle 12: Vergleich der Grundwiderstände R_0 von drei unterschiedlichen Sensortypen (Sensortemperatur 350°C bei 50%r.F.). Zusätzlich sind die Schichtdicken z angegeben.

Sensoren	z (CuO) [nm]	z (Al_2O_3) [nm]	z (SnO_2) [nm]	R_0 [$\text{M}\Omega$]
$\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$	14 ± 1	63 ± 3	311 ± 21	3.2 ± 2.9
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$	-	63 ± 3	311 ± 21	42.3 ± 16.0
SnO_2	-	-	311 ± 21	26.0 ± 19.7

Die nackten SnO_2 -Sensoren (SnO_2) besitzen eine Schichtdicke von 311 nm, auf welche eine 63 nm dicke Al_2O_3 -Trennschicht ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$) aufgetragen worden ist. Die Dreischicht-Sensoren ($\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$) weisen eine SnO_2 -Schichtdicke von 311 nm auf, die Al_2O_3 -Dicke betrug 63 nm und das CuO hatte eine Dicke von 14 nm. Der gemittelte Grundwiderstand R_0 der SnO_2 -Sensoren beträgt $26.0 \text{ M}\Omega$. Durch die Beschichtung mit Al_2O_3 wird dieser auf $42.3 \text{ M}\Omega$ erhöht. Eine weitere Beschichtung mit CuO führt zu einem Grundwiderstand von $3.2 \text{ M}\Omega$. Durch die 63 nm dicke Al_2O_3 -Schicht ist der am SnO_2 gemessene Grundwiderstand des einfach beschichteten Sensors nur geringfügig verändert worden. Somit wird die Leitfähigkeit des zweilagigen Sensors durch das Trennschichtmaterials nicht stark beeinflusst. Wenn auf diese beiden Schichten zusätzlich noch eine 14 nm dicke CuO -Schicht aufgetragen wird, sinkt der gemittelte Grundwiderstand R_0 auf $3.2 \text{ M}\Omega$. Der leitfähigere p-Halbleiter scheint somit Einfluß auf die Grundleitfähigkeit des dreischichtigen Sensors zu nehmen.

In Abb.39 ist der Widerstandsverlauf dreier unterschiedlicher Sensortypen bei Exposition mit Kohlenmonoxid und einer Sensortemperatur von 350°C dargestellt.

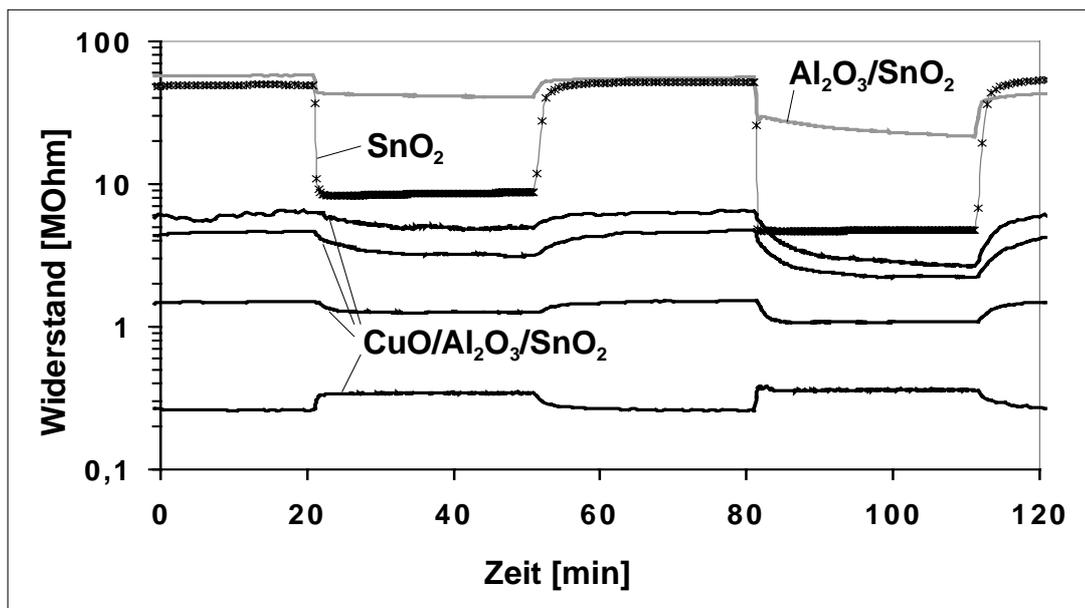


Abb.30: Widerstandsverlauf bei Exposition mit 50 und 100 ppm CO (50% r.F.). Gezeigt ist ein SnO_2 - und ein mit 63 nm Al_2O_3 beschichteter SnO_2 -Sensor. Vergleichend sind vier $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ -Sensoren abgebildet, die eine 14 nm dicke CuO -Schicht besitzen (Sensortemperatur 350°C).

Der SnO₂-Sensor zeigte genauso eine Widerstandserniedrigung bei Exposition mit CO, wie der Sensor, der mit Al₂O₃ beschichtet wurde. Bei den zusätzlich mit CuO beschichteten Sensoren zeigt sich ein unterschiedliches Verhalten. Im Fall der drei Sensoren, die einen Grundwiderstand von > 1 MΩ aufweisen, ergibt sich ein Widerstandsverhalten analog dem SnO₂- bzw. Al₂O₃/SnO₂-Sensor. Bei einem der CuO beschichteten Sensoren zeigt sich ein Grundwiderstand von 0.27 MΩ, der im gegensatz zu den anderen Sensoren, eine Widerstandserhöhung bei Prüfgasexposition aufweist. Da der Grundwiderstand gegenüber dem nackten SnO₂-Sensor einen relativ niedrigen Wert aufweist, wird offensichtlich die Leitfähigkeit weniger über die Detektionsschicht, sondern vielmehr über die CuO-Schicht gemessen. Dies erklärt auch die Leitfähigkeitserhöhung, wenn der Sensor einem oxidierbaren Gas ausgesetzt wird. Aufgrund der p-Halbleitereigenschaften des Kupferoxids und dessen eigenen gassensitiven Eigenschaften, ist ein entgegengesetztes sensorisches Verhalten zu erwarten. Insgesamt kann festgestellt werden, daß die Widerstandsänderung umso höher ist, je höher der jeweilige Grundwiderstand des Kupferoxid-Sensors ist. Somit deutet alles auf eine Kompensation des n-Halbleitereinflusses durch die p-Halbleitereigenschaften des Kupferoxids mit fallendem Grundwiderstand hin. Dieser ist somit ein Kriterium, ob die Leitfähigkeit über das SnO₂ oder CuO gemessen wird.

Herkömmliche SnO₂-Sensoren verringern den Widerstand in Anwesenheit von oxidierbaren Gasen. Bei Sensoren, welche mit Al₂O₃ beschichtet sind, ist die Isolatorschicht selbst nicht gassensitiv. Somit wird bei diesen einfach beschichteten Sensoren die Widerstandsänderung ausschließlich am Zinndioxid gemessen. Sie haben damit qualitativ die gleiche Gasempfindlichkeit wie nackte SnO₂-Sensoren. Es zeigte sich jedoch durch die Leitfähigkeitsmessungen, daß unter Verwendung einer 63 nm dicken Al₂O₃-Zwischenschicht eine elektrische Isolation der CuO- von der SnO₂-Schicht nicht erreicht werden kann. Auch weisen die sehr unterschiedlichen Grundwiderstände der vier Kupferoxid Sensoren und das entgegengesetzte gassensorische Verhalten von einem dieser Sensoren darauf hin, daß diese Sensorgeometrie nicht für den dreischichtigen Sensoraufbau verwendet werden kann. Die Analytgase werden zwar an der Oberfläche der katalytischen Membran adsorbiert, doch aufgrund des elektrischen Kontakts zwischen CuO und den beiden Platinelektroden wird die Leitfähigkeitsänderung nicht an der SnO₂-Schicht, sondern überwiegend an der CuO-Schicht gemessen. Die an der CuO-Schicht katalytisch umgesetzten Moleküle werden zwar in die beiden darunterliegenden Schichten diffundieren, doch kann die Leitfähigkeit an der SnO₂-Detektionsschicht sich kaum auf den Gesamtwiderstand auswirken, da der Widerstand viel größer ist als der an der CuO-Schicht. Man könnte nun zwar eine andere katalytische Schicht einsetzen, welche einen größeren Widerstand besitzt als die SnO₂-Schicht, doch wäre damit auch die katalytische Aktivität herabgesetzt.

Prinzipiell gibt es für den unerwünschten Kurzschluß zwei Möglichkeiten. So könnte ein elektrischer Kontakt horizontal von Elektrode zu Elektrode über die Kupferoxid-Schicht auftreten. Das bedeutet, daß der Kurzschluß möglicherweise am Rand, wo der Übergang von Al₂O₃ zu den beiden Platinelektroden stattfindet, entsteht. Die zweite Möglichkeit wäre ein Kurzschluß vertikal über die Kupferoxid-Schicht. Hierbei könnte zwar eine Trennung von Katalyseschicht und Pt-Elektroden gegeben sein, jedoch besteht die Möglichkeit, daß das

Kupferoxid wie ein Parallelwiderstand wirkt und die Schichtdicke des Al_2O_3 nicht ausreicht, um die leitfähigere CuO-Schicht elektrisch abzuschirmen.

Die Unterschiedlichkeit bei der Widerstandsmessung der vier $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ -Sensoren deutet stark darauf hin, daß der Kurzschluß an den Platinelektroden stattfindet. So könnte es davon abhängen, wie genau die Kupferoxid-Fläche zwischen den beiden Pt-Elektroden positioniert wurde. Möglicherweise besteht bei den drei Sensoren, die eine Widerstandserniedrigung bei Exposition mit CO zeigen, ein elektrischer Kontakt nur zu einer Pt-Elektroden, während bei dem Sensor, welcher eine Widerstandserhöhung in Anwesenheit von CO zeigt, beide Elektroden Kontakt zur Kupferoxidschicht aufweisen. Zwar sollte dies durch die isolierende Trennschicht verhindert werden, doch zeigte sich bei Untersuchungen von Sensoren ohne SnO_2 -Detektionsschicht, daß durch die Trennschicht keine vollständige Isolation der Platinelektroden erzielt wird. Ein Grund ist neben der geringen Al_2O_3 -Schichtdicke auch eine um drei Zehnerpotenzen höhere Leitfähigkeit des Kupferoxids, das eine bevorzugte elektrische Messung über das Kupferoxid erlaubt. Somit ergibt die sensorische Untersuchung, daß $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ -Sensoren in dieser Schichtanordnung nicht geeignet sind, um die katalytischen Eigenschaften des Kupferoxids separat von der Gasdetektion mit einem SnO_2 -Sensors wirksam werden zu lassen. Aus diesem Grund wurde die Sensorgeometrie geändert.

8.1.2 Kupferoxid-Schicht mit einer Fläche von $4 \times 15 \text{ mm}^2$

Für die neue Sensorgeometrie wurde der gleiche Ablauf der Beschichtung, wie in Kap. 5.4.2 (S.36) dargestellt, verwendet. Nur hatte in diesem Fall die CuO-Schattenmaske eine Größe von $4 \times 15 \text{ mm}^2$. Die katalytische Membran wies somit einen Abstand von 0.5 mm zu jeder Platinelektrode auf, wodurch der horizontale Kontakt zu den beiden Platinelektroden unterbrochen werden sollte. In Tab.13 sind die Schichtdicken und die Grundwiderstände der drei verschiedenen Sensoren gezeigt.

Tabelle 13: Vergleich der Grundwiderstände R_0 von drei unterschiedlichen Sensoren (Sensortemperatur 350°C bei 50%r.F.). Zusätzlich sind die Schichtdicken angegeben. Die Fläche der CuO-Beschichtung beträgt $4 \times 15 \text{ mm}^2$.

Sensoren	z (CuO) [nm]	z (Al_2O_3) [nm]	z (SnO_2) [nm]	R_0 [$\text{M}\Omega$]
$\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$	10 ± 3	57 ± 7	280 ± 29	3.0 ± 1.2
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$	-	57 ± 7	280 ± 29	42.3 ± 16.0
SnO_2	-	-	280 ± 29	26.0 ± 19.7

Sämtliche Schichtdicken wurden durch Tiefenprofile mit SNMS ermittelt (siehe Kap.8, S.67). Hierbei beträgt die SnO_2 -Schicht 280 nm, während die Dicke von Al_2O_3 57 nm und von CuO 10 nm beträgt. Somit hatten die Sensoren in etwa die gleichen Schichtdicken, wie die in Kap.8.1, mit dem einzigen Unterschied einer 4 mm breiten CuO-Schicht.

In Abb.31 ist der Widerstandsverlauf von einem SnO₂-Sensor, einem Al₂O₃ beschichteten und drei CuO/Al₂O₃/SnO₂-Sensoren gezeigt. Als Prüfgas wurde Kohlenmonoxid mit einer Konzentration von 50 bzw. 100 ppm und einer rel. Luftfeuchte von 50% eingesetzt.

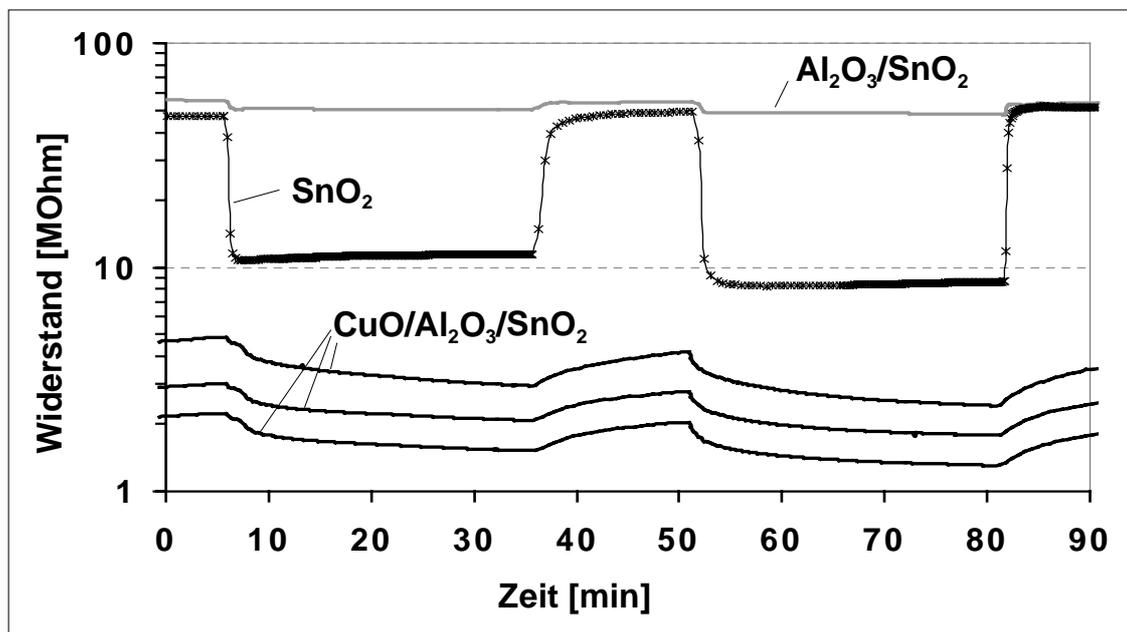


Abb.31: Widerstandsverlauf bei Prüfgasexposition mit 50 und 100 ppm Kohlenmonoxid. Gezeigt ist ein SnO₂ (280 nm) und ein mit 57 nm Al₂O₃ beschichteter Sensor. Vergleichend sind drei Sensoren mit einer 10 nm CuO-Schicht, die eine Breite von 4 mm besaßen, abgebildet. (Sensortemperatur 350°C, 50% r.F.)

Bei allen drei Kupferoxid beschichteten Sensoren wurde eine Widerstanderniedrigung bei einer Prüfgasexposition mit Kohlenmonoxid festgestellt. Desweiteren weisen alle drei Sensoren einen Grundwiderstand von $>1\text{ M}\Omega$ auf. Die Bandbreite der Grundwiderstände ist hierbei geringer als bei den Sensoren mit einer 5 mm breiten CuO-Schicht (siehe Tab.13). Sie verhalten sich somit analog den SnO₂- bzw. Al₂O₃/SnO₂-Sensoren, bei denen der Widerstand am n-Halbleiter-Metalloxid gemessen wird.

Mit diesen Leitfähigkeitsmessungen konnte gezeigt werden, daß die Verringerung der CuO-Schichtbreite von 5 mm auf 4 mm den horizontalen Kurzschluß offenbar erheblich verringert. Man stellte fest, daß der Widerstand mit dieser Sensorgeometrie überwiegend an der SnO₂-Detektionsschicht gemessen wird, wodurch nur die katalytische Wirkung der CuO-Schicht auf das sensorische Verhalten untersucht werden kann. Es muß jedoch beachtet werden, daß, durch die Verringerung der Breite der CuO-Schicht von 5 auf 4 mm die Analytgase nicht nur über die Katalyse-Membran zur Detektorschicht diffundieren, sondern ein Teil den Detektor auch über die Trennschicht erreicht. Dieser Bereich hat insgesamt eine Breite von 1 mm. Das Sensorsignal wird jedoch überwiegend durch die 4 mm breite Katalyseschicht bestimmt.

8.1.3 Ansprechzeiten der Testsensoren

Neben einer Selektivitätsänderung, die durch die katalytische Schicht in Verbindung mit der Trennschicht erreicht werden soll, müssen noch andere sensorische Leistungsparameter, wie die Ansprechzeit, beachtet werden. Für die Trennschicht wird einerseits Diffusionsstabilität gefordert, zum anderen soll sie aber den Gastransport so wenig wie möglich behindern. Um zu überprüfen wie stark die Sensorgeschwindigkeit durch die beiden Beschichtungen beeinträchtigt wird, wurde die Ansprechzeit der mit CuO beschichteten Sensoren bestimmt, um sie mit den Al₂O₃ beschichteten und nackten SnO₂-Sensoren zu vergleichen. In Abb.32 sind die t₉₀-Zeiten der drei unterschiedlichen Sensortypen bei fünf verschiedenen Prüfgasen –Propan, Ethanol, Toluol, Kohlenmonoxid und Stickstoffdioxid– dargestellt. Die Messung wurde bei einer Sensorbetriebstemperatur von 350°C und einer Prüfgaskonzentration von 100 ppm in 50% r.F. durchgeführt (NO₂: 10 ppm).

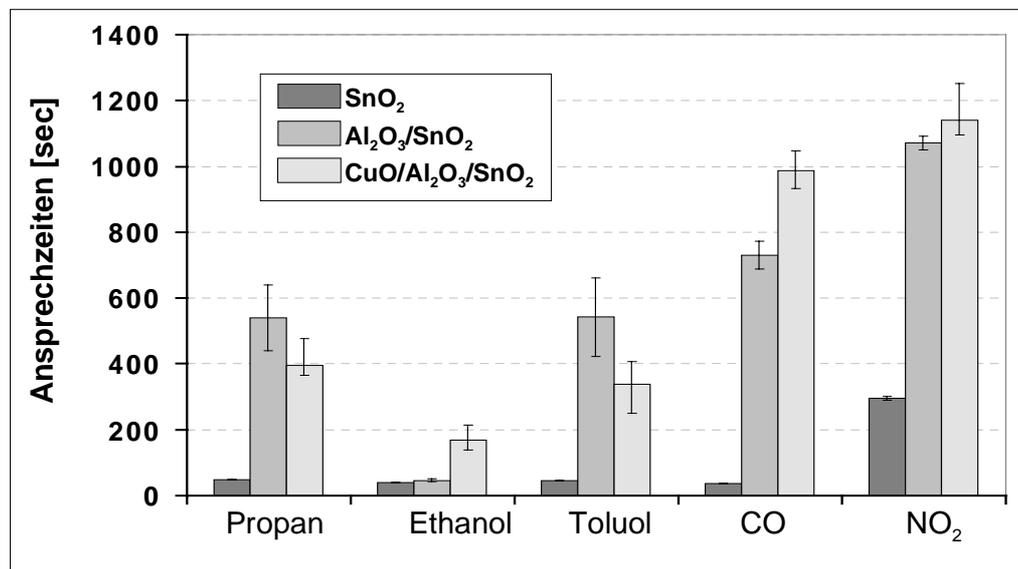


Abb.32: Vergleich der Ansprechzeiten t₉₀ für vier verschiedenen Gase bei 350°C, 50%r.F. und einer Prüfgaskonzentration von jeweils 100 ppm (NO₂ 10 ppm). Links eingezeichnet sind SnO₂-, in der Mitte Al₂O₃/SnO₂- und rechts CuO/Al₂O₃/SnO₂-Sensoren.

Die effektiven Ansprechzeiten werden neben dem rein sensorischen Verhalten durch zwei weitere Faktoren beeinflusst: Zum einen durch die Einstellzeit des Gasmischsystems, die bei den organischen Gasen kleiner als 10 Sekunden ist [55], zum anderen ist die minimal meßbare Ansprechzeit durch die Zeit gegeben, die benötigt wird, um bei der sequentiellen Messung den Widerstand von einem der acht Sensoren zweimal zu messen. Bei dem eingesetzten Widerstandsmeßgerät werden hierfür etwa 10 Sekunden benötigt (siehe Kap. 5.1.1, S.23). Insgesamt ergibt sich durch diesen apparativen Versuchsaufbau eine minimale effektive Ansprechzeit von ca. 10 Sekunden.

Angegeben sind in Abb.32 die Medianwerte von zwei SnO₂-Sensoren, von zwei Al₂O₃/SnO₂-Sensoren und vier CuO/Al₂O₃/SnO₂-Sensoren. Als Abweichung wird ein

Vertrauensintervall angegeben, in dem 80% aller Werte liegen (siehe Kap.5.1.2.1, S.25). Die Schichtdicken der Sensoren sind in Tab.13 (S.70) abgebildet. Die Ansprechzeiten der nackten SnO₂-Sensoren liegen bei allen vier organischen Prüfgasen zwischen 20 und 30 sec. Nur bei NO₂ wird eine deutlich höhere Ansprechzeit von 295 sec festgestellt, welche unter anderem durch die niedrigere Konzentration von 10 ppm verursacht wird. Die mit 57 nm Al₂O₃ beschichteten Sensoren zeigen für Propan und Toluol die gleichen Ansprechzeiten von rund 500 sec. Wesentlich höher ist sie für CO (700 sec) und für NO₂ (1070 sec). Für Ethanol wird die kleinste t₉₀-Zeit von rund 50 sec erreicht. Wenn zusätzlich auf die 57 nm dicke Al₂O₃-Schicht noch eine 10 nm dicke Kupferoxid Schicht aufgetragen wird, steigen die t₉₀-Zeiten auf 168 sec (Ethanol), 336 sec (Toluol), 394 sec (Propan), 987 sec (CO) und 1140 sec für NO₂ an.

Bei passivem Verhalten der Schichten würde man erwarten, daß durch zusätzliche Beschichtungen bzw. erhöhte Membrandicke eine Erhöhung der Ansprechzeiten die Folge wäre. Die Gasdiffusion in der Membranschicht benötigt einige Zeit bis sich ihre Gleichgewichtskonzentration eingestellt hat und sich an der Detektionsschicht auswirken kann. Jedoch zeigt sich aus Abb.32 ein unterschiedliches Verhalten. Zwar erhöht sich die Ansprechzeit bei CO und Ethanol durch die zusätzliche Kupferoxid-Schicht, bei Propan und Toluol zeigt sich jedoch eine Verringerung. Vermutlich ist die Einstellung des sensorischen Reaktionsgleichgewichts an der Grenzschicht zwischen SnO₂ und der Membran schneller als an der nackten SnO₂-Oberfläche. Festzustellen ist bei Toluol und Propan eine zehnfach erhöhte Ansprechzeit von Al₂O₃ beschichteten Sensoren gegenüber den nackten SnO₂-Sensoren. Nur bei Ethanol wird eine vergleichbare Zeit erreicht. Die relativ hohen Ansprechzeiten des dreischichtigen Sensors sind deshalb überwiegend auf die 57 nm dicke Al₂O₃ Schicht zurückzuführen. Somit sollte die Trennschichtdicke reduziert werden, um eine solch erhebliche zeitliche Behinderung der Gasdetektion zu vermeiden und folglich bessere Ansprechzeiten zu realisieren. Aus dem SNMS-Tiefenprofil (siehe S.52) zeigte sich, daß ca. 25 nm Al₂O₃ ausreichen, um eine Trennung der beiden Schichten nach einer Wärmebehandlung von drei Monaten bei 350°C zu gewährleisten.

8.2 Sensorische Prüfung mit optimierter Trennschichtdicke

Bei den folgenden gassensorischen Messungen wurden die Leitfähigkeitsmessungen jeweils mit acht Sensoren durchgeführt, die alle aus dem gleichen Beschichtungsprozeß mit SnO₂ stammten. Die Herstellungsbedingungen und die Beschichtungsabfolge für die gesputterten Dünnschichten sind in Kap.5.4.1 (S.36) bzw. Kap.5.4.2 (S.37) angegeben. Somit konnten zwei nackte Sensoren (SnO₂), zwei Sensoren mit Al₂O₃-Trennschicht (Al₂O₃/SnO₂) und vier Sensoren mit katalytischer Schicht (CuO/Al₂O₃/SnO₂) gleichzeitig auf ihre gassensorischen Eigenschaften überprüft werden. Neben den vier CuO/Al₂O₃/SnO₂-Sensoren wurden zwei nackte SnO₂-Sensoren bei den Leitfähigkeitsmessungen mit berücksichtigt, um als Referenz die gassensorische Leistung des unbeschichteten MOX-Detektors zu bestimmen. Zusätzlich sind auch zwei Al₂O₃ beschichtete Sensoren untersucht worden, um die Veränderung bei der Detektion von Gasen durch die Trennschicht beurteilen zu können. Es wurden die Empfindlichkeit, die Nachweisgrenze, sowie die Ansprechzeit für diese drei verschiedenen Sensortypen ermittelt. Daneben wurde das Temperaturverhalten im folgenden Kapitel bestimmt.

8.2.1 Temperaturverhalten der katalytischen Membran

Durch das eingesetzte Detektormaterial ist die Sensorbetriebstemperatur festgelegt. Die optimale Temperatur [69] liegt für SnO₂-Sensoren für die Detektion von organischen Gasen zwischen 350 und 400°C. Damit ergibt sich ein möglichst hohes Sensorsignal in Verbindung mit einer möglichst geringen Ansprechzeit. In Tab.14 sind die Schichtdicken der untersuchten Sensoren abgebildet, die mit SNMS-Tiefenprofile bestimmt worden sind (siehe Kap.8, S.67).

Tabelle 14: Schichtdicken der drei verschiedenen Testsensoren, die zur Untersuchung des Temperaturverhaltens eingesetzt wurden.

Schichten	z (CuO) [nm]	z (Al ₂ O ₃) [nm]	z (SnO ₂) [nm]
CuO/Al ₂ O ₃ /SnO ₂	25 ± 2	29 ± 3	313 ± 13
Al ₂ O ₃ /SnO ₂	-	29 ± 3	313 ± 13
SnO ₂	-	-	313 ± 13

Um die gassensorischen Veränderungen am Detektor durch die beiden Beschichtungen festzustellen, wurde zunächst das Verhalten bei verschiedenen Betriebstemperaturen von 200-450°C getestet. Hierbei ändert sich einerseits der Grundwiderstand R₀ des Metalloxidsensors, andererseits führt dies zu einer veränderten Gasadsorption und Oberflächenreaktion der Analytmoleküle. Damit nimmt die Sensorbetriebstemperatur starken Einfluß auf das sensorische Verhalten. Wenn nun auf den Sensor zusätzliche Schichten aufgebracht werden, findet die Gasadsorption nicht mehr an der SnO₂-Detektionsschicht statt, sondern an der Trenn- bzw. an

der Katalyse-Schicht (je nach Typ des Testsensors). Zusätzlich trägt nun die ebenfalls temperaturabhängige Diffusion zum Gesamtprozeß bei. Deshalb ist durch die Beschichtungen eine andere Temperaturabhängigkeit des Sensorsignals zu erwarten. Für diese Untersuchungen wurde CO (50%r.F.) bei einer Konzentration von 500 ppm eingesetzt.

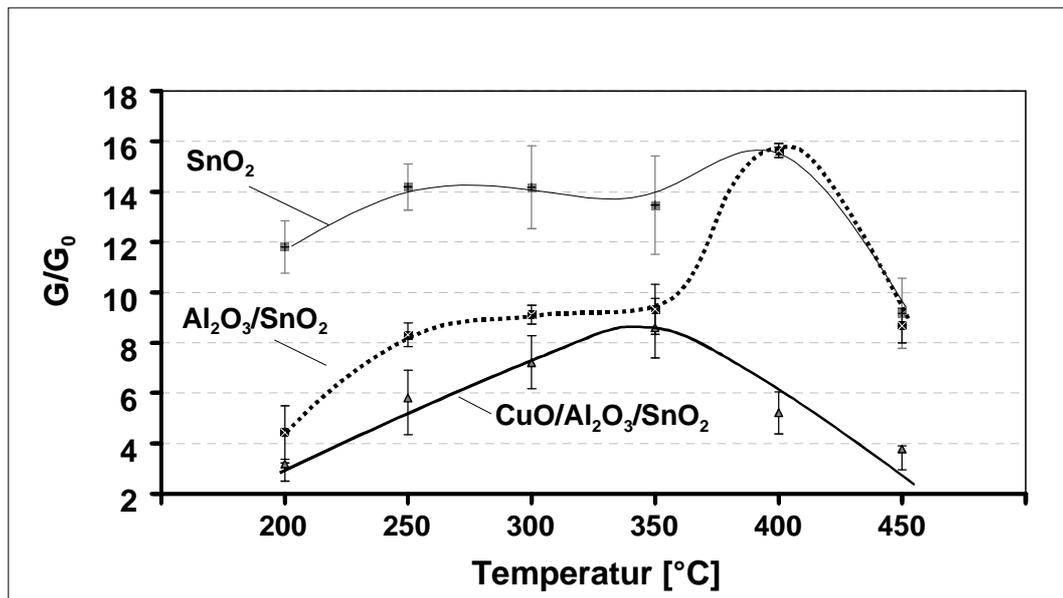


Abb.33: Vergleich der Sensorsignale von SnO₂-, Al₂O₃/SnO₂- und CuO/Al₂O₃/SnO₂-Sensoren zwischen 200 und 450°C bei einer CO-Prüfgaskonzentration von 500 ppm (50%r.F.). Die durchgezogene Linien sind als visuelle Hilfslinien gedacht und entsprechen nicht Ausgleichskurven eines erwarteten funktionellen Zusammenhangs (Schichtdicken siehe Tab.14).

In Abb. 33 stellt man fest, daß das Sensorsignal bei den SnO₂-Sensoren (graue Linie) kontinuierlich mit höher werdender Temperatur ansteigt, bis es etwa bei 400°C ein Maximum erreicht und danach wieder abfällt. Für die Al₂O₃ beschichteten Sensoren (gestrichelte Linie) steigt die Nachweisempfindlichkeit, wenn die Temperatur von 200°C auf 300°C erhöht wird. Es wird bis 350°C ein gleichbleibendes Signal festgestellt, welches dann bei 400°C ein scharfes Maximum aufweist. Die dreischichtigen Sensoren (schwarze Linie) zeigen bis zum Maximum bei 350°C einen gleichmäßigen Anstieg des Sensorsignals, das danach leicht absinkt.

Für die Al₂O₃ beschichteten Sensoren gibt es keine wesentliche Änderung des Maximum des Sensorsignals verglichen mit den SnO₂-Sensoren. Nur bei niedrigen Betriebstemperaturen ist es deutlich geringer. Beim Vergleich des Sensorsignalverlaufs von SnO₂-Sensoren mit den dreischichtigen Sensoren zeigt sich eine Verschiebung des Maximums von 400°C auf 350°C durch die katalytische Membran. Dies spricht für eine katalytische Wirkung der CuO-Schicht. Nur die Umsetzung von CO mit Sauerstoff zu CO₂ auf der Metalloxydoberfläche ergibt eine Leitfähigkeitsänderung und somit ein Sensorsignal. Aber diese signalgebende Oxidation wird durch vorgeschaltete Prozesse wie Adsorption, Diffusion und katalytische Reaktion bestimmt. Es muß im Vergleich zu Al₂O₃/SnO₂-Sensoren einen Prozeß geben, der besonders oberhalb von 350°C dominant wird und die Zufuhr von CO reduziert. Grundsätzlich kann sowohl das Adsorptionsverhalten am CuO als auch die katalytische Reaktion beim Durchgang durch die CuO-Schicht für das veränderte gassensorische Verhalten verantwortlich sein.

8.2.2 Vergleich der Sensorsignale für verschiedene Gase bei unterschiedlichen Konzentrationen

Mit diesen sensorischen Untersuchungen sollte festgestellt werden, wie die Empfindlichkeit eines MOX-Sensors durch zwei unterschiedliche Beschichtungen verändert werden kann. Zur Berechnung der Empfindlichkeitskurven wurden die drei verschiedenen Sensoren unterschiedlichen Prüfgaskonzentrationen ausgesetzt. Die Bestimmung der beiden Sensorparameter – logarithmische Empfindlichkeit und Nachweisgrenze– erfolgte wie in Kap.3.3 (S.9) beschrieben. Für das dreifache Rauschen wurde ein Wert von 0.15 ermittelt (siehe Kap.3.3, S.9). Die Mittelwertbildung des relativen Sensorsignals, sowie die Bestimmung der Variationsbreite ist in Kap.5.1.2.1 (S.25) angegeben. Als zusätzlicher sensorischer Leistungsparameter ist bei allen organischen Gasen die effektive Ansprechzeit bei 100 ppm angegeben (NO_2 : 10 ppm), die mit einer Genauigkeit von ± 5 sec bestimmt werden kann (siehe Kap.8.1.3, S.72).

Tabelle 15: Schichtdicken z der drei verschiedenen Sensoren, die zur Bestimmung der Sensorparameter eingesetzt wurden.

Sensoren	z (CuO) [nm]	z (Al_2O_3) [nm]	z (SnO_2) [nm]
CuO/ Al_2O_3 / SnO_2	30 ± 2	29 ± 3	313 ± 13
Al_2O_3 / SnO_2	-	29 ± 3	313 ± 13
SnO_2	-	-	313 ± 13

Es erfolgte eine gleichzeitige sensorische Prüfung von je zwei SnO_2 -Sensoren aus dem gleichen Beschichtungsprozeß. Insgesamt wurden fünf Gasmessungen durchgeführt, so daß mit zehn Werten die Empfindlichkeitskurve bestimmt werden konnte. Die Medianwerte der Sensorsignale für die Al_2O_3 beschichteten SnO_2 -Sensoren stammen von sechs Sensoren, die mit drei verschiedenen Herstellungsprozessen hergestellt und die aus drei unterschiedlichen Gasmessungen ermittelt wurden. Als weitere Empfindlichkeitskurven sind die der dreischichtigen CuO/ Al_2O_3 / SnO_2 -Sensoren dargestellt, wobei diese vier Sensoren in einem Beschichtungsprozeß hergestellt worden sind.

8.2.2.1 Detektion von Ethanol (Testsensoren)

In Abb.34 sind die Empfindlichkeitskurven von SnO_2 -, Al_2O_3 / SnO_2 - und CuO/ Al_2O_3 / SnO_2 -Sensoren für Ethanol bei einer rel. Luftfeuchte von 50% dargestellt. Beim Ethanol-Nachweis ist die Leitfähigkeit von nackten SnO_2 -Sensoren in feuchter Umgebungsatmosphäre durch ein Gleichgewicht von verschiedenen adsorbierten Sauerstoff- und Hydroxyl-Spezies auf der Oberfläche gegeben. Zur großen Leitfähigkeitsänderung tragen neben der Ethanol-Oxidation auch adsorbierte Ethanol-Moleküle an der Detektoroberfläche bei, welche dieses Gleichgewicht durch die eigenen OH-Gruppen beträchtlich stören können.

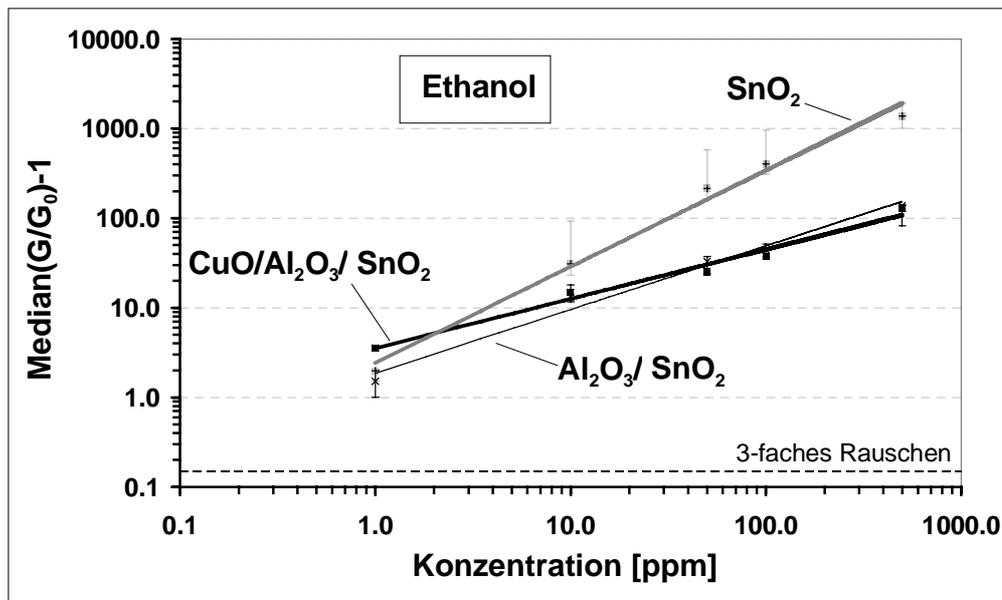


Abb.34: Empfindlichkeitskurven der drei unterschiedlichen Sensortypen für Ethanol (50%r.F) bei einer Sensortemperatur von 350°C. Dargestellt sind die Medianwerte von SnO₂-, Al₂O₃/SnO₂- und CuO/Al₂O₃/SnO₂-Sensoren. Die jeweiligen Schichtdicken sind in Tab.15 wiedergegeben.

In Abb.34 ist zu erkennen, daß die hohe Empfindlichkeit der nackten SnO₂-Sensoren durch eine Al₂O₃-Beschichtung stark verringert wird. Durch die Abdeckung der Detektoroberfläche mit einer Al₂O₃-Schicht kann sich kein direktes Adsorptionsgleichgewicht mit der Umgebungsatmosphäre ausbilden und der Effekt der Gleichgewichtsstörung durch Sauerstoff- und Hydroxylgruppen-Wechselwirkung mit der Metalloxidoberfläche an der Signalbildung wird minimiert. Deshalb hat eine weitere Beschichtung mit CuO im Fall von Ethanol nur wenig Einfluß auf das Sensorverhalten. Wenn zusätzlich auf Al₂O₃ eine Katalysemembran aufgetragen wird, dominiert dabei der Effekt der ersten Beschichtung. Wie aus Abb.34 ersichtlich ergibt sich eine Empfindlichkeit für das Dreischichtsystem, die den einfach beschichteten Al₂O₃/SnO₂-Sensoren entspricht. Die Ansprechzeiten sind bei allen drei Sensortypen bemerkenswerterweise gleich und betragen 15 sec (siehe Tab.16).

Tabelle 16: Vergleich der logarithmischen Empfindlichkeiten, der Nachweisgrenzen und der Ansprechzeiten für Ethanol von SnO₂-, Al₂O₃/SnO₂- und CuO/Al₂O₃/SnO₂-Sensoren.

Sensorparameter	CuO/Al ₂ O ₃ /SnO ₂	Al ₂ O ₃ /SnO ₂	SnO ₂
Log.Empfindlichkeit	0.58	0.71	1.16
Nachweisgrenze [ppm]	<0.1	<0.1	<0.1
Ansprechzeit [sec]	15 ± 5	15 ± 5	15 ± 5

Zusammenfassend zeigt sich, daß der Ethanolnachweis stark vermindert wird, wenn sich auf der Detektoroberfläche eine Al₂O₃-Schicht befindet. Man stellt fest, daß sich insbesondere beim Nachweis von Alkoholen schon durch eine Al₂O₃-Schicht eine große Empfindlichkeitsabnahme im Vergleich zu den unbeschichteten Sensoren ergibt. Durch eine zusätzliche katalytische Schicht wurde keine große Veränderung des gassensorischen Verhaltens mehr erreicht. Die Art der Signalbildung bei den Alkoholen führt jedoch auch dazu, daß die Nachweisgrenzen bei allen drei Sensoren <0.1 ppm sind und die Ansprechzeiten alle ca. 15 sec betragen.

8.2.2.2 Detektion von Propan (Testsensoren)

Als weiteres Prüfgas für die Untersuchung des sensorischen Verhaltens der drei Sensortypen wurde Propan (50%r.H.) eingesetzt. Die Empfindlichkeitskurven sind in Abb.35 dargestellt.

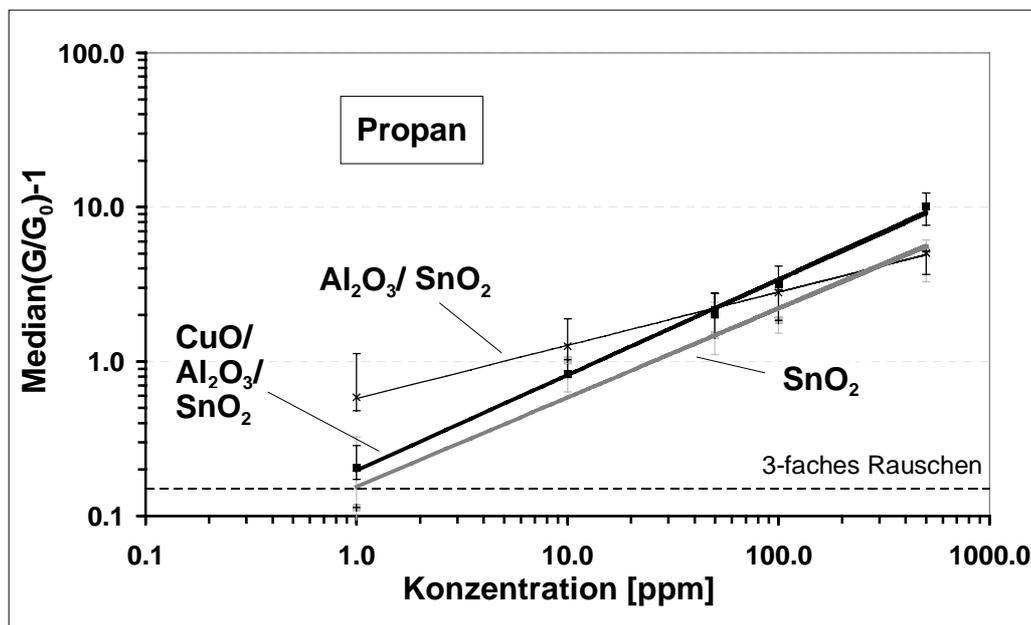


Abb.35: Empfindlichkeitskurven der drei unterschiedlichen Sensortypen für Propan (50%r.F) bei einer Sensortemperatur von 350°C. Dargestellt sind die Medianwerte von SnO₂-, Al₂O₃/SnO₂- und CuO/Al₂O₃/SnO₂-Sensoren. Die jeweiligen Schichtdicken sind in Tab.15 wiedergegeben.

Propan reagiert auf der Metalloxidoberfläche mit dem chemisorbierten Sauerstoff über mehrere Zwischenschritte zu CO₂. Hierfür müssen zunächst die CH-Bindungen des Kohlenwasserstoffs katalytisch auf der SnO₂-Oberfläche gespalten werden. Da diese aliphatischen CH-Bindungen relativ stabil sind, werden nur geringe Anteile des Analytgas umgesetzt. So ist in Abb.35 zu erkennen, daß die Nachweisgrenze der SnO₂-Sensoren bei 1 ppm und die der CuO/Al₂O₃/SnO₂-Sensoren bei 0.7 ppm liegt. Auch sind die Steigungen mit 0.57 bzw. 0.58 relativ ähnlich. Nur die Al₂O₃-beschichteten Sensoren weisen eine Nachweisgrenze von <0.1 ppm auf, weil sie eine geringe Steigung von 0.34 besitzen. Die Empfindlichkeitskurve der Al₂O₃-Sensoren ergibt, besonders bei den beiden niedrigsten Konzentrationen (1 und 10 ppm), wesentlich größere Sensorsignale als die der beiden anderen Sensoren. Alle sensorischen Parameter der drei verschiedenen Sensoren sind in Tab.17 dargestellt.

Tabelle 17: Vergleich der logarithmischen Empfindlichkeiten, der Nachweisgrenzen und der Ansprechzeiten für Propan von SnO₂-, Al₂O₃/SnO₂- und CuO/Al₂O₃/SnO₂-Sensoren.

Sensorparameter	CuO/Al ₂ O ₃ /SnO ₂	Al ₂ O ₃ /SnO ₂	SnO ₂
Log.Empfindlichkeit	0,58	0,34	0,57
Nachweisgrenze [ppm]	0.7	<0.1	1.0
Ansprechzeit [sec]	83 ± 6	91 ± 13	23 ± 5

Die effektive Ansprechzeit der SnO_2 -Sensoren wird durch eine 28 nm dicke Al_2O_3 -Schicht auf 91 sec erhöht. Durch eine 30 nm dicke katalytische Membran, deren Gesamtbeschichtungsdicke mit der 28 nm dicken Al_2O_3 -Schicht rund 60 nm beträgt, bleibt die Ansprechzeit mit 83 sec annähernd gleich. Somit wird durch die Katalysemembran die Gleichgewichtseinstellung nicht behindert.

Zusammenfassend zeigt sich, daß durch die CuO -Membran keine große Empfindlichkeitsänderung im Vergleich zu den unbeschichteten SnO_2 -Sensoren erreicht werden kann. Nur bei kleinen Propan-Konzentrationen resultiert durch die Al_2O_3 -Beschichtung eine Erhöhung des Sensorsignals. Aufgrund des schwer oxidierbaren Kohlenwasserstoffs kann die Empfindlichkeit nur begrenzt beeinflusst werden. Man bekommt jedoch durch den Austausch der Adsorptionsoberfläche mit beiden Beschichtungen ein unterschiedliches Sensorverhalten.

8.2.2.3 Detektion von Kohlenmonoxid (Testsensoren)

In Abb.36 sind drei Empfindlichkeitskurven in Abhängigkeit der Kohlenmonoxid-Konzentration (50%r.H.) dargestellt, die zwischen 1 und 500 ppm verändert wurde.

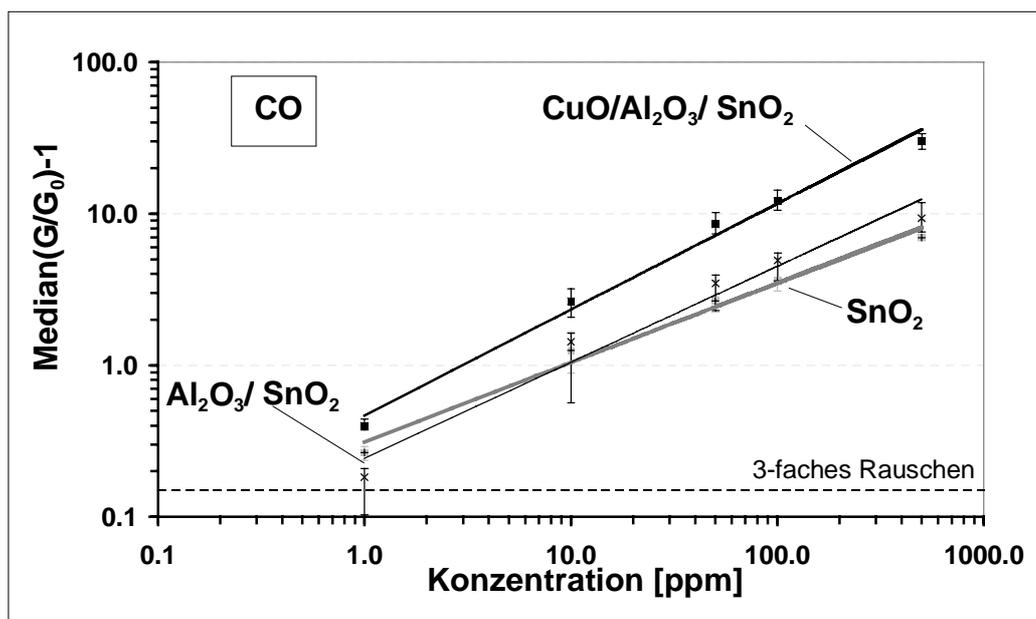


Abb.36: Empfindlichkeitskurven der drei unterschiedlichen Sensortypen für CO (50%r.F) bei einer Sensortemperatur von 350°C. Dargestellt sind die Medianwerte von SnO_2 -, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ - und $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ -Sensoren. Die jeweiligen Schichtdicken sind in Tab.15 wiedergegeben.

Das Sensorsignal aller drei Sensoren ist dabei im Vergleich zu anderen organischen Gasen relativ klein, da Kohlenmonoxid nur ein oxidierbares C-Atom besitzt. Die nackten SnO_2 -Sensoren besitzen in dem untersuchten Konzentrationsbereich eine logarithmische Empfindlichkeit von 0.58 und eine Nachweisgrenze von 0.2 ppm (siehe Tab.18). Die Beschichtung mit Al_2O_3 ergab eine Steigung von 0.63 und eine Nachweisgrenze von 0.2 ppm. Durch die zusätzliche katalytische CuO -Beschichtung resultiert gegenüber den anderen beiden Sensoren eine Erhöhung der Empfindlichkeit auf 0.66 und eine Nachweisgrenze von 0.4 ppm. Die

effektive Ansprechzeit der nackten Sensoren von 15 sec wurde sowohl durch 28 nm Al_2O_3 als auch durch 30 nm CuO jeweils um 11 sec erhöht.

Tabelle 18: Vergleich der logarithmischen Empfindlichkeiten, der Nachweisgrenzen und der Ansprechzeiten für CO von SnO_2 -, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ - und $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ -Sensoren.

Sensorparameter	$\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$	SnO_2
Log.Empfindlichkeit	0.66	0.63	0.58
Nachweisgrenze [ppm]	0.4	0.2	0.2
Ansprechzeit [sec]	37 ± 5	26 ± 6	15 ± 5

Insgesamt zeigt sich, daß die nackten Sensoren und die lediglich einfach Al_2O_3 beschichteten Sensoren eine ähnliche Empfindlichkeit für CO aufweisen. Somit wird durch die Al_2O_3 -Trennschicht das Nachweisverhalten des Detektors für CO nicht verändert. Durch die Beschichtung der Sensoren mit einer katalytischen Membran wird es, entgegen der Erwartung, verstärkt nachgewiesen. Dies bedeutet, daß CO in der Membranschicht nur im geringen Umfang zu CO_2 umgesetzt wird. Es wird vermutlich an der CuO-Oberfläche verstärkt adsorbiert, wodurch es anschließend am Detektor eine größere Leitfähigkeitsänderung hervorrufen kann. Bei diesem organischen Molekül dominiert somit nicht das Oxidationsvermögens der CuO-Schicht, sondern das verstärkte Haftverhalten an der Katalysatoroberfläche führt zur Erhöhung des Nachweisverhaltens am Detektor.

8.2.2.4 Detektion von Toluol (Testsensoren)

In Abb.37 sind die Empfindlichkeitskurven dreier unterschiedlicher Sensortypen für Toluol bei 50%r.H. dargestellt.

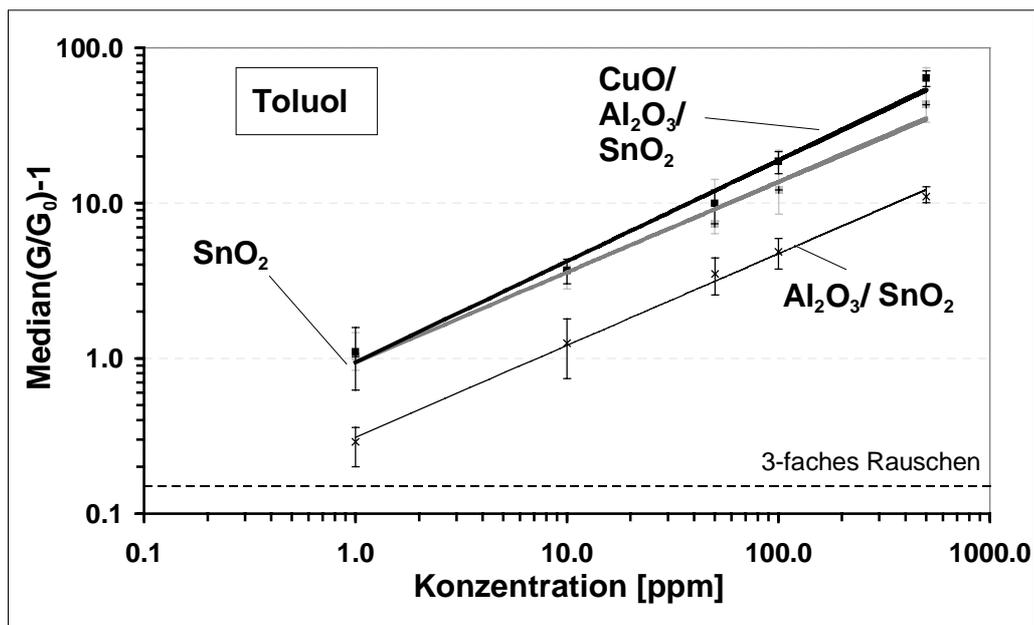


Abb.37: Empfindlichkeitskurven der drei unterschiedlichen Sensortypen für Toluol (50%r.F) bei einer Sensortemperatur von 350°C. Dargestellt sind die Medianwerte von SnO_2 -, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ - und $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ -Sensoren. Die jeweiligen Schichtdicken sind in Tab.15 wiedergegeben.

Im Vergleich zu CO ergibt sich bei der gleichen Analytgaskonzentration von Toluol durch die sieben oxidierbaren Kohlenstoffatome ein wesentlich größeres Sensorsignal. Bei den SnO₂-Sensoren wird dieses durch die Al₂O₃-Trennschicht etwa um den Faktor 3 abgeschwächt (siehe Abb.37). Trägt man zusätzlich eine 30 nm dicke CuO-Membran auf die Al₂O₃-Schicht auf, wird der Nachweis dadurch verstärkt und entspricht in etwa dem der nackten SnO₂-Sensoren. Die Steigungen der drei Empfindlichkeitskurven und die Nachweisgrenzen der drei Sensortypen sind in Tab.19 angegeben. Die Ansprechzeit von 22 sec der unbeschichteten Sensoren wurde durch jede weitere Beschichtung von Al₂O₃ bzw. CuO/Al₂O₃ um jeweils 8 sec erhöht.

Tabelle 19: Vergleich der logarithmischen Empfindlichkeiten, der Nachweisgrenzen und der Ansprechzeiten für Toluol von SnO₂-, Al₂O₃/SnO₂- und CuO/Al₂O₃/SnO₂-Sensoren.

Sensorparameter	CuO/Al ₂ O ₃ /SnO ₂	Al ₂ O ₃ /SnO ₂	SnO ₂
Log.Empfindlichkeit	0.51	0.66	0.66
Nachweisgrenze [ppm]	<0.1	0.3	<0.1
Ansprechzeit [sec]	38 ± 6	30 ± 5	22 ± 5

Die Empfindlichkeit beim Nachweis von Toluol wird durch die Al₂O₃-Trennschicht reduziert. Sie ist im Vergleich zu den anderen beiden Sensortypen von einer verminderten Nachweisgrenze von 0.3 ppm begleitet. Die zusätzliche katalytische Membran bewirkt, daß das durch Al₂O₃ abgeschwächte Signal sogar den Wert der SnO₂-Sensoren übertrifft. Hierbei zeigt sich, daß der erwartete Effekt der katalytischen Membran nicht eintritt, sondern, daß das Nachweisverhalten des Sensors stark durch die Adsorption auf der Oberfläche beeinflußt wird. Im Gegensatz zu CO können sich bei diesem aromatischen Molekül nach erfolgter Adsorption zusätzlich noch partiell oxidierten Zwischenprodukte bilden. Insofern könnte bei dieser Umwandlung innerhalb der katalytischen Schicht beispielsweise Alkohole bzw. Aldehyde entstehen, die dann am Detektor eine erhöhte Leitfähigkeitsänderung ergeben.

8.2.2.5 Detektion von Stickstoffdioxid (Testsensoren)

In Abb.38 sind die Empfindlichkeitskurven der drei verschiedenen Sensortypen bei einer Exposition von Stickstoffdioxid dargestellt. Die sensorischen Untersuchungen wurden im Konzentrationsbereich von 5-40 ppm und einer Sensorbetriebstemperatur von 350°C durchgeführt. Hierbei ergibt das NO₂-Molekül, im Gegensatz zu den vier untersuchten organischen Gasen, keine Leitfähigkeitserhöhung, sondern eine Erniedrigung. Um dennoch ein positives Sensorsignal zu erhalten, wurde der Betrag von $|(G/G_0)-1|$ verwendet (siehe Gl.4).

Die hohen Sensorsignale der SnO₂-Sensoren werden durch die Al₂O₃-Beschichtung abgeschwächt. Nur eine geringe Änderung der Signale wird durch die katalytische CuO-Schicht erreicht. Die Ansprechzeit der unbeschichteten Sensoren von 22 sec wird durch die Al₂O₃-Beschichtung enorm erhöht und beträgt 779 sec, während durch die katalytische Membran nur eine Ansprechzeit von 556 sec resultiert (siehe Tab.20).

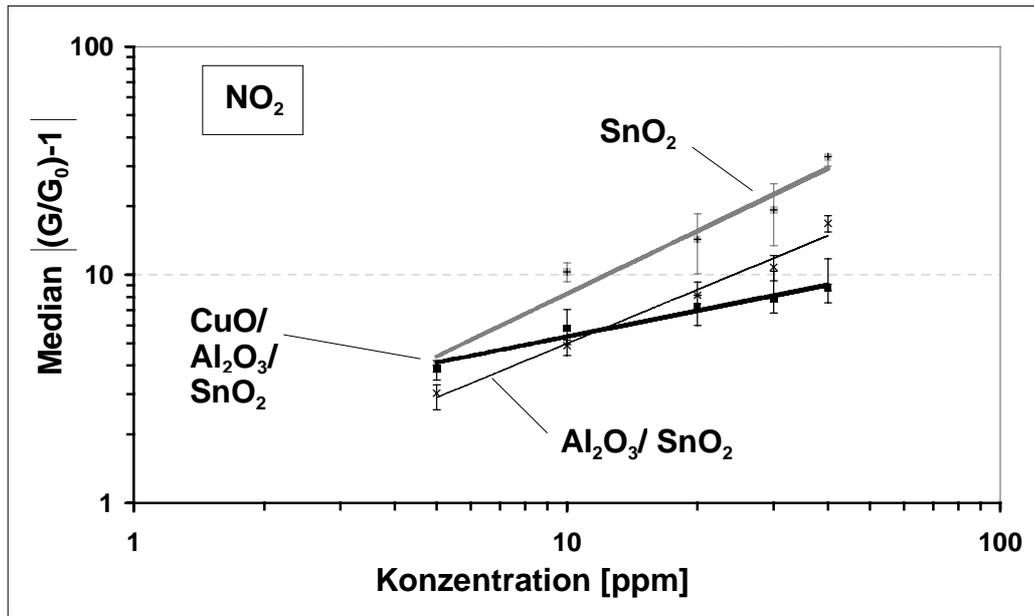


Abb.38: Empfindlichkeitskurven der drei unterschiedlichen Sensortypen für NO_2 (50%r.F) bei einer Sensortemperatur von 350°C . Dargestellt sind die Medianwerte von SnO_2 -, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ - und $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ -Sensoren. Die jeweiligen Schichtdicken sind in Tab.15 wiedergegeben.

Bei diesem Gas wurde eine unveränderte Empfindlichkeit der $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ -Sensoren im Vergleich zu den unbeschichteten Sensoren erwartet. Denn NO_2 wurde als Modellgas eingesetzt, welches, im Gegensatz zu den organischen Gasen, durch einen CuO -Katalysator nicht mehr oxidiert werden kann. Am SnO_2 -Detektor wird nur durch einen Adsorptionsvorgang eine Leitfähigkeitsänderung hervorgerufen. Man beobachtet, wie bei Ethanol, daß es durch die Bedeckung der SnO_2 -Fläche mit Al_2O_3 schon zu einer drastischen Verringerung der Nachweisempfindlichkeit kommt. Hierbei läuft die Adsorption von NO_2 nicht mehr direkt am Detektor ab, sondern erfolgt am Al_2O_3 . Erst nach Diffusion zum Detektor kann eine Leitfähigkeitsänderung hervorgerufen werden. Die katalytische Membran zeigt, daß sie, entgegen der Erwartung, besonders bei hohen NO_2 -Konzentrationen das Sensorsignal absenken kann. So wird vermutlich die NO_2 -Adsorption an der CuO -Oberfläche im Vergleich zur einfachen Al_2O_3 -Beschichtung abgeschwächt.

Tabelle20: Vergleich der logarithmischen Empfindlichkeiten, der Nachweisgrenzen und der Ansprechzeiten für NO_2 von SnO_2 -, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ - und $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ -Sensoren.

Sensorparameter	$\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$	SnO_2
Log.Empfindlichkeit	0.72	1.01	0.84
Nachweisgrenze [ppm]	<0.1	<0.1	<0.1
Ansprechzeit [sec]	556 ± 89	779 ± 98	22 ± 0

Der relativ hohe Anstieg der Ansprechzeiten bei den beiden beschichteten Sensortypen ist wahrscheinlich durch die verlangsamte Einstellung der signalgebenden Reaktion an der Schichtgrenze von SnO_2 und der Membran zurückzuführen. Daneben führt die relativ hohe Sensorbetriebstemperatur dazu, daß gegenüber den organischen Gasen eine stark verlangsamte Ansprechzeit gemessen worden ist. So ist aus Literatur [70] bekannt, daß die optimale Betriebs-

temperatur für die Detektion von NO_2 für SnO_2 -Sensoren weniger als 350°C beträgt. Um die Sensorsignale jedoch mit den anderen organischen Gase vergleichen zu können, wurde eine Betriebstemperatur von 350°C ausgewählt. Bemerkenswert ist noch, daß sich durch die doppelt so dicke $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Membran keine Erhöhung der Ansprechzeit ergibt, sondern eher eine kleinere. Auch stellte man bei allen drei Sensortypen Nachweisgrenzen <0.1 ppm fest.

Abschließend lassen sich folgende Schlüsse aus der sensorischen Prüfung mit NO_2 ziehen: Aufgrund des Wechselwirkungsmechanismus von NO_2 bei der Signalgebung am Detektor, wird durch die Al_2O_3 -Beschichtung ein stark verändertes Empfindlichkeitsverhalten festgestellt. So wird durch die Beschichtung mit Al_2O_3 auf einem SnO_2 -Sensor –entgegen der Erwartung– das gassensorische Verhalten durch die Bedeckung der Detektionsoberfläche drastisch vermindert. Die zusätzlich aufgebrauchte CuO -Schicht verändert die Empfindlichkeit nochmals durch eine p-Halbleiter-Adsorptionsoberfläche. Aufgrund dessen ist die Erwartung nicht bestätigt worden, daß NO_2 bei Sensoren mit CuO -Membran ein ähnliches Sensorsignal hervorruft wie bei unbeschichtete Sensoren.

8.2.2.6 Zusammenfassung und Bewertung

Die Intention der katalytischen Schicht war es, bestimmte adsorbierte organische Moleküle durch eine heterogene Katalyse zu CO_2 zu oxidieren, bevor sie den Detektor erreichen. Dadurch sollte sich im Vergleich zum unbeschichteten Detektor eine Erniedrigung des Sensorsignals ergeben. Doch, entgegen der Erwartung, führte die Beschichtung eines SnO_2 -Sensors mit $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ bei CO und Toluol zu einer Verstärkung des Sensorsignals. Bei Toluol besteht im Gegensatz zu CO noch die Möglichkeit, daß partiell oxidierte Zwischenprodukte entstehen, die zu einer Verstärkung des Nachweisverhaltens führen. Offensichtlich kann nicht nur die Oxidation innerhalb der CuO -Schicht Einfluß auf das Sensorsignal ausüben, sondern es wirkt sich auch die Adsorption der Teilchen an dieser Schicht auf die Leitfähigkeitsänderung am Detektor aus. Bei Propan wurde durch die Al_2O_3 -Beschichtung im Vergleich zu unbeschichteten Sensoren die Empfindlichkeit, besonders bei niedrigen Konzentrationen, verbessert. Durch eine zusätzliche Beschichtung mit einer CuO -Membran folgte wiederum eine Abschwächung der Sensorsignale. Dies wurde mit einer sensorischen Prüfung in Verbindung mit einer FT-IR-Messung (siehe Kap.8.4.2, S.98) belegt. Hierbei konnte festgestellt werden, daß durch die Katalyseschicht Propan zu CO_2 oxidiert, so daß sich eine gleiche Empfindlichkeitskurve wie die der nackten SnO_2 -Sensoren ergibt.

Die Empfindlichkeit beim Nachweis von Ethanol wird sehr stark durch die Al_2O_3 -Beschichtung beeinflusst. Ein Grund für diese starke Veränderung könnte sein, daß sich durch die Al_2O_3 -Beschichtung des SnO_2 -Detektors die signalgebende Oberfläche in eine Grenzschicht zwischen zwei festen Phasen verwandelt, die nicht mehr im direkten Kontakt zur Gasphase steht und insofern auch keine direkten Gasadsorptionsgleichgewichte ausbilden kann. Insbesondere bei Alkoholen trägt aber, neben der Oxidation, ebenso die Beeinflussung des Adsorptionsgleich-

gewichts auf der Detektoroberfläche durch ihre eigenen OH-Gruppen zur Leitfähigkeitsänderung bei. Dieser letztere Effekt wird bei einer Al_2O_3 -Beschichtung ausgeschaltet, so daß eine starke Verminderung des Sensorsignals eintritt. Dadurch ist beim Nachweis von Alkoholen schon durch eine passive Al_2O_3 -Schicht eine große Empfindlichkeitsänderung gegenüber den unbeschichteten Sensoren zu beobachten.

Bei NO_2 wird die Leitfähigkeitsänderung sogar ausschließlich durch Adsorptionsvorgänge auf der Detektoroberfläche hervorgerufen. Es reagiert, wie Ethanol, sehr stark auf die Beschichtung von Al_2O_3 auf der Detektorfläche. Deshalb kommt es auch hier zu einer starken Empfindlichkeitsänderung. Die Sensorsignale der $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ -Sensoren zeigten gegenüber den Sensoren mit Al_2O_3 -Beschichtung eine geringere Steigung der Empfindlichkeitskurve. Dies läßt vermuten, daß die CuO -Schicht aufgrund der Gasadsorption auf dem p-Halbleiter das gassensorische Verhalten verändert. Insgesamt läßt sich feststellen, daß bei der Detektion von den verschiedenen Gasen durch die Al_2O_3 - und $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Beschichtung eine veränderte Empfindlichkeit im Vergleich zum nackten SnO_2 -Detektor erreicht wurde. Daraus läßt sich schließen, daß in Anwesenheit von unterschiedlichen Gasen auch die Selektivität durch die beiden Beschichtungen beeinflußt werden kann.

Die Ansprechzeiten der nackten SnO_2 -Sensoren wurden bei den untersuchten Gasen durch eine Al_2O_3 - und eine annähernd doppelt so dicke $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht nur unwesentlich erhöht. Eine Ausnahme hierbei ist die Ansprechzeit beider beschichteter Sensoren auf NO_2 durch eine niedrige Analytkonzentration von 10 ppm. Im Gegensatz dazu sind bei Ethanol die t_{90} -Zeiten sogar gleichgeblieben. Bei Propan ergab sich bei einer insgesamt 60 nm dicke $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Membran gegenüber der 30 nm dicken Al_2O_3 -Schicht sogar eine gleiche Ansprechzeit. Die Nachweisgrenzen der drei unterschiedlichen Sensortypen liegen bei Ethanol, NO_2 und Toluol alle unter 0.1 ppm. Beim aromatischen Prüfgas wurde die Nachweisgrenze durch die Al_2O_3 -Beschichtung auf 0.3 ppm erhöht. Bei Propan hingegen konnte aufgrund der Trennschicht eine niedrigere Nachweisgrenze festgestellt werden. Alle anderen Sensoren besaßen bei Propan und CO eine Nachweisgrenze zwischen 0.1 und 1 ppm.

Als Ergebnis aus dieser gassensorischen Untersuchung zeigte sich, besonders bei Propan, der erwartete Effekt: Das organische Gas wird vermutlich innerhalb der CuO -Schicht zu CO_2 aufoxidiert, woraus ein vermindertes Sensorsignal resultiert. Bei Toluol, NO_2 , CO und Ethanol dominiert das Adsorptionsverhalten der Moleküle auf der veränderten Detektoroberfläche. Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß mit Hilfe der katalytischen CuO -Membran das gassensorische Verhalten eines SnO_2 -Sensors deutlich beeinflußt werden kann. Die anderen beiden sensorischen Parameter der beschichteten Sensoren lassen den Schluß zu, daß sie unter Zuwachs von Selektivität, weder eine zu große Ansprechzeit noch eine verschlechterte Nachweisgrenze mit sich bringt.

8.2.3 Signalmuster unterschiedlich beschichteter Einzelsensoren

Anhand einer Hauptkomponenten-Analyse kann die Fähigkeit der unterschiedlich beschichteten Sensoren zur Unterscheidung von Gasgemischen beurteilt werden. Hierfür wurden insgesamt acht Sensoren eingesetzt: Zwei SnO_2 -Sensoren, zwei $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ -Sensoren und vier $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ -Sensoren. Die Schichtdicken der drei unterschiedlichen Sensortypen sind in Tab.13 (S.67) angegeben. Am Beispiel eines Ethanol/CO-Gemisches sollten die sensorischen Eigenschaften des Arrays aus acht Einzelsensoren daraufhin untersucht werden, inwiefern sich dadurch eine Unterscheidbarkeit der beiden Einzelgase und einer Mischung erreichen läßt.

Nach einer 30 minütigen Reinluftphase mit 50% r.F. wurde der erste Prüfgaspuls dazu gemischt, welcher 100 ppm CO enthielt und ebenfalls 30 Minuten dauerte. Abwechselnd mit Reinluftphasen erfolgte die Exposition des Sensorarrays zunächst mit 100 ppm Ethanol und anschließend mit einem Gemisch aus je 100 ppm von beiden Prüfgasen. Diese beiden Gase wurden ausgewählt, weil das Sensorsignal des Gemisches durch das von Ethanol dominiert wird (siehe Kap.8.2.2.1, S.76; Kap.8.2.2.3, S.79). So beträgt das gemittelte Sensorsignal (G/G_0) der beiden SnO_2 -Sensoren bei 100 ppm CO 3.9, bei 100 ppm Ethanol 26.5 und bei dem Gemisch 27.9. Die Sensordaten wurden durch eine Hauptkomponenten-Analyse transformiert (siehe Kap.3.3.2, S.11). Damit kann die Fähigkeit des Sensorarrays zur Diskriminierung des Gemisches von reinem Ethanol und CO besser beurteilt werden. In Abb.39 sind die Werte der ersten beiden Hauptkomponenten gegeneinander aufgetragen.

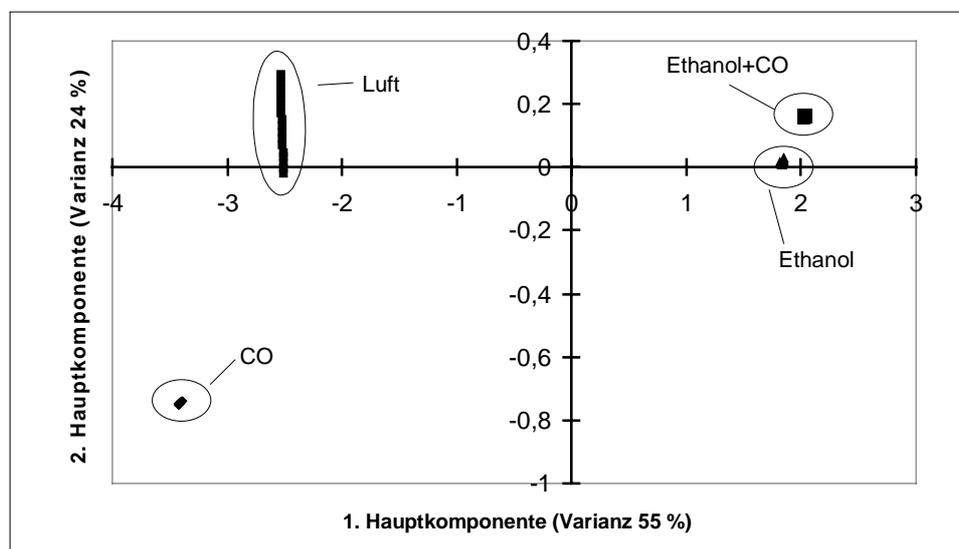


Abb.39: Hauptkomponentendiagramm eines Arrays aus acht Sensoren bei Zumischung von 100 ppm CO, 100 ppm Ethanol und bei einem Gemisch aus beiden. Die Sensorbetriebstemperatur beträgt 350°C und die rel. Luftfeuchte 50%.

Man erkennt in Abb.39, daß die Datenpunkte –mit Ausnahme von Luft– relativ wenig schwanken. Vermutlich sind die Sensorwiderstände bei dem ersten Luftpuls noch nicht stationär gewesen, wodurch sie eine leichte Drift der Datenpunkte im Hauptkomponentendiagramm bemerkbar macht. Aufgrund der geringen Schwankung bei den Gaspulsen können die Haupt-

komponentenwerte aus dem 100 ppm CO-Puls von denen der Luftphase unterschieden werden. Weit davon entfernt liegt der Datenbereich von Ethanol. Beim Gemisch aus beiden Prüfgasen stellt man fest, daß der stationäre Endzustand nahe mit dem von Ethanol zusammenliegt, jedoch von ihm deutlich unterschieden werden kann. Insgesamt kann festgestellt werden, daß dieses Array aus acht Sensoren und drei unterschiedlichen Sensortypen ausreicht, um eine vollständige Unterscheidung des Gasgemisches zu erreichen. Entsprechend der Dominanz von Ethanol beim Sensorsignal des binären Gemischs, liegen die Werte der beiden Hauptkomponenten des CO-Ethanol-Gemischs nahe bei denen des reinen Ethanols.

In Abb.40 ist ein weiteres Ergebnis der Hauptkomponenten-Analyse dargestellt. Es sind die sogenannten Loadingsvektoren, die die Abweichung von dem Ursprungskordinatensystem beschreiben (siehe Kap.3.3.2, S.11). Hierbei gilt: Je höher der Betrag des Gewichts, desto stärker trägt das einzelne Sensorelemente zur Bildung der jeweiligen Hauptkomponente bei.

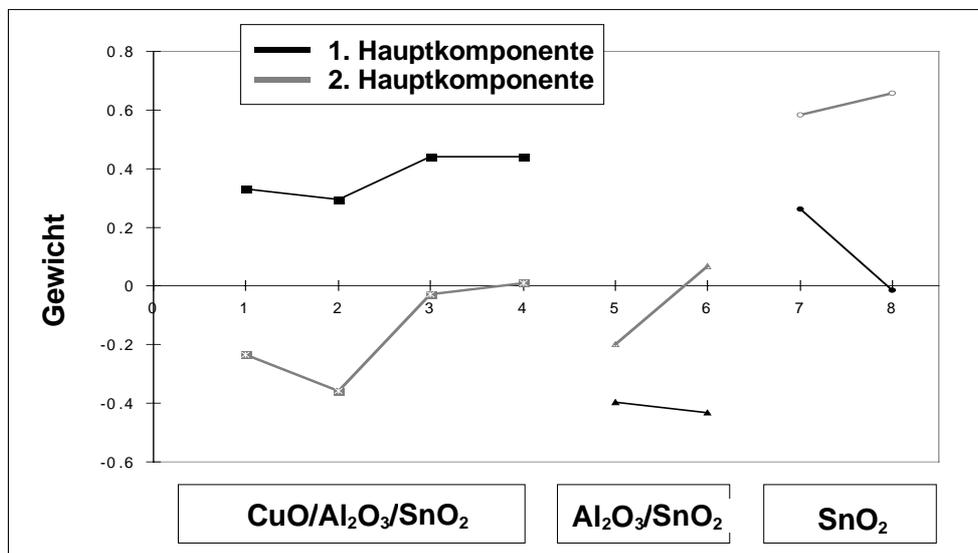


Abb.40: Gewichte der Hauptkomponenten 1 (schwarze Punkte) und 2 (graue Punkte) eines Sensorarrays aus 8 Einzelsensoren bei Exposition mit 100 ppm CO und 100 ppm Ethanol und deren Mischung. Die Messung erfolgte bei 50%r.F. und einer Sensortemperatur von 350°C.

Aus Abb.40 läßt sich erkennen, daß die Sensortypen untereinander relativ gleiche große Gewichte aufweisen. Wenn man die drei unterschiedlichen Sensortypen vergleicht wird deutlich, daß durch beide Beschichtungen (Al₂O₃ und CuO/Al₂O₃) ein unterschiedliches sensorisches Verhalten gegenüber den nackten Sensoren erreicht wird. Genau diese Unterschiedlichkeit soll durch die verschiedenartigen Beschichtungen erreicht werden, um Gasgemische effektiver diskriminieren zu können. Desweiteren erkennt man, daß die erste Hauptkomponente nur gering durch die beiden SnO₂-Sensoren beeinflusst wird. Erst durch die Al₂O₃-Beschichtung ist ein merklicher Abfall der Gewichte auf -0.4 zu erkennen. Dieser ist betragsmäßig genauso groß, wie das der vier CuO/Al₂O₃-Sensoren. Insofern wird die erste Hauptkomponente überwiegend durch sechs beschichteten Sensoren gebildet. Umgekehrt ist es bei der zweiten Hauptkomponente, die hauptsächlich durch die beiden SnO₂-Sensoren gebildet wird. Allerdings beträgt der Anteil dieser Hauptkomponente an der Gesamtinformation nur 24%.

8.3 Dickenvariation der Beschichtungen

Im Verlauf dieser Arbeit wurden verschiedene Beschichtungen auf gesputterten SnO₂-Sensoren untersucht. Hierfür sind zwei unterschiedliche Al₂O₃-Trennschichten mit einer Dicke von 57 bzw. 28 nm eingesetzt worden. Auf die letztere wurden zusätzlich noch zwei unterschiedliche CuO-Schichtdicken mit 2 bzw. 30 nm aufgebracht. In Tab.21 sind die Schichtdicken der insgesamt fünf unterschiedlichen Sensoren angegeben, die alle mit SNMS-Tiefenprofilen ermittelt worden sind.

Tabelle 21: SnO₂-Sensoren mit unterschiedlichen Al₂O₃- und CuO-Dicken.

	Sensoren	z (CuO) [nm]	z (Al ₂ O ₃) [nm]	z (SnO ₂) [nm]
5	CuO/Al ₂ O ₃ /SnO ₂	30 ± 2	28 ± 2	297 ± 24
4	CuO/Al ₂ O ₃ /SnO ₂	2 ± 1	28 ± 2	297 ± 24
3	Al ₂ O ₃ /SnO ₂	-	28 ± 2	297 ± 24
2	Al ₂ O ₃ /SnO ₂	-	57 ± 7	297 ± 24
1	SnO ₂	-	-	297 ± 24

In den nachfolgenden Abbildungen werden die Sensorsignale der beschichteten Sensoren mit denen von nackten SnO₂-Sensoren verglichen. Es sollte geklärt werden, ob eine 2 nm dicke katalytische CuO-Schicht, in Verbindung mit einer 28 nm dicken Al₂O₃-Trennschicht, das gassensorische Verhalten verändern kann. Daneben kann die Veränderung des Sensorsignals zweier verschiedener Beschichtungen bei einer Gesamtschichtdicke von ca. 60 nm beurteilt werden. Hierzu wurde eine Al₂O₃- und eine CuO/Al₂O₃-Schicht miteinander verglichen.

Diese Gegenüberstellung der Sensorsignale der Testsensoren ist für die Auswahl der Schichtdicke zur Realisierung eines beschichteten Gassensor-Mikrochips wichtig. Hierbei ist die minimale Dicke der Al₂O₃-Trennschicht aus Gründen der Diffusionsstabilität mit ca. 25 nm vorgegeben. Die Schichtdicke der CuO-Membran sollte im Hinblick auf eine größt mögliche Selektivitätsänderung ausgewählt werden. In den nachfolgenden vier Abbildungen sind die Sensorsignale von fünf Sensortypen dargestellt. Der Medianwert ist jeweils aus sechs Messungen gebildet worden und als Abweichung wurde eine Variationsbreite von 80% angegeben (siehe Kap.5.1.2.1, S.25). Zusätzlich ist links im Vordergrund die Al₂O₃- und rechts daneben die CuO-Schichtdicke wiedergegeben.

8.3.1 Detektion von 500 ppm Ethanol

Abb.41 zeigt die relativen Sensorsignale von fünf unterschiedlichen Sensortypen bei einer Ethanol-Konzentration von 500 ppm und 50% rel. Luftfeuchte.

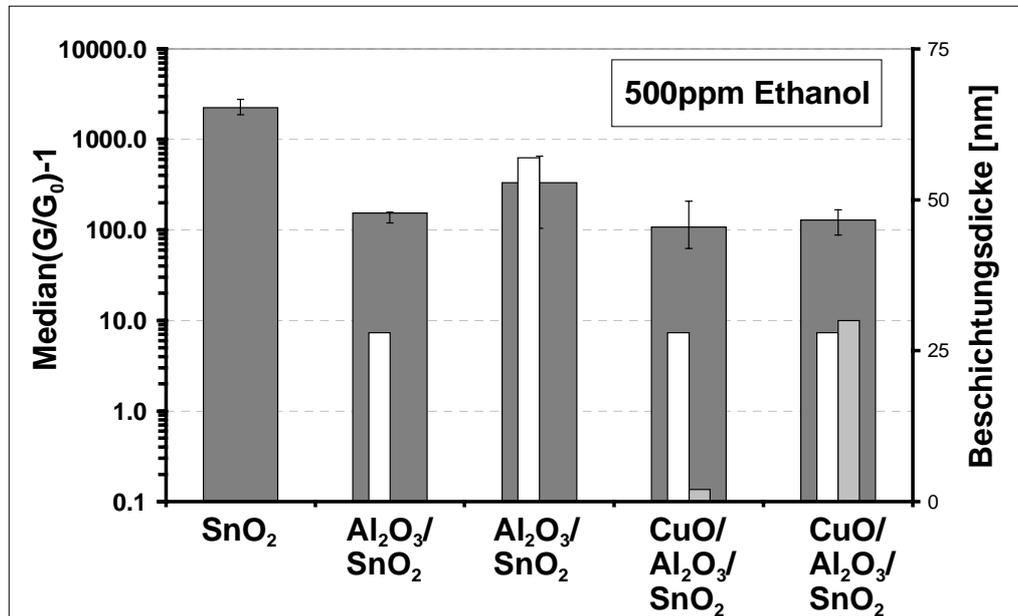


Abb.41: Vergleich der relativen Sensorsignale (dunkel) von fünf unterschiedlichen SnO_2 -Sensortypen bei 500 ppm Ethanol (Sensorbetriebstemperatur 350°C , 50% r.F.). Im Vordergrund ist links die Beschichtungsdicke von Al_2O_3 und rechts die von CuO angegeben.

Durch die Exposition der nackten SnO_2 -Sensoren mit einer Ethanol-Konzentration von 500 ppm wird ein relativ hohes Sensorsignal von >1000 erhalten. Durch alle vier Beschichtungen resultiert ein um Faktor 10 kleineres Sensorsignal.

Die Leitfähigkeit von nackten SnO_2 -Sensoren in feuchter Umgebungsatmosphäre ist immer durch das Gleichgewicht von verschiedenen adsorbierten Sauerstoff- und Hydroxyl-Spezies auf der Oberfläche bestimmt. Zur großen Leitfähigkeitsänderung beim Ethanol tragen neben der Oxidation auch adsorbierte Ethanol-Moleküle an der Detektoroberfläche bei, welche dieses Gleichgewicht durch die Wechselwirkung mit der eigenen OH-Gruppen stören können (siehe auch Kap.8.2.2.1, S.76). Wenn nun die SnO_2 -Detektoroberfläche mit einer Schicht abgedeckt wird, kann sich durch die Beschichtung kein direktes Gleichgewicht mit der Umgebungsatmosphäre ausbilden und dieser Effekt an der Signalentstehung wird unterbunden. Aus diesem Grund hat die Erstbeschichtung mit Al_2O_3 entscheidenden Einfluß auf das Sensorverhalten. Demzufolge kann die Empfindlichkeit weder durch eine 60 nm dicke Al_2O_3 -Trennschicht, noch durch eine variierende CuO-Schichtdicke merklich beeinflusst werden.

Für die Beschichtung eines Gassensor-Mikrochips sollte neben einer 28 nm dicken Al_2O_3 -Trennschicht eine möglichst dicke CuO-Membran (>30 nm) eingesetzt werden, um die Empfindlichkeit von Ethanol so weit wie möglich herabsetzen zu können.

8.3.2 Detektion von 500 ppm Propan

In Abb.42 werden die relativen Sensorsignale von fünf unterschiedlich beschichteten Sensoren bei einer Propan-Konzentration von 500 ppm (50%r.F.) dargestellt.

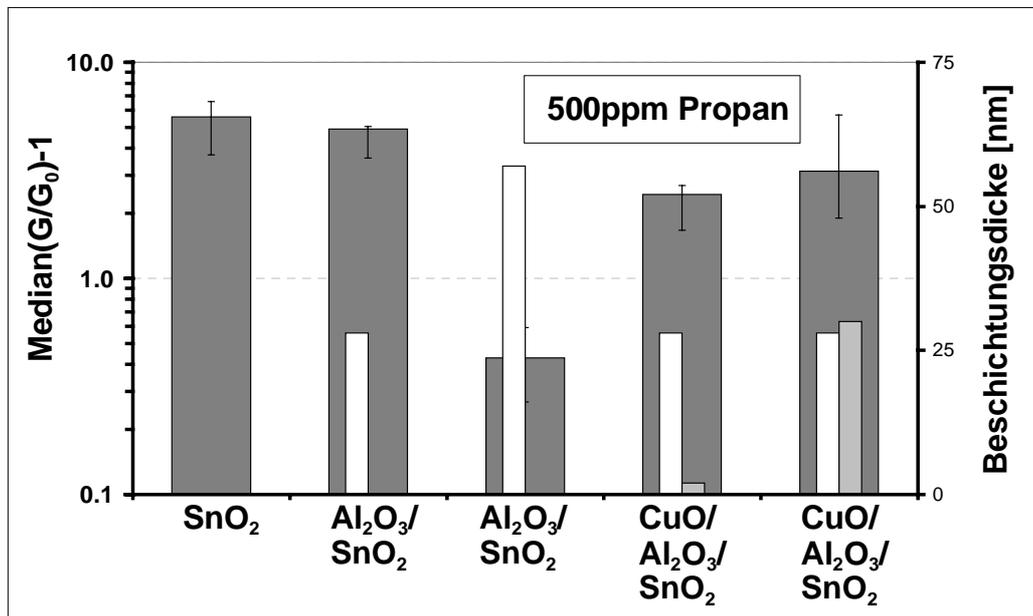


Abb.42: Vergleich der relativen Sensorsignale (dunkel) von fünf unterschiedlichen SnO₂-Sensortypen bei 500 ppm Propan (Sensorbetriebstemperatur 350°C, 50%r.F.). Im Vordergrund ist links die Beschichtungsdicke von Al₂O₃ und rechts die von CuO angegeben.

Bei einer Propan-Exposition von 500 ppm ergibt sich durch eine 28 nm dicke Al₂O₃-Schicht ein Sensorsignal, welches dem der unbeschichteten Sensoren entspricht. Ein drastischer Abfall der Gasempfindlichkeit resultiert durch eine Verdoppelung der Al₂O₃-Schicht auf 57 nm. Dies ist jedoch nicht auf eine katalytische Reaktion zurückzuführen, sondern ist vermutlich transportbedingt, da die Ansprechzeit bei dieser Trennschichtdicke relativ hoch ist (siehe Abb.32). Dies ist auch die Ursache für den relativ großen Unterschied zu der Beschichtung mit annähernd gleicher Dicke, jedoch mit CuO-Membran.

Bei den beiden Sensortypen mit katalytischer CuO-Membran ergibt sich eine Reduktion der Empfindlichkeit gegenüber den Sensoren mit 28 nm Al₂O₃. Dabei zeigen sowohl die Sensoren mit einer 2 nm als auch die mit einer 30 nm dicken Schicht annähernd gleiche Sensorsignale. Offensichtlich läuft die katalytische Reaktion schon an der CuO-Oberfläche ab, wodurch sich das sensorische Verhalten unabhängig von der CuO-Beschichtungsdicke erweist. Für die Beschichtung des Gassensor-Mikrochips sollte deshalb schon eine 2 nm dicke CuO-Membran ausreichen, um die Selektivität gegenüber dem nackten SnO₂-Sensor zu verändern.

8.3.3 Detektion von 500 ppm Kohlenmonoxid

In Abb.43 sind die relativen Sensorsignale bei 500 ppm Kohlenmonoxid (50%r.F.) von fünf verschiedenen Sensoren dargestellt.

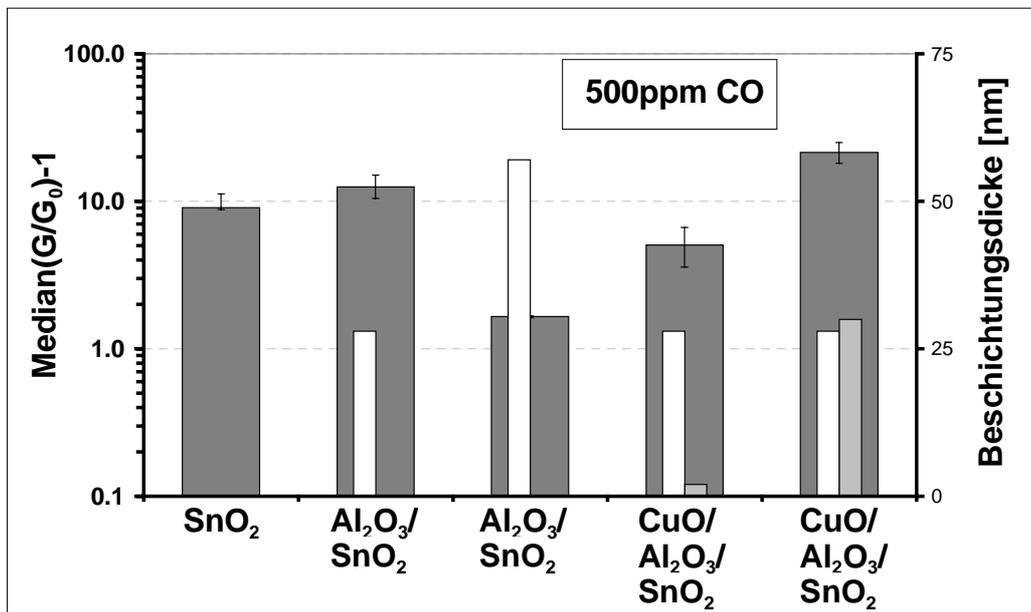


Abb.43: Vergleich der relativen Sensorsignale (dunkel) von fünf unterschiedlichen SnO₂-Sensortypen bei 500 ppm CO (Sensorbetriebstemperatur 350°C, 50%r.F.). Im Vordergrund ist links die Beschichtungsdicke von Al₂O₃ und rechts die von CuO angegeben.

Die mit 28 nm Al₂O₃ beschichteten Sensoren zeigen bei Exposition mit 500 ppm CO annähernd das gleiche Sensorsignal wie nackte SnO₂-Sensoren. Wird jedoch die Schichtdicke auf 57 nm erhöht, resultiert daraus ein zehnfach kleineres Sensorsignal. Dies ist –wie bei Propan– nicht auf eine katalytische Reaktion zurückzuführen, sondern eher auf eine Hemmung des Diffusionstransports, denn die effektive Ansprechzeit bei dieser Trennschichtdicke beträgt über 700 sec (siehe Abb.32).

Im Vergleich der beiden CuO-Membranen zur 28 nm dicken Al₂O₃-Trennschicht ergibt die Beschichtung mit 30 nm CuO eine Vergrößerung des Sensorsignals, während die mit 2 nm CuO zu einem kleineren Signal führt (siehe Kap.8.2.2.3, S.79). Das unterschiedliche Verhalten der 2 nm dicken CuO-Schicht könnte darauf zurückzuführen sein, daß die sehr dünne Schicht deutlich andere Adsorptionseigenschaften aufweist als die 30 nm dicke Schicht. Sie ist dabei sehr stark durch das Al₂O₃-Substrat beeinflusst. Beim Vergleich der Al₂O₃-Sensoren und CuO/Al₂O₃-Sensoren, die eine gleiche Gesamtbeschichtungsdicke aufweisen, zeigt sich, daß das Sensorsignal durch die Al₂O₃ Beschichtung stark abgesenkt wurde, während das der CuO/Al₂O₃-Sensoren sogar noch größer ist als das von SnO₂-Sensoren.

Insgesamt kann durch die Beschichtungen mit Al₂O₃ und CuO/Al₂O₃ die Selektivität des nackten SnO₂-Detektors stark verändert werden. So läßt sich mit einer dicken Al₂O₃-Schicht das Sensorsignal stark abschwächen. Durch steigende CuO-Beschichtungsdicke wird das Sensorsignal größer und übersteigt sogar die ursprüngliche Empfindlichkeit des SnO₂-Detektors. Für

CO ist es somit möglich, die Empfindlichkeit eines nackten SnO_2 -Detektors sowohl zu erhöhen als auch abzuschwächen.

Für die Beschichtung eines Gassensor-Mikrochips erweist sich eine 30 nm dicke CuO-Schicht von Vorteil, die zwar nicht den erwarteten Effekt einer Abschwächung der Empfindlichkeit ergibt, aus der jedoch eine Erhöhung des Sensorsignals resultiert.

8.3.4 Detektion von 500 ppm Toluol

In Abb.44 sind die relativen Sensorsignale für die fünf Sensortypen bei einer Toluolkonzentration von 500 ppm bei 50%r.F. dargestellt.

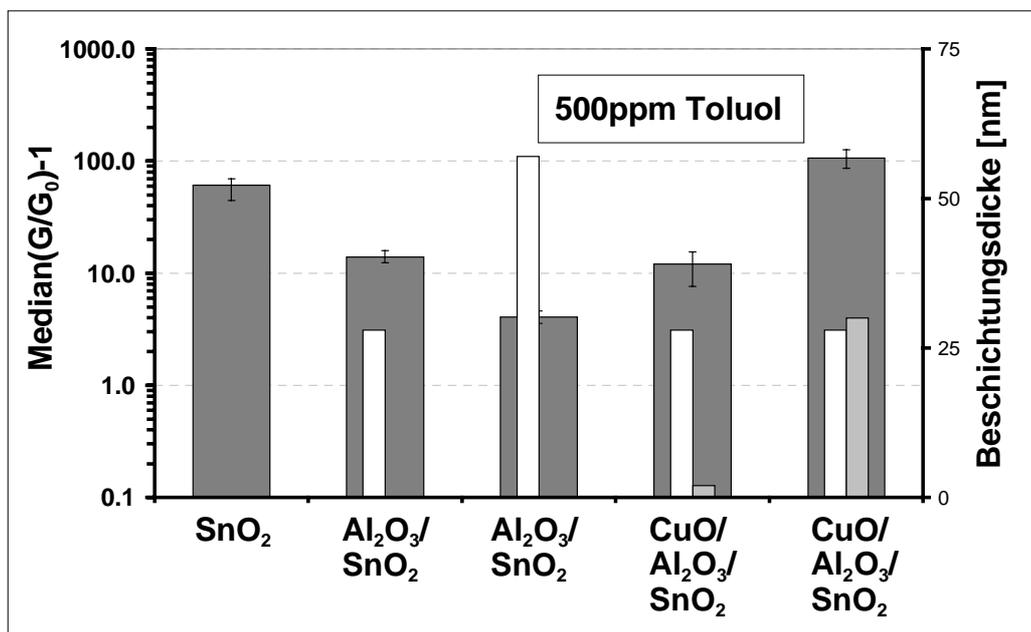


Abb.44: Vergleich der relativen Sensorsignale (dunkel) von fünf unterschiedlichen SnO_2 -Sensortypen bei 500 ppm Toluol (Sensorbetriebstemperatur 350°C, 50%r.F.). Im Vordergrund ist links die Beschichtungsdicke von Al_2O_3 und rechts die von CuO angegeben.

Aus Abb.44 ist zu erkennen, daß das Sensorsignal mit anwachsender Al_2O_3 -Beschichtungsdicke, im Vergleich zu dem der SnO_2 -Sensoren, kleiner wird. Im Gegensatz dazu wächst das Sensorsignal wieder mit größer werdender CuO-Membrandicke an. Somit zeigt sich ein Minimum bei den Sensoren mit 57 nm Al_2O_3 , welches jedoch –wie bei CO und Propan– nicht von einer katalytischen Reaktion hervorgerufen wird, sondern aufgrund der langsamen Ansprechzeit auf eine Gastransporthemmung zurückzuführen ist (siehe Abb.32).

Eine dünne CuO-Membran mit 2 nm hat keinen Einfluß auf die Toluol-Empfindlichkeit im Vergleich zu den SnO_2 -Sensoren mit einer 28 nm dicken Al_2O_3 -Trennschicht. Vermutlich dominiert bei dieser sehr dünnen CuO-Schicht die Oberfläche der darunterliegenden Al_2O_3 -Schicht. Doch deutlich ist die Signalsteigerung bei der dickeren CuO-Beschichtung zu erkennen. Würde die CuO-Membran die Empfindlichkeit des reinen SnO_2 -Detektors nur über einen Transporteffekt beeinflussen, so müßte man prinzipiell durch eine dickere CuO-Schicht eine

Erniedrigung der Empfindlichkeit feststellen. Jedoch kann vermutlich durch eine verstärkte Adsorption an der p-Halbleiter-Oberfläche das Sensorsignal erhöht werden.

Ein großer Unterschied ist beim Vergleich der beiden Sensoren mit annähernd gleicher Gesamtbeschichtungsdicke zu erkennen. So ergibt sich durch 57 nm Al_2O_3 die geringste Empfindlichkeit aller Sensoren, während durch die CuO-Beschichtung die größte Empfindlichkeit erreicht wird. Wie bei der gassensorischen Untersuchung mit CO, erscheint auch bei Toluol eine Beschichtung des Mikrochips mit einer CuO-Membran von >30 nm vorteilhaft, weil damit die Empfindlichkeit gesteigert werden kann.

8.3.5 Detektion von 10 ppm Stickstoffdioxid

In Abb.45 sind die Beträge der relativen Sensorsignale von fünf verschiedenen Sensortypen bei einer NO_2 -Konzentration von 10 ppm und einer Luftfeuchte von 50% dargestellt.

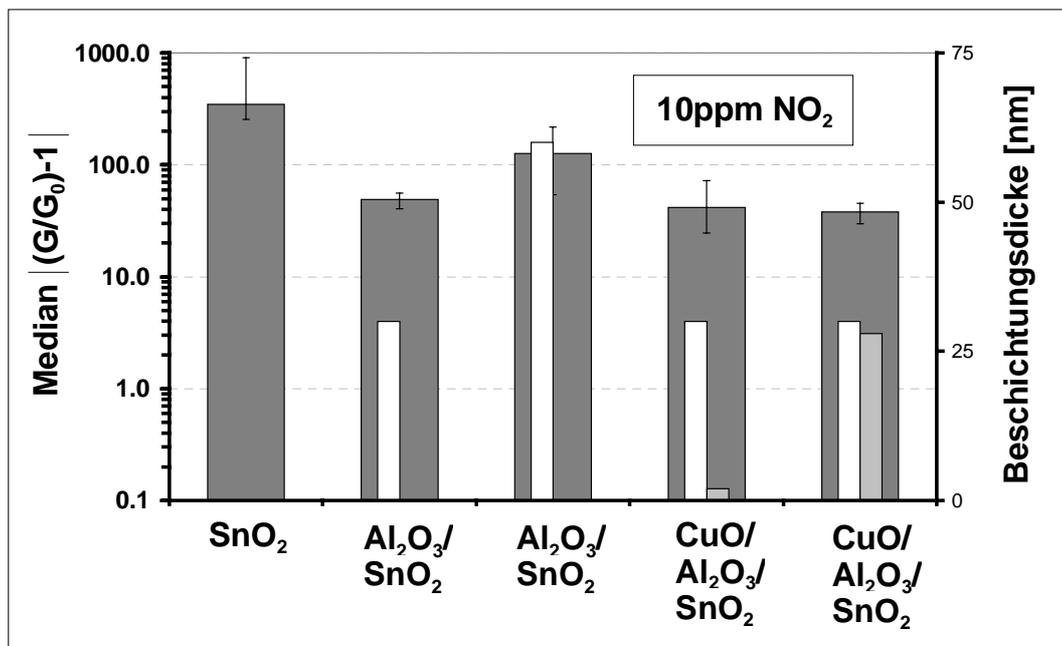


Abb.45: Vergleich der relativen Sensorsignale (dunkel) von fünf unterschiedlichen SnO_2 -Sensortypen bei 10 ppm NO_2 . (Sensorbetriebstemperatur 350°C , 50% r.F.). Im Vordergrund ist links die Beschichtungsdicke von Al_2O_3 und rechts die von CuO angegeben.

Wenn die SnO_2 -Sensoren einer NO_2 -Konzentration ausgesetzt werden, wird die Leitfähigkeit des Detektors bei diesem Gas stark reduziert und es ergibt sich ein Sensorsignal von ca. 300. Die Beschichtung mit Al_2O_3 führt in beiden Fällen zu einer geringeren Empfindlichkeit, wobei die dickere Al_2O_3 -Schicht ein höheres Signal aufweist als die Sensoren mit 28 nm Al_2O_3 . Abb.45 veranschaulicht, daß es zu einer drastischen Änderung des Sensorsignals kommt, wenn auf die SnO_2 -Detektionsfläche eine 28 nm dicke Al_2O_3 -Schicht aufgetragen wird. (siehe Kap.8.2.2.5, S.81). Bei der Aufbringung von CuO bzw. der Variation der CuO-Schichtdicke ist kein Signalunterschied zu erkennen. Es entspricht dem der Sensoren mit einer 28 nm Al_2O_3 -Trennschicht.

Bei NO_2 , das nicht oxidiert werden kann, war zu erwarten, daß man durch beide Beschichtungen im Vergleich zu nackten Sensoren ein nahezu unverändertes Sensorsignal feststellt. Aber schon die Beschichtung mit Al_2O_3 zeigt einen großen Einfluß auf das Sensorverhalten. So wird, ähnlich wie bei Ethanol, durch die Erstbeschichtung des SnO_2 -Detektors mit Al_2O_3 die signalgebende Oberfläche bedeckt, wodurch der Nachweis von NO_2 teilweise verhindert werden kann.

Die Konstanz des Sensorsignals mit steigender CuO-Schichtdicke scheint jedoch darauf hinzudeuten, daß die NO_2 -Moleküle die katalytische Membran ungehindert passieren können. Das bedeutet, daß durch die CuO-Schicht die Empfindlichkeit, wie sie sich bei der Beschichtung mit 28 nm Al_2O_3 zeigt, nicht beeinflußt wird. Zur Selektivitätsmanipulation am Gassensor-Mikrochip reicht deshalb schon eine Al_2O_3 -Sensorschicht aus, während die CuO-Schicht, unabhängig von der Dicke, keinen zusätzlichen Einfluß darauf nimmt.

8.3.6 Bewertung der CuO-Beschichtung für die sensorische Leistung

Durch Beschichten von SnO_2 -Sensoren mit unterschiedlichen CuO-Schichtdicken sollte die Selektivität von fünf Prüfgasen beeinflußt werden. Hierbei wurden die Sensorsignale von SnO_2 -Sensoren mit denen, von vier unterschiedlich beschichteten Sensoren verglichen. Zwei verschiedene Al_2O_3 -Trennschichtdicken von 57 und 28 nm sind eingesetzt worden. Auf letztere wurden zusätzlich noch eine CuO-Membran von 2 bzw. 30 nm aufgebracht.

Bei den Untersuchungen aller fünf Gase kam es durch die Beschichtung mit 28 nm Al_2O_3 zu einer Verringerung des Sensorsignals gegenüber dem Signal der nackten SnO_2 -Sensoren. Eine Ausnahme hierbei war nur CO, bei dem sich ein gleich großes Sensorsignal einstellte. Die Beschichtung mit einer 57 nm dicken Al_2O_3 -Schicht bewirkte eine weitere Absenkung des Sensorsignals. Bei zwei Gasen, Ethanol und NO_2 , ergab sich ein ähnliches Sensorsignal wie das bei der dünneren Al_2O_3 -Schicht. Ursache für die Signalabnahme bei einer Al_2O_3 -Beschichtung dürfte die Veränderung der signalerzeugenden SnO_2 -Oberfläche wie auch die Transportbarriere-wirkung sein. Großen Einfluß auf die Leitfähigkeitsänderung haben in feuchter Luftatmosphäre OH-Gruppen an der Detektoroberfläche. Diese dürften weitgehendst durch die Beschichtung mit Al_2O_3 verdrängt werden. Dieser Effekt zeigt sich besonders stark bei Ethanol und NO_2 , bei denen durch die erste Schicht eine erhebliche Signalabschwächung erfolgte. Eine weitere Beschichtung des Al_2O_3 mit CuO scheint aus diesem besonderen Grund nur noch wenig Auswirkungen auf das Sensorsignal auszuüben.

Wenn man auf die 28 nm dicke Al_2O_3 -Trennschicht eine 2 nm dicke CuO-Membran aufträgt, wird das Sensorsignal sowohl durch das veränderte Adsorptionsverhalten der Gase als auch durch die Möglichkeit einer katalytischen Reaktion beeinflußt. Der Einfluß der katalytischen Schicht selbst kann beurteilt werden, wenn das Sensorsignal mit dem der Sensoren mit

28 nm Al_2O_3 verglichen wird. Auf diese Weise entfällt der Effekt, der sich durch die Veränderung der Detektoroberfläche ergibt. Bei CO und Propan stellt man fest, daß die Empfindlichkeit der Sensoren mit einer 2 nm dicken CuO-Schicht gegenüber den Sensoren mit 28 nm Al_2O_3 , vermindert wird. Ein Grund hierfür könnte eine katalytische Reaktion sein, welche die organischen Gase zu CO_2 oxidiert und wodurch nur eine geringere Leitfähigkeitsänderung am Detektor hervorgerufen wird. Das sensorische Verhalten von Toluol und Ethanol konnte hingegen, durch die katalytische Reaktion nicht beeinflußt werden. Auch bei NO_2 zeigte sich, daß es vermutlich ungehindert durch die CuO-Membran diffundiert und einen nahezu unveränderten Nachweis ergibt.

Zu einer starken Veränderung der Gasempfindlichkeit kommt es bei den Dreischicht-Sensoren, welche eine 30 nm dicke CuO-Schicht besitzen. So wird bei Toluol und CO das Sensorsignal gegenüber dem Signal der 28 nm Al_2O_3 beschichteten Sensoren stark erhöht. Der Effekt, daß bei dieser Schichtdicke vermutlich eine verbesserte Gasadsorption eintritt ist stärker als der erwartete katalytische Einfluß. Der Gasnachweis von Ethanol, Propan und NO_2 dieser CuO/ Al_2O_3 -Sensoren gegenüber der einfachen Al_2O_3 -Beschichtung bleibt hingegen unverändert. Ein Indiz für eine katalytische Reaktion könnte sein, daß die Ansprechzeiten der Sensoren mit einer 57 nm Al_2O_3 -Schicht bedeutend höher sind als die der Sensoren mit vergleichbarer CuO/ Al_2O_3 -Beschichtung. Das bedeutet, daß die Gleichgewichtseinstellung zwischen Leitfähigkeitsänderung und Gasatmosphäre durch eine katalytische Oberflächenreaktion an der CuO-Membran schneller abläuft als nur die Gasdiffusion durch die Al_2O_3 -Schicht.

Durch diese Untersuchung konnte gezeigt werden, daß die Katalysmembran nicht nur aufgrund der Oxidation von organischen Gasen die Selektivität an SnO_2 -Sensoren verändert, sondern auch durch die unterschiedliche Adsorption die Gasempfindlichkeit vorteilhaft beeinflußt werden kann. Insgesamt konnte eine Selektivitätsänderung aller untersuchten Gase durch die Beschichtung erreicht werden. Die Untersuchung zeigte weiter, daß sich im Hinblick auf den Gassensor-Mikrochip eine Schichtdicke für die CuO-Membran von >30 nm anbietet.

8.4 Ergebnisse der katalytischen Untersuchungen

Über ein automatisches Gasmischsystem wurden drei unterschiedliche Sensortypen mit Prüfgas angeströmt und am Ausgang des Quarzrohres die Zusammensetzung des Abgases mit einem FT-IR-Spektrometer analysiert (Versuchsaufbau siehe Abb.7). Gleichzeitig sind hierbei sensorische Leitfähigkeitsprüfungen gemacht worden. Mit dem FT-IR Spektrometer (siehe Kap.5.1.4.1, S.26) wurde sowohl der Umsatz zu CO₂ als auch die Konzentration des jeweiligen Prüfgesetzes (CO, Toluol, Ethanol, Propan) gemessen. Auf dem Sensorhalter, welcher in einen auf 350°C beheizten Rohrofen eingeführt wurde, befanden sich jeweils vier SnO₂-, vier Al₂O₃/SnO₂- und vier CuO/Al₂O₃/SnO₂-Sensoren.

Das FT-IR-Spektrometer wurde zunächst direkt am Gasmischsystem angeschlossen, um die genaue Konzentration des Prüfgesetzes zu bestimmen. Eine zweite Konzentrationsmessung erfolgte, nachdem zwischen Gasmischsystem und FT-IR-Spektrometer ein Quarzglasrohr dazwischen geschaltet wurde. In diesem befand sich zunächst nur ein leerer keramischer Sensorhalter mit einer Temperatur von 350°C. Mit dieser Messung erfolgte die Bestimmung der CO₂-Konzentration, welche durch den Meßaufbau vorgegeben ist.

Danach wurden am Ausgang des Quarzrohres weitere drei Konzentrationsmessungen mit jeweils vier, auf den Sensorhalter montierten, gleichartigen Sensoren durchgeführt, die zeitgleich durch Leitfähigkeitsmessungen an den Sensoren begleitet wurden. So sollte untersucht werden, in welcher Weise die CO₂-Bildung mit der Leitfähigkeitsänderung bzw. dem Sensorsignal (G/G_0) zusammenhängt, um vorallem zu prüfen inwieweit durch die erwartete CO₂-Bildung an der katalytischen Membran das Sensorsignal vermindert wird.

Das FT-IR-Spektrometer wurde mit den zertifizierten Prüfgaskonzentrationen geeicht, welche in Kap.5.1.3 (S.26) angegeben sind. Zusätzlich wurde ein CO₂-Standard (Fa. Messer-Griesheim, Frankfurt/Main) mit einer Prüfgaskonzentration von 2000 ppm ± 2% verwendet. Zunächst wurden die Sensoren, von denen jeder eine Oxidoberfläche von jeweils 5x15 mm² besaß, einer 15 minütigen Reinluftphase ausgesetzt, welche 50%r.F. enthielt. Danach erfolgte ein zeitgleicher Prüfgaspuls. Die Aufnahme der Konzentrationswerte durch das FT-IR-Spektrometer erfolgte kontinuierlich alle 20 Sekunden (siehe Kap.5.1.4.1, S.26). Am Ende des Prüfgaspulses wurden zehn Konzentrationswerte zu einem Mittelwert zusammengefaßt und die Standardabweichung gebildet. Diese ergab bei allen Prüfgasen eine Abweichung von <2%. Zur Darstellung des Sensorsignals wurde der Medianwert der vier Sensoren gebildet und als Abweichung wurde ein Vertrauensintervall gewählt, in dem sich 80% aller Meßwerte befinden (siehe Kap.5.1.2.1, S.25).

In Tab.22 sind die Schichtdicken der drei verschiedenen Sensortypen, welche durch SNMS-Tiefenprofile bestimmt worden sind, angegeben. Desweiteren sind die jeweiligen Grundwiderstände der Sensoren dargestellt.

Tabelle 22: Schichtdicke z der drei verschiedenen Sensoren, sowie der Grundwiderstand R_0 bei einer Sensorbetriebstemperatur von 350°C und 50%r.F.

Sensoren	z CuO[nm]	z Al ₂ O ₃ [nm]	z SnO ₂ [nm]	R_0 [M Ω]
CuO/Al ₂ O ₃ /SnO ₂	30 ± 2	29 ± 2	297 ± 24	26.9 ± 3.1
Al ₂ O ₃ /SnO ₂	-	29 ± 2	297 ± 24	10.2 ± 6.2
SnO ₂	-	-	297 ± 24	6.8 ± 5.7

Für die Untersuchungen wurden vier SnO₂-Sensoren, vier Al₂O₃/SnO₂-Sensoren und vier CuO/Al₂O₃/SnO₂-Sensoren verwendet. Diese hatten eine 297 nm dicke SnO₂-Detektionsschicht, eine 29 nm dicke Al₂O₃-Trennschicht und eine 30 nm dicke CuO-Schicht. Der Grundwiderstand in 50%r.F. und bei 350°C Sensorbetriebstemperatur betrug für die SnO₂-Sensoren 6.8 M Ω , für die vier Al₂O₃/SnO₂-Sensoren 10.2 M Ω und für die CuO/Al₂O₃/SnO₂-Sensoren 26.9 M Ω .

8.4.1 Detektion und Konzentrationsmessung von Ethanol

In Abb.46 sind die Ergebnisse der fünf Konzentrationsmessungen und drei Leitfähigkeitsprüfungen mit Ethanol (50%r.H.) dargestellt.

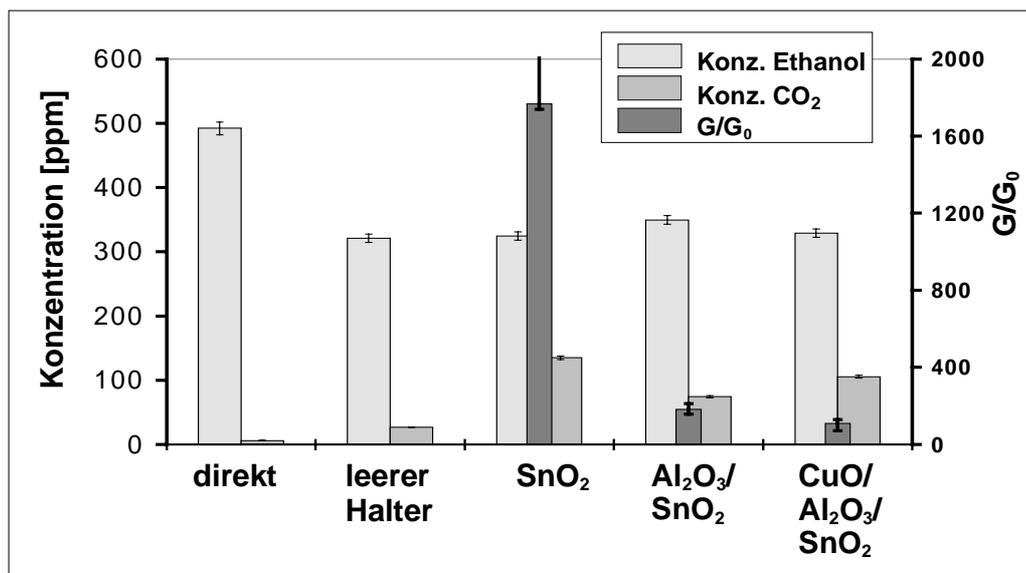


Abb.46: Vergleich der Umsetzung von Ethanol zu CO₂ an verschiedenen Sensortypen. Mit angegeben ist bei den drei Sensoren das erzielte Sensorsignal (Sensorbetriebstemperatur 350°C und 50%r.F).

Direkt aus dem Gasmischsystem kamen 492 ppm Ethanol mit einer geringfügigen CO_2 -Konzentration von 6 ppm. Dieser CO_2 -Gehalt wurde durch das erhitzte Quarzrohr auf 27 ppm erhöht, wodurch die Ethanol-Konzentration auf 321 ppm absank. Die Ethanol-Konzentration blieb ungefähr gleich, nachdem zusätzlich vier SnO_2 -Sensoren in den Prüfgasstrom eingebracht wurden. Hierbei wurde die CO_2 -Konzentration auf 135 ppm erhöht und gleichzeitig ergab sich ein Sensorsignal von 1766. Durch die Al_2O_3 -Beschichtung der SnO_2 -Sensoren kam es sowohl zu einer Erniedrigung der CO_2 -Produktion (74 ppm) als auch zu einem weit geringeren Sensorsignal von 182. Grundsätzlich kann die Membranbeschichtung die Gasdiffusion an die SnO_2 -Oberfläche vermindern und insofern verringert sich die CO_2 -Bildung als auch das Sensorsignal. Die weitaus stärkere Verringerung des Sensorsignals dürfte jedoch noch andere Ursachen haben. Bei nackten SnO_2 -Sensoren ist die Leitfähigkeit in feuchter Umgebungsluft durch ein Gleichgewicht von verschiedenen adsorbierten Sauerstoff- und Hydroxyl-Spezies auf der Oberfläche gegeben. Adsorbierte Ethanol-Moleküle stören dieses Gleichgewicht durch ihre eigene OH-Gruppe beträchtlich und tragen hierbei ebenso wie die Ethanol-Oxidation zur Leitfähigkeitsänderung bei. Durch die Al_2O_3 -Beschichtung wird der direkte Kontakt mit der Gasphase unterbunden, wodurch der zusätzliche Effekt der Gleichgewichtsstörung zur Signalbildung vermindert wird (siehe Kap.8.2.2.1, S.76).

Wenn zusätzlich auf die Al_2O_3 -Schicht noch CuO aufgebracht wird, erfolgte eine weitere Reduktion des Sensorsignals ($G/G_0=110$) mit Erhöhung der CO_2 -Konzentration auf 106 ppm. Somit scheint die 30 nm dicke CuO-Schicht den erwarteten katalytischen Effekt zu ergeben, in dem sie das Analytgas zu CO_2 oxidiert bevor es zur Detektionsschicht gelangt. Dadurch ist der Ethanoleinfluß an der SnO_2 Leitfähigkeit vermindert. Demgegenüber ist die passive Wirkung des Al_2O_3 von Signalreduktion, bei gleichzeitiger Verminderung der CO_2 -Bildung, begleitet.

In den gemessenen FT-IR-Spektren (siehe Anhang Abb.69) ist zu erkennen, daß neben der CO_2 -Bildung auch noch Aldehyd entstanden ist. Diese partielle Oxidation trägt ebenso zur Leitfähigkeitsänderung bei. Dieses wurde jedoch nicht quantifiziert. Aus diesem Grund stimmt die Stoffbilanz nicht überein, wenn die Konzentration von CO_2 und Ethanol am leeren Halter mit denen bei den vier SnO_2 -Sensoren verglichen wird. Letztere ergeben bei 321 ppm Ethanol 135 ppm CO_2 , während bei gleicher Ethanol-Konzentration am leeren Halter 27 ppm CO_2 entstehen.

8.4.2 Detektion und Konzentrationsmessung von Propan

In Abb.47 sind die Ergebnisse aus der Konzentration- und Leitfähigkeitsmessung mit Propan bei 50%r.F. dargestellt.

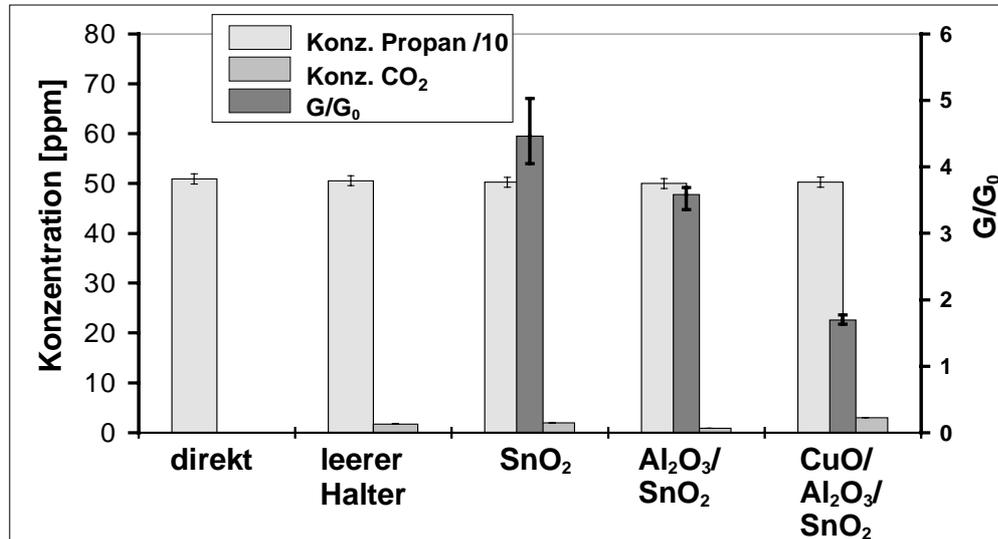


Abb.47: Vergleich der Umsetzung von Propan zu CO₂ an verschiedenen Sensortypen. Mit angegeben ist bei den drei Sensoren das erzielte Sensorsignal (Sensorbetriebstemperatur 350°C und 50%r.F).

Zur besseren Darstellung der niedrigen CO₂-Konzentration wurde die tatsächliche Konzentration von Propan um einen Faktor 10 verkleinert. In Abb.47 ist zu erkennen, daß die direkt gemessene Propan-Konzentration von 509 ppm durch den leeren Halter, sowie den drei verschiedenen Sensortypen nur unwesentlich vermindert wird. Propan zeigt bei allen drei Sensoren nur eine geringe Änderung der Leitfähigkeit, wodurch die CO₂-Konzentration sehr klein ist. Dies ist darauf zurückzuführen, daß dieser aliphatische Kohlenwasserstoff stabile CH-Bindungen besitzt.

Das höchste Sensorsignal ergibt sich bei den nackten SnO₂-Sensoren mit 4.5, welches durch Al₂O₃-Beschichtung auf 3.6 reduziert wird. Eine zusätzliche Beschichtung mit CuO führt zu einer weiteren Verringerung des Sensorsignals auf 1.7. Hierbei fällt die CO₂-Konzentration bei den SnO₂-Sensoren von 2 ppm durch Al₂O₃ auf 1 ppm, während die CuO-Oberfläche diese Konzentration auf 3 ppm ansteigen läßt. Somit ergibt die Beschichtung mit der CuO-Membran den konzeptionell angestrebten Effekt, daß durch eine katalytische Oxidation innerhalb der CuO-Schicht CO₂ gebildet wird, welches zu einer Abschwächung des Sensorsignals führt.

8.4.3 Detektion und Konzentrationsmessung von Kohlenmonoxid

In Abb.48 sind die Ergebnisse aus der Konzentration- und Leitfähigkeitsmessung mit CO (50%r.F.) dargestellt.

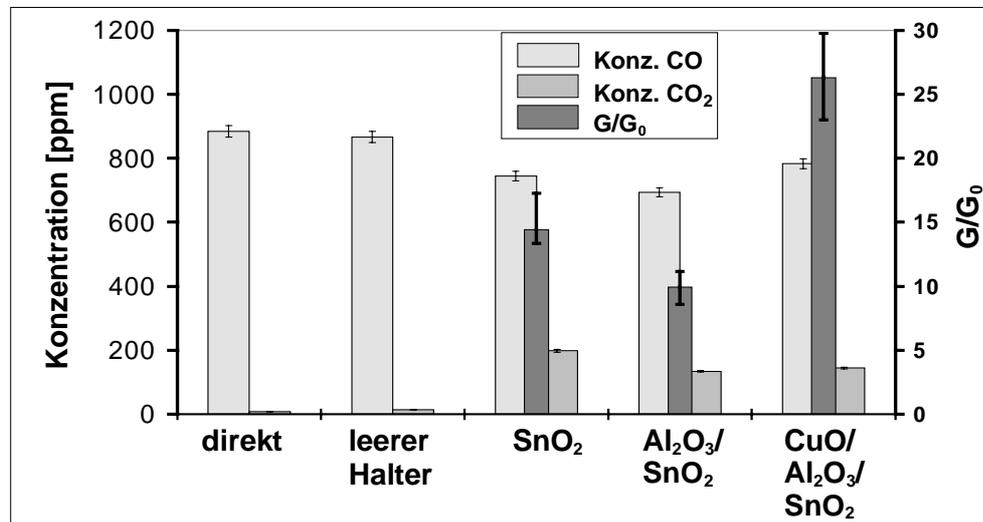


Abb.48: Vergleich der Umsetzung von CO zu CO₂ an verschiedenen Sensortypen. Mit angegeben ist bei den drei Sensoren das erzielte Sensorsignal (Sensorbetriebstemperatur 350°C, 50%r.F.).

Wenn das FT-IR-Spektrometer direkt am Gasmischsystem angeschlossen wird, beträgt die CO-Konzentration 884 ppm. Hierbei wurde eine CO₂-Konzentration von 8 ppm gemessen, welche durch den 350°C heißen Sensorhalter auf 15 ppm erhöht wurde. Dadurch verringerte sich die CO-Konzentration um 17 ppm auf 867 ppm. Die vier SnO₂-Sensoren ergeben eine Abluftzusammensetzung von 745 ppm CO und 198 ppm CO₂. Durch die Al₂O₃-Beschichtung nimmt sowohl die CO₂-Konzentration auf 134 ppm als auch das Sensorsignal ($G/G_0=10$) ab. Somit vermindert sich bei diesen Sensoren die CO₂-Bildung parallel zur Abnahme des Sensorsignals, entsprechend einer passiven Wirkung des Al₂O₃. Bei den CuO beschichteten Sensoren nimmt die Konzentration an CO₂ durch die katalytisch aktive Schicht zwar auf 145 ppm zu, jedoch resultiert bei diesem Prüfgas auch eine Erhöhung des Sensorsignals auf 26. Demzufolge kann bei den Sensoren mit katalytischer CuO-Membran nicht ausschließlich eine CO₂-Bildung zur Leitfähigkeitsänderung beitragen, denn im Vergleich zu den unbeschichteten Sensoren müßte sich für dieses Sensorsignal eine viel höhere CO₂-Konzentration ergeben.

Eine verbesserte Sensorreaktion durch Umwandlung von CO an CuO in ein anderes Gas außer CO₂ ist kaum vorstellbar, wie etwa bei einem organischen Gas durch partielle Oxidation. Vermutlich wird CO an der CuO-Schicht besser adsorbiert als an der SnO₂-Oberfläche und entgegen der Erwartung nur im geringen Umfang am Katalysator zu CO₂ umgesetzt. Vielmehr scheint die verbesserte Adsorptionsrate sich auch in einer erhöhten Konzentration des Analytmoleküls am signalgebenden Interface Al₂O₃/SnO₂ niederzuschlagen. Demzufolge kann festgestellt werden, daß eine Wechselwirkungsstrecke von 30 nm CuO nicht ausreicht, um die CO-Oxidation vor dem Erreichen der Detektionsschicht stattfinden zu lassen.

8.4.4 Detektion und Konzentrationsmessung von Toluol

In Abb.49 sind sowohl die Meßergebnisse der fünf Konzentrationsmessungen, als auch dreier Leitfähigkeitsprüfungen mit Toluol bei 50%r.F. dargestellt.

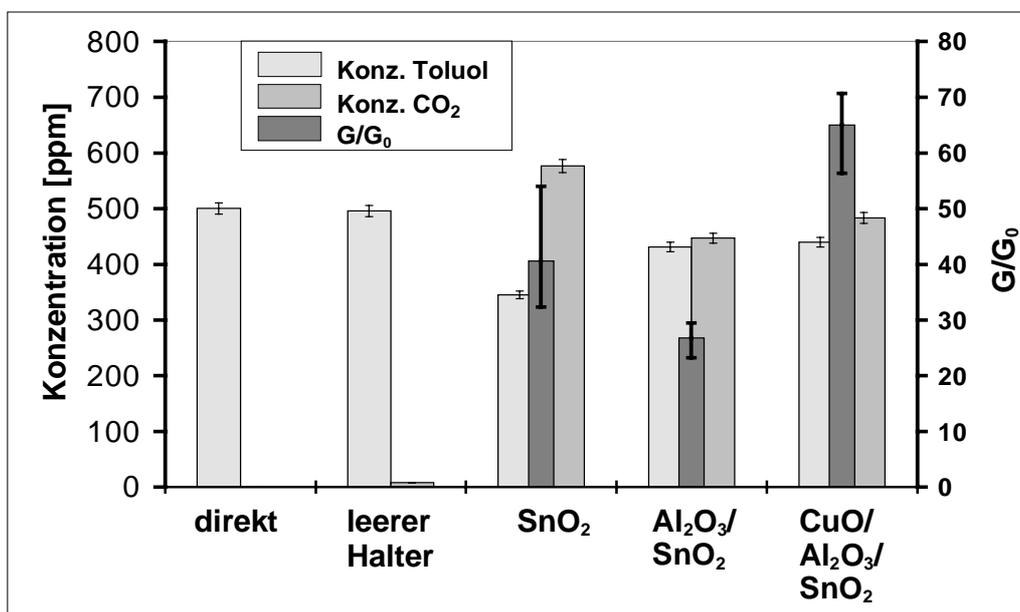


Abb.49: Vergleich der Umsetzung von Toluol zu CO₂ an verschiedenen Sensortypen. Mit angegeben ist bei den drei Sensoren das erzielte Sensorsignal (Sensorbetriebstemperatur 350°C und 50%r.F.).

In Abb.49 ist zu erkennen, daß die direkte FT-IR-Messung am Gasmischsystem eine Toluol-Konzentration von 500 ppm ergab, bei der kein CO₂ enthalten war. 8 ppm CO₂ entstanden bei einer geringfügig kleineren Konzentration von 496 ppm Toluol, wenn der leere Sensorhalter in das Quarzrohr eingeführt wurde. Ein beträchtlicher Anstieg der CO₂-Menge auf 557 ppm ergab sich durch die vier SnO₂-Sensoren, bei einer gleichzeitigen Toluol Konzentration von 345 ppm und einem Sensorsignal von 41. Durch die Al₂O₃-Beschichtung sank sowohl die CO₂-Produktion auf 447 ppm, als auch das Sensorsignal auf 27. Durch die zusätzliche CuO-Membran stieg die CO₂-Konzentration gegenüber den Al₂O₃-Sensoren auf 483 ppm an, bei einem gleichzeitigen Anstieg des Sensorsignals auf 65. Analog zum Verhalten bei CO, scheint durch den Katalysator keine Toluol-Oxidation zu CO₂ abzulaufen.

Die Al₂O₃-Beschichtung bewirkt eine Schwächung der Sensorreaktion und entsprechend eine verringerte CO₂-Bildung. Das Aufbringen der CuO-Schicht bewirkt ein erhöhtes Sensorsignal und gleichzeitig auch eine erhöhte CO₂-Produktion. Die stärkere Sensorreaktion, verglichen mit dem Al₂O₃/SnO₂-System, kann nicht durch eine Toluol-Oxidation mit verminderter Toluolzufuhr zum SnO₂ erklärt werden. Vielmehr könnte der Austausch der Al₂O₃-Oberfläche durch die CuO-Schicht Folge einer verstärkten Adsorption von Toluol sein, die nach Diffusion durch Katalyse- und Trennschicht die signalgebende Reaktion am Transducer beschleunigt. Im Gegensatz zu CO ist aber auch eine partielle Oxidation am CuO denkbar, die zu Produkten wie Alkoholen oder Aldehyden führt, für die SnO₂ hochempfindlich ist. Allerdings konnten solche Produkte in den FT-IR-Spektren nicht beobachtet werden.

8.4.5 Bewertung der CuO-Beschichtung im Hinblick auf CO₂-Bildung und Leitfähigkeitsveränderung

Direkte FT-IR-Messungen zeigten beim eingesetzten Propan und Toluol kein CO₂, während bei CO und Ethanol 8 bzw. 6 ppm im Prüfgas enthalten waren. Durch den 350°C heißen Sensorhalter ergab sich besonders bei Ethanol eine erhöhte CO₂-Konzentration von 27 ppm, während sie bei allen anderen Prüfgasen <8 ppm betrug. Somit war zu Beginn der FT-IR-Messungen mit den drei verschiedenen Sensortypen sichergestellt, daß der Meßaufbau nur geringen Einfluß auf die CO₂-Bildung hat. Eine Stoffbilanz wurde nicht aufgestellt, weil bei den verwendeten organischen Gasen, außer bei CO, vermutlich noch partiell oxidierte Zwischenprodukte entstehen. Dies zeigte sich besonders bei Ethanol, bei dem im FT-IR-Spektrum noch Aldehyd-Banden zu erkennen sind (siehe Anhang Abb.69). Aus diesem Grund stimmt die Ethanol-Stoffbilanz nicht überein, wenn die Konzentration von CO₂ und Ethanol am leeren Halter mit der bei den vier SnO₂-Sensoren verglichen wird. Letztere ergeben bei 321 ppm Ethanol 135 ppm CO₂, während bei gleicher Ethanol-Konzentration am leeren Halter 27 ppm CO₂ entstehen.

Bei drei der vier untersuchten Gasen zeigte sich, daß bei den SnO₂-Sensoren die höchste Menge an CO₂ gebildet worden ist. Eine Ausnahme bildet Propan. Wird auf die Detektionsschicht eine 29 nm dicke Al₂O₃-Schicht aufgebracht, vermindert sich die in der Abluft gemessene CO₂-Konzentration. Die zeitgleiche Leitfähigkeitsmessung ergab bei allen vier Prüfgasen und den Al₂O₃ beschichteten Sensoren eine Verkleinerung des Sensorsignals im Vergleich zu den nackten Sensoren. Demzufolge dürfte die geringere Leitfähigkeitsänderung bzw. das geringere Sensorsignal auf die passive, diffusionshemmende Wirkung dieser Schicht zurückzuführen sein. Die gemessene CO₂-Konzentration wird überwiegend durch die SnO₂-Schicht gebildet, während die katalytisch passive Al₂O₃-Schicht nur den Zugang zur Detektionsschicht steuert.

Durch die Beschichtung mit einer 30 nm dicken CuO-Membran zeigt sich bei allen Prüfgasen ein Anstieg der CO₂-Konzentration im Vergleich zur Al₂O₃-Beschichtung. Diese CO₂-Konzentration bleibt bei drei Prüfgasen (Toluol, Ethanol und CO) aber unter den Werten der SnO₂-Sensoren. Bei Propan hingegen steigt sie von 2 ppm bei den SnO₂-Sensoren auf 3 ppm bei den CuO/Al₂O₃/SnO₂-Sensoren an. Beachtet werden muß hierbei, daß die katalytische CuO-Membran nur ein Zehntel der SnO₂-Schichtdicke aufweist. Da vermutlich die Oxidationsreaktionen bis in Tiefen von >30 nm ablaufen, ergibt sich bei den ca. 300 nm dicken SnO₂-Sensoren ein größeres Volumen, welches zu einer höheren CO₂-Ausbeute führt.

Im Fall von Ethanol und Propan resultiert durch die CuO Beschichtung ein geringeres Sensorsignal bei gleichzeitig erhöhter CO₂-Produktion. Bei diesen beiden Prüfgasen stellt man den erwarteten Einfluß der katalytischen CuO-Membran fest. Hierbei oxidiert die p-Halbleiter-Oberfläche einen Teil der adsorbierten Analytgase zu CO₂, bevor diese die Detektionsschicht erreichen. Dadurch wird das Sensorsignal im Vergleich zu SnO₂- und Al₂O₃/SnO₂-Sensoren verringert.

Im Fall von Toluol und CO wird, wie bei den beiden anderen Prüfgasen, die CO₂-Konzentration durch die CuO-Schicht erhöht. Im Gegensatz dazu wurde jedoch ein gleichzeitiger Anstieg des Sensorsignals festgestellt, wodurch sogar der absolute Wert der SnO₂-Sensoren übertroffen worden ist. Anders als erwartet trägt die katalytische CuO-Membran nicht nur zur CO₂-Bildung bei, sondern sie erhöht sogar das Sensorsignal. Dies könnte auf eine bessere Adsorption der Analytgase auf der p-Halbleiter-Oberfläche zurückzuführen sein.

Mit IR-spektroskopischen Untersuchungen von CO-Molekülen, welche auf einer Oberfläche adsorbiert sind, kann anhand der Wellenzahl der CO-Valenzschwingung indirekt eine Aussage gemacht werden, wie stark die Metall-Carbonyl-Bindung ist. Hierbei gilt, je stärker die CO-Valenzschwingung, desto schwächer die Metall-Bindung. Festgestellt worden ist an einer CuO-Oberfläche eine Wellenzahl von 2179 cm⁻¹, während sie bei Al₂O₃ 2200 cm⁻¹ beträgt [72]. Das bedeutet, daß Kohlenmonoxid an der oxidischen Kupferoberfläche stärker gebunden wird als an der Al₂O₃-Oberfläche. Daraus ergibt sich zum einen, daß die adsorbierten CO-Moleküle auf der CuO-Oberfläche leichter weiteroxidiert werden können als auf der Al₂O₃-Schicht. Zum anderen ist die Haftwahrscheinlichkeit erhöht, so daß sie im größeren Umfang auch durch die CuO-Membran zur Detektionsschicht diffundieren können.

Fazit ist, daß eine Beschichtung von SnO₂ mit einer Al₂O₃-Trennschicht in Verbindung mit einer CuO-Oberflächenschicht, zu katalytischen Umsetzungen führen kann. Hierbei werden die organischen Moleküle teilweise durch die CuO-Membran zu CO₂ umwandelt, wodurch sie dem gassensorischen Nachweis am Detektor entzogen werden. Die Erhöhung der Sensorsignale kann hingegen nicht nur durch eine Umsetzung der Gase am Katalysator zu CO₂ erklärt werden. Aber der unterschiedliche Effekt der vier Kohlenstoff enthaltenen Gase durch das CuO/Al₂O₃-Sensor-system, ergibt eine deutliche Empfindlichkeitsänderung im Vergleich zu nackten SnO₂-Sensoren. Die Dickenvariation kann zum Beispiel für die Differenzierung der 40 Sensorelemente des Gassensorchip, der am Institut für Instrumentelle Analytik entwickelt wurde, eingesetzt werden.

8.5 Resümée der gassensorischen Ergebnisse der Testsensoren mit CuO-Membran

Leitfähigkeitsmessungen an CuO/Al₂O₃/SnO₂-Sensoren mit einer 5 mm breiten katalytischen Membran zeigten, daß hierbei der Widerstand nicht am SnO₂-Detektor gemessen wurde, sondern am leitfähigeren CuO. Dieser horizontale Kurzschluß konnte durch die Verringerung der Breite der katalytischen Schicht auf 4 mm verhindert werden. Die gassensorische Leistungsfähigkeit der dreischichtigen Sensoren wurde mit Al₂O₃ beschichteten, sowie nackten SnO₂-Sensoren verglichen. Die Dünnschichten hatten eine 14 nm dicke CuO-Schicht, eine 63 nm dicke Al₂O₃-Trennschicht und eine 311 nm dicke SnO₂-Detektorschicht. Hierbei war festzustellen, daß die Ansprechzeit der nackten SnO₂-Sensoren schon durch eine 63 nm dicke Al₂O₃-Schicht erheblich erhöht wurde. Deswegen wurde die Schichtdicke der Trennschicht so weit wie möglich verringert. Dabei war allerdings zu beachten, daß nach wie vor die Stabilität der Schichtgrenzen bei Sensorbetriebstemperaturen von 350°C zu gewährleisten ist. Aus SNMS-Tiefenprofilen zeigte sich, daß die minimale Al₂O₃-Schichtdicke aus Diffusionsgründen ca. 25 nm betragen muß.

Zur Prüfung der gassensorischen Eigenschaften wurden diese optimierten CuO/Al₂O₃/SnO₂-Sensoren Atmosphären mit definierten Konzentrationen von Propan, CO, Ethanol, Toluol, sowie NO₂ ausgesetzt und die Veränderungen der elektrischen Leitfähigkeit an der SnO₂-Schicht beobachtet. Bei Ethanol und Propan wurde die Gasempfindlichkeit, wie erwartet, durch die katalytische Schicht herabgesetzt. Doch bei Toluol und CO zeigte sich ein Anstieg des Sensorsignals. Hierfür ist vermutlich eine verstärkte Adsorption an der CuO-Oberfläche dieser beiden Gase verantwortlich.

Mit FT-IR-Messungen im Abgasstrom von vier gleichen Testsensoren konnte gezeigt werden, daß sich durch die CuO-Membran, im Vergleich zu einer Al₂O₃-Beschichtung, eine höhere CO₂-Produktion ergibt. Dieses war jedoch nicht –wie vermutet– bei allen Gasen mit einer Verringerung des Sensorsignals verbunden. In Abb.50 sind schematisch die Vorgänge an den drei verschiedenen Schichten dargestellt. Folgender Mechanismus für die Sensorreaktion des Dreischichtsystems ist sowohl mit den sensorischen Leitfähigkeitsmessungen, als auch mit den FT-IR-Untersuchungen in Übereinstimmung zu bringen: CO wird an der katalytischen CuO-Membran adsorbiert und kann auf und in dieser Schicht zu CO₂ oxidiert werden. Anschließend erfolgt eine Weiterdiffusion durch die Al₂O₃-Schicht. FT-IR-Messungen haben gezeigt, daß an dieser Isolatorschicht gegenüber der CuO-Schicht weniger CO₂ entsteht und deshalb in der Al₂O₃-Schicht lediglich ein Gastransport stattfindet. Schließlich wird nach Erreichen der Detektionsschicht das Gasmolekül oxidiert und man beobachtet eine Widerstandserniedrigung. Zwar ergibt der dreischichtige Sensor eine Leitfähigkeitsänderung, welche sich im Vergleich zum nackten SnO₂-Sensor vergrößert hat, doch da bei CO keine partiell oxidierten Zwischenprodukte entstehen können, kann diese nicht für die Sensorreaktion verantwortlich gemacht

werden. Vielmehr dürfte sie auf eine verstärkte Adsorption der CO-Moleküle an der CuO-Oberfläche zurückzuführen sein.

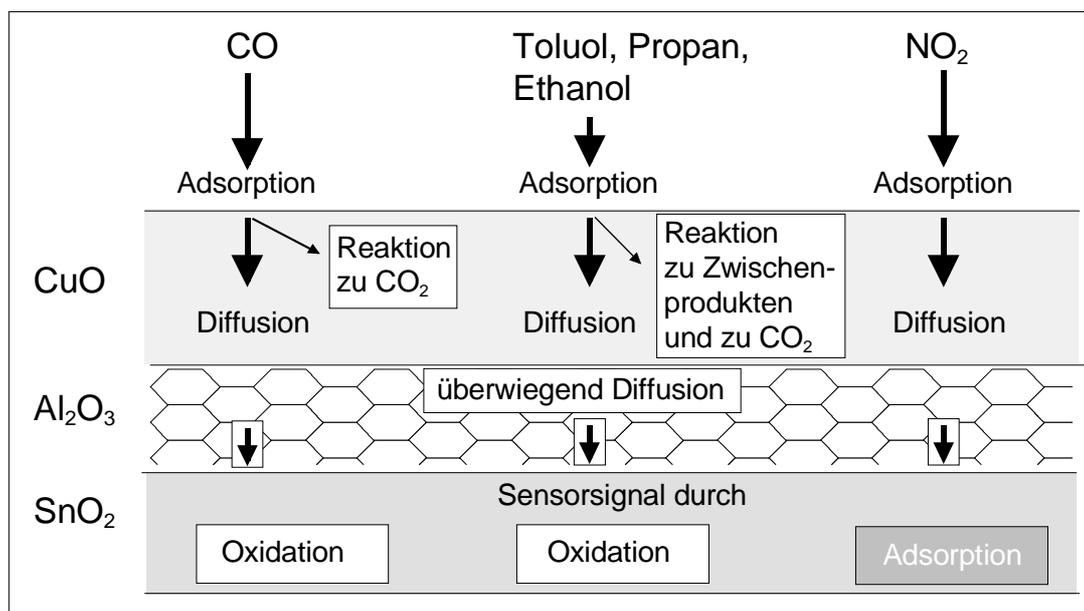


Abb.50: Schematische Teilvorgänge an den drei unterschiedlichen Schichten, die zur sensorischen Wirkung beitragen.

Bei den drei organischen Prüfgasen –Toluol, Propan, Ethanol– laufen die selben Vorgänge an den drei Schichten ab, jedoch mit dem Unterschied, daß hierbei in der CuO-Schicht nicht nur CO₂ entstehen kann, sondern grundsätzlich noch die Möglichkeit besteht, daß partiell oxidierte Zwischenprodukte gebildet werden können. So wird das Sensorsignal bei Toluol durch die CuO/Al₂O₃-Schicht erhöht. Dies kann nicht nur durch Adsorptionsvorgänge erklärt werden, sondern auch durch eine mögliche Zwischenproduktbildung. Dabei können durch teiloxidierte Spezies –wie Aldehyde, Ketone und Alkohole– am Halbleiterdetektor höhere Sensorsignale hervorrufen werden als durch die ursprünglichen Analytgase. Offenbar scheint bei Propan der Effekt der katalytischen Umsetzung größer zu sein als die verstärkte Adsorption, denn im Fall des dreischichtigen Sensors ergibt sich gegenüber dem nackten Sensor ein kleineres Sensorsignal. Bei Stickstoffdioxid, welches im Gegensatz zu den organischen Gasen durch die CuO-Membran nicht oxidiert werden kann, ergab sich durch die Doppelbeschichtung ein nahezu unverändertes Sensorsignal gegenüber dem Signal bei einer einfachen Al₂O₃-Beschichtung der SnO₂-Sensoren. Somit konnte NO₂, wie erwartet, ungehindert durch die Membran diffundieren. Die sensorischen Eigenschaften der katalytischen CuO-Membran sind somit durch eine Veränderung der Empfindlichkeit der einzelnen Gase gekennzeichnet. Dadurch wird die Selektivität entscheidend beeinflußt.

Bei einem Sensorarray aus acht Sensoren konnte prinzipiell gezeigt werden, daß durch Beschichtungen von SnO₂-Sensoren die Fähigkeit zur Diskriminierung von Gasgemischen besteht. Somit war die Entwicklung der Beschichtung von SnO₂-Sensoren mit einer katalytischen Membran aus CuO abgeschlossen und die Ergebnisse konnten auf ein Gassensormikrosystem übertragen werden.

9 Gassensor-Mikrochip mit katalytischer CuO-Membran

9.1 Entwicklung eines Präparationsverfahrens

Die Ergebnisse aus den Testsensor-Untersuchungen wurden verwendet, um einen SnO₂-Gassensor-Mikrochip mit einer Al₂O₃- und einer CuO/Al₂O₃-Beschichtung auszurüsten. Dieser ist am Institut für Instrumentelle Analytik des Forschungszentrum Karlsruhe entwickelt worden und vereint auf einer Gesamtfläche von 10 x 9 mm² 40 Einzelsensorelemente. Der Herstellungsprozeß und der Schichtaufbau sind in Kap.5.4.3 (S.38) beschrieben. Durch beide Beschichtungen aus Al₂O₃ und CuO/Al₂O₃ sollte nun gezielt die Selektivität einiger SnO₂-Detektoren beeinflusst werden, um diese Sensorfelder in ihren Detektionseigenschaften zu differenzieren. Nachfolgend wurden drei unterschiedliche Möglichkeiten für die Beschichtung des Gassensor-Mikrochips mit katalytischer CuO-Membran untersucht.

9.1.1 Beschichtung mit einer CuO-Schicht

Um die Wirkung der beiden Beschichtungen, wie bei den Testsensoren, auf den SnO₂-Detektor zu untersuchen, wurde das SnO₂-Detektorfeld des Mikrochips in drei Flächen aufgeteilt (siehe Abb.51).

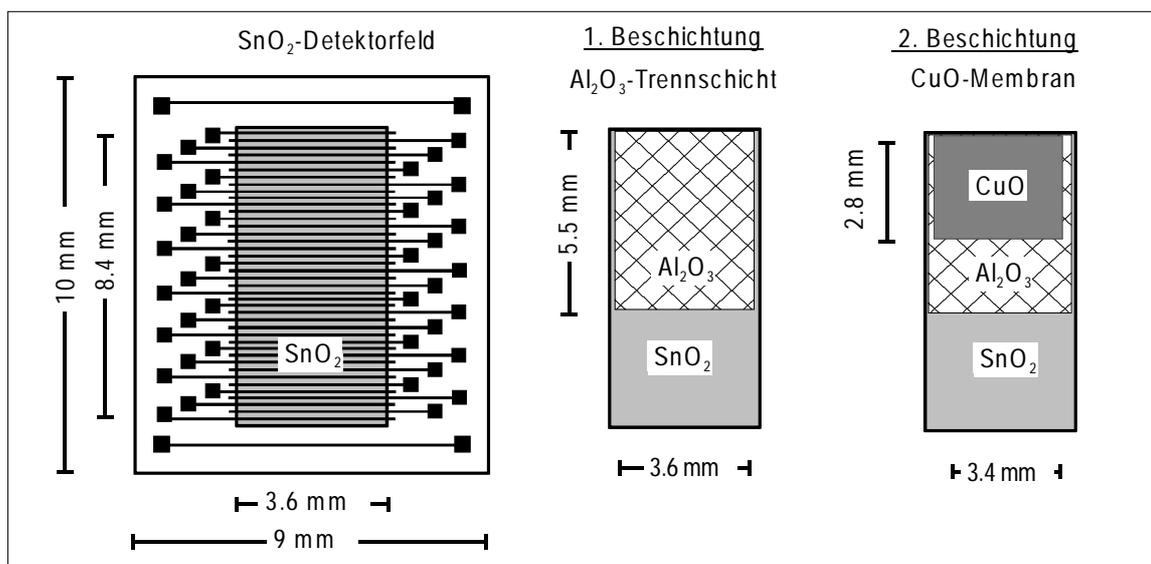


Abb.51: Beschichtung des SnO₂-Detektorfeldes mit einer Al₂O₃-Trennschicht und einer CuO-Membran. Das SnO₂-Detektorfeld ist zu 2/3 mit Al₂O₃ und zu 1/3 mit CuO bedeckt. Die Platinelektroden sind auf der SnO₂-Schicht und werden durch die Al₂O₃-Beschichtung bedeckt.

Nach Herstellung des Mikrochips mit SnO₂-Feld, samt aufliegender Elektrodenstruktur und rückseitiger Heizung, wurde das ganze Substratplättchen zwei Tage bei 350°C zwischengetempert, bevor Al₂O₃ auf einer Fläche von 4.0 x 5.5 mm² mit Hilfe einer Schattenmaske aufgesputtert wurde. Die Schichtpräparation erfolgte, wie bei den Testsensoren, mit einem Aluminiumoxid-Target in einem reaktiven Argon-Sauerstoff-Plasma (siehe Kap. 5.4.1, S.36). Die Al₂O₃-Trennschicht, welche ca. 2/3 des SnO₂-Detektorfeldes bedeckt, wurde wiederum zwei Tage bei 350°C zwischengetempert, bevor die Abscheidung der CuO-Schicht erfolgte. Die Schattenmaske für die Struktur der CuO-Membran hatte eine freie Fläche von 2.8 x 3.6 mm², so daß sie rund die Hälfte der Al₂O₃-Fläche bedeckte bzw. 1/3 des SnO₂-Detektorfeldes. Es war wichtig die CuO-Fläche ausreichend schmal zu halten, um einen seitlichen Kontakt über die isolierende Al₂O₃-Schicht hinweg zu den Pt-Elektroden zu vermeiden. Die Schichtabscheidung der CuO-Membran erfolgte mit einem metallischen Target in reaktiver Plasmaatmosphäre (siehe Kap. 5.4.1, S.36). Insgesamt ergab sich somit ein dreifach unterteilter Gassensorchip mit unbeschichteten SnO₂-Detektoren und einer SnO₂-Fläche, die durch Al₂O₃- bzw. Al₂O₃/CuO-Beschichtung bedeckt ist. Jeder dieser drei Bereiche enthält ca. 13 Sensorelemente. Nach der Präparation der beiden Oxidschichten wurde das Substratplättchen auf ein Gehäuse montiert und kontaktiert. Mit SNMS-Tiefenprofilen wurde eine 25 nm dicke Trenn- und eine 30 nm dicke Katalyseschicht festgestellt.

Gassensorische Messungen zeigten, wie bei den Testsensoren mit einer 5 mm breiten CuO-Schicht, daß der Grundwiderstand auf der CuO beschichteten Seite ca. 20 KΩ beträgt. Somit erfolgte zwischen zwei Platinelektroden, durch die 25 nm dicke Al₂O₃-Schicht hindurch, ein horizontaler Kurzschluß. Die Widerstandsmessung läuft deshalb nicht wie sensorisch gefordert über das SnO₂ ab, sondern über das leitfähigere CuO. Somit war dieser Schichtaufbau mit einer flächendeckenden CuO-Schicht nicht für gassensorische Messungen geeignet.

9.1.2 Mikrochip mit Pt-Elektroden unter der SnO₂-Schicht

Um eine Widerstandsmessung über Kupferoxid zu vermeiden wurde danach ein anderer Schichtaufbau entwickelt. Hierbei ist die Abfolge der Beschichtungen derart verändert worden, daß die Platinelektroden vor der SnO₂-Schicht aufgesputtert wurden. So lagen diese, anders als beim herkömmlichen Schichtaufbau (siehe Kap.5.4.3, S.38), unter einer 150 nm dicken SnO₂-Schicht. Die Elektroden waren somit durch die SnO₂-Beschichtung vom leitfähigeren CuO abgeschirmt.

Anschließende sensorische Untersuchungen zeigten jedoch nur eine geringe Gasempfindlichkeit. So wurde ein Sensorsignal G/G_0 bei 500 ppm Toluol (50%r.H.) und einer Sensorbetriebstemperatur von rund 10 festgestellt. Zusätzlich ist durch diesen Schichtaufbau die Ansprechzeit stark erhöht worden, denn die Analytgase müssen für eine empfindliche Detektion durch die SnO₂-Schicht zu den Platinelektroden diffundieren, um einen Gleichgewichtszustand zu erreichen. Aus diesen beiden Gründen wurden mit diesem Sensoraufbau keine weiteren Leitfähigkeitsprüfungen durchgeführt.

9.1.3 Beschichten eines Mikrochips mit streifenförmiger Anordnung der CuO-Schicht

Um einen horizontalen Kurzschluß zu vermeiden wurde nun, wie bei den Testsensoren, versucht, die Platinelektroden von der CuO-Schicht abzuschirmen. Hierfür wurde der gleiche Schichtaufbau wie in Abb.51 verwendet. Nur wurde hierbei die freie Fläche der $2.8 \times 3.6 \text{ mm}^2$ großen CuO-Schattenmaske mit einer zweiten Maske unterlegt, welche $40 \mu\text{m}$ breite streifenförmige Öffnungen hatte, die einen Abstand vom $150 \mu\text{m}$ aufwiesen (siehe Abb.52). Die Öffnungen der zusätzlichen Schattenmaske wurden derart auf der Al_2O_3 -Trennschicht positioniert, daß sie parallel über den Platinelektroden lagen.

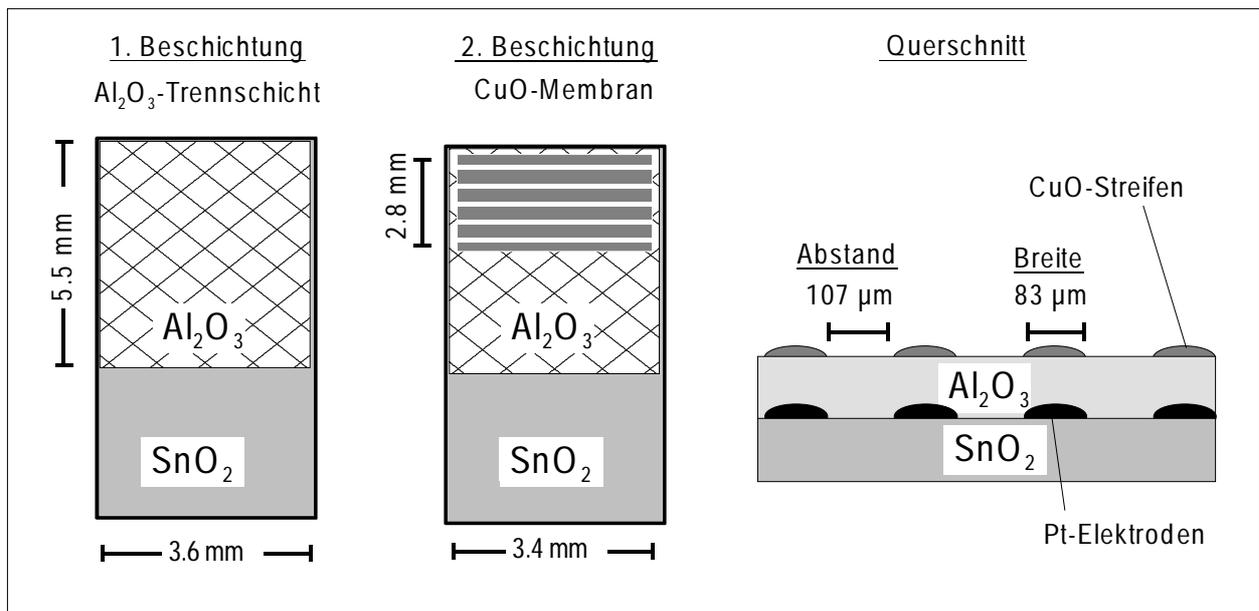


Abb.52: Beschichtung eines SnO_2 -Mikrochipsensors mit einer Al_2O_3 -Trennschicht und einer unterbrochenen CuO-Membran. Das SnO_2 -Detektorfeld ist zu $2/3$ mit Al_2O_3 und zu $1/3$ mit CuO bedeckt. Die Schicht der katalytischen Membran ist parallel zu den Pt-Elektroden unterbrochen. Die Zeichnung ist nicht maßstabsgetreu.

Durch die streifenförmige Anordnung sollte bei der Leitfähigkeitsmessung, die jeweils zwischen zwei Platinelektroden stattfindet, mit Hilfe einer unterbrochenen CuO-Struktur ein horizontaler Kurzschluß vermieden werden. Die Grundstruktur der hergestellten CuO-Streifen wurde mit einer SAM-Analyse überprüft (siehe Kap.4.3, S.19). Es wurde zur Herstellung der gesputterten CuO-Schicht eine Schattenmaske mit einer Breite von $40 \mu\text{m}$, welche einen Abstand von $150 \mu\text{m}$ aufwies, eingesetzt. Mit der SAM-Analyse sollte die tatsächliche laterale Struktur der CuO-Streifen festgestellt werden. Hierfür wurden die CuO-Streifen auf ein metallisches Aluminium-Substrat aufgesputtert, um bei der Anregung mit Elektronen von ca. 5500 eV keine Aufladung zu erzeugen. Die apparativen Einstellungen zur Aufnahme des SAM-Bildes sind in Kap.5.3.2 (S.36) angegeben.

In Abb.53 ist das Elementverteilungsbild von den gesputterten CuO-Streifen dargestellt.

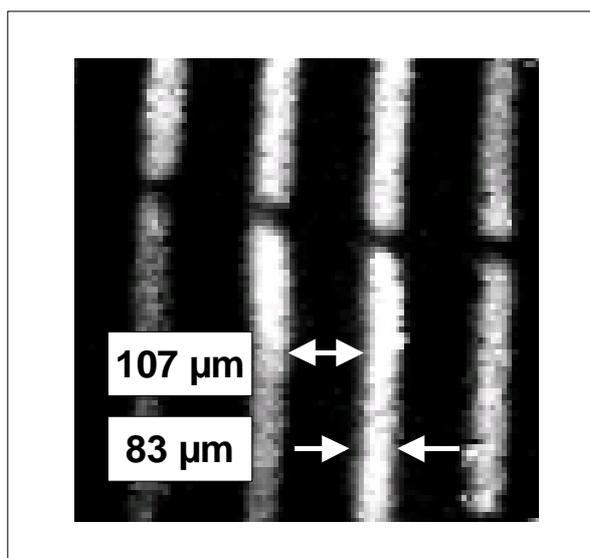


Abb.53: SAM-Bild der gesputterten CuO-Streifen, welche mit einer Schattenmaske hergestellt worden sind. Hohe Helligkeit bedeutet hohe Cu-Intensität.

Die Felder mit einer hohen Cu-Intensität sind mit weißer Farbe wiedergegeben. Die eingesetzte Schattenmaske besitzt eine streifenförmige Öffnung mit einer Breite von $40\ \mu\text{m}$ und einer Stegbreite von $150\ \mu\text{m}$, wodurch sich eine Gesamt- bzw. Periodenlänge von insgesamt $190\ \mu\text{m}$ ergibt. Das durch die SAM-Analyse ermittelte Verhältnis von CuO bedeckter zu freier Breite beträgt 0.78 . Hieraus ergibt sich –unter Berücksichtigung der Periodenlänge– eine Breite der CuO-Streifen von $83 \pm 7\ \mu\text{m}$, während für den Abstand der Streifen ein Wert von $107 \pm 4\ \mu\text{m}$ ermittelt worden ist. Die Überprüfung der CuO-Schicht ergab, daß die laterale Struktur nicht die exakten Dimensionen der Schattenmaske wiedergibt. So wurde eine Schattenmaske eingesetzt, welche $40\ \mu\text{m}$ breite streifenförmige Öffnungen hatte, doch bei der durchgeführten SAM-Analyse ist eine tatsächliche Breite von $83\ \mu\text{m}$ festgestellt worden. Demzufolge ist ein Unterkriechen der Schattenmaske an beiden Seiten um ca. $20\ \mu\text{m}$ festzustellen. Vermutlich lag die sehr feine Schattenmaskenstruktur nicht exakt auf dem Substrat auf, so daß sich am Übergang zur abgedeckten Fläche bei dem Sputterprozeß zusätzlich CuO abschied. Deshalb wird eine größere CuO-Breite festgestellt als man von der Breite der Sputtermaske erwarten würde.

Desweiteren kann durch diese SAM-Analyse das Verhältnis der abgeschiedenen CuO-Fläche zur gesamten SnO_2 -Fläche bestimmt werden. Bei den Testsensoren wurde eine $4\ \text{mm}$ breite CuO-Schicht auf eine $5\ \text{mm}$ breite SnO_2 -Schicht aufgetragen, wodurch dieses Verhältnis $4/5 = 0.8$ beträgt. Beim Mikrochip sind $83\ \mu\text{m}$ breite CuO-Streifen auf einer SnO_2 -Fläche von $190\ \mu\text{m}$ ($107\ \mu\text{m} + 83\ \mu\text{m}$) aufgetragen. Hieraus ergibt sich ein Verhältnis von 0.4 . Demzufolge ist die abgeschiedene CuO-Fläche auf dem Mikrochip nur etwa halb so groß wie bei den Testsensoren. Mit diesem Sensoraufbau wurden die nachfolgenden gassensorischen Untersuchungen durchgeführt.

9.2 Sensorische Prüfung des Mikrochips mit einem dreifach unterteilten Detektorfeld

Durch den verwendeten Herstellungsprozeß (siehe Abb.52) wurde das SnO₂-Detektorfeld in drei verschiedene Bereiche aufgeteilt. Dieser dreifach unterteilte Mikrochip wurde für die gas-sensorischen Messungen bei einer Betriebstemperatur von 350°C untersucht. Zur Regelung der Temperatur verfügt der Sensorchip an beiden Enden des Detektorfeldes über ein Thermoelement, das zusammen mit den auf der Chiprückseite befindlichen Heizungselementen einen Temperaturregelkreis mit einer Regelgenauigkeit von $\pm 1^\circ\text{C}$ bildet [55]. Das bedeutet, daß alle 40 Sensorelemente dieselbe Betriebstemperatur aufweisen, und der gassensorische Unterschied allein durch die beiden Beschichtungen hervorgerufen wird.

Mit Hilfe der Schattenmaske bei der Al₂O₃-Beschichtung wurden auf ca. 2/3 der Sensorfelder 28 nm Al₂O₃ abgeschieden, während ein Drittel der Sensorelemente abgedeckt waren und somit nicht beschichtet wurden. Die Hälfte der Fläche der Al₂O₃-Trennschicht wurde mit einer 58 nm dicken unterbrochenen CuO-Schicht beschichtet (siehe Tab.23). Insgesamt ergaben sich durch den Präparationsprozeß 11 Sensorfelder, die nicht beschichtet wurden, 15 Sensorfelder wurden mit 28 nm Al₂O₃ beschichtet, und 14 Sensorelemente hatten auf der Al₂O₃-Trennschicht 58 nm dicke CuO-Streifen.

Um das Sensorverhalten der drei unterschiedlichen Sensorfelder darzustellen, wurden die Sensorelemente separat ausgewertet, und zwar derart, daß die Sensorelemente von einem Beschichtungsfeld zu einem Medianwert zusammengefaßt wurden. Somit ergaben sich für den Mikrochip mit 40 Sensorelementen bei jedem Prüfgas drei unterschiedliche Empfindlichkeitskurven, bei denen als Abweichung ein Vertrauensintervall von 80% angegeben wurde (siehe Kap.5.1.2.2, S.25).

Nach der Chipfertigung wurde der Sensor drei Tage bei 350°C betrieben, um ein stabiles Sensorverhalten zu bekommen. Die Messung der Grundwiderstände nach dieser Temperphase ergab für die Sensorelemente des nackten SnO₂-Feldes einen Mittelwert von 1.08 M Ω , für die Sensorelemente des Al₂O₃/SnO₂-Feldes 10.5 M Ω und für die Sensorelemente des CuO/Al₂O₃/SnO₂-Feldes einen Wert von 22.8 M Ω (siehe Tab.23).

Tabelle 23: Schichtdicken z der drei verschiedenen Sensorfelder, sowie die gemittelten Grundwiderstände R_0 bei 350°C des hergestellten Mikrochips.

Sensorfelder	z (CuO) [nm]	z (Al ₂ O ₃) [nm]	z (SnO ₂) [nm]	R_0 [M Ω]
CuO/Al ₂ O ₃ /SnO ₂	58 \pm 6	28 \pm 7	155 \pm 29	22.8 \pm 3.2
Al ₂ O ₃ /SnO ₂	-	28 \pm 7	155 \pm 29	10.5 \pm 1.9
SnO ₂	-	-	155 \pm 29	1.08 \pm 0.1

In Tab.23 erkennt man, daß durch diesen Sensoraufbau der Widerstand durch jede Beschichtung erhöht wurde. Das deutet daraufhin, daß eine Leitfähigkeitsmessung überwiegend

am Zinndioxid erfolgt und nicht am CuO der katalytischen Membran. Die streifenförmige Anordnung der CuO-Schicht parallel über den Platinelektroden verhindert somit den Kurzschluß über den leitfähigeren p-Halbleiter. Bei geschlossener CuO-Bedeckung ergab sich ein Widerstand im $K\Omega$ -Bereich, welcher den horizontalen Kurzschluß über die katalytische Membran anzeigte (siehe Kap.9.1.1, S.105). Insgesamt stellte man ein Widerstandsverhalten mit einer geringen Abweichung innerhalb eines Sensorsegments fest.

Die Widerstandsmessung wurde mit einem KAMINA-Betriebsgerät [71] durchgeführt, bei dem alle 40 Sensorelemente innerhalb 5 sec gemessen wurde. Um den Membraneinfluß auf die Detektionseigenschaften zu untersuchen, wurden Leitfähigkeitsuntersuchungen mit fünf unterschiedlichen Gasen bei einer Konzentration zwischen 1 und 500 ppm bei 50%r.F. durchgeführt (NO_2 : 1 und 40 ppm). Als Prüfgase wurden CO, Toluol, Ethanol, Propan und NO_2 eingesetzt. Die Berechnung der sensorischen Leistungsparameter erfolgte wie in Kap.3.3.1 (S.9) beschrieben. Für das dreifache mittlere Rauschen wurde hierbei ein Wert von 0.15 bestimmt. Die Bestimmung der effektiven Ansprechzeit erfolgte bei einer Analytgaskonzentration von 100 ppm. Somit konnten die erhaltenen Ergebnisse mit denen der Testsensoren verglichen werden, die mit gleichen Betriebsbedingungen und Prüfgasen untersucht worden sind.

9.2.1 Detektion von Ethanol (Mikrochip)

Abb.54 zeigt die drei gemittelten Empfindlichkeitskurven des Sensorchips mit drei unterschiedlichen Sensorfeldern. Als Prüfgas wurde Ethanol in sechs unterschiedlichen Konzentrationen im Bereich zwischen 1 und 500 ppm bei 50%r.F. eingesetzt.

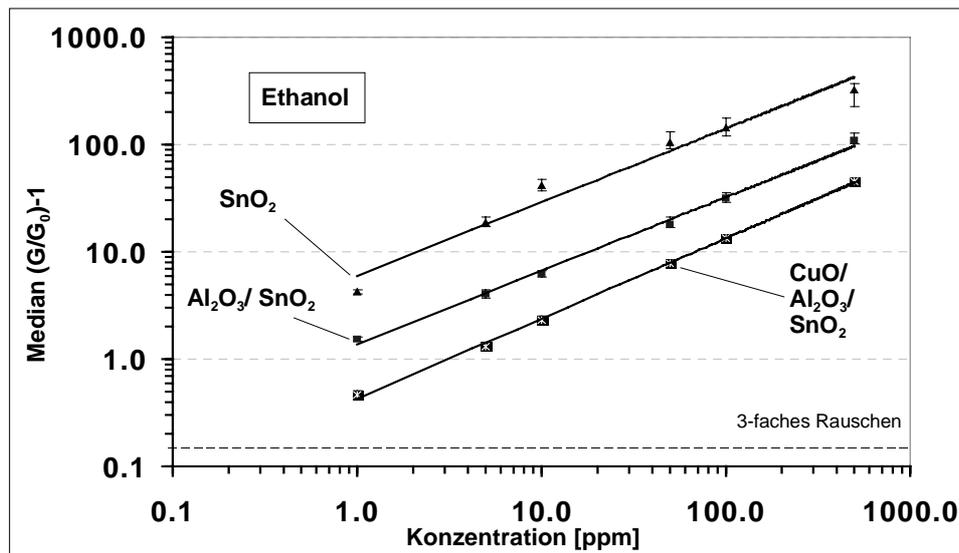


Abb.54: Drei Empfindlichkeitskurven eines dreifach unterteilten Mikrochips bei einer Betriebstemperatur von 350°C. Abgebildet sind die Medianwerte der Sensorsignale von SnO_2 -, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ - und $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ -Sensorfeldern für Ethanol (50%r.F.).

Die nackten SnO_2 -Sensorelemente zeigen bei der Exposition mit Ethanol die größte Empfindlichkeit (siehe Kap.8.2.2.1, S.76). Die Steigung der Kalibrationsgeraden beträgt 0.69,

welche auch der der $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ -Sensorfelder entspricht. Nur die $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ -Sensorelemente weisen mit 0.74 eine geringfügig höhere Steigung auf (siehe Tab.24). Man erkennt anhand den Nachweisgrenzen, welche bei den Sensorelementen mit der katalytischen Membran auf 0.2 ppm angestiegen ist, daß die hohe Empfindlichkeit des unbeschichteten Detektormaterials herabgesetzt worden ist. Die Ansprechzeit wird durch die beiden Beschichtungen nur unwesentlich, um 5 sec, auf insgesamt 20 sec erhöht.

Tabelle 24: Vergleich der drei unterschiedlichen Sensorfelder hinsichtlich ihrer logarithmischen Empfindlichkeiten, ihrer Nachweisgrenzen und ihrer effektiven Ansprechzeit für Ethanol.

Sensorparameter	$\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$	SnO_2
Log.Empfindlichkeit	0.74	0.69	0.69
Nachweisgrenze [ppm]	0.2	<0.1	<0.1
t_{90} (100ppm) [sec]	20 ± 5	20 ± 5	15 ± 3

Somit ergeben sich durch die Beschichtung des ursprünglichen SnO_2 -Feldes stark veränderte Detektionseigenschaften. Die starke Abschwächung des Sensorsignals durch die Al_2O_3 -Trennschicht entspricht qualitativ den Erwartungen aus der sensorischen Untersuchung der Testsensoren (siehe Kap.8.2.2.1, S.76). Bei dem Mikrochip zeigt sich noch eine stärkere Abschwächung des Sensorsignals durch die CuO -Membran.

9.2.2 Detektion von Propan (Mikrochip)

In Abb.55 sind die drei Empfindlichkeitskurven des dreifach unterteilten Mikrochips für Propan (50%r.H.) dargestellt. Die Sensorbetriebstemperatur betrug 350°C .

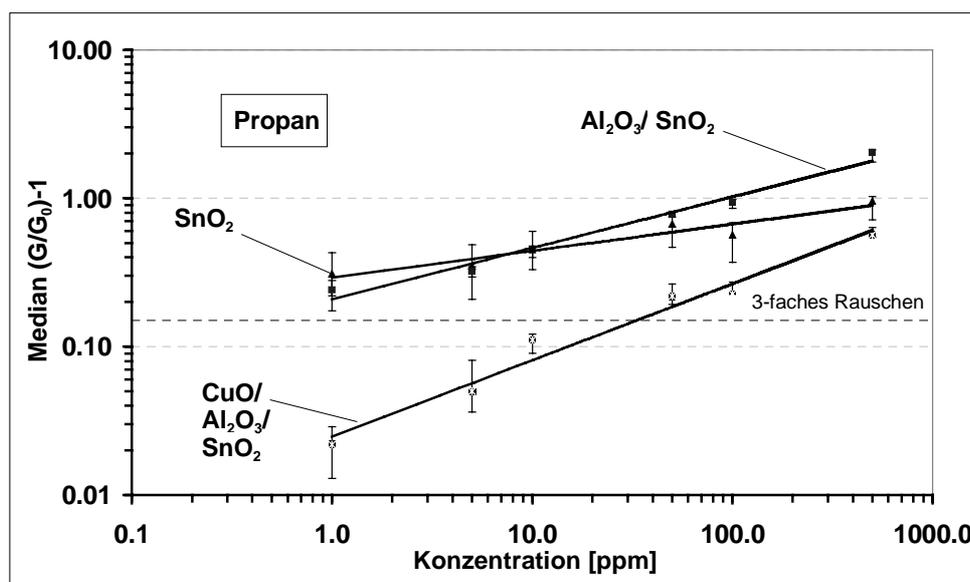


Abb.55: Drei Empfindlichkeitskurven eines dreifach unterteilten Mikrochips bei einer Betriebstemperatur von 350°C . Abgebildet sind die Medianwerte der Sensorsignale von SnO_2 -, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ - und $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ -Sensorfeldern für Propan (50%r.F.).

Die Auswertung der 11 nackten SnO₂-Sensorfelder ergab eine Kalibrierkurve mit einer Steigung von 0.18 und einer Nachweisgrenze von <0.1 ppm (siehe Tab.25). Die Kalibrierkurve der 15 Sensorelemente mit einer 28 nm dicken Al₂O₃ ergab besonders bei höheren Konzentrationen, eine verbesserte Gasempfindlichkeit als die der nackten Sensoren. Hieraus resultierte eine Steigung von 0.35 und eine Nachweisgrenze von 0.3 ppm. Durch die zusätzliche Beschichtung von 14 Sensorelementen mit CuO auf der Al₂O₃-Trennschicht stellte man ein stark verändertes gassensorisches Verhalten gegenüber den anderen beiden Sensorfeldern fest. Erst bei einer Konzentration von 12 ppm zeigt das CuO beschichtete Sensorfeld ein Sensorsignal, welches gleich groß dem dreifachen mittleren Rauschen ist. Gleichzeitig wurde dabei auch die logarithmische Empfindlichkeit auf 0.52 erhöht.

Tabelle 25: Vergleich der drei unterschiedlichen Sensorfelder hinsichtlich ihrer logarithmischen Empfindlichkeiten, ihrer Nachweisgrenzen und ihrer effektiven Ansprechzeit für Propan.

Sensorparameter	CuO/Al ₂ O ₃ /SnO ₂	Al ₂ O ₃ /SnO ₂	SnO ₂
Log.Empfindlichkeit	0.52	0.35	0.18
Nachweisgrenze [ppm]	12.0	0.3	<0.1
t ₉₀ (100ppm) [sec]	35 ± 5	30 ± 5	25 ± 3

Die Ansprechzeit der nackten SnO₂-Sensorelemente betrug bei einem 100 ppm Puls 25 sec (siehe Tab.25). Durch die 28 nm dicke Al₂O₃-Beschichtung stieg sie auf 30 sec. Eine weitere Beschichtung mit 58 nm CuO, welches allerdings in 83 µm große Streifen aufgebracht worden ist, steigerte die Ansprechzeit nochmals um 5 sec auf insgesamt 35 sec.

Insgesamt zeigte sich, daß die Empfindlichkeit des nackten SnO₂-Detektorfeldes durch die CuO-Beschichtung, in Verbindung mit der Al₂O₃-Trennschicht, stark verändert wird. Hierbei wurde das Sensorsignal vermutlich durch die Oxidation von Propan an der CuO-Membran herabgesetzt. Die Aufbringung der CuO-Schicht zeigte, obwohl sie nicht auf der ganzen Fläche aufgebracht worden ist, den erwünschten Effekt. Gleichzeitig ergab sich durch die streifenförmige Aufbringung einer doppelt so dicken CuO-Schicht im Vergleich zur Al₂O₃-Schicht nur eine unwesentlich erhöhte Ansprechzeit.

Aufgrund der entsprechenden Empfindlichkeitskurven der Testsensoren für Propan war im Hinblick auf die CuO-Beschichtung ein anderer Verlauf zu erwarten (siehe Kap.0, S.78). Hier ergab sich eine leichte Erhöhung der Empfindlichkeit durch eine 30 nm dicke Membranbeschichtung verglichen mit den nackten SnO₂-Einzelsensoren. Ein Grund hierfür könnte die nahezu doppelt so dicke CuO-Membran bei dem Mikrochip sein. Aber auch die veränderte Sensorgeometrie könnte einen Einfluß auf das gassensorische Verhalten nehmen.

9.2.3 Detektion von Kohlenmonoxid (Mikrochip)

In Abb.56 ist die Empfindlichkeitskurve der drei unterschiedlich beschichteten Sensorfelder für Kohlenmonoxid dargestellt (Sensorbetriebstemperatur 350°C, 50%r.F.).

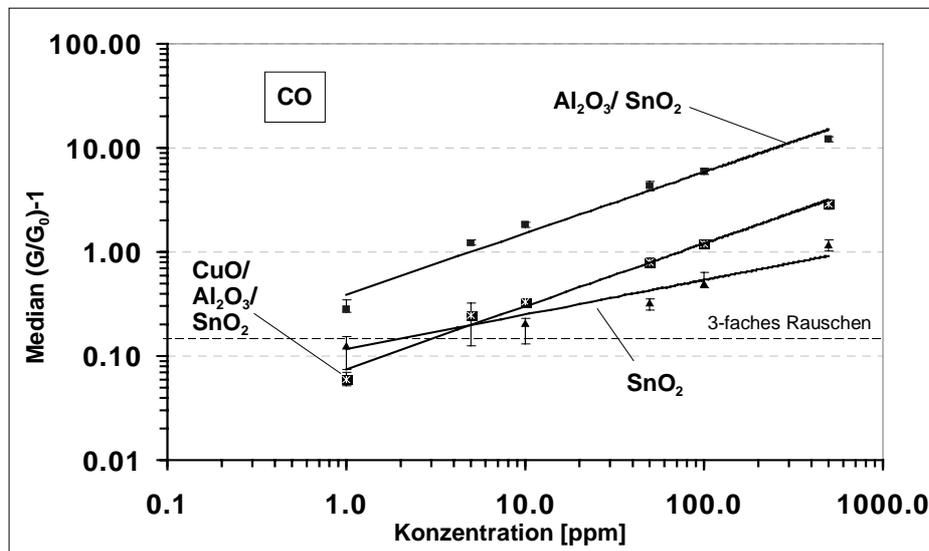


Abb.56: Drei Empfindlichkeitskurven eines dreifach unterteilten Mikrochips bei einer Betriebstemperatur von 350°C. Abgebildet sind die Medianwerte der Sensorsignale von SnO₂-, Al₂O₃/SnO₂- und CuO/Al₂O₃/SnO₂-Sensorfeldern für CO (50%r.F.).

Man erkennt in Abb.56, daß die Al₂O₃-beschichteten Sensoren die höchste Empfindlichkeit für Kohlenmonoxid zeigen. Durch die CuO/Al₂O₃-Beschichtung wird bei niedrigen Konzentrationen die Empfindlichkeit auf die der nackten SnO₂-Sensorelemente herabgesetzt. Bei höheren CO-Konzentrationen sind die Sensorsignale der SnO₂-Sensorelemente am niedrigsten. Bestimmt worden ist für die nackten SnO₂-Sensoren eine logarithmische Empfindlichkeit von 0.33, während die der beiden Beschichtungen eine annähernd gleiche Steigung der Empfindlichkeitskurve von 0.59 bzw. von 0.60 aufweisen (siehe Tab.26). Die effektive Ansprechzeit der Sensoren mit CuO-Beschichtung wurde im Vergleich zu den anderen beiden Sensorfeldern nur um 5 sec erhöht.

Tabelle 26: Vergleich der drei unterschiedlichen Sensorfelder hinsichtlich ihrer logarithmischen Empfindlichkeiten, ihrer Nachweisgrenzen und ihrer effektiven Ansprechzeit für CO.

Sensorparameter	CuO/Al ₂ O ₃ /SnO ₂	Al ₂ O ₃ /SnO ₂	SnO ₂
Log.Empfindlichkeit	0.60	0.59	0.33
Nachweisgrenze [ppm]	2.5	0.1	1.0
t ₉₀ (100ppm) [sec]	25 ± 5	20 ± 5	20 ± 5

Insgesamt wurde die niedrige Empfindlichkeit der nackten Sensorelemente für CO sowohl durch die Al₂O₃- als auch durch die CuO/Al₂O₃-Beschichtung erhöht. Darüber hinaus ergab sich, daß die Steigung verändert werden konnte.

Die entsprechenden Empfindlichkeitskurven der Einzelsensoren (siehe Kap.8.2.2.3, S.79) zeigten bei der Exposition mit CO, daß durch die CuO-Beschichtung die höchste Empfindlichkeit resultiert.

9.2.4 Detektion von Toluol (Mikrochip)

Die Empfindlichkeitskurven von drei unterschiedlichen Sensorelementen sind in Abb.57 dargestellt. Die Leitfähigkeitsmessung von Toluol erfolgte bei einer rel. Luftfeuchte von 50%.

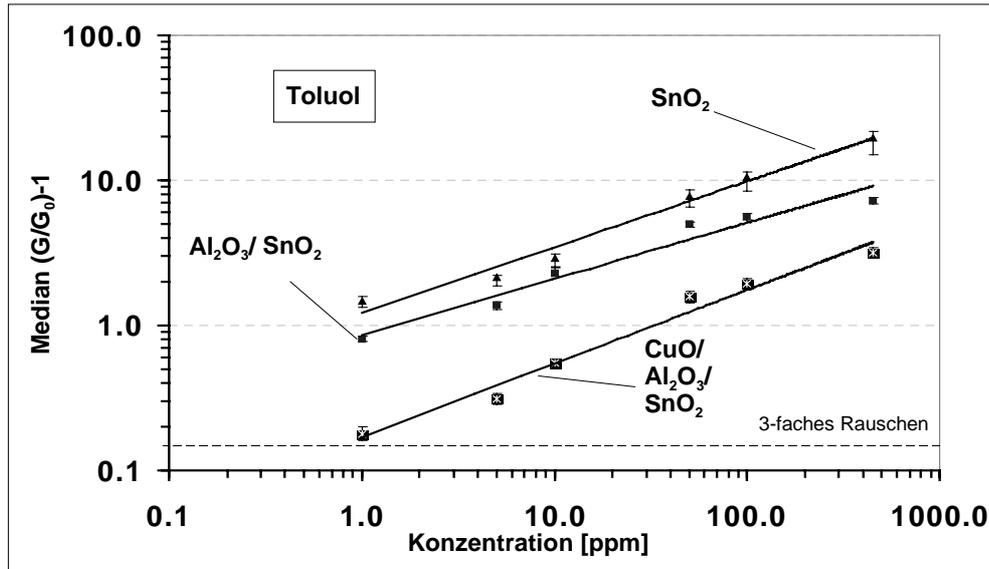


Abb.57: Drei Empfindlichkeitskurven eines dreifach unterteilten Mikrochips bei einer Betriebstemperatur von 350°C. Abgebildet sind die Medianwerte der Sensorsignale von SnO₂-, Al₂O₃/SnO₂- und CuO/Al₂O₃/SnO₂-Sensorfeldern für Toluol (50% r.F.).

Die Auswertung der sensorischen Parameter des nackten SnO₂-Feldes ergab eine logarithmische Empfindlichkeit von 0.45 und eine Nachweisgrenze von <0.1 ppm (siehe Tab.27). Über den ganzen Konzentrationsbereich wird der Nachweis von Toluol durch die 28 nm dicke Al₂O₃-Trennschicht im Vergleich zu den nackten SnO₂-Sensorfeldern abgeschwächt. Dennoch ergibt sich eine Nachweisgrenze von <0.1 ppm bei einer etwas geringeren Steigung von 0.39.

Tabelle 27: Vergleich der drei unterschiedlichen Sensorfelder hinsichtlich ihrer logarithmischen Empfindlichkeiten, ihrer Nachweisgrenzen und ihrer effektiven Ansprechzeit für Toluol.

Sensorparameter	CuO/Al ₂ O ₃ /SnO ₂	Al ₂ O ₃ /SnO ₂	SnO ₂
Log.Empfindlichkeit	0.50	0.39	0.45
Nachweisgrenze [ppm]	1.0	<0.1	<0.1
t ₉₀ (100ppm) [sec]	20 ± 5	15 ± 5	15 ± 5

Mit der zusätzlichen CuO-Membran, in Verbindung mit der Al₂O₃-Trennschicht, wird der Nachweis von Toluol stark vermindert, so daß die Nachweisgrenze auf 1.0 ppm angestiegen ist. Die Ansprechzeit von 20 sec der CuO/Al₂O₃ beschichteten Sensorfelder liegt um 5 sec höher als die der beiden anderen Sensorfelder.

Die Untersuchung des dreifach unterteilten Mikrochips ergab ein deutlich verändertes gas-sensorische Verhalten der $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ beschichteten Sensorfelder gegenüber dem nackten SnO_2 -Detektor. Beim Vergleich der Empfindlichkeitskurven des Mikrochips mit denen der Test-sensoren ergab sich bei der katalytischen Beschichtung ein großer Unterschied (siehe Kap.8.2.2.4, S.80). So wurde das Sensorsignal bei den Testsensoren durch die CuO -Membran verstärkt, während beim Mikrochip eine starke Abschwächung des Sensorsignals erfolgte.

9.2.5 Detektion von Stickstoffdioxid (Mikrochip)

In Abb.58 werden die drei Empfindlichkeitskurven der drei unterschiedlichen Sensorfelder dargestellt. Die NO_2 -Konzentration variierte zwischen 1 und 40 ppm bei einer rel. Luftfeuchte von 50%. Um bei diesem Prüfgas ein positives Sensorsignal zu bekommen, wurde der Betrag von $|(G/G_0)-1|$ verwendet (siehe Gl.4).

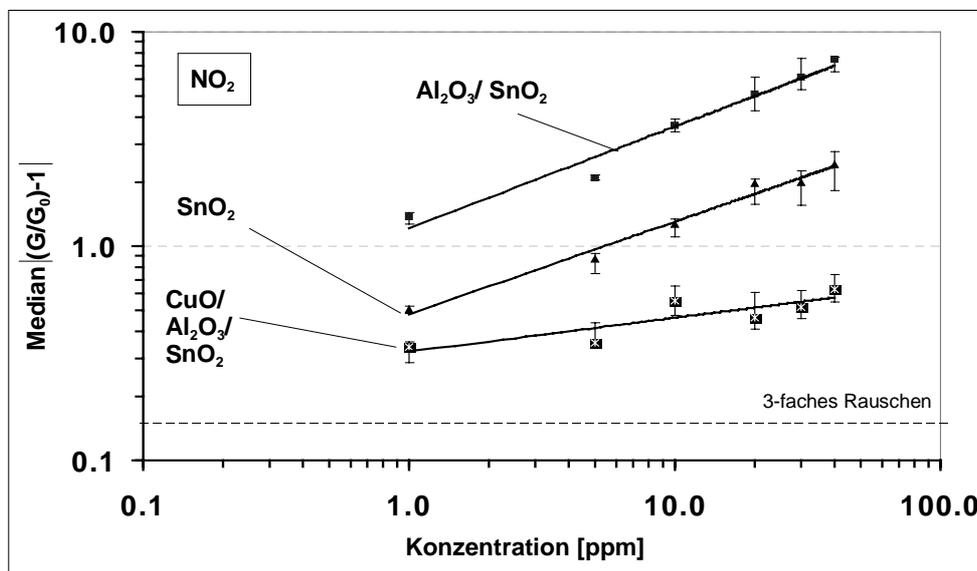


Abb.58: Drei Empfindlichkeitskurven eines dreifach unterteilten Mikrochips bei einer Betriebstemperatur von 350°C. Abgebildet sind die Medianwerte der Sensorsignale von SnO_2 -, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ - und $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ -Sensorfeldern für NO_2 (50% r.F.).

Besonders auffallend zeigt sich in Abb.58, daß die Empfindlichkeit der SnO_2 -Sensorfelder durch die Beschichtung mit Al_2O_3 angestiegen ist, während sich die logarithmische Empfindlichkeit nur gering von 0,43 auf 0,47 verändert hat. Wesentlich flacher verläuft die Kalibrierkurve der $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ beschichteten Sensorfelder mit einer Steigung von 0,16. In Tab.28 sind die sensorischen Parameter aller drei Sensorfelder dargestellt.

Tabelle 28: Vergleich der drei unterschiedlichen Sensorfelder hinsichtlich ihrer logarithmischen Empfindlichkeiten, ihrer Nachweisgrenzen und ihrer effektiven Ansprechzeit für NO_2 .

Sensorparameter	$\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$	SnO_2
Log.Empfindlichkeit	0,16	0,47	0,43
Nachweisgrenze [ppm]	<0,1	<0,1	0,1
t_{90} (100ppm) [sec]	60 ± 14	60 ± 12	15 ± 5

Ein Anstieg der Ansprechzeit von 15 sec auf 60sec sec resultiert durch die Beschichtung der SnO₂-Detektofläche mit Al₂O₃. Hingegen führt die zusätzliche Beschichtung mit den CuO-Streifen zu keiner weiteren Erhöhung.

Insgesamt wirken die beiden unterschiedlichen Beschichtungen invers auf das gasensorische Verhalten im Vergleich zu dem nackten SnO₂-Detektor. So verstärkt die Al₂O₃-Schicht die Sensorsignale, während die zusätzliche CuO-Membran eine Abschwächung ergibt. Das letztere konnte qualitativ auch bei Testsensoren festgestellt werden, jedoch nicht der Anstieg der Empfindlichkeit durch die Al₂O₃-Beschichtung.

9.2.6 Signalmuster eines unterschiedlich beschichteten Mikrochips

Bei den nachfolgenden Untersuchungen wurde ein dreifach unterteilter Mikrochip mit 40 Sensorelementen eingesetzt. Hierbei sind dieselben Prüfgase wie bei der Gasexposition bei dem Sensorarray aus 8 Testsensoren ausgewählt worden (siehe Kap.8.2.3, S.85). Zwischen den Reinluftphasen aus synth. Luft mit 50%r.F. wurde der Mikrochip jeweils 100 ppm CO bzw. Ethanol und einem Gasgemisch aus jeweils 100 ppm beider Prüfgase ausgesetzt. Die Auswertung der Daten erfolgte wie in Kap.3.3.2 (S.11) beschrieben. In Abb.59 sind die Werte der ersten beiden Hauptkomponenten gegeneinander aufgetragen. Mit angegeben ist die Varianz des Datensatzes, die in dem System enthalten ist. Die stationären Datenpunkte des gleichen Gas-pulses sind eingekreist worden, um die Zugehörigkeit besser darstellen zu können.

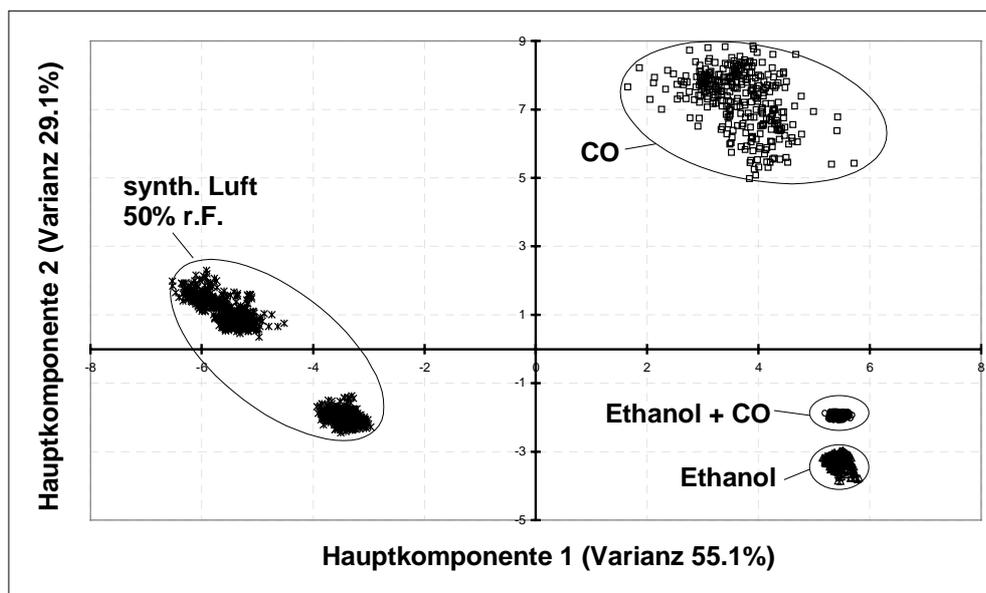


Abb.59: Hauptkomponentendiagramm der Signale bei 100 ppm CO und 100 ppm Ethanol und deren Mischung bei Einsatz eines dreifach unterteilten Gassensor-Mikrochips ohne und mit Al₂O₃- sowie CuO/Al₂O₃-Beschichtung (Sensortemperatur 350°C, 50%r.F.).

Ein unbeschichteter SnO₂-Mikrochip kann aufgrund der Homogenität der 40 Sensorelemente prinzipiell kein Gasgemisch unterscheiden. Mit einer Hauptkomponenten-Analyse

sollte nun überprüft werden, ob die Beschichtung des Mikrochips die Unterscheidung des Gasgemisches von den Einzelkomponenten ermöglicht. Desweiteren kann die Fähigkeit des Mikrochips mit 40 Sensorelementen mit dem Sensorarray aus acht Einzelsensoren verglichen werden. Es ist in Abb.59 zu erkennen, daß die Datenpunkte der Luftpulse von denen der Prüfgase klar abgetrennt sind. Desweiteren läßt sich feststellen, daß die Unterscheidbarkeit der Prüfgase untereinander überwiegend durch die zweite Hauptkomponente erfolgt. Der Nachweis von CO wird dadurch erschwert, daß bei einer Messung mit 100 ppm nur eine geringe Leitfähigkeitsänderung gemessen wird (siehe Kap.9.2.3, S.113). Dadurch entsteht ein ausgedehnter CO-Datenbereich, wie in Abb.59 dargestellt.

Nach einer Reinluftphase zeigt sich eine signifikante Änderung des Wertes der zweiten Hauptkomponente durch die Exposition mit 100 ppm Ethanol. Das höhere Sensorsignal bewirkt auch einen kleineren Bereich mit weniger Varianz als bei 100 ppm CO. Dadurch, daß das Sensorsignals von Ethanol dominiert, ergibt sich beim Gemisch aus beiden Gasen ein Bereich, der sich von dem Wert der zweiten Hauptkomponente nur geringfügig unterscheidet. Doch zeigt sich, daß sich über den Wert der ersten Hauptkomponente der Bereich des Gemischs von dem des reinen Ethanols klar abgrenzen läßt. Zusammenfassend ist festzustellen, daß ein SnO₂-Mikrochip, dessen Elemente durch die teilweise Beschichtung mit Al₂O₃ und CuO/Al₂O₃ sensorisch differenziert wurden, erfolgreich eingesetzt werden kann, um eine Unterscheidung des CO/Ethanol-Gemischs von reinem Ethanol und CO zu erreichen.

In Abb.60 sind die Gewichte der 40 Sensorelemente des dreifach unterteilten Mikrochips bei Exposition mit 100 ppm CO und 100 ppm Ethanol und deren Mischung dargestellt.

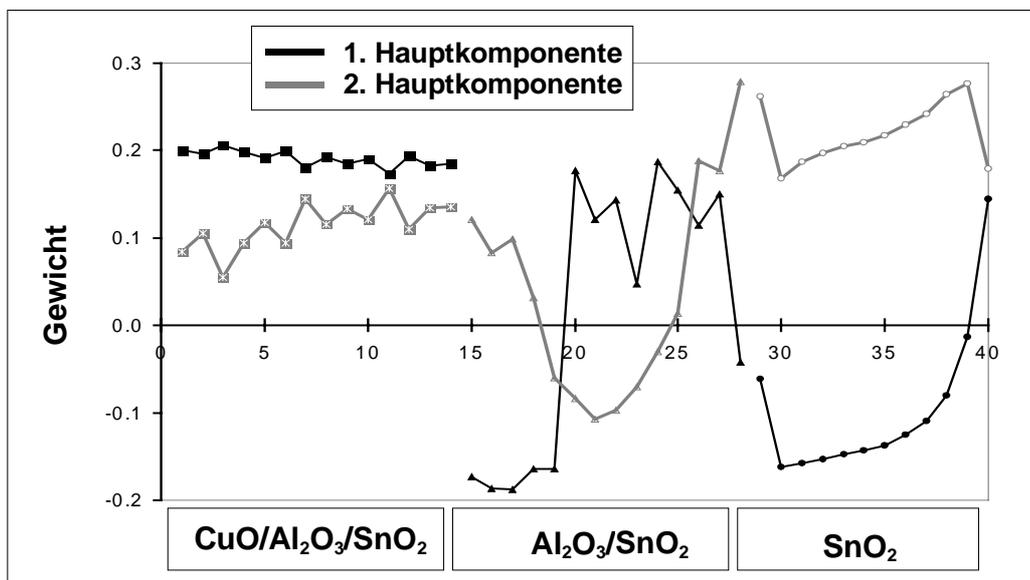


Abb.60: Gewichte der Hauptkomponenten 1 (schwarze Punkte) und 2 (graue Punkte) eines Gassensor-Mikrochips bei 100 ppm CO und 100 ppm Ethanol und deren Mischung bei Einsatz eines dreifach unterteilten Gassensor-Mikrochips ohne und mit Al₂O₃-, sowie CuO/Al₂O₃-Beschichtung. (Sensortemperatur 350°C, 50%r.F.).

Man erkennt in Abb.60, daß die erste Hauptkomponente überwiegend durch die Sensorelemente mit CuO-Beschichtung gebildet wird. Auch zeigen diese eine geringe Streuung der

Werte. Die Al_2O_3 -Beschichtung bewirkt eine starke Variation der Werte der Gewichte sowohl mit positiven als auch mit negativen Beträgen. Am wenigsten Einfluß auf die erste Hauptkomponente erfolgt durch die nackten Sensorelemente. Jedoch zeigt die zweite Hauptkomponente, daß die Gewichtung der der CuO-Beschichtung entspricht. Bei den anderen beiden Sensorfeldern mit Al_2O_3 - und $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Beschichtung beobachtet man ein ähnliches Verhalten wie bei der ersten Hauptkomponente. Aus dieser Auswertung läßt sich schließen, daß der Hauptanteil der Diskriminierung der Muster besonders auf eine $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Beschichtung zurückzuführen ist.

9.2.7 Bewertung der sensorischen Leistung

Zur Umsetzung der Ergebnisse aus den Testsensor-Untersuchungen wurden auf 29 von den insgesamt 40 Einzelsensorelementen 28 nm Al_2O_3 aufgebracht. Damit bedeckte das Trennschichtmaterial ca. $2/3$ der Fläche des SnO_2 -Detektorfeldes. Im Verlauf der weiteren Beschichtung wurden auf 14 dieser Sensorelemente CuO-Streifen mit einer Schattenmaske abgeschieden. Die Breite der Schlitze der Schattenmaske für die Abscheidung der CuO-Streifen betrug 40 μm bei einem Abstand von 150 μm . Mit einer SAM-Analyse konnte eine tatsächliche Breite von 83 μm und ein Abstand von 107 μm festgestellt werden. Bei Leitfähigkeitsmessungen zeigte sich, daß nur durch die streifenförmige Anordnung parallel zu den Platinelektroden ein Kurzschluß vermieden werden konnte. Mit Hilfe der beiden Beschichtungen war es möglich, einen Mikrochip mit drei verschiedenen Sensorfeldern zu realisieren. Nach der Schichtpräparation und Charakterisierung des dreifach unterteilten Mikrochips wurden gassensorische Untersuchungen mit fünf unterschiedlichen Gasen durchgeführt.

So wurde bei Ethanol die hohe Empfindlichkeit des unbeschichteten Detektors, die sowohl auf die Oxidation von Ethanol als auch durch die Störung des Gleichgewichts der adsorbierten Sauerstoff- und Hydroxylspezies durch die funktionelle Gruppe des Alkohols zurückzuführen ist, durch die Verwendung einer Al_2O_3 -Beschichtung, stark herabgesetzt. Eine weitere Beschichtung mit CuO wirkte sich nochmals auf das Detektionsverhalten aus, da sie die Empfindlichkeit des Detektors durch eine Katalysereaktion vermindern konnte.

Bei Propan wurde das Nachweisverhalten der Sensorelemente mit einer Al_2O_3 -Trennschicht, gegenüber dem nackten SnO_2 -Sensorfeld, bei hohen Konzentrationen sogar erhöht. Setzt man hingegen eine $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Membran ein, wurde diese verbesserte Empfindlichkeit, durch Adsorptionsvorgänge und Katalysereaktionen innerhalb der CuO-Schicht, unter die der nackten SnO_2 -Sensorelemente abgeschwächt. Somit läßt sich die Empfindlichkeit des unbeschichteten SnO_2 -Detektors sehr stark durch eine Katalysmembran beeinflussen.

Im Fall von Kohlenmonoxid führte die 28 nm dicke Al_2O_3 -Beschichtung zu einer Erhöhung der Gasempfindlichkeit. Wenn auf die Al_2O_3 -Schicht zusätzlich eine CuO-Membran

aufgetragen wurde, kam es zu einer Abschwächung des Gasnachweises. Hierbei war aber die Empfindlichkeit immer noch höher als die der nackten Sensorelemente. Bei Toluol wurde durch die Beschichtung des Detektors mit Al_2O_3 ein geringfügig abgeschwächter Gasnachweis festgestellt. Eine weitere starke Erniedrigung des Sensorsignals erfolgte durch die $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Beschichtung in Folge von einer veränderten Gasadsorption als auch von Katalysereaktionen.

Bei Stickstoffdioxid war, entgegen der Erwartung, –wie die Testsensoren zeigten sollte es die Membran ungehindert passieren können– eine starke Empfindlichkeitsänderung durch beide Schichten festzustellen. Offensichtlich wird die Detektion von NO_2 , das nur eine Leitfähigkeitsänderung durch Adsorption hervorrufen kann, sehr stark durch die Erstbeschichtung mit Al_2O_3 erhöht. Bei einer zusätzlichen CuO -Membran war dagegen aufgrund der veränderten Adsorptionsschicht eine geringere Empfindlichkeit als bei den SnO_2 -Sensorfeldern festzustellen. Insgesamt läßt sich feststellen, daß bei der Detektion von den verschiedenen Gasen durch eine Al_2O_3 - und $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Beschichtung eine veränderte Empfindlichkeit im Vergleich zum nackten SnO_2 -Detektor erreicht wurde. Daraus läßt sich schließen, daß in Anwesenheit von unterschiedlichen Gasen auch die Selektivität durch die beiden Beschichtungen beeinflusst werden kann.

Durch die dreifache Unterteilung der SnO_2 -Detektorfläche ergibt sich an jedem einzelnen Feld ein unterschiedliches Detektionsverhalten für die untersuchten Gase. Durch eine Al_2O_3 -Beschichtung eines Metalloxidsensors wird der direkte Kontakt der signalgebenden Schicht zur Gasatmosphäre unterbunden. Dies hat zur Folge, daß sich das Nachweisverhalten bei Ethanol und NO_2 stark verändert. Auch ist anzunehmen, daß sich ein verändertes Adsorptionsgleichgewicht an der Al_2O_3 -Trennschicht ausbildet, das den Gasdurchtritt zur Detektionsschicht steuert. Die Erhöhung der Sensorsignale bei Propan, CO und NO_2 durch die Trennschicht ist mit einer stärkeren Adsorption als auf der reinen SnO_2 -Schicht erklärbar.

Daneben wird der Zugang zum Detektor bei allen Gasen über die Al_2O_3 -Membran durch Diffusionsvorgänge geregelt. An den Sensorelementen mit CuO -Beschichtung wird hingegen sowohl durch eine unterschiedliche Adsorption der Gase als auch durch die Möglichkeit einer katalytischen Reaktion die Empfindlichkeit beeinflusst. Der Katalysator kann unter Verwendung von adsorbierten Sauerstoff organische Gase zu CO_2 oxidieren. Mit FT-IR-Messungen an dreischichtigen Testsensoren konnte gegenüber den Sensoren mit einer Al_2O_3 -Beschichtung eine Erhöhung der CO_2 -Produktion festgestellt werden. Damit scheint die katalytische Aktivität der CuO -Schicht auf dem Mikrochip bei allen vier organischen Gasen mit einem verminderten Sensorsignal zu korrelieren.

Die Ansprechzeiten wurden durch die 28 nm dicke Al_2O_3 -Beschichtung gegenüber den nackten Sensorelementen leicht erhöht. Trotz der fast doppelt so dicken CuO -Schicht erzielte man durch die streifenförmigen Anordnung eine nur geringfügig höhere Ansprechzeit. Die beiden sensorischen Parameter –Empfindlichkeit und Ansprechzeit– zeigten, daß das Be-

schichten eines Metalloxidsensors mit zwei chemisch unterschiedlichen Oxiden eine Möglichkeit darstellt, die Selektivität eines nackten SnO₂-Detektors entscheidend zu beeinflussen.

Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsprüfung der Testsensoren konnten bei allen Prüfgasen qualitativ nicht auf das dreifach unterteilte Mikrosystem übertragen werden. Ein Grund hierfür könnte die sehr unterschiedliche Sensorgeometrie dieser beiden SnO₂-Gassensortypen sein. So wurde bei den Testsensoren der elektrische Kontakt für die Leitfähigkeitsmessung auf den Platinelektroden hergestellt. Aus diesem Grund durften die Platinelektroden nicht vollständig mit dem isolierenden Trennschichtmaterial bedeckt werden. Beim Mikrochip hingegen wurden die Elektroden an der Seite kontaktiert. Dieser Bereich wurde bei einer Beschichtung mit Al₂O₃ durch eine Schattenmaske abgedeckt, und es erfolgte eine vollständige Bedeckung der Platinelektroden auf dem Detektorfeld. Dadurch, daß es nun zu keiner direkten Adsorption von Gasen auf der Elektroden mehr kommt, kann sich möglicherweise auch ein großer Unterschied in der Empfindlichkeit der einzelnen Gase im Vergleich zu den Testsensoren ergeben. Ein weiterer Grund hierfür ist die CuO-Dicke der Testsensoren, die nur halb so groß ist wie die des Mikrochips. Auch wichtig erscheint die Tatsache, daß das Verhältnis der Fläche der CuO-Beschichtung zu der SnO₂-Beschichtung nicht übereinstimmt. Bei den Testsensoren bedeckt die CuO-Schicht 80% der SnO₂-Detektionsschicht, während es beim Mikrochip 40% sind. Insgesamt zeichnete sich aber durch die zweifache Beschichtung des Mikrochips eine viel größere Empfindlichkeitsbeeinflussung der einzelnen Gase ab als von den Testsensoren erwartet werden konnte.

Mit Hilfe einer Hauptkomponenten-Analyse wurde deutlich, daß durch einen dreifach unterteilten Mikrochip die Fähigkeit besteht, ein Gemisch aus CO und Ethanol von dem des reinen Alkohol und reinem CO zu unterscheiden. Die markante Unterschiedlichkeit der Muster machte auch deutlich, daß Mischungen anderer Konzentrationsverhältnisse signifikant unterschiedliche Muster haben sollten, so daß eine quantitative Bestimmung des Mischverhältnisses am Signalmuster möglich erscheint. Insgesamt läßt sich zusammenfassen, daß ein Mikrochip mit 40 Sensorelementen durch eine Beschichtung, sowohl mit Al₂O₃ als auch mit CuO/Al₂O₃, prinzipiell zur Unterscheidung von Gasen befähigt wird.

Die Absicht der Katalysemembran war die Totaloxidation von CO oder anderer organischer Gase zu CO₂. Dies konnte allerdings nicht erreicht werden, weil entweder die Dicke des CuO-Films nicht dafür ausreichte oder die katalytische Aktivität des Kupferoxids dies nicht erlaubte. Auch könnte das Gleichgewicht der exothermen Katalysereaktion bei einer übliche Sensorbetriebstemperatur von 350°C auf Seite der Edukte liegen und somit eine vollständige Umsetzung der Analytgase zu CO₂ verhindern.

10 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, eine katalytisch aktive Membran auf SnO₂-Leitfähigkeits-Gasdetektoren aufzubringen, um damit die Nachweiselektivität eines Gassensorsystems zu steuern. Dies sollte durch einen dreischichtigen Sensoraufbau realisiert werden, wobei als katalytisch wirksame Komponente Kupfer-(+II)-Oxid über einer Trennschicht aufzubringen war. Kupferoxid wurde ausgewählt, weil es eine hohe katalytische Aktivität für die Totaloxidation organischer Gase besitzt. Damit wurde die Absicht verfolgt, eine Oxidation von organischen Gasen zu bewirken, um durch die umgewandelten Gase am SnO₂-Detektor ein verändertes Sensorsignal zu erhalten. So würde eine Totaloxidation von organischen Gasen zu CO₂ am SnO₂-Detektor nur noch ein geringes Sensorsignal hervorrufen. Auf diese Weise würde die Selektivität für andere nicht beeinflusste Gase erhöht.

Die hohe katalytische Aktivität ist hierbei von einer höheren elektrischen Leitfähigkeit begleitet als die des SnO₂. Aus diesem Grund war eine möglichst passive Trennschicht notwendig, die die Messung von Leitfähigkeitsänderungen allein am SnO₂ ermöglicht. Darüber hinaus war die Dicke der Katalysator- und Trennschicht möglichst gering zu halten, um eine hohe Gaspermeabilität zu erreichen. Dazu wurden Dreischichtsysteme hergestellt, deren Vertikalstruktur mit SNMS-Tiefenprofilen (Sekundär-Neutralteilchen-Massenspektroskopie) und RBS-Messungen (Rutherford-Rückstreu-Spektroskopie) überprüft wurde. Mit den beiden Analysemethoden XPS (Röntgenangeregte Photoelektronen-Spektroskopie) und SFM (Rasterkraft-Mikroskopie) wurde sowohl die Trenn- als auch die Kupferoxid-Schicht auf chemische Konsistenz und morphologische Beschaffenheit der Oberflächen untersucht. Um die gassensorische Leistungsfähigkeit der Beschichtungen im Vergleich zu nackten SnO₂-Sensoren zu überprüfen, wurden drei verschiedene Testsensoren hergestellt: Nackte SnO₂-Sensoren, SnO₂-Sensoren mit Trennschicht und SnO₂-Sensoren mit Trennschicht und einer Katalyseschicht. Diese wurden verschiedenen Prüfgasatmosphären ausgesetzt, um den Einfluß der Beschichtungen auf die Nachweiselektivität mit nackten SnO₂-Sensoren vergleichen zu können. Nach Optimierung der Schichtzusammensetzung wurde ein Gassensor-Mikrochip mit drei unterschiedlich beschichteten Bereichen hergestellt, in dem ein Drittel der 40 Sensorelemente unbeschichtet blieb, ein weiteres Drittel nur mit Trennschicht und das letzte Drittel noch zusätzlich mit CuO-Schicht ausgerüstet war.

Es wurden vier unterschiedliche Trennschichtmaterialien (SiO₂, Al₂O₃, CeO₂ und MgO) mit elektrisch isolierenden Eigenschaften erprobt. Für die räumliche Trennung von Detektions- und Katalyseschicht, sowie für die Stabilität der Schichtgrenzen bei üblichen Sensorbetriebs-temperaturen von 350°C, ist eine dicke Trennschicht wünschenswert. Da die Gasdurchlässigkeit jedoch eine möglichst geringe Schichtdicke erfordert, war ein Optimum zu finden. Bei diesem Präparationsverfahren wurden die drei Schichten unmittelbar nacheinander aufgetragen.

Danach erfolgte die Untersuchung der Vertikalstruktur der Dreischichtsysteme mit SNMS-Tiefenprofilen, sowohl nach der Herstellung, als auch nach einer dreimonatigen Wärmebehandlung bei 350°C. Beim Einsatz von vier durch Sputtern deponierten Trennschichtmaterialien (SiO_2 , Al_2O_3 , CeO_2 und MgO) wurde deutlich, daß nach der Herstellung eine Schichtdicke von ca. 15 nm ausreicht, um eine Trennung von Katalyse- und Detektionsschicht, zu gewährleisten. Nach der Wärmebehandlung bei 350°C stellte sich jedoch heraus, daß das Kupfer bei jedem der vier Trennschichtmaterialien bis in die Detektionsschicht eindiffundiert. Auch die Aufbringung der SiO_2 - und Al_2O_3 -Trennschicht durch chemische Gasphasenabscheidung (CVD) konnte die Kupfer-Diffusion im Zuge der Wärmebehandlung nicht verhindern.

Aus diesem Grund wurde ein modifiziertes Präparationsverfahren entwickelt, bei dem nach jeder Beschichtung eine zweitägige Zwischentemperung der abgeschiedenen Dünnschichten bei einer Temperatur von 350°C erfolgte. Die Auswahl des Trennschichtmaterials wurde bei diesen Untersuchungen auf SiO_2 und Al_2O_3 beschränkt. Um die Stabilität für den Sensorbetrieb zu prüfen, wurden die beiden Dreischichtsysteme drei Monate bei 350°C getempert. Danach wurde deutlich, daß im Fall des $\text{CuO}/\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ -Schichtsystems die Kupfer-Diffusion im Vergleich zum nicht zwischengetemperten Schichtsystem zwar verringert, aber nicht verhindert worden ist. Die geforderte Stabilität der Schichtgrenzen wurde ausschließlich durch die Zwischentemperung des $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ -Schichtsystems erreicht. Zusätzliche RBS-Analysen bestätigten die Ergebnisse aus den SNMS-Untersuchungen. Bei der Analyse des zwischengetemperten Al_2O_3 mit SFM stellte sich die gleiche Rauigkeit dieser Schicht heraus, wie sie bereits bei der Untersuchung unmittelbar nach der Herstellung zu beobachten war. XPS-Untersuchungen ergaben, daß die Oberfläche erst nach der Zwischentemperung ein O/Al Verhältnis erreicht, das stöchiometrischem Al_2O_3 entspricht. Durch den zusätzlichen Sauerstoff konnte die Grenzfläche bei einer anschließenden CuO -Beschichtung und Wärmebehandlung so stabil gemacht werden, daß sie die Cu -Diffusion verhindern konnte.

Kupferoxid wurde durch HF-Sputtern mit einem metallischen Target in einer Reaktivgasatmosphäre von 20% Sauerstoff in Argon bei $1 \cdot 10^{-3}$ mbar abgeschieden. Mit XPS-Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß das Präparationsziel erreicht worden ist: Es gelang zweiwertiges Kupferoxid herzustellen, das für hohe katalytische Aktivität bei der Totaloxidation von organischen Bestandteilen bekannt ist.

Zur Prüfung der gassensorischen Eigenschaften wurden drei Typen von Testsensoren (SnO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ und $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$) Atmosphären mit definierten Konzentrationen von Propan, CO , Toluol, Ethanol und NO_2 ausgesetzt und die Veränderungen der SnO_2 -Leitfähigkeit beobachtet. Verglichen mit unbeschichteten SnO_2 -Sensoren findet durch eine 30 nm dicke CuO -Beschichtung auf einer 28 nm dicken Al_2O_3 -Schicht eine starke Abschwächung der Empfindlichkeit für Ethanol und NO_2 statt. Der Toluol- und CO -Nachweis wird hingegen verstärkt, während Propan mit und ohne Beschichtung des Zinndioxids ähnliche Sensorsignale hervorruft. Die Ansprechzeiten sind bemerkenswerterweise bei Ethanol gleich geblieben, während bei Toluol und CO durch jede der beiden Schichten eine allerdings geringfügige Erhöhung der

Ansprechzeiten festgestellt wurde. Eine Ausnahme war hierbei Propan, welches eine annähernd gleiche Ansprechzeit der Sensoren mit einer Al_2O_3 - und $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Beschichtungen bewirkt. Bei NO_2 stieg sie durch die einfache Beschichtung signifikant an, während durch die weitere Beschichtung mit CuO keine Erhöhung der Ansprechzeit beobachtet wurde. Desweiteren konnte an einem Sensorarray aus acht Einzelsensoren aus drei unterschiedlichen Sensortypen durch eine Hauptkomponenten-Analyse modellhaft gezeigt werden, daß es durch die Beschichtung von SnO_2 -Sensoren möglich ist, CO , Ethanol und ein Gemisch aus beiden zu diskriminieren.

Um den Einfluß der Schichtdicken zu beurteilen, sind SnO_2 -Sensoren mit einer Al_2O_3 -Schichtdicke von 57 nm und 28 nm hergestellt worden. Auf letztere wurden außerdem 2 bzw. 30 nm CuO aufgebracht. Zusätzlich zu diesen vier Sensoren wurden unbeschichtete SnO_2 -Sensoren eingesetzt, um deren Sensorsignale bei einer Konzentration der organischen Gase von 500 ppm zu vergleichen (NO_2 : 10 ppm). Bei der Al_2O_3 -Trennschicht war mit steigender Schichtdicke immer eine Abschwächung des Sensorsignals zu beobachten. Die hohen Ansprechzeiten der 57 nm dicken Al_2O_3 -Schicht deuten gleichfalls auf eine passive Wirkung der Schicht hin. Hingegen waren bei der gleich dicken $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Beschichtung mit jeweils ca. 30 nm stets deutlich geringere Ansprechzeiten bei allen untersuchten Prüfgasen zu beobachten. Bei Toluol und CO führte die dickere CuO -Schicht zu einer Verstärkung, während die 2 nm dicke Schicht eine Abschwächung des Sensorsignals ergab. Die unterschiedliche Beschichtung bewirkt also bei diesen beiden Gasen eine starke Änderung der Selektivität. Bei Propan ergibt sich unabhängig von der CuO -Dicke ein nahezu gleiches Signal. Bei Ethanol und NO_2 läßt sich aufgrund des Wechselwirkungsmechanismus bei der Signalgebung vor allem durch die Al_2O_3 -Beschichtung eine Veränderung des Nachweisverhalten bewirken.

Mit FT-IR-Messungen, die simultan zur Bestimmung der Leitfähigkeit durchgeführt worden sind, wurde die katalytische Eigenschaft der CuO -Membran genauer untersucht. Es war zu prüfen, ob tatsächlich durch die CuO -Membran eine CO_2 -Bildung in der Katalyseschicht stattfindet und somit eine Absenkung des Sensorsignals herbeiführt. Bei allen vier untersuchten Gasen ergab sich durch Al_2O_3 -Beschichtung eines SnO_2 -Metalloxidsensors ein Absinken der CO_2 -Konzentration im Abgasstrom der Sensoren. Gleichzeitig erfolgte bei allen vier organischen Gasen ein Absinken des Sensorsignals von Al_2O_3 beschichteten Sensoren gegenüber den nackten Sensoren. Demzufolge wirkt die Al_2O_3 -Schicht als chemisch inertes Filter, das den Zugang der Gase zum SnO_2 -Detektor erschwert, allerdings in unterschiedlichem Ausmaß. Wurde zusätzlich eine CuO -Schicht aufgebracht, konnte –wie erwartet– eine erhöhte CO_2 -Produktion gegenüber der Al_2O_3 -Beschichtung festgestellt werden. Zugleich ist bei Ethanol und Propan ein vermindertes Sensorsignal beobachtet worden. Dieses stimmt mit der Absicht überein, daß in der CuO -Schicht die Analytmoleküle zu CO_2 oxidiert werden sollen, um sie auf diese Weise dem Nachweis am Detektor zu entziehen. Doch bei CO und Toluol wurde –im Gegensatz dazu– ein größeres Sensorsignal erzielt als bei den nackten SnO_2 -Sensoren. In diesem Fall könnte neben der CO_2 -Bildung zusätzlich noch eine verstärkte Adsorption auf CuO verglichen mit SnO_2 zur Änderung der sensorischen Eigenschaften beitragen.

Die Voruntersuchungen an den beschichteten Testsensoren dienten schließlich zur Übertragung der Ergebnisse auf einen Gassensor-Mikrochip, welcher am Institut für Instrumentelle Analytik am Forschungszentrum Karlsruhe entwickelt worden ist. Der 40 Sensorelemente umfassende Mikrochip wurde in drei unterschiedliche Felder unterteilt. Dazu wurde ca. 2/3 des Detektorfeldes mit 28 nm Al_2O_3 beschichtet und auf ca. 1/3 dieser Trennschichtfläche wurde eine 58 nm dicke streifenförmige CuO-Membran aufgebracht. Zur sensorischen Prüfung standen somit drei Sensortypen in mehrfacher Ausfertigung auf einem Mikrochip zur Verfügung.

Bei allen vier Gasen –Ethanol, Propan CO und Toluol– war eine starke Reduzierung der Empfindlichkeit der Sensorfelder mit der katalytisch aktiven CuO-Membran gegenüber dem unbeschichteten SnO_2 -Detektorfeld festzustellen. Durch die Al_2O_3 -Beschichtung konnte bei NO_2 , CO und Propan eine Verstärkung des Sensorsignals im Vergleich zu einem unbeschichteten SnO_2 -Detektorfeld erreicht werden. Die effektive Ansprechzeit betrug bei den organischen Gasen bei allen Sensorfeldern <35 sec, während sie bei NO_2 durch die geringere Konzentration (10 ppm) bei den beiden Beschichtungen deutlich angestiegen ist. Mit Hilfe einer Hauptkomponenten-Analyse konnte gezeigt werden, daß die 40 Sensorelemente eines Mikrochips, welche teilweise mit Al_2O_3 und einer Doppelschicht aus CuO/ Al_2O_3 beschichtet worden sind, die Fähigkeit besitzen, ein CO/Ethanol Gasgemisch trotz der Dominanz des Alkoholsignals von den beiden Einzelgasen zu diskriminieren.

Die gassensorischen Untersuchungen haben gezeigt, daß die CuO-Membran eine erhebliche Empfindlichkeitsveränderung im Vergleich zum nackten Zinndioxid ergibt. Ebenfalls kann eine Dickenvariation das Selektionsvermögen der Sensoren deutlich beeinflussen. Insofern erscheint ein CuO-Dickegradient auf einem Mikroarray vorteilhaft, um damit das Ansprechverhalten der einzelnen Sensoren eines Zinndioxidarrays zu differenzieren. Dadurch könnte die Selektivität der Sensorelemente des Mikrochips kontrolliert variiert werden, wobei eine Empfindlichkeitsvariation von Abschwächung bis Verstärkung erreicht werden kann. Es ist ferner denkbar einen Temperaturgradienten einzusetzen, um die 40 Sensorfelder zusätzlich zu differenzieren. Möglich erscheint außerdem der Einsatz eines noch stärker wirkenden Oxidationskatalysators wie beispielsweise Kupfer-Mangan-Oxid. Grundsätzlich machen die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen deutlich, daß die Selektivität der Gasdetektion von Leitfähigkeitssensoren durch die Beschichtung mit einer Trennschicht und einer katalytischen Kupferoxid-Membran vorteilhaft beeinflußt werden kann. Es wurde zum ersten Mal ein Dünnschichtsensor entwickelt, der einen dreischichtigen Vertikalaufbau mit einer katalytischen Membran besitzt.

11 Literatur

- [1] Göpel W., *Sensors: a comprehensive survey*, Chem. And biochem. Sensors, Vol.3, VCH Weinheim (1979)
- [2] Madou M.J., Morrison S.R., *Chemical Sensing with Solid State Devices*, Academic Press, (1989)
- [3] Steiner K., Boubnov Y., Göpel, W., *SnO₂-Gassensoren in Dünnschichttechnologie*, Technisches Messen, **4**, 145-151 (1995)
- [4] Kohl D., *The Role of Noble Metals in the Chemistry of Solid Gas Sensors*, Sensors and Actuators B, **1**, 156-158 (1990)
- [5] Spivey J.J., *Complete Catalytic Oxidation of Volatile Organics*, Catalysis, **8**, 157-203 (1989)
- [6] Ruge I., Mader, H., *Halbleiter Technologie*, Springer Verlag Berlin (1991)
- [7] Moseley P.T., Tofield B.C., *Solid State Gas Sensors*, Adam Hilger, Bristol and Philadelphia (1987)
- [8] Sermon P.A., Bond G.C., Catal. Rev. **8**, 211 (1973)
- [9] Yamazoe N., *New approaches for improving semiconductors gas sensors*, Sensors and Actuators B5, 7-19 (1991)
- [10] Thomas J.M., Thomas W.J., *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH Weinheim (1997)
- [11] Bond G.C., *Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications*, Oxford Chemistry series (1990)
- [12] Windischmann H., Mark P., J. Electrochem. Soc, **126**, **4**, 627 (1979)
- [13] Göpel W., Hesse J., Zemel J.N., *Sensors: a comprehensive survey*, Vol. 1, VCH Weinheim (1989)
- [14] Kaiser H., *Zum Problem der Nachweisgrenze*, Z. anal. Chem., **209**, 25 (1965)
- [15] Beebe K.R., Kowalski B.R., *An Introduction to Multivariate Calibration and Analysis*, Anal. Chem, **59**, 1007A-10 17A (1987)
- [16] Henrion R., Henrion G., *Multivariate Datenanalyse*, Springer Verlag, Berlin (1995)
- [17] Rupprecht M., *Multivariate Kalibrationsmethoden zur Korrektur von Interferenzen bei der ICP-MS-Analytik auf die Bestimmung von Radionukliden in Beton*, Promotionsarbeit TU München (1995)
- [18] Frey H., *Vakuumbeschichtung Band 1+ 2*, VDI Verlag (1995)

- [19] Bunshah R.F., *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, Noyes Publications, New Jersey (1994)
- [20] Atkins P.W., *Physikalische Chemie*, VCH Weinheim (1988)
- [21] Rajesh H., Ozkan U.S., *Complete Oxidation of Ethanol, Acetaldehyd and Ethanol/Methanol Mixtures over Copper Oxide and Copper Chromium Oxide Catalysts*, *Ind. Eng. Res.*, **32**, 1622-1630 (1993)
- [22] Severino F., Brito J., Carias O., Laine J., *Comparative Study of Aluminium-Supported CuO and CuCr₂O₄ as Catalysts for CO Oxidation*, *Journal of Catalysis*, **102**, 172-179 (1986)
- [23] Heyes C.J., Irwin G.I., Johnson H.A., Moss R.L., *The catalytic Oxidation of Organic Polutants Butanal Methylmerkaptan*, *J. Chem Tech Biotechnol*, **32**, 1025-1033 (1982)
- [24] Lintz H.G., Wittstock K., *Katalytische Nachverbrennung lösemittelbeladener Abluft an Nichtedelmetallkatalysatoren*, Bericht KFK-PEF 121 (Juni 1994)
- [25] Benninghoven A., Rüdener F., Werner H.W.; *Secondary Neutral Mass Spectroscopy*, *Chem. Anal.*, **86**, Wiley Chichester (1987)
- [26] Herrmann D., *Schichtdickenmessung*, R. Oldenbourg Verlag, München (1993)
- [27] H. Oechsner. In H. Oechsner (Hrsg.), *Thin Film and Depth Profile Analysis*, Band **34** aus Topics in Current Physics, Springer Verlag Berlin (1984)
- [28] Schuricht J., *Tiefenauflösende Analyse von Außenluftaerosolpartikel mit Sekundärmassenspektroskopie*, Promotionsarbeit Universität Karlsruhe (1995)
- [29] Sommer M., *Verbesserung der Elementquantifizierung mit Sekundärteilchen-Massenspektrometrie*, Promotionsarbeit Universität Karlsruhe (1996)
- [30] Jenett H., Hodoroba V.-D., Börner H.; *Positive and Negative Secondary Ions in the High-Frequency Sputtering Mode (HFM) of HF-Plasma SNMS*; Proceedings of the 11th Intern. Conf. On Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS XI, Orlando, Florida 7.-12. Sept.97; Ed.: G. Gillen, R. Laureau, J.Bennett, and F. Stevens; John Wiley & Sons
- [31] Fichtner M., Goschnick J., Schmidt U.C., Schweiker A., Ache H.F., *Quantitative analysis of ionic solids by secondary neutral mass spectrometry*, *J.Vac.Sci.Technol. A10* (2), (1992)
- [32] Briggs D., Seah M.P. (ed.), *Practical Surface Analysis by Auger- and X-Ray Photo-Electron Spectroscopy*, Wiley Chichester (1983)
- [33] Shirley D.A., *High resolution X-ray Photoemission Spectrun of Valence Bands of Gold*, *Phys. Review B*, **5**, 4709 (1972)
- [34] Scofield J.H., *Hartree-Slater Subshell Photoionization Cross-Section at 1254 and 1487 eV*, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **8**, 129-137 (1976)

- [35] Feldman L.C., Mayer J.W., *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*, North-Holland (1986)
- [36] Binnig C., Quate C., Gerber C., *Atomic Force Microscope*, Phys. Rev Lett., **56**, 930 (1986)
- [37] Sarid D., Elings V., *Review of Scanning Force Microscope*, Journal of Vacuum Science and Technology, **B9** (2), 414 (1991)
- [38] NanoScopeIII, Instruction Manual, Multimode Scanning Probe Microscope, Manual Version 1.3, Multimode SPM Manual, Digital Instruments Co, Santa Barbara (1993)
- [39] Althainz P., Goschnick J., Ehrmann S., Ache H.J., *Multisensor microsystem for contaminants in air*, Sensors and Actuators B33 (1996) 72-76
- [40] Sachs L., *Angewandte Statistik*, Springer Verlag, Berlin (1984)
- [41] Niedmansverdriet J.W., *Spectroscopy in catalysis*, VCH Weinheim (1995)
- [42] Günzler H., Heise H.M. Heise, *IR-Spektroskopie*, VCH Weinheim (1996)
- [43] *Instruction Manual for Gasmeter FT-IR Gas Analyser*, Temet Instruments
- [44] Handbuch für Stickoxidmeßgerät, Rhode-Schwarz, Köln
- [45] Handbuch für HFM-Sputtereinheit HFM-PS, Specs, Berlin
- [46] Sommer D., Essing A., *Parameteroptimierung für die Analyse dicker Emailsichten*, Konferenzband INA-User-Treffen (1996)
- [47] Savitzky A., Golay M.J.E., *Smoothing and Differentiation of data by Simplified Least Squares Procedures*, Analytical Chemistry, Vol. 36, No.8, 1627-1639 (1964)
- [48] Hofmann, S., Sanz J.M., *Thin Film and Depth Profile Analysis*, Top. Curr Phy. 37, 48-62 Springer Verlag (1984)
- [49] XTC/2 and XTC/C Operator's Manuel, Leybold Inficon Inc.
- [50] Bruns M., Klewe-Nebenius H., Ache H.J., *ECASIA 97, 7th European Conference on Application of Surface and Interface Analysis*, 967-970, Wiley Chichester (1997)
- [51] Doolittle L.R., Nucl. Instr. Meth., B 15, 227 (1986)
- [52] Jede R., Peters H., Dünnebieer G., Kaiser U., Meier S., Ganschow O., *Analyse dünner Schichten mittels Massenspektrometrie zerstäubter Neutralteilchen*, Technisches Messen, **11**, 407-413 (1986)
- [53] William S.R., *CVD of Nonmetals*, VCH Weinheim (1996)
- [54] Dahlke A.E.M., *Modifizierung von SnO₂-Gasdetektoren durch Beschichtung mit selektiv permeablen SiO₂-Membranen*, Promotionsarbeit Universität Karlsruhe (1996)

- [55] Ehrmann S., *Gassensormikrosystem auf der Basis SiO₂-beschichteter SnO₂-Leitfähigkeitsdetektoren*, Promotionsarbeit Universität Karlsruhe (1997)
- [56] Frietsch M., *Selektiv permeable Aluminiumoxid-Membranen für Metalloxid-Gasdetektoren*, Promotionsarbeit Universität Karlsruhe (1997)
- [57] Rees W. S., *CVD of Nonmetals*, VCH Weinheim (1996)
- [58] Morosanu C.E., *Thin Films by Chemical Vapour Deposition*, Elsevier, Amsterdam (1990)
- [59] Holleman A.F., *Lehrbuch der anorganischen Chemie / Holleman-Wiberg*, Walter de Gruyter Verlag, Berlin (1985)
- [60] Reti F., Fleischer M., Gerblinger J., Lampe U., Varhegyi E.B., Perczel I.V., Meixner H., Giber J., *Comparison of the water effect on the resistance of different semiconducting metal oxides*, Sensors and Actuators B 26-27 (1995) 103-105
- [61] Wang S.Q., *Diffusion barrier properties of TiW between Si and Cu*, J. Appl. Phys. **73**, 2301-2320 (5) März (1993)
- [62] Poate J.M., Tu K.N., Mayer J.W., *Thin Films-Interdiffusion and Reactions*, Wiley-Interscience, New York (1983)
- [63] Vogt M., Drescher K., *Barrier behaviour of plasma deposited silicon oxide and nitride against Cu diffusion*, Applied Surface Science 91, 303-307 (1995)
- [64] Goschnick J., Maas D., Schuricht J., Ache H.J., *Depth-profiles within glass samples from anodic bonding experiments with copper using SNMS*, Fres J. Anal Chemistry **346**, 323-326 (1993)
- [65] Pawlik D., Oppolzer H. Hillmer T., *Charakterization of thermal oxides grown on TaSi₂/ polysilicon films*, J. Vac. Sci Technol., B 3(2), 492-499 (1985)
- [66] „Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy“, Perkin Elmer, Physical Electronic Division, Eden Prairie, Minnesota, U.S.A. (1979)
- [67] Iijima Y., Niimura N., Hiraoka K., Surf. Interface Anal. **24** (1996) 193
- [68] Panzner G., Egert B., Schmidt H.P., Surf Interface Anal. **151** (1985) 400
- [69] Kohl D., *Surface Processes in the Detection of Reducing Gases with SnO₂ based Devices*, Sensors and Actuators , **18**, 71-113 (1989)
- [70] Schütt G., *Untersuchung von kompakten und granularen Wolframoxid-Schichten als Gassensoren*, Promotionsarbeit Universität Karlsruhe (1997)
- [71] Ehrmann S., *KAMINA Gassensorik für Massenprodukte durch die Karlsruher Mikronase*, MessTec 4, (1998) GIT-Verlag Darmstadt, im Druck
- [72] Little L.H., *Infrared Spectra of Adsorbed Species*, Academic Press, London (1966)

12 Anhang

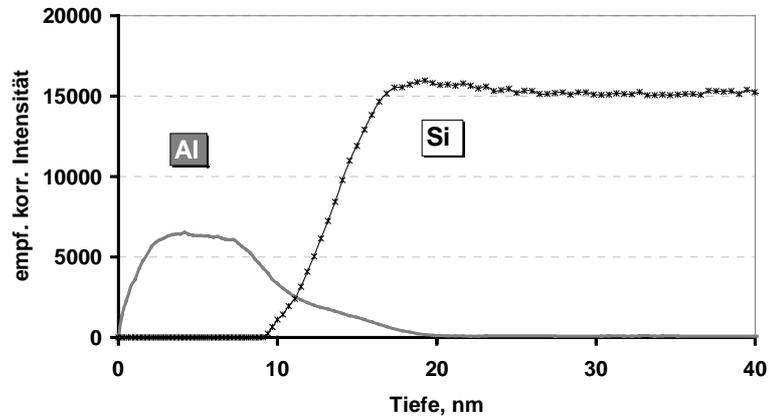


Abb.62: SNMS-Tiefenprofil von Al₂O₃ (PVD) auf SiO₂-Si-Substrat (SNMS-Betriebsparameter siehe Tab.2)

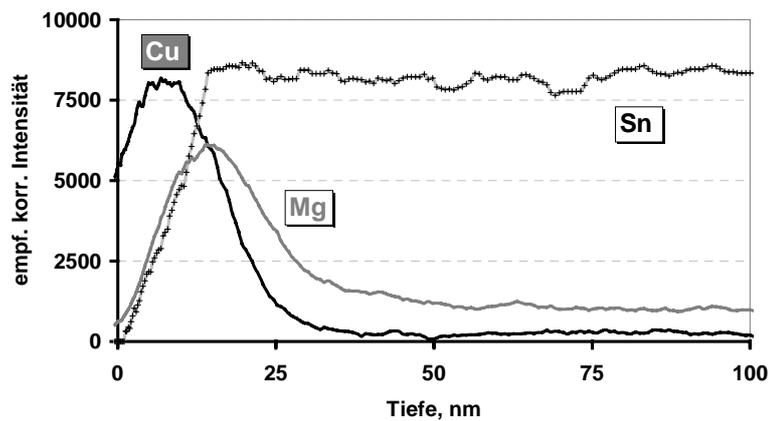


Abb.63: SNMS-Tiefenprofil von CuO/MgO/SnO₂ nach einer einmonatigen Wärmebehandlung bei 350°C (SNMS-Betriebsparameter siehe Tab.2).

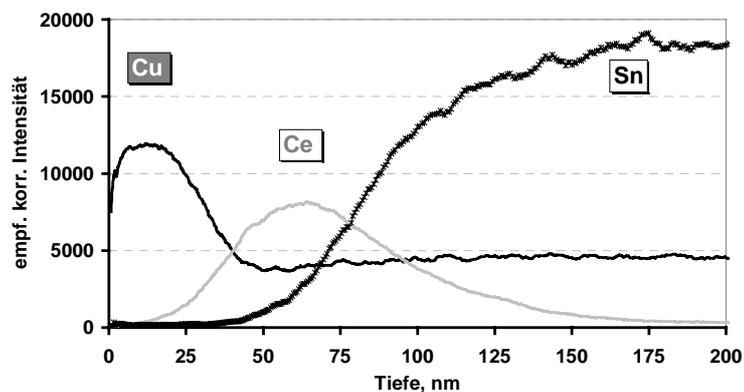


Abb.64: SNMS-Tiefenprofil von CuO/CeO₂/SnO₂ nach einer einmonatiger Wärmebehandlung bei 350°C. (SNMS-Betriebsparameter siehe Tab.2).

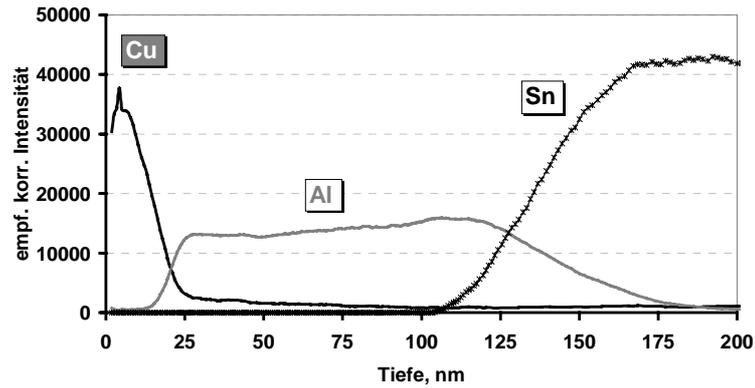


Abb.65: SNMS-Tiefenprofil von $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{CVD})/\text{SnO}_2$ nach einer Wärmebehandlung von 4 Tagen bei 350°C und 2 Tagen bei 550°C . (SNMS-Betriebsparameter siehe Tab.2).

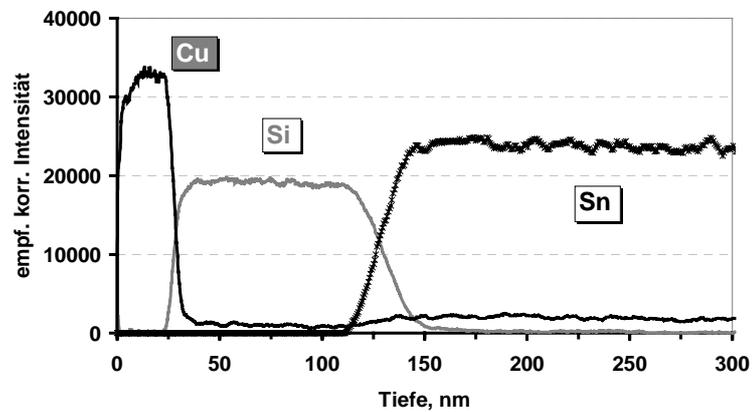


Abb.66: SNMS-Tiefenprofil von $\text{CuO}/\text{SiO}_2(\text{CVD})/\text{SnO}_2$ nach einer einmonatiger Wärmebehandlung bei 350°C . (SNMS-Betriebsparameter siehe Tab.2).

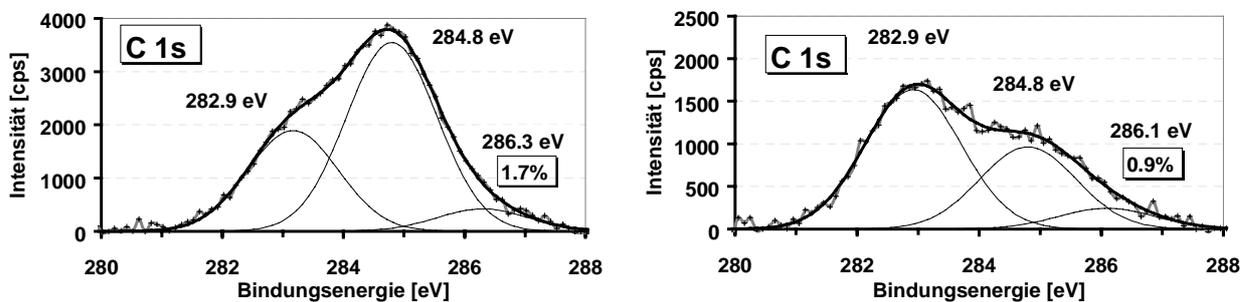


Abb.67: XPS-Spektrum von PVD-Aluminiumoxid. Links ist der Bindungsenergiebereich des C 1s-Signals nach Herstellung und rechts nach zweitägiger Temperung bei 350°C abgebildet. Der an Sauerstoff gebundene Kohlenstoffanteil beträgt nach der Herstellung 1.7% und nach der Temperung 0.9%.

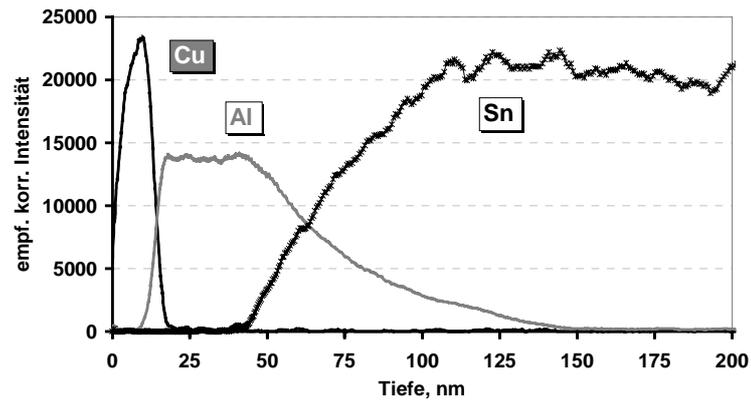


Abb.68: SNMS-Tiefenprofil von Sensor $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ nach einmonatigem Sensorbetrieb bei 350°C . (SNMS-Betriebsparameter siehe Tab.2).

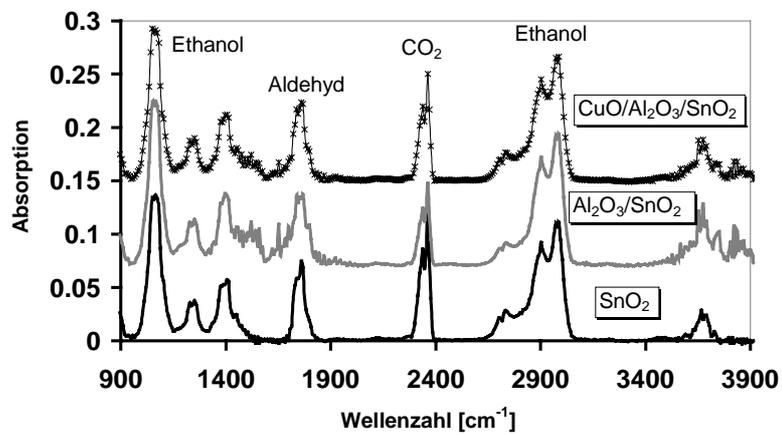


Abb.69: FT-IR-Spektren aus dem Abgasstrom von drei unterschiedlichen Sensortypen (Sensorbetriebstemperatur 350°C , 50%r.F.).

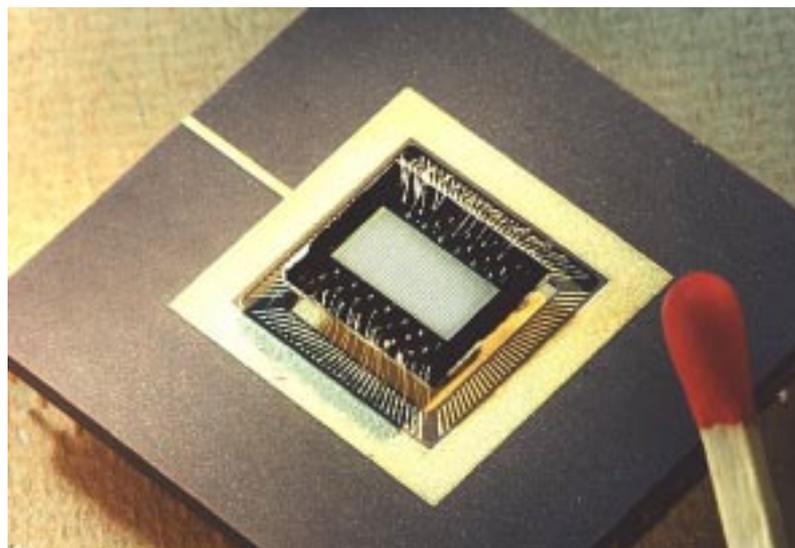


Abb.70: Bild eines Gassensor-Mikrochips auf einem PGA-Gehäuse.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1995 bis Oktober 1998 am Lehrstuhl für Instrumentelle Analytik der Universität Karlsruhe (TH) und am Institut für Instrumentelle Analytik des Forschungszentrums Karlsruhe Technik und Umwelt angefertigt.

Herrn Prof. Dr. H.J.Ache danke ich für die interessante Themenstellung und die wohlwollende Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit. Herrn Dr. J.Goschnick und allen Mitgliedern des Arbeitskreises bin ich für die ständige Diskussionsbereitschaft, sowie für hilfreiche Ratschläge und tatkräftige Unterstützung zu besonderem Dank verpflichtet. Mein Dank gilt auch der Gruppe von Dr. M.Bruns für die Durchführung des Magnetronsputters. Herrn Dr.Baumann vom Institut für Kernphysik in Frankfurt danke ich für die Durchführung und Interpretation der RBS-Untersuchungen. Die SFM-Analysen sind von Frau Phys. Cand. Andrea Berlinger vom IMF1 (FZK) gemessen worden.