

Entwicklung eines low-power Gassensorarrays unter Verwendung von dicken Opferschichten aus Porösem Silizium als Basis für eine selektive Gasdetektion

Vom Fachbereich für Physik und Elektrotechnik
der Universität Bremen

zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTOR-INGENIEURS (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Ing. Olaf Bartels
aus Bremen

| | |
|--------------------------------|----------------------------------|
| Referent: | Prof. Dr. rer. nat. Josef Binder |
| Korreferent: | Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Benecke |
| Eingereicht am: | 28.03.2002 |
| Tag des Promotionskolloquiums: | 12.09.2002 |

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----------|
| <i>Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen</i> | <i>V</i> |
| Kapitel 1: Einleitung | 1 |
| 1.1 Motivation | 1 |
| 1.2 Stand der Technik | 2 |
| 1.2.1 Resistive Gassensoren | 2 |
| 1.2.2 Selektivität | 4 |
| 1.2.3 Gassensorarray | 6 |
| 1.2.4 Poröses Silizium als Opferschicht | 7 |
| 1.3 Ziele der Arbeit | 9 |
| 1.3.1 Low-power Gassensorarray | 9 |
| 1.3.2 Opferschicht aus Porösem Silizium | 9 |
| 1.3.3 Selektive Gasdetektion | 10 |
| 1.4 Gliederung der Arbeit | 10 |
| Kapitel 2: Membrangassensoren | 13 |
| 2.1 Vorteile von Membrangassensoren | 13 |
| 2.2 Mögliche Realisierungsformen | 14 |
| 2.2.1 Oberflächenmikromechanik | 14 |
| 2.2.2 Volumenmikromechanik | 14 |
| 2.2.3 Poröses Silizium | 17 |
| 2.3 Auswahl der Materialien | 17 |
| 2.3.1 Membranmaterial | 17 |
| 2.3.2 Heizmaterial | 19 |
| 2.3.3 Gassensitive Schicht | 20 |
| 2.4 Membrandesign | 20 |
| Kapitel 3: Theorie | 25 |

| | | |
|--|--|-----------|
| 3.1 | Wärmekapazität | 25 |
| 3.1.1 | Abschätzung der benötigten Wärmeenergie | 26 |
| 3.2 | Wärmeübertragung | 27 |
| 3.2.1 | Wärmeübertragung im Fall von beheizten Sensormembranen | 29 |
| 3.2.2 | Wärmeleitung | 30 |
| 3.2.3 | Berechnungen zur Wärmeleitung | 32 |
| 3.2.4 | Wärmeströmung (Konvektion) | 35 |
| 3.2.5 | Berechnungen zur Wärmeströmung | 37 |
| 3.2.6 | Wärmestrahlung | 38 |
| 3.2.7 | Berechnungen zur Wärmestrahlung | 43 |
| 3.2.8 | Zusammenfassung | 45 |
| 3.3 | Simulation des Heizers | 45 |
| 3.3.1 | Polysilizium als Flächenheizelement | 46 |
| 3.3.2 | Platin als Ringheizelement | 47 |
| 3.3.3 | Platin als Heizmäander | 48 |
| 3.3.4 | Bewertung der unterschiedlichen Ansätze | 49 |
| 3.4 | Membranmechanik bei hohen Temperaturen | 49 |
| Kapitel 4: Technologieentwicklung | | 53 |
| 4.1 | Membranherstellung | 53 |
| 4.1.1 | Anisotrope, naßchemische Ätzverfahren | 53 |
| 4.1.2 | Poröses Silizium als dickes Opferschichtmaterial | 56 |
| 4.1.3 | Bewertung der unterschiedlichen Ansätze | 72 |
| 4.2 | Platinstrukturierung | 76 |
| 4.2.1 | Trockenphysikalische Platinstrukturierung | 77 |
| 4.2.2 | Strukturierung über Lift-Off-Verfahren | 79 |
| 4.2.3 | Naßchemische Platinstrukturierung | 79 |
| 4.2.4 | Bewertung und Auswahl der optimalen Verfahren | 82 |
| 4.3 | Backend-Prozessierung | 83 |
| 4.3.1 | Sensorvereinzelung | 83 |
| 4.3.2 | Opferschichtätzung | 84 |
| 4.3.3 | Aufbau- und Verbindungstechnologie | 84 |
| 4.4 | Gesamtprozeßablauf | 85 |
| 4.4.1 | Maskensatz und Losgründung | 85 |
| 4.4.2 | Implantierte Maskierung | 87 |
| 4.4.3 | Porosifizierung | 88 |
| 4.4.4 | Platinheizer | 89 |
| 4.4.5 | Kontaktlöcher | 90 |
| 4.4.6 | Interdigitalstruktur | 91 |
| 4.4.7 | Gassensitives Metalloxid | 92 |
| 4.4.8 | Öffnen der Membranfenster | 93 |

| | |
|--|------------|
| 4.4.9 Backend-Prozessierung | 94 |
| 4.5 Fazit | 96 |
| Kapitel 5: Charakterisierung | 99 |
| 5.1 Pyrometermessungen | 99 |
| 5.1.1 Kalibrierung der Sensormembran | 100 |
| 5.1.2 Temperaturverteilung auf beheizten Sensormembranen | 101 |
| 5.2 Heizleistung | 103 |
| 5.2.1 Bestimmung der Konvektion | 103 |
| 5.2.2 Poröses Silizium als thermischer Isolator | 106 |
| 5.3 Thermische Ansprechzeiten der Membranen | 107 |
| 5.4 Langzeitstabilität der Sensormembranen | 109 |
| 5.5 Gasmessungen | 111 |
| 5.5.1 Beschreibung der Meßumgebung | 111 |
| 5.5.2 Vorkonditionierung | 112 |
| 5.5.3 Vergleich mit bisherigen Sensorentwicklungen | 114 |
| 5.5.4 Konstante Temperatur | 116 |
| 5.5.5 Temperaturtransienter Betrieb | 121 |
| 5.5.6 2-komponentige Gasanalyse | 123 |
| 5.6 Bewertung | 125 |
| Kapitel 6: Zusammenfassung und Ausblick | 127 |
| 6.1 Technologieentwicklung | 127 |
| 6.1.1 Poröses Silizium als Opferschicht | 127 |
| 6.1.2 Platinstrukturierung | 128 |
| 6.1.3 Backend-Prozessierung | 128 |
| 6.2 Charakterisierung | 129 |
| 6.2.1 Sensorsubstrat | 129 |
| 6.2.2 Gassensorarray | 130 |
| 6.3 Überprüfung der gesteckten Ziele | 131 |
| 6.4 Ausblick | 131 |
| 6.4.1 Sensitives Material | 131 |
| 6.4.2 Dickschichttechnologie | 131 |
| 6.4.3 Temperaturtransienter Betrieb | 132 |
| 6.4.4 Höhere Betriebstemperaturen | 132 |
| 6.4.5 Designoptimierung | 132 |
| 6.4.6 Opferschichttechnologie | 132 |
| 6.4.7 Fazit | 132 |
| Anhang A: Herleitungen | A-1 |

| | |
|--|-------------|
| Anhang B: Literaturverzeichnis | A-7 |
| Anhang C: Betreute Arbeiten | A-17 |
| Anhang D: Eigene Veröffentlichungen | A-19 |
| Anhang E: Danksagung | A-21 |

Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen

| <i>Formelzeichen</i> | <i>Physikalische/chemische Größe</i> | <i>Einheit / Wert</i> |
|-------------------------|---|--|
| α | thermischer Ausdehnungskoeffizient | $\frac{1}{\text{K}}$ |
| α_o | Absorptionsgrad | dimensionslos |
| α_K | Wärmeübergangskoeffizient | $\frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}}$ |
| α_T | linearer Temperaturkoeffizient | $\frac{1}{\text{K}}$ |
| α_{20} | linearer Temperaturkoeffizient bei 20 °C | $\frac{1}{\text{K}}$ |
| α_{\angle} | Böschungswinkel | Grad |
| ε | Gesamtemissionsgrad | dimensionslos |
| ε_T | thermische Dehnung | dimensionslos |
| ε_0 | Dielektrizitätskonstante | $8,8594 \cdot 10^{-12} \frac{\text{As}}{\text{Vm}}$ |
| ε_{λ} | spektraler Emmisionsgrad | dimensionslos |
| ε_r | relative Dielektrizitätskonstante | dimensionslos |
| $\Delta\phi$ | Potentialdifferenz | V |
| δ | Materiestärke | m |
| λ | Wärmeleitvermögen | $\frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}}$ |
| λ_x | Wellenlänge | m |
| ρ | Dichte | $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ |
| ρ_o | Reflexionsgrad | dimensionslos |
| ρ_i | Reflexionsgrad der Fläche i | dimensionslos |
| σ_m | mechanische Spannung | GPa |
| σ | Anisotropie | dimensionslos |
| σ_S | STEFAN-BOLTZMANN Konstante | $5,670 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4}$ |
| τ | Transmissionsgrad | dimensionslos |
| \dot{x} | Ableitung einer Variablen x nach der Zeit | abhängig von x |

| Formelzeichen | Physikalische/chemische Größe | Einheit / Wert |
|-----------------------------------|---|---|
| x | Variable x bezogen auf die Fläche | abhängig von x |
| A | Fläche | m^2 |
| B | Elektrodenbreite | m |
| c | spezifische Wärmekapazität | $\frac{\text{J}}{\text{kg K}}$ |
| \bar{c} | mittlere spezifische Wärmekapazität | $\frac{\text{J}}{\text{kg K}}$ |
| C | Wärmekapazität | $\frac{\text{J}}{\text{K}}$ |
| C_1 | Erste PLANKSche Konstante | $3,74177 \cdot 10^{-16} \text{ W m}^2$ |
| C_2 | Zweite PLANKSche Konstante | $1,4388 \cdot 10^{-2} \text{ m K}$ |
| $d_{\text{Molekül}}$ | Abstand zwischen zwei Molekülen | m |
| $\hat{e}_x, \hat{e}_y, \hat{e}_z$ | Einheitsvektoren der Richtung x, y und z | dimensionslos |
| E | Elastizitätsmodul | GPa |
| E_B | Bindungsenergie | eV/Molekül |
| \dot{E} | Energiestrom | W |
| f | Frequenz | $\frac{1}{\text{s}}, \text{Hz}$ |
| h | PLANKSches Wirkungsquantum | $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ |
| I | elektrischer Strom | A |
| k | BOLTZMANN-Konstante | $1,3804 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$ |
| l | Länge | m |
| L | Elektrodenabstand | m |
| L_D | DEBYE-Länge | m |
| m | Masse | kg |
| $\hat{n}_{\langle xyz \rangle}$ | Normalenvektor der Ebene $\langle xyz \rangle$ | dimensionslos |
| n_D | Dichte der unbeweglichen Ladungsträger in der RLZ | cm^{-3} |
| P | (Verlust-) Leistung | W |
| q | Ladung der unbeweglichen Ladungsträger in der RLZ | eV |
| \dot{q} | Wärmestromdichte | $\frac{\text{W}}{\text{m}^2}$ |

| <i>Formelzeichen</i> | <i>Physikalische/chemische Größe</i> | <i>Einheit / Wert</i> |
|------------------------|---|-----------------------------|
| Q | Wärme (-energie) | Ws |
| \dot{Q} | Wärmestrom / Wärmeleistung | W |
| R | elektrischer Widerstand | Ω |
| R_0 | elektrischer Grundwiderstand | Ω |
| r | Ätzrate | $\mu\text{m}/\text{min}$ |
| r_l | laterale Ätzrate | $\mu\text{m}/\text{min}$ |
| r_L | Ätzrate der zu ätzenden Schicht | $\mu\text{m}/\text{min}$ |
| r_T | Ätzrate der nicht zu ätzenden Trägerschicht | $\mu\text{m}/\text{min}$ |
| r_v | vertikale Ätzrate | $\mu\text{m}/\text{min}$ |
| R_α, R_λ | Wärmeströmungs- / Wärmeleitwiderstand | $\frac{\text{K}}{\text{W}}$ |
| $R_{\text{Strahlung}}$ | Strahlungswiderstand | $\frac{1}{\text{m}^2}$ |
| S | Sensitivität | dimensionslos |
| T | Temperatur | K |
| t | Zeit | s |
| U | elektrische Spannung | V |
| v | Geschwindigkeit | $\frac{\text{m}}{\text{s}}$ |

| <i>Abkürzung</i> | <i>vollständiger Begriff</i> |
|---|--|
| BMBF | Bundesministerium für Bildung und Forschung |
| BOE | Buffered Oxide Etch |
| C ₂ H ₅ OH | Ethanol |
| C ₆ H ₁₉ NSi ₂ | Hexamethyldisilazan |
| C ₃ H ₈ | Propan |
| CH ₄ | Methan |
| CMOS | Complementary Metal Oxide Semiconductor |
| CO | Kohlenmonoxid |
| CO ₂ | Kohlendioxid |
| CVD | Chemical Vapour Deposition |
| DDV | Divisions Detektions Verfahren |
| DI | Deionisiert |
| EDP | Ethylene-Diamine-Pyrocatechol |
| FET | Feldeffekttransistor |
| FEM | Finite Elemente Methode |
| FFT | Fast Fourier Transformation |
| HF | Flußsäure |
| HCl | Salzsäure |
| HCl / HNO ₃ | Königswasser |
| HMDS | Hexamethyldisilazan |
| HNO ₃ | Salpetersäure |
| H ₂ O ₂ | Wasserstoffperoxid |
| H ₂ SiF ₆ | Hexafluorokieselsäure |
| IAP | Institut für Angewandte Physik |
| IDS | Interdigitalstruktur |
| IMSAS | Institut für Mikrosensoren, -aktuatoren und -systeme |

| | |
|--------------------------------|---|
| Kfz | Kraftfahrzeug |
| KOH | Kaliumhydroxid |
| LPCVD | Low Pressure CVD |
| MEGAS | Multielektroden-Gassensor-System |
| mf | mixed frequency |
| MFC | Massendurchflußregler |
| MST | Mikrsystemtechnik |
| NH ₄ OH | Ammoniumhydroxid |
| NO ₂ | Zinndioxid |
| O ₂ | Sauerstoff |
| PECVD | Plasma Enhanced CVD |
| Pt | Platin |
| REM | Raster-Elektronen-Mikroskop |
| RIE | Reactive Ion Etching |
| RLZ | Raumladungszone |
| sL | synthetische Luft (20 % Sauerstoff + 80 % Stickstoff) |
| SC1 | Standard Clean 1 |
| Si | Silizium |
| SiO ₂ | Siliziumdioxid |
| Si _x N _y | Siliziumnitrid |
| Si (OH) ₄ | Orthokieselsäure |
| SnO ₂ | Zinndioxid |
| SOI | Silicon On Insulator |
| TMAH | Tetramethyl-Ammoniumhydroxid |
| XRF | Röntgenfluoreszenzspektrometer |
| ZnO | Zinkoxid |

1.1 Motivation

Mit dem Wunsch nach einer stetigen Verbesserung der Lebensqualität und steigenden Anforderungen im Bereich des Umweltschutzes ist zukünftig von einer stark wachsenden Nachfrage nach kostengünstigen Gassensorsystemen auszugehen. Der ständig steigende Bedarf an günstigen Gassensoren für den Automobilbereich (die Abgasüberwachung und die Luftklappensteuerung), für den Privathaushalt (in Kleinfeuerungsanlagen, zur Raumluftüberwachung und in Gasdetektoren) und für die Prozeßüberwachung in der Industrie (die Qualitätskontrolle bei der Herstellung von Lebensmitteln oder die Gewährleistung/Überwachung der Arbeitssicherheit) macht es erforderlich, Gassensorsysteme herzustellen, die zum einen zuverlässig arbeiten und zum anderen problemlos in großer Stückzahl hergestellt werden können. Nach heutigem Stand der Technik bieten sich hierzu vor allem resistive Halbleitersensoren an.

Die Alternative zu resistiven Gassensorsystemen sind Gaschromatographiesysteme, Massenspektrometer oder elektrochemische Zellen, die sehr zuverlässig arbeiten. Bei der Anschaffung und im Betrieb verursachen sie allerdings vergleichsweise hohe Kosten und können daher nur im begrenzten Umfang eingesetzt werden.

Aufgrund der benötigten großen Stückzahlen bietet es sich an, resistive Gassensoren auf Siliziumbasis zu entwickeln. Hierbei können die Möglichkeiten und Vorteile der Mikrosystemtechnik (MST) gegenüber anderen Herstellungsprozessen (hohe Stückzahlen, parallele Prozessierung, Reproduzierbarkeit, vergleichsweise geringe Stückkosten) genutzt werden.

Resistive Halbleitersensoren werden je nach gassensitiver Schicht und zu detektierendem Gas bei einer Temperatur im Bereich von 200 °C - 1000 °C betrieben. Hierzu werden die Sensoren mit Hilfe einer integrierten Heizung auf dem Sensorchip aktiv beheizt. Bei einem quadratischen Chip mit einer Kantenlänge von 2 mm, aufgeklebt auf einem Glasplättchen (zur thermischen Isolation), werden typischerweise Heizleistungen von mehreren Watt benötigt, um den Chip auf Betriebstemperatur zu halten [Hau97]. Für batteriebetriebene Geräte

oder für den Einsatz im Kfz-Bereich sind solche Sensoren aus diesem Grund bisher nicht geeignet oder nur in begrenztem Umfang einsetzbar.

Die Nachteile bisher verfügbarer, resistiver Gassensoren, wie z.B. der relativ hohe Energieverbrauch im Betrieb, Langzeitdriften der Sensorsignale und Probleme bei der selektiven Detektion der gewünschten Zielgase, beschreiben nicht befriedigend gelöste Probleme, die einer Vermarktung auf breiter Front entgegenstehen.

1.2 Stand der Technik

Eine Vielzahl von Arbeitsgruppen arbeitet an der Entwicklung, Optimierung und Herstellung von resistiven Gassensoren oder Gassensorsystemen. Die folgenden Abschnitte geben einen Überblick über den Stand der Arbeiten bei der Entwicklung von selektiven Gassensoren. Aufgrund der großen Anzahl an Arbeitsgruppen, die sich weltweit mit der Gassensorik beschäftigen, wird an dieser Stelle nicht auf jede einzelne Gruppe eingegangen, sondern ein Überblick über verschiedene Lösungsansätze gegeben, die zum Teil von mehreren Gruppen parallel oder in ähnlicher Form verfolgt werden.

1.2.1 Resistive Gassensoren

Bei resistiven Gassensoren wird über eine Elektrodenanordnung der Leitwert einer halbleitenden gassensitiven Schicht erfaßt und ausgewertet. Die gassensitive Schicht besteht üblicherweise aus einem Polymer oder einem Metalloxid, an dessen Oberfläche die zu detektierenden Gase reagieren bzw. adsorbiert werden. Die Gase werden in zwei Gruppen aufgeteilt: oxidierend wirkende Gase verringern die Leitfähigkeit einer n-leitenden Sensorschicht, und reduzierend wirkende Gase erhöhen die Leitfähigkeit einer n-leitenden Sensorschicht. Für eine weiterführende Beschreibung der Wirkprinzipien von Gasen an halbleitenden Schichten sei auf die Literatur z.B. [Bec00, Eis00, Gei93, Koh89] verwiesen.

Die ersten kommerziell erhältlichen, resistiven Gassensoren (gesinterte Gassensoren) wurden bereits in den 70-er Jahren vermarktet. Diese Sensoren sind kostengünstig herzustellen und bestehen aus einem Sinterkörper mit Heizwendel, zwei Meßelektroden und dem sensitiven Material. Weiterentwicklungen dieser Sensoren (vgl. Abbildung 1.1) werden noch heute in großen Stückzahlen von der Firma Figaro vertrieben [Fig99].

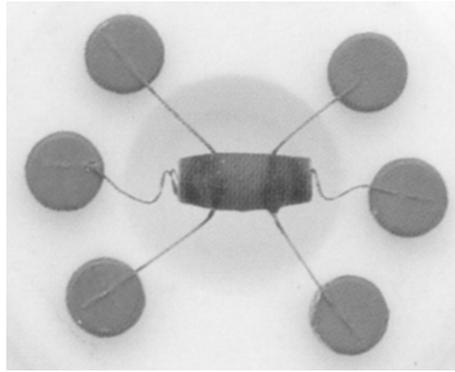


Abb. 1.1: Draufsicht auf einen Figaro Sensor der 8-er Serie [Fig99]

Neuere Sensorentwicklungen (planare Dickschicht-Gassensoren) beruhen auf einem elektrisch isolierenden Keramiksubstrat. Auf der Rückseite des Substrates befindet sich eine Heizerstruktur. Die Heizung ist elektrisch von den auf der Keramikvorderseite realisierten Elektrodenstrukturen und der gassensitiven Schicht entkoppelt. Abbildung 1.2 zeigt einen planaren Dickschichtsensor, wie er von der Firma Figaro vertrieben wird. Mit Hilfe einer rückseitigen Heizerstruktur (z.B. aus Platin) können Keramiksubstrate bei Temperaturen von bis zu 1000 °C betrieben werden [Fle98]. Das sensitive Material (z.B. Titanoxid, Wolframoxid, Zinnoxid, Zinkoxid) wird mit Hilfe einer Dickschichttechnologie aufgebracht.

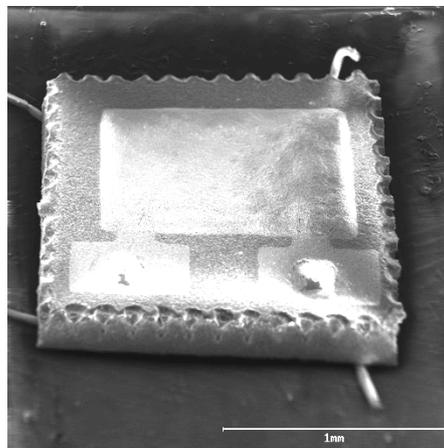


Abb. 1.2: Planarer Dickschichtsensor [Ban99]

Sowohl gesinterte Sensoren als auch planare Dickschichtsensoren weisen eine große Exemplarstreuung im Grundwiderstand¹ auf und unterliegen einer Drift² im Sensorsignal. Aufgrund der verwendeten Dickschichttechnologie lassen sich die Sensordimensionen nur

-
1. Häufig werden resistive Gassensoren aufgrund ihrer Exemplarstreuung nach Widerstandsbereichen sortiert verkauft.
 2. Auf die Ursachen für Drifterscheinungen im Sensorsignal wird in Kapitel 5.5 näher eingegangen.

begrenzt minimieren. Die Heizleistung¹ liegt bei Sensoren dieser Art im Bereich von einigen 100 mW.

Wird das sensitive Material anstatt in Dickschichttechnologie in Dünnschichttechnologie aufgebracht, können die Sensordimensionen weiter verkleinert werden. Eine zusätzliche Reduzierung der Heizleistung wird durch die Realisierung von Sensorstrukturen auf dünnen Membranen erreicht. Bei der Herstellung wird anstatt eines Keramiksubstrates ein Substrat aus Silizium verwendet. Silizium hat den Vorteil, daß es mit den Technologien der MST bearbeitet und strukturiert werden kann. Mit Hilfe von anisotropen Ätzverfahren lassen sich dünne Membranstrukturen herstellen, die als Trägerschicht für das eigentliche Gassensorelement dienen. Die Sensorheizung wird in diesem Fall auf der Membran realisiert und durch eine passivierend wirkende Schicht elektrisch von den Elektrodenstrukturen und dem sensitiven Material entkoppelt. Abbildung 1.3 zeigt ein Beispiel für einen Membrangassensor.

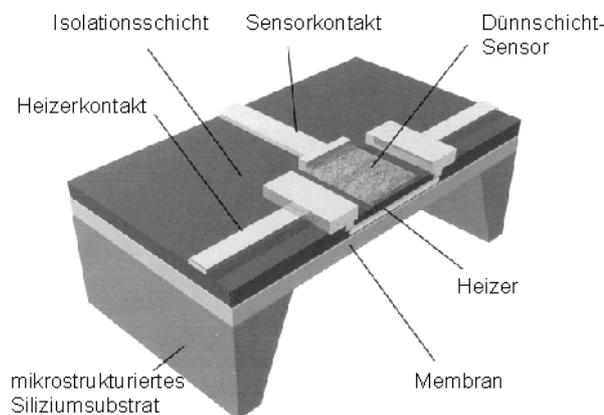


Abb. 1.3: Membrangassensor in Siliziumtechnologie [Sto01]

Eine Membran aus Siliziumnitrid oder Siliziumoxid besitzt eine geringe thermische Leitfähigkeit und entkoppelt das beheizte Sensorelement in der Mitte der Membran thermisch vom Siliziumsubstrat. Während des Sensorbetriebs wird lediglich das Sensorelement in der Membranmitte beheizt. Aufgrund der geringen thermischen Kapazität und der isolierend wirkenden Membran können Membrangassensoren mit einer Heizleistung² von wenigen 10 mW betrieben werden.

1.2.2 Selektivität

Die auszuwertende Meßgröße von resistiven Gassensoren ist der Leitwert oder die Impedanz des gassensitiven Materials. Im Anwendungsfall wird in den allermeisten Fällen lediglich der Realteil des Schichtleitwertes erfaßt und ausgewertet. Da der Realteil des Sensorsignals

1. abhängig von der Betriebstemperatur, dem Betriebsmodus und den Sensordimensionen
2. abhängig von der Betriebstemperatur, dem Betriebsmodus und den Sensordimensionen

im Falle einer sich verändernden Gasatmosphäre nur größer oder kleiner werden kann, und resistive Gassensoren in der Regel auf eine Vielzahl von verschiedenen Gasen ansprechen, ist mit einem einzelnen Sensor zunächst keine Aussage bzgl. der vorliegenden Gasart zu treffen. Der Sensor ist nicht selektiv¹.

Für eine Verbesserung/Erhöhung der Selektivität und der Sensitivität² von resistiven Gassensoren gibt es verschiedene Ansätze.

1.2.2.1 Temperaturtransienter Betrieb

Beim temperaturtransienten Betrieb wird der Sensor bei sich periodisch verändernder Temperatur betrieben. Da der Sensor für viele Gasarten bei einer unterschiedlichen Temperatur ein Maximum in der Sensitivität aufweist, kann durch die Auswertung des Leitwertes, betrachtet bei unterschiedlichen Betriebstemperaturen, eine Aussage über die Gasart getroffen werden [Rei96, Din01, Lee99].

Typische Temperaturzyklen bilden einen sinusförmigen, einen sägezahnförmigen oder einen rechteckigen Verlauf nach. Die Auswertung der ermittelten Meßkurve, aufgetragen über der Zeit/Temperatur, kann beispielsweise durch die Bildung der Fouriertransformation (FFT), durch die Bildung der Ableitung [Rei96], durch das Divisions-Detektions-Verfahren (DDV) [Bar96] oder durch ein Mustererkennungsverfahren, wie beispielsweise in [Cor93, Gar92, Sha99, Shu92] beschrieben, erfolgen. Die Verfahren, die auf der Temperaturmodulation beruhen, sind nur für zeitunkritische Anwendungen geeignet, da eine Aussage über die vorliegende Gasatmosphäre immer erst nach Ablauf eines Heizzyklusses getroffen werden kann. Die Zeit zwischen einer Veränderung in der Gasatmosphäre und der Detektion der Veränderung wird als Ansprechzeit des Sensorsystems definiert.

1.2.2.2 Elektroden

Der gemessene Leitwert (das Sensorsignal) setzt sich aus einer Reihenschaltung von mehreren Anteilen zusammen. Zunächst geht der Leitwert der Zuleitungen in das Signal ein. Ein weiterer Anteil ergibt sich aus dem Übergangswiderstand (Kontaktwiderstand) zwischen den Elektroden und dem gassensitiven Material. Ein dritter Anteil resultiert aus dem Leitwert des gassensitiven Materials. Aus [Ste95] ist bekannt, daß Gase sowohl den Leitwert des sensitiven Materials verändern als auch am Übergang zwischen Metallelektroden und Halbleiter wirken. Je nach Gasart treten beide Effekte etwa gleich stark auf, oder es dominiert einer der beiden Effekte.

-
1. Die Selektivität beschreibt die Fähigkeit eines Sensors zwischen verschiedenen Gasarten zu unterscheiden
 2. Die Sensitivität beschreibt die Empfindlichkeit des Sensors; häufig definiert als Quotient (S) aus Sensorwiderstand in Gasatmosphäre (R) und Sensorwiderstand an synthetischer Luft (R₀);

$$S = R/R_0$$

Bei der Verwendung von Zinndioxid (SnO_2 , sensitives Material) in Verbindung mit Platinelektroden beeinflusst Kohlenmonoxid (CO) hauptsächlich den Kontaktwiderstand [Ste95]. Stickstoffdioxid (NO_2) hingegen wirkt hauptsächlich auf das sensitive Material. Durch eine geeignete Wahl des Verhältnisses Elektrodenabstand/Elektrodenbreite (L/B) kann die Sensitivität und die Selektivität des Sensors auf das gewünschte Zielgas eingestellt werden.

1.2.2.3 Schichtmodifikationen

Eine weitere Möglichkeit zur Verbesserung der Selektivität besteht darin, die Zusammensetzung des gassensitiven Materials zu verändern. Durch eine gezielte Dotierung des halbleitenden Materials mit einem Katalysator (beispielsweise Platin, Palladium oder Aluminium) wird das Ansprechverhalten der Sensorschicht auf die zu detektierenden Gase verändert [Bec00].

Durch die Verwendung von Mischoxiden¹ (beispielsweise aus Wolframoxid, Titanoxid oder Galliumoxid) oder durch eine definierte Veränderung der Prozeßparameter (beispielsweise eine Variation im Sauerstoffanteil beim reaktiven Sputtern von SnO_2) werden die Schichteigenschaften, die Selektivität und die Sensitivität verändert [Deg99].

1.2.3 Gassensorarray

Die oben beschriebenen Verfahren ermöglichen, die Selektivität und die Sensitivität der Sensoren auf die zu detektierenden Gase zu modifizieren und, im günstigsten Fall, zu optimieren. An der Tatsache, daß sich das Sensorsignal bei Gasbeaufschlagung nur in zwei Richtungen bewegen kann, (der gemessene Leitwert steigt oder fällt) ändert sich nichts.

Eine Lösung der beschriebenen Probleme bietet die Verwendung von Sensorarrays. In einem Gassensorarray sind mehrere Sensoren kombiniert, die gleichzeitig betrieben und der Gasatmosphäre ausgesetzt werden. Die wichtigste Bedingung für die Zusammensetzung eines Sensorarrays wird wie folgt definiert:

Die einzelnen Sensoren eines Sensorarrays müssen keine gute sondern vielmehr eine unterschiedliche Selektivität aufweisen.

1.2.3.1 Ausführungsformen

Man spricht von einem Sensorarray, wenn mindestens zwei verschiedene Sensoren zusammen betrieben werden. Je nach Anwendungsfall bestehen Gassensorarrays aus bis zu 16 verschiedenen Sensoren (vgl. z.B. [Hun01, Fai99]). Eine noch größere Anzahl ist theoretisch möglich, wird in der Praxis aber selten eingesetzt, da der zu betreibende Aufwand für die Signalauswertung exponentiell mit der Anzahl der Sensoren zunimmt.

1. möglich beim Siebdruckverfahren

Ein Sensorarray kann entweder hybrid aus verschiedenen Einzelsensoren aufgebaut werden, monolithisch integriert¹ sein oder aus einer Kombination der beiden Fälle bestehen. Beim hybriden Aufbau des Arrays können defekte Sensoren einzeln getauscht werden und das Array jederzeit durch eine andere Zusammenstellung der Sensoren für den jeweiligen Anwendungsfall angepaßt werden. Das monolithisch integrierte Array benötigt sehr viel weniger Einbauplatz, hat häufig eine geringere Leistungsaufnahme und ist in der Regel günstiger herzustellen (geringere Chipfläche, nur ein Sensorgehäuse).

Beim monolithisch integrierten Gassensorarray wird die Forderung nach unterschiedlich selektiven Sensoren in der Regel durch unterschiedliche Betriebstemperaturen der einzelnen Sensorelemente oder durch eine Variation der Elektrodengeometrien erreicht. Beim hybrid aufgebauten Gassensorarray finden häufig Sensoren mit unterschiedlich sensitiven Materialien Verwendung (vgl. hierzu auch Abschnitt 1.2.2).

Bei der Zusammenstellung eines Gassensorarrays ist auch eine Kombination aus resistiven Gassensoren mit anderen Sensorprinzipien (beispielsweise elektrochemischen Zellen) denkbar. In [Hun01] werden beispielsweise zehn Halbleitergassensoren mit zwei elektrochemischen Zellen in einem Sensorarray zusammengefaßt. Das dazugehörige Sensorsystem dient der Detektion von gesundheitsgefährdenden Schadstoffen, wie sie bei Bränden oder Chemieunfällen auftreten können.

1.2.4 Poröses Silizium als Opferschicht

Der Einsatz von Porösem Silizium als Opferschichtmaterial hat in den letzten Jahren in der Mikrosystemtechnik für verschiedenste Anwendungen zunehmend an Bedeutung gewonnen. Die folgende Zusammenfassung liefert einen Überblick über den Stand der Opferschichttechnologie in den verschiedenen Arbeitsgruppen.

In [Zei97, Zei99] (DaimlerChrysler) wird ein Verfahren beschrieben, bei dem zur Herstellung von Membranstrukturen auf Poröses Silizium zurückgegriffen wird. Zunächst wird auf einem p-dotiertem Wafer der Bereich der späteren Membran lokal n-dotiert (Phosphor). Anschließend erfolgt die Prozessierung der eigentlichen Sensorstrukturen auf dem Phosphor-dotierten Gebiet. Auf der Waferrückseite werden p⁺-dotierte (Bor) Kontaktgebiete gegenüberliegend von der jeweiligen Membranmitte implantiert. Bei der folgenden Anodisierung wird durch die strukturierten Rückseitenkontakte eine inhomogene Stromdichteverteilung erreicht, die dazu führt, daß die n-dotierten Membranbereiche an den Strukturkanten beginnend lateral unterätzt werden. Die Entfernung des Porösen Siliziums erfolgt im Anschluß an die Anodisierung.

Wird bei der Anodisierung mit einer größeren Stromdichte gearbeitet, kommt es an den Stellen, die bei niedrigerer Stromdichte porosifiziert werden würden, zum Elektropolieren (siehe hierzu auch Abschnitt 4.1.2.1). Durch das Elektropolieren entfällt die anschließende

1. Die verschiedenen Sensoren befinden sich auf dem selben Chip.

Opferschichtentfernung. Da die Opferschichtentfernung bereits vor der Chipvereinzelung erfolgt, ist bei diesem Verfahren mit einer geringeren Ausbeute nach der Chipvereinzelung zu rechnen.

In [Lee00] (Department of Electrical Engineering, Korea) wird in p-dotiertes Wafermaterial eine p^+ -dotierte Wanne implantiert. In dieser Wanne wird anschließend eine kleinere n-dotierte Wanne erzeugt. Auf diesem n-dotierten Gebiet werden die eigentlichen Sensorstrukturen realisiert. Im Anschluß daran wird die Anodisierung durchgeführt bei der das p^+ -dotierte Gebiet porosifiziert wird. Die Opferschichtentfernung erfolgt direkt danach. Das Ergebnis sind dann die freistehenden n-dotierten Siliziumstrukturen. Nachteilig wirkt sich die Entfernung der Opferschicht vor der Chipvereinzelung aus.

Mit Hilfe von SOI-Substraten (Silicon On Insulator) werden in [Art01] (Bosch) freistehende Siliziumstrukturen erzeugt. Zunächst werden die gewünschten Strukturen in der oberen Siliziumschicht mit Hilfe von Trockenätzverfahren hergestellt. Nach der Fertigstellung der Strukturen wird die darunterliegende Siliziumdioxidschicht entfernt. Im nächsten Prozeßschritt wird die örtlich freiliegende, untere Siliziumschicht anodisiert. Im letzten Prozeßschritt erfolgt die Entfernung der porösen Opferschicht.

In [Kal98] (Institute of Microelectronics, Griechenland) werden Untersuchungen beschrieben, bei denen verschiedene Materialien bzgl. ihrer Eignung als Maskierschicht verglichen werden. Diese Schichten werden als Hartmaskierung bei der Generierung von Porösem Silizium benötigt, um lokal begrenzte Gebiete zu porosifizieren. Die Möglichkeit, die Maskierung mit Hilfe einer Implantation zu realisieren, wird nicht untersucht.

Zur Erzeugung von freihängenden Strömungssensorstrukturen wird in [Lan94, Lan96, Ste93] (Fraunhofer Institut für Festkörperphysik, München) erstmals ein Prozeß vorgestellt, bei dem die Generierung der Opferschicht vor der Herstellung der Sensorstrukturen erfolgt. Die Opferschichtentfernung erfolgt vor der Chipvereinzelung.

Ein weiterer Lösungsansatz zur Herstellung von Membranstrukturen mit Hilfe von Porösem Silizium wird in [Hed00] (IMIT, Villingen-Schwenningen) vorgestellt. Dabei werden zunächst an den Orten der späteren Membranstrukturen Wannen aus Porösem Silizium generiert. Dann wird das Poröse Silizium oxidiert. Im nächsten Schritt werden die eigentlichen Sensorstrukturen erzeugt. Im letzten Prozeßschritt werden Öffnungen in die Membran geätzt, um das darunter liegende Poröse Silizium freizulegen. Die Entfernung der Opferschicht erfolgt durch diese Öffnungen. Probleme bereitet das Poröse Silizium, das durch die Oxidation bedingt ein größeres Volumen einnimmt und sich nach oben wölbt. Weiterhin wird eine starke Wasserstoffbläschenbildung bei der Entfernung der Opferschicht beobachtet, die dazu führt, daß die Membranstrukturen beschädigt werden. Abhilfe schaffen größere und zusätzliche Öffnungen in der Membran. Größere geschlossene Membranstrukturen können mit diesem Ansatz nicht realisiert werden.

Eine völlig andere Variante bei der Verwendung von Porösem Silizium wird in [Sak00, Sat00, Yon95] (Canon Inc.) beschrieben. Zur Herstellung von SOI-Substraten wird ein Wafer ganzflächig auf der Wafervorderseite anodisiert. Auf dem Porösem Silizium wird eine Epitaxieschicht aus einkristallinem Silizium abgeschieden und anschließend oxidiert. Mit Hilfe eines Bondprozesses wird dann der oxidierte Epitaxie-Wafer auf einen unbehandelten Wafer gebondet. Anschließend wird die Opferschicht aus Porösem Silizium entfernt. Das Ergebnis ist ein SOI-Wafer und ein um die Dicke der Opferschicht abgedünnter Siliziumwafer, der für die Herstellung eines weiteren SOI-Wafers verwendet werden kann.

1.3 Ziele der Arbeit

Eine Auswertung der beschriebenen Situation auf dem Gebiet der Gassensorik und der bisher verfügbaren Sensortechnologien und Sensorsysteme zeigt: Es besteht ein großer Bedarf an günstigen, langzeitstabilen, selektiven und wartungsarmen Gassensorsystemen mit geringer Leistungsaufnahme (low-power Gassensorsysteme) zum Einsatz im Kfz, zur Arbeitsplatz- und Raumluftüberwachung sowie zur Prozeß- und Qualitätskontrolle. Die Ziele dieser Arbeit orientieren sich an diesen Anforderungen und sind wie folgt definiert.

1.3.1 Low-power Gassensorarray

Zunächst soll ein Gassensorsubstrat entwickelt werden, welches mit den Technologien der Mikrosystemtechnik hergestellt werden kann. Dieses Sensorsubstrat soll die Möglichkeit bieten, halbleitende Metalloxidschichten (wie z.B. Zinndioxid) elektrisch auszuwerten zu können. Anforderungen an das Substrat sind eine möglichst geringe Leistungsaufnahme während des Sensorbetriebs (low-power Substrat), eine hohe Langzeitstabilität und eine geringe Chipfläche. Weiterhin ist gefordert, mehrere voneinander unabhängige Sensoren auf dem selben Chip zu realisieren (monolithisch integriertes Sensorarray).

Ein Sensorarray zeichnet sich nicht durch besonders selektive Einzelsensoren aus, sondern vereinigt mehrere unterschiedlich sensitive Sensoren in einer Einheit. Die unterschiedliche Selektivität soll beim zu entwickelnden Sensorarray durch unterschiedliche Betriebstemperaturen, verschiedene Interdigitalstrukturgeometrien und die Fähigkeit zur Verwendung von verschiedenen sensitiven Materialien erreicht werden.

1.3.2 Opferschicht aus Porösem Silizium

Um eine möglichst geringe Heizleistungsaufnahme zu garantieren, soll das zu entwickelnde Sensorsubstrat über eine Membranstruktur verfügen, die den beheizten Bereich des Sensors von den unbeheizten Bereichen thermisch entkoppelt. Die Herstellung dieses Substrates soll mit Hilfe einer Opferschichttechnologie aus Porösem Silizium erfolgen, da der Lösungsansatz mit einer dicken Opferschicht gegenüber anisotropen Ätzverfahren Vorteile bietet,

auf die im späteren Verlauf dieser Arbeit detailliert eingegangen wird. Eine Anforderung an den Prozeßablauf ist, daß die Opferschicht erst im letzten Prozeßschritt entfernt wird, um die fragilen Sensorstrukturen während der Chipvereinzlung zu stützen bzw. zu schützen. Weitere Anforderungen an die Opferschichttechnologie sind eine Dicke von mindestens 100 µm, um eine gute thermische Isolation zwischen Membran und Substrat zu erreichen und eine lokal definierte Opferschicht, die ohne Oberflächentopografien erzeugt werden kann.

1.3.3 Selektive Gasdetektion

Schließlich soll mit dem entwickelten Sensorsystem (Sensorsubstrat in Verbindung mit Zinndioxid) der Nachweis erbracht werden, daß verschiedene Gase selektiv zueinander einzeln und in Mischgassituationen detektiert werden können. Hierbei soll sowohl die Eignung eines Sensorarrays als auch die Verwendung von temperaturtransient betriebenen Einzelsensoren für die selektive Gasdetektion untersucht werden.

1.4 Gliederung der Arbeit

Zunächst werden in Kapitel 2 die Vor- bzw. Nachteile bei der Verwendung von resistiven Membrangassensoren diskutiert. Danach erfolgt die Vorstellung verschiedener Ansätze zur Herstellung freitragender Membranstrukturen. Weiterhin wird die Auswahl der später bei der Produktion der Sensoren verwendeten Materialien beschrieben und das angedachte Membrandesign vorgestellt.

In Kapitel 3 werden die Aspekte der Thermodynamik am Beispiel von beheizten Membranen dargestellt. Hierzu wird die zu erwartende Leistungsaufnahme der zu realisierenden Sensorstrukturen berechnet. Weiterhin werden die Ergebnisse einer Simulation präsentiert, die unterschiedliche Designvarianten von integrierten Heizerstrukturen bzgl. der Homogenität der Temperaturverteilung auf der Membran miteinander vergleicht. Schließlich wird in einem weiteren Abschnitt ein Modell erstellt, mit dem die Temperatur berechnet werden kann, bei der die entwickelten Sensormembranen, aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der verwendeten Materialien, theoretisch zerstört werden würden.

Nach der theoretischen Betrachtung der zu entwickelnden Membranstruktur erfolgt in Kapitel 4 die Beschreibung der technologischen Umsetzung. Hierzu werden zunächst zwei konkurrierende Verfahren zur Erzeugung von freitragenden Membranen beschrieben und miteinander verglichen. Anschließend erfolgt die Darstellung von trockenchemischen, physikalischen und naßchemischen Verfahren zur Platinstrukturierung mit einer anschließenden Bewertung. Weiterhin wird die Backend-Prozessierung der Sensorelemente von der Chipvereinzlung über die Opferschichtentfernung bis zum Einbau der Chips in ein Sensorgehäuse beschrieben. Abschließend wird der gesamte Prozeßablauf zur Herstellung des Gas-sensorarrays vorgestellt.

In Kapitel 5 erfolgt die Darstellung der Charakterisierungsergebnisse. Hierzu werden die Ergebnisse aus Kapitel 3 bzgl. der simulierten Temperaturverteilung auf der Membran und der berechneten Heizleistungsaufnahme experimentell überprüft. Anschließend werden die thermischen Ansprechzeiten der Membranen bei einem Betriebstemperaturwechsel ermittelt. Weiterhin wird die Langzeitstabilität der beheizten Membranen untersucht. Im letzten Abschnitt von Kapitel 5 werden die Ergebnisse der Messungen unter verschiedenen Gasatmosphären und in verschiedenen Betriebszuständen der Gassensoren dargestellt und diskutiert.

Das letzte Kapitel dieser Arbeit liefert eine abschließende Zusammenfassung der gefundenen Ergebnisse, eine Überprüfung der gesteckten Ziele und einen Ausblick auf sinnvolle, zukünftige Weiterentwicklungen des realisierten Gassensorarrays.

Nachdem im vorherigen Kapitel ein Überblick über den Stand der Technik in der resistiven Gassensorik gegeben und die Ziele der vorliegenden Arbeit definiert wurden, werden in diesem Kapitel Details zum angedachten Lösungsansatz mit Membranstrukturen diskutiert. Hierzu wird diskutiert, welche Vorteile die Verwendung von Membranen bietet. Anschließend folgt die Darstellung verschiedener Möglichkeiten zur Realisierung freitragender Membranen, die Auswahl geeigneter Materialien sowie die Vorstellung und Beschreibung des konkreten Membrandesigns dieser Arbeit.

2.1 Vorteile von Membrangassensoren

Die Realisierung eines Gassensorelements auf einer dünnen, freitragenden Membranstruktur bietet gegenüber einem auf Bulksilizium realisierten Gassensorelement einige Vorteile, die in diesem Abschnitt näher erläutert werden.

Bei einem Membrangassensor wird während des Betriebs lediglich die Sensormembran und nicht der gesamte Sensorchip beheizt. Hieraus ergibt sich ein großes Einsparpotential bei der Leistungsaufnahme der Heizerstruktur (für Details zur Berechnung siehe Kapitel 3). Aufgrund der geringeren Leistungsaufnahme eignen sich Membrangassensoren besonders für mobile Anwendungen wie z.B. portable Gaswarner oder Gasanalysegeräte.

Des Weiteren besteht die Möglichkeit, auf einem Sensorchip mehrere voneinander thermisch entkoppelte Membranen zu realisieren. Durch den parallelen Betrieb mehrerer Sensoren auf dem selben Chip werden monolithisch integrierte Sensorarrays realisiert. In der vorliegenden Arbeit sind je Chip vier voneinander und zum Substrat thermisch entkoppelte Sensormembranen vorgesehen. Diese Membranen können bei jeweils unterschiedlichen Temperaturen parallel betrieben oder zeitlich nacheinander, einzeln in Betrieb genommen werden, um auf diese Art die Zeitdauer zwischen zwei Serviceintervallen zu vervielfachen.

Durch die thermische Entkopplung zwischen Sensormembran und Bulksilizium befindet sich selbst bei hohen Betriebstemperaturen das Siliziumsubstrat auf Umgebungstemperatur.

Die Aufbau- und Verbindungstechnologie für die elektrische Kontaktierung, Sockelung und Verkapselung des Sensorchips erfolgt hierbei auf eine sehr einfache Weise und muß nicht für hohe Temperaturen optimiert werden.

Ein weiterer Vorteil ergibt sich aus der im Vergleich zum Gassensor auf Bulksilizium geringeren thermischen Kapazität der Sensormembran (Berechnung siehe Abschnitt 3.1), aufgrund derer die Sensoren schnelle Wechsel in der Betriebstemperatur ausführen können. Die Möglichkeit eines schnellen Betriebstemperaturwechsels erlaubt, Sensoren um einen Arbeitspunkt herum zyklisch, temperaturtransient zu betreiben und dadurch die Selektivität der Sensoren auf das jeweilige Zielgas zu verbessern.

2.2 Mögliche Realisierungsformen

In der Mikrosystemtechnik wird bei der Prozessierung von freitragenden Funktionsschichten (Membranen) bisher zwischen zwei grundsätzlich verschiedenen Herstellungsansätzen unterschieden. In den folgenden Abschnitten werden diese beiden Verfahren betrachtet und ein drittes, neuartiges Verfahren vorgestellt.

2.2.1 Oberflächenmikromechanik

Bei der Oberflächenmikromechanik (engl.: *Surface Micromachining*) werden auf der Waferoberfläche sogenannte Opferschichten abgeschieden und strukturiert, die in einem späteren Prozeßschritt mit der eigentlichen Funktionsschicht bzw. dem Funktionselement bedeckt werden. In einem abschließenden Prozeßschritt wird die Opferschicht entfernt und die Funktionsschicht freigelegt [Elb98, Wyc01]. Die Nachteile sind bei diesem Verfahren in der begrenzten Schichtdicke der Opferschicht (in der Regel bis max. 5 µm) und in der Oberflächentopografie, bedingt durch Aufbringen von strukturierten Opferschichten, zu sehen.

2.2.2 Volumenmikromechanik

Bei der Volumenmikromechanik (engl.: *Bulk Micromachining*) wird beim Freilegen der Funktionsschicht bzw. des Funktionselementes im Gegensatz zur Oberflächenmikromechanik keine Opferschicht sondern Bulksilizium entfernt. Die Funktionsschicht kann hierbei entweder aus einkristallinem Silizium (z.B. bei einem piezoresistiven Drucksensor), oder, wie im Fall der Gassensormembranen, aus abgeschiedenen Schichten anderer Materialien bestehen. Die folgenden Ausführungen beziehen sich alle auf den Fall, daß die Funktionsschicht nicht aus Silizium besteht.

Der Ätzangriff kann bei Volumenmikromechanik sowohl von der Waferrückseite [Sch97] als auch von der Wafervorderseite erfolgen [Sue93]. Bei der Freilegung von der Waferrück-

seite muß der gesamte Siliziumwafer bis zur eigentlichen Funktionsschicht (auf der Wafervorderseite) durchgeätzt werden. Dieses Verfahren eignet sich hervorragend zur Herstellung geschlossener Membranen, geht allerdings mit langen Prozeßzeiten¹ einher. Wird das Silizium von der Wafervorderseite her entfernt, ist mit kürzeren Prozeßzeiten (abhängig vom Design der freizulegenden Strukturen) zu rechnen.

Auf eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von freiliegenden Funktionselementen bzw. Gassensormembranen mit Hilfe von SOI-Substraten (wie z.B. beschrieben in [Ren00, Mok00, Gaj95, Bri00, Udr00]) wird an dieser Stelle, aufgrund der für die Prozessierung benötigten speziellen Substrate, nicht weiter eingegangen.

2.2.2.1 Rückseitenvolumenmikromechanik

Bei der Rückseitenvolumenmikromechanik gibt es zwei grundsätzlich verschiedene Verfahren für die Entfernung des zu ätzenden Bulksiliziums. In der Regel werden Membranen von der Waferrückseite mit Hilfe eines anisotropen, naßchemischen Ätzverfahrens freigelegt. Nachteilig wirken sich bei der naßchemischen Prozessierung die Designeinschränkungen, welche sich aus der Orientierung der jeweiligen Kristallebenen des Siliziums ergeben, aus (für weitere Details bzgl. der Designeinschränkungen siehe Abschnitt 4.1.1 "Anisotrope, naßchemische Ätzverfahren").

Die Strukturierung des Bulksiliziums mit Hilfe eines isotropen Ätzverfahrens (Salpetersäure-Flußsäure-Ätzmischung²) ist grundsätzlich möglich, bietet sich aber für den Fall des Membrangassensordesigns nicht an und wird deshalb hier nicht weiter betrachtet.

Eine Alternative zur naßchemischen Membranprozessierung bietet der Einsatz eines trockenchemischen Ätzverfahrens von der Waferrückseite. Hierbei wird das zu entfernende Bulksilizium mit Hilfe eines alternierenden Trockenätzprozesses geätzt. Ein typischer Prozeß ist hierbei der ASE-Prozeß (Advanced Silicon Etch), mit dem sehr große Aspektverhältnisse und nahezu senkrecht zur Waferoberfläche verlaufende Ätzprofile erreicht werden. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist die Tatsache, daß es sich, wie bei allen Trockenätzprozessen, um einen Einzelwaferprozeß handelt, der höhere Prozeßkosten verursacht.

2.2.2.2 Vorderseitenvolumenmikromechanik

Die Volumenmikromechanik von der Wafervorderseite eignet sich nicht, um geschlossene Membranen zu realisieren, da das Ätzmedium erst durch Öffnungen in der Membran mit dem zu entfernenden Bulksilizium in Kontakt kommen kann. Hingegen ist die Prozessierung

-
1. Je nach Waferdicke und verwendetem Ätzmedium/-verfahren ist für das Freilegen der Funktionsschicht eine Prozeßzeit von bis zu 7 h erforderlich.
 2. $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ gelöst in H_2O : Das optimale Mischungsverhältnis hängt von der Dotierung des Substratmaterials und der gewünschten Ätzrate ab.

von an den Ecken aufgehängten Membranen, wie in dieser Arbeit angedacht, grundsätzlich denkbar.

Die im Folgenden zusammenfassend dargestellten Nachteile der Bearbeitung von der Waferrückseite sind ausschlaggebend dafür, daß im Rahmen dieser Arbeit die Rückseitenvolumenmikromechanik nicht weiter verfolgt wird.

Eine Prozessierung von Gassensormembranen von der Waferrückseite wird aus folgenden Gründen nicht als sinnvoll angesehen:

- Es wird eine Rückseitenfotolithografie benötigt, die zum einen beidseitig polierte Wafer und zum anderen definierte Waferdicken voraussetzt (z.B. Mikromechanikwafer). Beide Punkte verursachen zusätzliche Kosten, die spätestens bei einer Serienfertigung ins Gewicht fallen.
- Bei der trockenchemischen Rückseitenprozessierung werden die Wafer im Vergleich zur naßchemischen Strukturierung einzeln prozessiert.
- Sowohl die trockenchemische als auch die naßchemische Rückseitenvolumenmikromechanik erfordert sehr lange Prozesse.
- Bei der naßchemischen Rückseitenprozessierung ist, abhängig von der Waferdicke und der Kristallorientierung, aufgrund des anisotropen Ätzprofils entlang der Kristallebenen ein Mindestabstand zweier benachbarter Systeme vorgegeben (vgl. Abbildung 2.1).
- Für eine ausreichende Chipstabilität und einen bei der Montage notwendigen Kleberahmen ist ein weiterer Flächenbedarf von ca. 300 µm pro Kante erforderlich. Die Folge sind größere Chips und insgesamt weniger Sensoren pro Wafer (vgl. Abbildung 2.1).
- Beim Vereinzeln der Chips muß sowohl die Wafervorder- als auch die Waferrückseite gegen mechanische Belastungen (Kühlwasserstrahl der Wafersäge) und Verschmutzungen (Sägeschlamm) geschützt werden.
- Bei der Montage des fertig prozessierten Chips auf einen Sockel ist durch geeignete Maßnahmen dafür zu sorgen, daß Klebstoff nicht von hinten an die freigelegten Sensormembranen gelangt und diese berührt bzw. beschädigt.

Die oben aufgezählten Nachteile bzw. Einschränkungen, welche sich durch die Verwendung der Rückseitenvolumenmikromechanik ergeben, lassen sich durch die Realisierung eines Volumenmikromechanikprozesses von der Wafervorderseite umgehen. Aus diesem Grund

wird die Vorderseitenvolumenmikromechanik als eines von zwei favorisierten Verfahren zur Realisierung der Gassensormembranen in Abschnitt 4.1 “Membranherstellung” näher untersucht und bewertet.

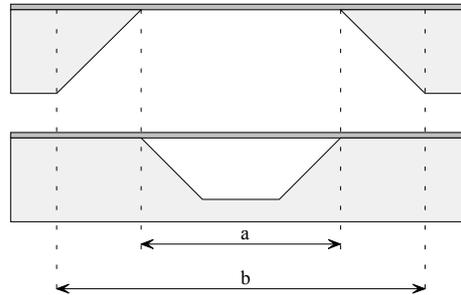


Abb. 2.1: Rückseiten- & Vorderseitenvolumenmikromechanik. Platzbedarf einer freitragenden Membran. Effektive Membrangröße (a), Platzbedarf bei anisotroper Ätzung von der Waferrückseite (b)

2.2.3 Poröses Silizium

Ein drittes, neuartiges Verfahren zur Realisierung freitragender Membranstrukturen bedient sich einer dicken Opferschicht aus Porösem Silizium. Diese Opferschicht wird im Gegensatz zur Oberflächenmikromechanik nicht auf dem Bulksilizium abgeschieden sondern ins Bulksilizium hinein prozessiert. Durch den Einsatz von Porösem Silizium werden Opferschichtdicken von bis zu 100 μm erreicht. In Abschnitt 4.1 “Membranherstellung” wird das hier dargestellte Verfahren für die Realisierung der Gassensormembranen detailliert beschrieben und im Vergleich zur Vorderseitenvolumenmikromechanik bewertet.

2.3 Auswahl der Materialien

Im vorliegenden Abschnitt werden mögliche Materialien für die Umsetzung des erarbeiteten Gassensordesigns vorgestellt und bzgl. ihrer Eignung und Machbarkeit bewertet. Hierbei wird zunächst auf das Material eingegangen, welches die eigentliche Membran bildet und als Trägerschicht für den Gassensor dient. Im nächsten Unterabschnitt werden verschiedene Materialien für die Realisierung der Membranheizung miteinander verglichen und bewertet. Anschließend wird auf die Auswahl des gassensitiven Materials eingegangen, welches auf das gassensitive Verhalten des Sensors einen entscheidenden Einfluß hat.

2.3.1 Membranmaterial

Das Material der zu realisierenden Gassensormembran muß folgende Anforderungen erfüllen: Zum einen müssen die zu entwickelnden Membranen bei Betriebstemperaturen von

bis zu 300 °C langzeitstabil sein. Das bedeutet, daß sich auch bei Temperaturen von 300 °C die Eigenschaften der Membranen nicht verändern dürfen. Zum anderen sollten die Membranen möglichst eine geringe thermische als auch eine geringe elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Beides ist wichtig für den Einsatz in der Gassensorik. Die thermische Leitfähigkeit des Membranmaterials bestimmt zu einem großen Teil die durch Wärmeableitung bedingten Verluste des Sensors (siehe Kapitel 3.2 “Wärmeübertragung”). Die elektrische Leitfähigkeit sollte möglichst gering sein, da die Sensormembran nicht nur als reine Trägerschicht für das Sensorelement dient, sondern auch die Funktion der elektrischen Isolation zwischen den unterschiedlichen Komponenten des Sensors (Heizung und Interdigitalstruktur) übernehmen muß.

Da auf die Anwendung von Hochtemperatur-Ofenprozessen nach der Opferschichtgenerierung verzichtet werden soll, kommen für die zu realisierenden Sensormembranen PECVD-Schichten (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition), die bei Temperaturen bis max. 400 °C [Ger97] abgeschieden werden, in Frage. In der Literatur werden für Membrananwendungen häufig die Materialien Siliziumnitrid, Siliziumdioxid bzw. Siliziumcarbid genannt, welche nachfolgend auf ihre Eignung für die Herstellung von beheizten Sensormembranen untersucht werden.

Betrachtet man die thermische Leitfähigkeit der genannten Materialien nach Tabelle 2.1, so zeigt sich, daß Siliziumcarbid aufgrund seiner sehr hohen thermischen Leitfähigkeit für den Einsatz als Membranmaterial eines Low-Power-Gassensors weniger geeignet ist, da die thermischen Verluste durch Wärmeableitung linear von der Leitfähigkeit des jeweiligen Materials abhängig sind.

| Material | thermische Leitfähigkeit ^a | spezifischer Widerstand ^a |
|-----------------------------|---|--|
| Siliziumcarbid ^b | $125,6 \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}}$ | $1 \cdot 10^4 \Omega\text{cm}$ |
| Siliziumnitrid ^b | $9 - 35 \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}}$ | $1 \cdot 10^{13 - 15} \Omega\text{cm}$ |
| Siliziumdioxid ^b | $1,1 \frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}}$ | $1 \cdot 10^{18} \Omega\text{cm}$ |

a. nach [Mat01, Mat02]

b. abhängig von den Prozeßparametern

Tab. 2.1: Eigenschaften möglicher Membranmaterialien

Im direkten Vergleich der verbleibenden Materialien (Siliziumnitrid und Siliziumdioxid) erscheint, ausgehend von der Wärmeleitfähigkeit, Siliziumdioxid überlegen. Da zu den thermischen Verlusten, bedingt durch das Membranmaterial, noch weitere Anteile (beispielsweise Wärmeableitung durch die metallischen Zuleitungen) hinzuaddiert werden

müssen, und da die Wärmeleitfähigkeit nicht das einzig entscheidende Bewertungskriterium ist, wird zunächst auch das Siliziumnitrid weiter untersucht.

Bei der elektrischen Leitfähigkeit (Tabelle 2.1) erreichen sowohl das Siliziumdioxid als auch das Siliziumnitrid eine ausreichend hohe Isolationsfähigkeit. Der im Vergleich geringe spezifische Widerstand des Siliziumcarbids ist bei dessen Verwendung als Isolationsmaterial in der resistiven Gassensorik als zu niedrig anzusehen.

Obwohl das Siliziumdioxid bei den oben betrachteten Eigenschaften (thermische Leitfähigkeit und spezifischer Widerstand) in beiden Fällen besser als das Siliziumnitrid abschneidet, wird bei der später beschriebenen Realisierung des Membrangassensors dennoch Siliziumnitrid verwendet. Die Gründe hierfür sind technologiebedingt. So wird für den Schritt der Opferschichtentfernung eine Ätzmischung verwendet, die sowohl Poröses Silizium als auch Siliziumdioxid ätzt und damit einer Verwendung von Siliziumdioxid als Membranmaterial entgegen steht. Für weitere Details zur Prozeßtechnologie sei an dieser Stelle auf Kapitel 4 verwiesen.

2.3.2 Heizermaterial

Um die Gassensoren während des späteren Betriebs aktiv beheizen zu können, ist es notwendig, auf den Sensormembranen eine Heizerstruktur zu integrieren. Für aktiv beheizte Mikrosysteme werden in der MST häufig Heizelemente aus dotiertem Polysilizium verwendet. Polysilizium hat den Vorteil, daß es zu den CMOS kompatiblen Materialien gehört und problemlos prozessiert werden kann. Flächenheizelemente aus dotiertem Polysilizium bieten weiterhin den Vorteil einer homogenen Verteilung der Heizleistung über den zu beheizenden Chipbereich. Nachteilig wirkt sich eine Polysilizium-Heizerstruktur erst ab Temperaturen von größer 350 °C aus, da Polysilizium nach heutigem Stand der Entwicklung in diesem Temperaturbereich seine Langzeitstabilität des Heizwiderstandes verliert [Sto01].

Eine Alternative zum Polysilizium stellt Platin dar. Platin wird in der Hochtemperatur-Gassensorik für Betriebstemperaturen von bis zu 1000 °C eingesetzt. Im Vergleich zu Polysilizium hat Platin einen wesentlich geringeren elektrischen Schichtwiderstand und kann aus diesem Grund nicht als Flächenheizelement verwendet werden. Platin-Heizerstrukturen sind in der Regel ringförmig oder als Mäanderstruktur ausgelegt.

Zunächst erscheinen beide Materialien für die zu beheizenden Gassensormembranen als geeignet. Aus diesem Grund wird in Abschnitt 3.3 eine thermische Simulation durchgeführt, die zum Ziel hat, das optimale Material in Verbindung mit einem geeigneten Heizerdesign zu finden. Im Anschluß an die durchgeführte Simulation werden die gefundenen Ergebnisse und die sich daraus ergebenden prozeßtechnologischen Aspekte bewertet und der in dieser Arbeit favorisierte Lösungsansatz (eine vergrabene Mäanderstruktur aus Platin) gefunden.

2.3.3 Gassensitive Schicht

In der resistiven Gassensorik kommen als sensitives Material zunächst alle halbleitenden Metalloxide in Frage. Die Auswahl des geeigneten Materials hängt in der Regel von dem zu detektierenden Gas und der späteren Anwendung ab. Ein weiterer Aspekt bei der Auswahl eines geeigneten Materials ist die Betriebstemperatur des Sensors. Diese muß immer höher als die Temperatur der den Sensor umgebenden Gasatmosphäre gewählt werden.

Weiterhin gilt es bei der Auswahl des gassensitiven Materials zu berücksichtigen, ob in der späteren Einsatzumgebung Quereinflüsse durch andere Gase zu erwarten sind, oder ob eventuell rauhe Einsatzbedingungen (wie z.B. im Abgastrakt) einen Einfluß auf das ausgewählte Metalloxid haben.

Da sich die vorliegende Arbeit schwerpunktmäßig mit der Entwicklung und Charakterisierung des Sensorsubstrates beschäftigt, wird als sensitives Material das bereits am IMSAS etablierte [Sto01, Hau97] und weithin in der Literatur untersuchte Metalloxid Zinndioxid ausgewählt.

Die in den oben genannten Arbeiten entwickelte und optimierte Zinndioxid-Dünnschicht wird typischerweise in einem Temperaturbereich von 160 °C - 300 °C betrieben welches gleichzeitig auch der angestrebte Arbeitsbereich der Membrangassensoren ist.

2.4 Membrandesign

Nach der Auswahl/Definition der zu verwendenden Materialien werden in diesem Abschnitt der Aufbau und die unterschiedlichen Designvarianten des Membrangassensors vorgestellt. Abbildung 2.2 zeigt schematisch eine 3D-Ansicht des zu realisierenden Gassensors. Blau dargestellt ist das Membran- und Isolationsmaterial (Siliziumnitrid), gelb dargestellt sind die Bondflächen, die Interdigitalstruktur und der Temperaturwiderstand (Platin), grau dargestellt ist die vergrabene Heizerstruktur (Platin), und rot dargestellt ist die gassensitive Schicht (Zinndioxid).

Das Design des Sensors sieht insgesamt sechs Bondflächen pro Sensor vor. Hierbei sind jeweils zwei Bondflächen für die Kontaktierung der Heizerstruktur, zwei Bondflächen für die Kontaktierung der Interdigitalstruktur und zwei Bondflächen für die Kontaktierung des Temperaturfühlers vorgesehen. Für den Betrieb des Sensors ist ein Anschluß des Temperaturfühlers nicht zwingend erforderlich, da die Membrantemperatur ebenso über den Widerstand der Heizerstruktur ermittelt werden kann. Wird die Masse der Heizerstruktur mit einer Elektrode der Interdigitalstruktur auf gleiches Potential gelegt, so wird für den Betrieb des Sensors im besten Fall ein Sensorsockel mit drei Anschlußpins benötigt.

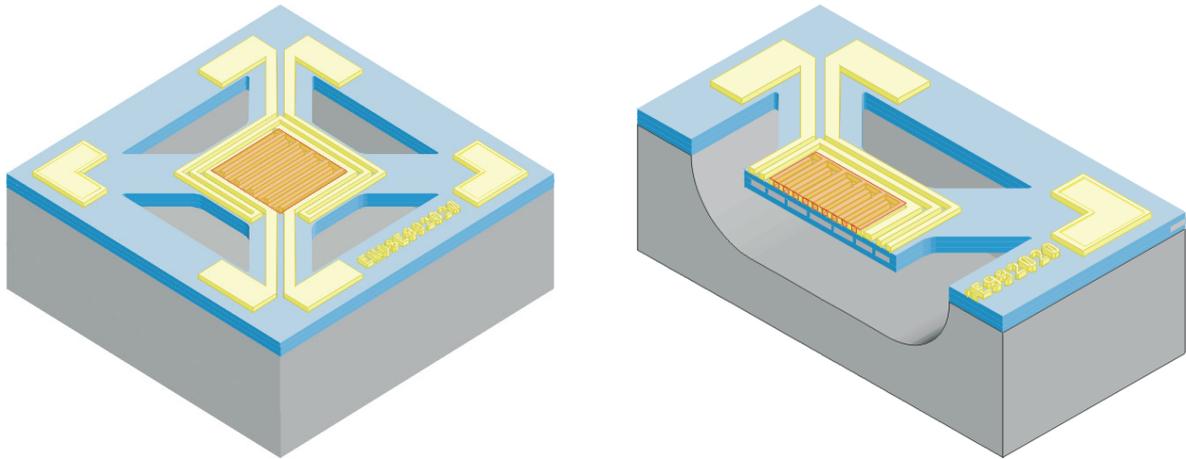


Abb. 2.2: 3D-Ansicht des Membrangassensors (links) und Schnitt durch einen Membrangassensoren (rechts)

Bei der Entwicklung werden, ausgehend von dem in Abbildung 2.2 gezeigten Sensor-konzept, unterschiedliche Designvarianten berücksichtigt. Allen Designvarianten liegt eine Chipfläche von $1,5 \times 1,5 \text{ mm}^2$ zugrunde. Die im Folgenden als mit Design 1 (Abbildung 2.3) bezeichnete Designvariante zeichnet sich durch eine Membranfläche von $350 \times 350 \mu\text{m}^2$ aus. Die Aufhängungsstrukturen an den Membranecken haben jeweils eine effektive Länge von $480 \mu\text{m}$ und eine Breite von $150 \mu\text{m}$ (siehe hierzu auch Anhang A).

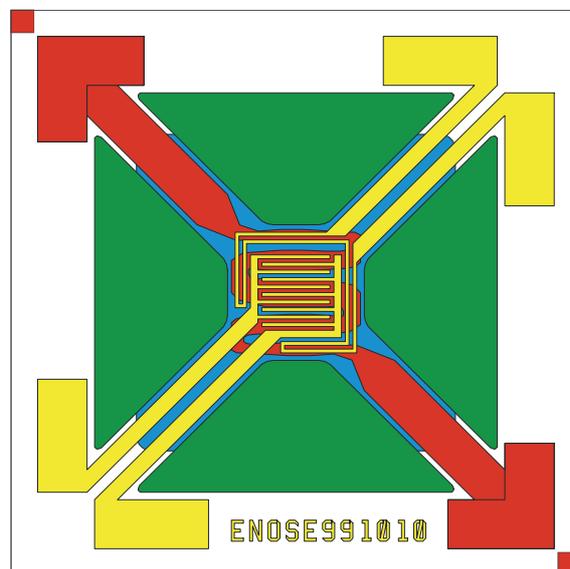


Abb. 2.3: Layout Designvariante 1 (kleine Membranfläche + lange Membranstege). Heizung (rot), Interdigitalstruktur + Temperaturwiderstand (gelb), Opferschicht (blau) und Membranöffnungen (grün) dargestellt.

Abbildung 2.3 zeigt das Layout der zum Design 1 gehörenden Fotolithografieebenen. Auf die Darstellung der sensitiven Schicht, welche ganzflächig auf der Interdigitalstruktur angeordnet ist, wird zur besseren Übersicht verzichtet. Der quadratische, blau dargestellte Bereich der Opferschicht aus Porösem Silizium ist in dieser Ansicht zum Teil durch andere Layer abgedeckt.

Die nächste Designvariante, nachfolgend mit Design 2a (Abbildung 2.4) bezeichnet, hat eine im Vergleich zum Design 1 wesentlich größere Membranfläche von $620 \times 620 \mu\text{m}^2$ und zeichnet sich durch kürzere und breitere Aufhängungsstrukturen ($300 \mu\text{m}$ lang und $240 \mu\text{m}$ breit) aus. Durch die größere Membranfläche ist der Bereich der Interdigitalstruktur größer, und es kann damit der gemessene Widerstand des gassensitiven Materials, welcher während des Sensorbetriebs ein Maß für die Zusammensetzung der Gasatmosphäre ist, in einen niedrigeren Bereich transformiert werden. Durch eine große sensitive Fläche besteht die Möglichkeit, den Widerstand hochohmiger Schichten zu erfassen.

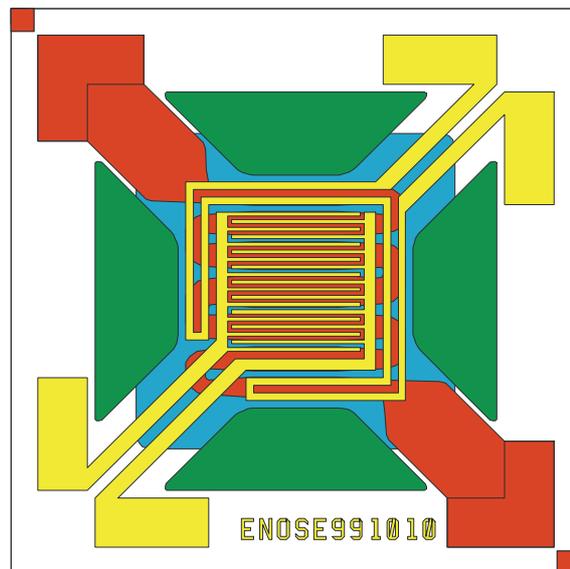


Abb. 2.4: *Layout Designvariante 2a (große Membranfläche + kurze Membranstege + große Interdigitalstruktur). Heizung (rot), Interdigitalstruktur + Temperaturwiderstand (gelb), Opferschicht (blau) und Membranöffnungen (grün) dargestellt.*

Eine weitere Designvariante (Design 2b) ist in Abbildung 2.5 gezeigt. Hierbei unterscheiden sich die Membranfläche und die dazugehörigen Aufhängungsstrukturen nicht von denen des in Abbildung 2.4 gezeigten Designs. Der Unterschied zwischen beiden Varianten ist in der Fläche der Interdigitalstruktur zu sehen. Während die Interdigitalstruktur im Designvariante 2a einen möglichst großen Bereich der zur Verfügung stehenden Membranfläche einnimmt, belegt die Interdigitalstruktur im Design 2b nur den mittleren Bereich der Membran.

Dadurch, daß die sensitive Fläche (nach Design 2b) nur im mittleren Bereich einer großen, beheizten Membran angeordnet ist, ist die Temperaturverteilung im Bereich der Interdigitalstrukturen homogener, als sie es nach Design 1 und Design 2a ist. Eine Begründung hierfür ist der größere Abstand zum Membranrandbereich, in welchem die Wärmeverluste nicht mehr als homogen angesehen werden können. Dieser Fall ist ähnlich dem elektrischen Feld eines Plattenkondensators. Bei einem großflächigen Plattenkondensator wird das elektrische Feld zwischen den Kondensatorplatten als homogen angenommen. Je weiter man sich dem Rand der Kondensatorplatten nähert, desto inhomogener wird der Feldverlauf.

Da das Sensorverhalten in der resistiven Gassensorik stark von der Betriebstemperatur des Sensors bzw. des sensitiven Materials abhängt, ist eine möglichst homogene Temperaturverteilung über die gesamte sensitive Fläche zwingend erforderlich.

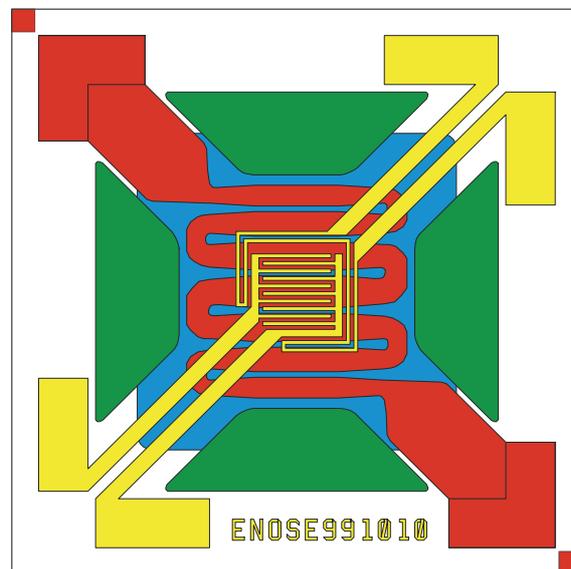


Abb. 2.5: *Layout Designvariante 2b (große Membranfläche + kurze Membranstege + kleine Interdigitalstruktur). Heizung (rot), Interdigitalstruktur + Temperaturwiderstand (gelb), Opferschicht (blau) und Membranöffnungen (grün) dargestellt.*

Eine Überprüfung obiger Behauptungen zur Temperaturverteilung auf der Sensormembran wird in Abschnitt 5.1 durchgeführt. Hierzu wird mit Hilfe einer Wärmebildkamera die Temperaturverteilung auf aktiv beheizten Membranen ermittelt.

Nachdem im vorangegangenen Kapitel die Vorteile und die daraus resultierende Notwendigkeit für die Realisierung eines resistiven Gassensors auf einer freitragenden Membran diskutiert wurden, wird in diesem Kapitel das theoretische Umfeld dargestellt. Hierzu wird zunächst allgemein auf die Grundlagen der Thermodynamik (Wärmekapazität und Wärmeübertragung) eingegangen, welche am Beispiel von Sensormembranen betrachtet werden. Das Ziel dieser Betrachtungen ist es, die benötigte Heizleistung von aktiv beheizten Sensormembranen für die angestrebten Betriebstemperaturen berechnen zu können. Anschließend werden die Simulationsergebnisse für unterschiedliche Realisierungsformen eines Heizelements auf einer freitragenden Membran vorgestellt und die Membranmechanik bei hohen Temperaturen diskutiert.

3.1 Wärmekapazität

Die Wärmekapazität ist ein Maß für die in einem Körper speicherbare thermische Energie. Der Körper speichert diese Energie in Form von Schwingungsenergie. In einem Festkörper schwingen dabei die einzelnen Atome des Materials um ihre Ruhelage. Dabei ist die Amplitude dieser Schwingungen wiederum ein Maß für die Temperatur des Körpers.

Für den Fall, daß keine Phasenübergänge des Materials auftreten, vergrößern sich bei Aufnahme einer Wärmeenergie dQ die Schwingungsamplituden der Atome und somit auch die Temperatur des Körpers. Formal ergibt sich damit folgende Abhängigkeit:

$$dQ = C \cdot dT \quad (3.1)$$

Die sich einstellende Temperaturdifferenz dT ist linear abhängig von der zugeführten Wärmeenergie dQ . Die gesuchte Wärmekapazität wird von der Proportionalitätskonstanten C beschrieben und ist u.a. abhängig von der Masse und der Temperatur des jeweiligen Körpers.

$$C = f(m, T) \quad \text{mit} \quad [C] = 1 \frac{\text{J}}{\text{K}} \quad (3.2)$$

Weiterhin bildet die spezifische Wärmekapazität c den Quotienten aus Wärmekapazität C und Masse m des Körpers.

$$c = \frac{C}{m} \quad \text{mit} \quad [c] = 1 \frac{\text{J}}{\text{kg K}} \quad (3.3)$$

Die benötigte Wärmeenergie Q_{12} , um einen Körper der Masse m von der Temperatur T_1 auf T_2 zu erwärmen, läßt sich demnach durch folgenden Zusammenhang beschreiben:

$$Q_{12} = m \Delta \int_{T_1}^{T_2} c(T) dT \quad \text{mit} \quad [Q_{12}] = 1 \text{J} \quad (3.4)$$

Für kleine¹ Temperaturintervalle wird die Wärmekapazität als näherungsweise konstant angenommen. Für diesen Fall kann ersatzweise anstatt der tatsächlichen spezifischen Wärmekapazität c auch die mittlere spezifische Wärmekapazität \bar{c} in die Berechnungen einbezogen werden.

$$Q_{12} = m \cdot c \cdot (T_2 - T_1) = m \cdot \bar{c} \cdot (T_2 - T_1) \quad (3.5)$$

3.1.1 Abschätzung der benötigten Wärmeenergie

Für das in Kapitel 2 vorgestellte Membrandesign läßt sich die Verlustleistung wie folgt abschätzen:

Bei der Berechnung werden sowohl das Design 1 (kl. Membranfläche) als auch das Design 2 (große Membranfläche) berücksichtigt. Die thermisch aktive Membranfläche besteht aus dem Träger- und Isolationsmaterial Siliziumnitrid, dem gassensitiven Material Zinndioxid und dem Metall Platin für das integrierte Heizelement und die Interdigitalstrukturen. Daher gilt für die benötigte Wärmeenergie:

$$Q_{12} = Q_{\text{Siliziumnitrid}} + Q_{\text{Platin}} + Q_{\text{Zinndioxid}} \quad (3.6)$$

Mit den gegebenen Werten²

- $T_1 = 20^\circ\text{C} \approx 293 \text{ K}$, $T_2 = 200^\circ\text{C} \approx 473 \text{ K}$
- $c_{\text{Siliziumnitrid}} = 710,60 \frac{\text{J}}{\text{kg K}}$
- $c_{\text{Platin}} = 132,51 \frac{\text{J}}{\text{kg K}}$

1. Für die vorliegende Problemstellung: Berechnung der Wärmekapazität von Siliziumnitrid-, Platin- und Zinndioxidschichten bei Einsatztemperaturen von 200°C .

2. Die Materialkonstanten wurden den Quellen [Ast98, Bei97, Hel83, Her89] entnommen. Die Berechnung der Volumina und der resultierenden Massen ist im Anhang A detailliert dargestellt.

- $c_{\text{Zinndioxid}} = 348,95 \frac{\text{J}}{\text{kg K}}$

erhält man folgende Ergebnisse:

Design 1

- $m_{\text{Siliziumnitrid}} = 7,595 \cdot 10^{-10} \text{ kg}$
- $m_{\text{Platin}} = 7,879 \cdot 10^{-10} \text{ kg}$
- $m_{\text{Zinndioxid}} = 4,284 \cdot 10^{-11} \text{ kg}$

Design 2 (die folgenden Berechnungen gelten für Design 2a und für Design 2b)

- $m_{\text{Siliziumnitrid}} = 2,383 \cdot 10^{-9} \text{ kg}$
- $m_{\text{Platin}} = 2,466 \cdot 10^{-9} \text{ kg}$
- $m_{\text{Zinndioxid}} = 1,344 \cdot 10^{-10} \text{ kg}$

Hieraus ergibt sich die benötigte Wärmeenergie nach Gleichung 3.6 zu:

$$Q_{12} = 0,119 \text{ mJ} \quad \text{für Design 1} \quad (3.7)$$

$$Q_{12} = 0,372 \text{ mJ} \quad \text{für Design 2} \quad (3.8)$$

Eine in [Bis99] analog durchgeführte Berechnung für einen Gassensorchip ohne freitragender Membranstruktur mit einer Kantenlänge von 2,5 mm liefert bei gleicher Temperaturerhöhung für die benötigte Wärmeenergie einen Wert von 977,14 mJ.

Die gefundenen Ergebnisse berücksichtigen die Wärmekapazitäten der unterschiedlichen Sensorvarianten. Sie zeigen, welches Potential zur Leistungsminimierung durch eine Miniarisierung des Sensorchips und durch den Membranansatz schon während des Aufheizvorgangs erreicht werden kann.

Die bisher nicht berücksichtigten Wärmeübertragungsvorgänge an andere Medien werden in den folgenden Abschnitten wiederum am Beispiel des Membrangassensors betrachtet.

3.2 Wärmeübertragung

In diesem Kapitel wird auf die Wärmeübertragung, welche den Transport von thermischer Energie aufgrund von Temperaturunterschieden beschreibt oder den Transport durch eine an Masse gebundene Energie (Enthalpie¹) meint, näher eingegangen.

1. Enthalpie: Wärmehalt von chemischen Substanzen. Bei einer unter konstantem Druck und konstanter Temperatur ablaufenden Zustandsänderung ist die Änderung der Enthalpie gleich der aufgenommenen bzw. abgegebenen Wärmemenge [Bro84].

Die grundlegenden Erfahrungssätze (Hauptsätze) der Thermodynamik [Bor74] dienen als Ausgangsbasis für die weiteren Betrachtungen zur Wärmeübertragung.

Während der *1. Hauptsatz der Thermodynamik* häufig auch als Energieerhaltungssatz bezeichnet wird, folgt aus dem *2. Hauptsatz der Thermodynamik*, daß Wärme von selbst nur in Richtung des niedrigeren Temperaturniveaus fließen kann. Hierbei ist der thermische Energietransport das Resultat aus den Wechselwirkungen von Molekülen, Atomen, Elektronen, Photonen und Phononen¹.

Im Folgenden wird zwischen drei verschieden wirkenden Übertragungsmechanismen für den Energietransport (Wärmeübertragung) unterschieden (siehe hierzu auch Abbildung 3.1):

- die Wärmeleitung
- die Wärmeströmung (Konvektion)
- die Wärmestrahlung

Wärmeleitung

Beim Übertragungsmechanismus der Wärmeleitung wird die zu übertragende Wärmeenergie über die Gitterstruktur der Materie mit Hilfe von Gitterschwingungen (Impulsaustausch) oder, für den Fall, daß freie Elektronen bzw. Ionen zur Verfügung stehen, durch Stoßprozesse in Form von kinetischer Energie übertragen. Demzufolge tritt die Wärmeübertragung durch Wärmeleitung hauptsächlich in Festkörpern auf.

Wärmeströmung (Konvektion)

In bewegten Flüssigkeiten ist hingegen der dominierende Wärmeübertragungsmechanismus die Wärmekonvektion. Diese kann sowohl erzwungen sein, wenn die Flüssigkeit durch von außen wirkende Kräfte bewegt wird, oder aber auch frei sein, wenn die Bewegung der Flüssigkeit allein durch den Wärmetransport hervorgerufen wird.

Sowohl für die freie als auch für die erzwungene Konvektion gilt, daß die Energie während des Transports an eine Masse gebunden ist. Aus diesem Grund kann Wärmeübertragung durch Konvektion lediglich in Fluiden (hierzu zählen in diesem Fall sowohl Flüssigkeiten als auch Gase) erfolgen. Man spricht in diesem Fall von Übertragung durch Massentransport. Im Gegensatz zur Konvektion in bewegten Fluiden dominiert in unbewegten Fluiden die Wärmeleitung den Energietransport.

Bei dünnen, ruhenden Gasschichten sind zwei Übertragungsmechanismen zu berücksichtigen. Zum einen kann in diesem Fall die Wärmeleitung nicht vernachlässigt werden, und zum anderen erfolgt ein Energietransport mit Hilfe von Wärmestrahlung.

1. Phononen: Analog der Definition des Photon, dem Energiequant der elektromagnetischen Welle, werden die Quanten der Gitterwellen einer Materie als Phononen bezeichnet [Her89].

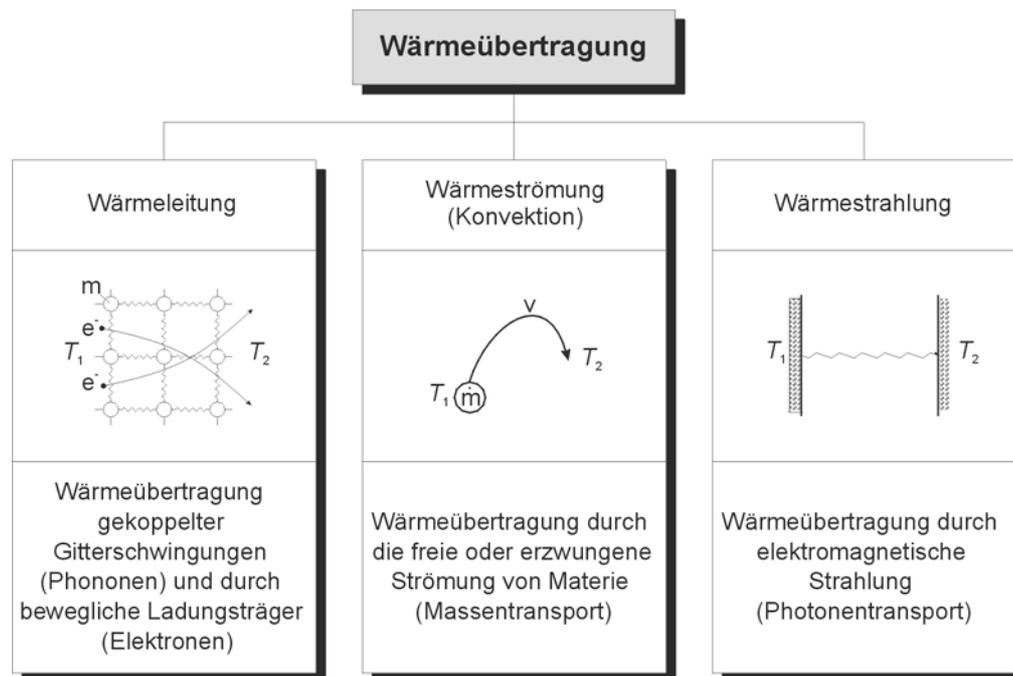


Abb. 3.1: Wärmeübertragungsmechanismen [Her89]

Wärmestrahlung

Bei der Wärmestrahlung erfolgt der Transport der Energie in Form von thermisch angeregten, elektromagnetischen Wellen bzw. Photonen. Da elektromagnetische Wellen nicht auf Materie angewiesen sind, funktioniert dieser Wärmeübertragungsmechanismus demnach als einziger Übertragungsmechanismus auch im Vakuum. Diese Tatsache hat zur Folge, daß aufgrund der Existenz von Wärmestrahlung kein zu 100 % thermisch isoliertes System realisiert werden kann.

3.2.1 Wärmeübertragung im Fall von beheizten Sensormembranen

Nach dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik ergibt sich, daß ein Wärmeübergang zwischen dem aktiv beheizten Bereich der Sensormembran und dem normalerweise kälteren Umgebungsmedium immer einen Wärmeverlust nach sich zieht, da der Temperaturengleich grundsätzlich in Richtung der niedrigeren Temperatur gerichtet ist. Da eine definierte Betriebstemperatur für resistive Gassensoren zwingend erforderlich ist, muß dieser Wärmeverlust während des Sensorbetriebs durch eine auf der Membran integrierte Sensorheizung ausgeglichen werden.

Die durch die Heizung zu kompensierenden Wärmeverluste der Sensormembran setzen sich wie folgt zusammen:

- Verluste durch Wärmeleitung an das Siliziumsubstrat ($\dot{Q}_{\text{Leit., Substrat}}$)
- Verluste durch Wärmeströmung (Konvektion) an die Umgebung, z.B. das zu detektierende Gas ($\dot{Q}_{\text{Kon., Umg.}}$)
- Verluste durch Wärmestrahlung an die Umgebung ($\dot{Q}_{\text{Strah., Umg.}}$)

$$\dot{Q}_{\text{Verlust}} = \dot{Q}_{\text{Leit., Substrat}} + \dot{Q}_{\text{Kon., Umg.}} + \dot{Q}_{\text{Strah., Umg.}} \quad (3.9)$$

3.2.2 Wärmeleitung

Für die folgende Herleitung der mathematischen Beschreibung der Wärmeleitung wird von einem Raumteilchen der Breite δ ausgegangen (siehe Abbildung 3.2).

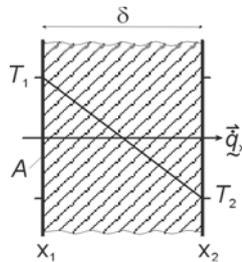


Abb. 3.2: Wärmeleitung an einem Raumteilchen [Bis99]

Basierend auf dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik fließt durch das Raumteilchen ein Wärmestrom \dot{Q} von der höheren Temperatur T_1 zur niedrigeren Temperatur T_2 . Für den Fall, daß es sich bei dem Raumteilchen um homogene und isotrope Materie handelt, verhält sich die auf die Fläche A bezogene Wärmestromdichte \dot{q}_{Leitung} proportional zur Temperaturdifferenz $\Delta T = T_2 - T_1$ und umgekehrt proportional zur Materiestärke δ .

$$\dot{q}_{\text{Leitung}} \sim -\frac{T_2 - T_1}{\delta} = -\frac{T_2 - T_1}{x_2 - x_1} = -\frac{\Delta T}{\Delta x} \quad \text{mit} \quad [\dot{q}_{\text{Leitung}}] = 1 \frac{\text{W}}{\text{m}^2} \quad (3.10)$$

Das Minuszeichen in Gleichung 3.10 ergibt sich aus der Orientierung der Wärmestromdichte, welche immer von der höheren zur tieferen Temperatur gerichtet ist. Unter Zuhilfenahme eines Proportionalitätsfaktors λ (Wärmeleitkoeffizient), welcher das Wärmeleitvermögen der Materie beschreibt, läßt sich Gleichung 3.10 zu

$$\dot{q}_{\text{Leitung}} = -\lambda \cdot \frac{dT}{dx} \quad (3.11)$$

umformen.

Für den stationären, eindimensionalen Fall ergibt sich für die Verlustleistung:

$$\dot{Q}_{\text{Leitung}} = -\dot{q}_{\text{Leitung}} \cdot A = \frac{\lambda}{\delta} \cdot A \cdot (T_2 - T_1). \quad (3.12)$$

Die Gleichungen 3.11 und 3.12 werden in der Literatur häufig als FOURIERSche Grundgleichungen der Wärmeleitung für den stationären eindimensionalen Fall bezeichnet. Hierbei beschreibt die Verlustleistung \dot{Q}_{Leitung} die Wärme Q_{Leitung} , die im Zeitintervall t durch das Raumteilchen übertragen wird [Hel73].

$$Q_{\text{Leitung}} = \dot{Q} \cdot t = \frac{\lambda}{\delta} \cdot A \cdot (T_2 - T_1) \cdot t \quad (3.13)$$

Wärmeleitwiderstand

Analog zur elektrischen Leitung läßt sich auch bei der Wärmeübertragung ein Widerstand (in diesem Fall der *Wärmeleitwiderstand*) definieren. Eine Umformung von Gleichung 3.12 ergibt:

$$\dot{Q}_{\text{Leitung}} = \frac{\lambda}{\delta} \cdot A \cdot (T_2 - T_1) = |\Delta T| / \frac{\delta}{(\lambda \cdot A)} \quad (3.14)$$

Hierbei wird der Ausdruck $\frac{\delta}{\lambda \cdot A}$ als Wärmeleitwiderstand R_λ bezeichnet.

$$R_\lambda = \frac{\delta}{\lambda \cdot A} \quad \text{mit} \quad [R_\lambda] = 1 \frac{\text{K}}{\text{W}} \quad (3.15)$$

Somit ergibt sich aus Gleichung 3.14:

$$\dot{Q}_{\text{Leitung}} = \frac{|\Delta T|}{R_\lambda} \quad (3.16)$$

An dieser Stelle wird die Analogie zum OHMSchen Gesetz der elektrischen Leitung deutlich.

$$I = \frac{U}{R_\Omega} = \frac{|\Delta \phi|}{R_\Omega} \quad \text{mit} \quad \Delta \phi: \text{Potentialdifferenz} \quad (3.17)$$

Aufgrund der gefundenen Analogien zwischen elektrischer Leitung und Wärmeleitung können zur Berechnung von thermischen Vorgängen die Regeln und Analyseverfahren (z.B. Knoten- und Maschenregel) der elektrischen Netzwerktheorie Anwendung finden.

Demnach gelten für die Berechnung der Wärmeleitung folgende Beziehungen:

- Serienschaltung von Wärmeleitwiderständen

$$R_{\lambda, \text{ges.}} = \frac{|\Delta T_{\text{ges.}}|}{\dot{Q}} = \frac{|\Delta T_1 + \dots + \Delta T_i|}{\dot{Q}} = R_{\lambda, 1} + \dots + R_{\lambda, i} = \sum_i R_{\lambda, i} \quad (3.18)$$

- Parallelschaltung von Wärmeleitwiderständen

$$\frac{1}{R_{\lambda, \text{ges.}}} = \frac{1}{R_{\lambda, 1}} + \dots + \frac{1}{R_{\lambda, i}} = \sum_i \frac{1}{R_{\lambda, i}} \quad (3.19)$$

- Knotenregel (auf Knoten k zulaufende Wärmeströme positiv, abfließende Wärmeströme negativ)

$$\sum_k \dot{Q}_k \equiv 0 \quad (3.20)$$

- Maschenregel (in Richtung Maschenorientierung gerichtete Temperaturdifferenzen positiv, entgegengerichtete Temperaturdifferenzen negativ)

$$\sum_m \Delta T_m \equiv 0 \quad (3.21)$$

3.2.3 Berechnungen zur Wärmeleitung

Die folgenden Berechnungen beziehen sich auf die im Rahmen dieser Arbeit realisierte Gassensormembran mit ihren beiden Designvarianten. Grundsätzlich ist die Verlustleistung durch Wärmeleitung abhängig von:

- dem Sensordesign
- der Wärmeleitfähigkeit der Materie zwischen dem aktiv beheizten Bereich und dem Siliziumsubstrat bzw. dem Sensorgehäuse
- der Temperaturdifferenz zwischen dem aktiv beheizten Bereich und dem Siliziumsubstrat bzw. dem Sensorgehäuse

Nach Gleichung 3.12 gilt für die Wärmeleitung:

$$\dot{Q}_{\text{Leitung}} = \frac{\lambda}{\delta} \cdot A \cdot (T_2 - T_1)$$

Bei der Berechnung des Membransensordesigns wird die Verlustleistung durch Wärmeleitung durch die vier Membranaufhängungen bestimmt, die aus Siliziumnitrid und Platin bestehen. Unter der Annahme, daß die gesamte Temperaturdifferenz über die Membranstege abfällt, erhält man¹:

Verluste durch die Platinmetallisierung:

$$\dot{Q}_{\text{Membran, Pt}} = \frac{\lambda_{\text{Pt}}}{l_{\text{Membransteg}}} \cdot A_{\text{Membran, Pt}} \cdot (T_2 - T_1) \quad (3.22)$$

Design 1:

$$\dot{Q}_{\text{Membran, Pt}} = \frac{69 \frac{\text{W}}{\text{K m}}}{0,00048 \text{ m}} \cdot 2,8 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot (473 \text{ K} - 293 \text{ K}) = 0,725 \text{ mW}$$

Design 2:

$$\dot{Q}_{\text{Membran, Pt}} = \frac{69 \frac{\text{W}}{\text{K m}}}{0,0003 \text{ m}} \cdot 3,7 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot (473 \text{ K} - 293 \text{ K}) = 1,532 \text{ mW}$$

Verluste über die Siliziumnitridaufhängung

$$\dot{Q}_{\text{Membran, SiN}} = \frac{\lambda_{\text{SiN}}}{l_{\text{Membransteg}}} \cdot A_{\text{Membran, SiN}} \cdot (T_2 - T_1) \quad (3.23)$$

Design 1:

$$\dot{Q}_{\text{Membran, SiN}} = \frac{8 \frac{\text{W}}{\text{K m}}}{0,00048 \text{ m}} \cdot 3,0 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot (473 \text{ K} - 293 \text{ K}) = 0,9 \text{ mW}$$

Design 2:

$$\dot{Q}_{\text{Membran, SiN}} = \frac{8 \frac{\text{W}}{\text{K m}}}{0,0003 \text{ m}} \cdot 4,8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot (473 \text{ K} - 293 \text{ K}) = 2,304 \text{ mW}$$

Somit ergibt sich für den gesamten Wärmeverlust durch Wärmeleitung über die vier Stege:

$$\dot{Q}_{\text{Membran}} = 4 \cdot (\dot{Q}_{\text{Membran, Pt}} + \dot{Q}_{\text{Membran, SiN}}) \quad (3.24)$$

Design 1:

$$\dot{Q}_{\text{Membran}} = 4 \cdot (0,725 \text{ mW} + 0,9 \text{ mW}) = 6,5 \text{ mW}$$

Design 2:

$$\dot{Q}_{\text{Membran}} = 4 \cdot (1,532 \text{ mW} + 2,304 \text{ mW}) = 15,344 \text{ mW}$$

Weiterhin erfolgt unter Normaldruck ein Verlust durch Wärmeleitung über die Umgebungsatmosphäre. Hierbei sind zwei Anteile zu unterscheiden. Der erste Anteil beschreibt den Wärmeverlust an das Siliziumsubstrat. Hier erfolgt die Wärmeleitung über den 100 μm großen Luftspalt zwischen beheizter Membranfläche und dem darunter liegenden Silizium-

1. Die Werte für die Wärmeleitfähigkeit der unterschiedlichen Materialien wurden [Tou97a, Tou97b] entnommen. Die Berechnung der jeweiligen Querschnittsflächen A der Membranstege ist detailliert im Anhang A dargestellt.

substrat. Der zweite Anteil beschreibt die Wärmeleitung über die Umgebungsluft zwischen der Membranoberfläche und der Schutzkappe, die im letzten Prozeßschritt zur Verkapselung des Sensors aufgesetzt wird. Zur Berechnung der beiden Anteile wird wieder Gleichung 3.12

$$\dot{Q}_{\text{Leitung}} = \frac{\lambda}{\delta} \cdot A \cdot (T_2 - T_1)$$

genutzt.

Die Fläche A ist in diesem Fall die beheizte Membranfläche, und die Materialstärke δ beschreibt die Breite des Luftspaltes.

Wärmeverluste nach unten an das Siliziumsubstrat:

Design 1:

$$\dot{Q}_{\text{Substrat}} = \frac{0,026 \frac{\text{W}}{\text{K m}}}{0,0001 \text{ m}} \cdot 122,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot (473 \text{ K} - 293 \text{ K}) = 5,733 \text{ mW}$$

Design 2:

$$\dot{Q}_{\text{Substrat}} = \frac{0,026 \frac{\text{W}}{\text{K m}}}{0,0001 \text{ m}} \cdot 384,4 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot (473 \text{ K} - 293 \text{ K}) = 17,990 \text{ mW}$$

Bei der Berechnung der Wärmeverluste an die Sensorkappe wird mit einem mittleren Abstand zwischen Sensormembran und Kappe von 4 mm gerechnet.

Design 1:

$$\dot{Q}_{\text{Kappe}} = \frac{0,026 \frac{\text{W}}{\text{K m}}}{0,004 \text{ m}} \cdot 122,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot (473 \text{ K} - 293 \text{ K}) = 0,143 \text{ mW}$$

Design 2:

$$\dot{Q}_{\text{Kappe}} = \frac{0,026 \frac{\text{W}}{\text{K m}}}{0,004 \text{ m}} \cdot 384,4 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot (473 \text{ K} - 293 \text{ K}) = 0,450 \text{ mW}$$

Damit ergibt sich für den Gesamtverlust durch Wärmeleitung:

$$\dot{Q}_{\text{Leitung, gesamt}} = \dot{Q}_{\text{Membran}} + \dot{Q}_{\text{Substrat}} + \dot{Q}_{\text{Kappe}} \quad (3.25)$$

Design 1:

$$\dot{Q}_{\text{Leitung, gesamt}} = 6,5 \text{ mW} + 5,733 \text{ mW} + 0,143 \text{ mW} = 12,376 \text{ mW}$$

Design 2:

$$\dot{Q}_{\text{Leitung, gesamt}} = 15,344 \text{ mW} + 17,990 \text{ mW} + 0,450 \text{ mW} = 33,784 \text{ mW}$$

3.2.4 Wärmeströmung (Konvektion)

Wie bereits erwähnt, ist sowohl die Wärmeleitung als auch die Wärmeströmung an Materie gebunden. Allerdings unterscheidet beide Übertragungsmechanismen die Tatsache, daß die Konvektion zudem immer mit einem Stoffteilchentransport gekoppelt ist. Für die Berechnungen der beheizten Sensormembran wird der statische Fall (es wirken keine äußeren Kräfte auf das Fluid¹) und damit die freie Konvektion betrachtet.

Diese Annahme ist, wie im Abschnitt 5.2.1 experimentell bestätigt wird, zulässig. Durch die Verwendung einer gestanzten Lochkappe (vgl. Abschnitt 4.4.9) wird die Sensoroberfläche während des Betriebes nicht direkt vom Gas überströmt und es gelten daher näherungsweise die Gesetze der freien Konvektion.

Für die exakte Berechnung der Konvektion ist die Kenntnis der hydrodynamischen Vorgänge des strömenden Mediums an der Schicht unbedingt erforderlich. Wobei die genaue Beschreibung nur durch numerische Verfahren möglich ist. Aus diesem Grund werden an dieser Stelle nur die allgemeinen Ergebnisse einer solchen Berechnung aufgeführt und eine kurze anschauliche Erklärung der Vorgänge an der Schicht gegeben.

Abbildung 3.3 zeigt die zwei zu betrachtenden Bereiche, die bei der Beschreibung der Wärmeübertragung durch Konvektion an einer Fläche zu unterscheiden sind. Diese beiden Bereiche sind zum einen der Bereich direkt an der Fläche (Grenzschicht) und zum anderen der Bereich bis zur Grenzschicht.



Abb. 3.3: Wärmeübergang durch Strömung an einer Schicht [Bis99]

Für die Grenzschicht gilt, daß das Fluid sich nicht bewegt. Die Wärmeübertragung erfolgt in diesem Bereich ausschließlich durch Wärmeleitung nach Gleichung 3.12.

$$\dot{Q}_{\text{Leitung}} = \frac{\lambda}{\delta} \cdot A \cdot (T_1 - T_2)$$

1. idealisierte Bedingungen: Der Sensor befindet sich in einer ruhenden Gasatmosphäre und wird nicht überströmt.

Beim Bereich bis zur Grenzschicht findet das NEWTONsche Wärmeübergangsgesetz Anwendung [Hel73].

$$\dot{q}_{\text{Strömung}} = \alpha_K \cdot (T_{\text{Fluid}} - T_{\text{Oberfläche}}) \quad \text{mit} \quad [\alpha_K] = 1 \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}} \quad (3.26)$$

Der Faktor α_K (Wärmeübergangskoeffizient) beschreibt den Wärmestrom, der bei einer Temperaturdifferenz von $\Delta T = 1 \text{ K}$ zwischen zwei Schichten mit der jeweiligen Fläche von $A = 1 \text{ m}^2$ fließt.

Die Bestimmung des Wärmeübergangskoeffizienten erfolgt normalerweise mit Hilfe von Modellversuchen. Ein Transfer dieser Ergebnisse auf andere Fälle darf nur erfolgen, wenn diese geometrisch und hydrodynamisch ähnlich sind, d.h. wenn die Strömungsgeschwindigkeiten, die Dichten, die thermischen Leitfähigkeiten, die Viskositäten und die Temperaturdifferenzen zueinander proportional sind [Her89].

Die Berechnung der übertragenden Verlustleistung $\dot{Q}_{\text{Strömung}}$ aus der Wärmestromdichte $\dot{q}_{\text{Strömung}}$ erfolgt durch eine Multiplikation mit der wirksamen Fläche A .

$$\dot{Q}_{\text{Strömung}} = \alpha_K \cdot A \cdot (T_{\text{Fluid}} - T_{\text{Oberfläche}}) \quad \text{mit} \quad [\dot{Q}_{\text{Strömung}}] = 1 \text{ W} \quad (3.27)$$

Die am Übergang zwischen Fluid und Oberfläche übertragene Wärme $Q_{\text{Strömung}}$ berechnet sich aus der Verlustleistung $\dot{Q}_{\text{Strömung}}$ multipliziert mit der Zeit t .

$$Q_{\text{Strömung}} = \dot{Q}_{\text{Strömung}} \cdot t = \alpha_K \cdot A \cdot (T_{\text{Fluid}} - T_{\text{Oberfläche}}) \cdot t \quad (3.28)$$

Wärmeströmungswiderstand

Eine Umstellung der Gleichung 3.27 ergibt den Betrag des Wärmestromes bei Wärmeströmung.

$$\dot{Q}_{\text{Strömung}} = \alpha_K \cdot A \cdot (T_{\text{Fluid}} - T_{\text{Oberfläche}}) = |\Delta T| / \frac{1}{\alpha_K \cdot A} \quad (3.29)$$

Ähnlich wie schon bei der Wärmeleitung lässt sich auch für die Konvektion ein Widerstand (in diesem Fall der Wärmeströmungswiderstand R_α) definieren.

$$R_\alpha = \frac{1}{\alpha_K \cdot A} \quad \text{mit} \quad [R_\alpha] = 1 \frac{\text{K}}{\text{W}} \quad (3.30)$$

Analog zum Abschnitt 3.2.2 können auch für die Konvektion die Gesetze aus der elektrischen Netzwerktheorie angewandt werden.

3.2.5 Berechnungen zur Wärmeströmung

Der Verlust durch Wärmeströmung ist allgemein abhängig von:

- dem Sensordesign (Oberfläche des Sensors)
- dem Volumenstrom des den Sensor umgebenden Gases
- der Temperaturdifferenz zwischen dem aktiven Bereich des Sensors und des den Sensor umgebenden Gases

Wie bereits oben dargestellt ist die exakte Berechnung der Konvektion sehr komplex und ohne eine geeignete Simulation des Gesamtsystems nicht durchführbar. Aus diesem Grund wird in diesem Abschnitt die Konvektion nur qualitativ und nicht quantitativ bestimmt.

Aus Gleichung 3.27 ist bekannt, daß die Wärmeströmung proportional zur aktiven Oberfläche des zu untersuchenden Körpers ist. Bei einem Gassensor ohne Membranstruktur kann die Konvektion an allen Oberflächen des Sensorchips gleichmäßig angreifen. Hingegen wird beim Sensor mit Membranstruktur lediglich die Sensormembran geheizt. Aus diesem Grund geht in die Berechnungen der Konvektion die aktive Oberfläche der Membranstruktur ein.

Ein Vergleich der thermisch aktiven Oberflächen der beiden Sensorvarianten liefert folgendes Ergebnis:

Konventioneller Gassensorchip ohne Membranstruktur mit einer Chipkantenlänge von 2,5 mm und einer Chipdicke von 550 µm:

$$A_{\text{konventionell}} = 18 \text{ mm}^2$$

Gassensorchip mit einer Membranstruktur nach Design 1:

$$A_{\text{Design 1}} = 0,248 \text{ mm}^2$$

Gassensorchip mit einer Membranstruktur nach Design 2 (gilt für Design 2a und Design 2b):

$$A_{\text{Design 2}} = 0,774 \text{ mm}^2$$

Unter der Annahme, daß die hydrodynamischen Verhältnisse bei allen Sensorvarianten ähnlich sind, läßt sich ein qualitativer Vergleich der Verluste, bedingt durch Konvektion, nach folgender Formel durchführen:

$$P_{\text{Ersparnis, Strömung}} = \left(\frac{\dot{Q}_{\text{Strömung, konventionell}} - \dot{Q}_{\text{Strömung, Design X}}}{\dot{Q}_{\text{Strömung, konventionell}}} \right) \cdot 100 \% \quad (3.31)$$

$$= \left(\frac{A_{\text{Oberfläche, konventionell}} - A_{\text{Oberfläche, Design X}}}{A_{\text{Oberfläche, konventionell}}} \right) \cdot 100 \% \quad (3.32)$$

Somit ergibt sich für den Vergleich der Verluste durch Konvektion zwischen dem konventionellen Gassensor (ohne Membran) und dem Membrangassensor unter der Voraussetzung gleicher Randbedingungen

für Design 1:

$$P_{\text{Ersparnis, Strömung}} = \left(\frac{18 \text{ mm}^2 - 0,248 \text{ mm}^2}{18 \text{ mm}^2} \right) \cdot 100\% = 98,62 \%$$

und für Design 2:

$$P_{\text{Ersparnis, Strömung}} = \left(\frac{18 \text{ mm}^2 - 0,774 \text{ mm}^2}{18 \text{ mm}^2} \right) \cdot 100\% = 95,70 \%$$

Anhand der Ergebnisse zeigt sich, daß durch die Verwendung eines Membrandesigns in Kombination mit einer Miniaturisierung der aktiven Sensorfläche eine wesentliche Minimierung der Verluste bedingt durch Konvektion erreicht wird.

3.2.6 Wärmestrahlung

Die Wärmestrahlung unterscheidet sich von den beiden anderen Übertragungsmechanismen dadurch, daß sie nicht an ein Übertragungsmedium gebunden ist und Energie auch im Vakuum übertragen kann.

Aufgrund der Komplexität der mathematischen/physikalischen Beschreibung der Theorie zum Strahlungsaustausch beschränkt sich die Darstellung auf die Grundlagen zur Wärmestrahlung und die Anwendung des Modells auf das Membrandesign der Gassensoren.

Grundsätzlich beschreibt die klassische Wellentheorie¹ die Wärmestrahlung durch die Ausbreitung einer transversalen, elektromagnetischen Welle, für welche der folgende Zusammenhang zwischen der Frequenz der Welle f , der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Welle v und der Wellenlänge λ_x gilt:

$$f = \frac{v}{\lambda_x} \quad \text{mit } [f] = 1 \text{ Hz} \quad (3.33)$$

Emittierte Wärmestrahlung trifft irgendwann auf einen anderen Körper (Absorber), welcher die Strahlung teilweise absorbiert, reflektiert bzw. transmittiert. Für den Fall der Absorption kommt es zu einem Energiezuwachs und zu einer Temperaturerhöhung im absorbierenden Körper.

1. im Gegensatz zur Quantentheorie, wo der Energietransport durch Photonen erklärt wird

Die folgende Formel beschreibt die Energiebilanz für diesen Vorgang (\dot{E} : Energiestrom):

$$\dot{E}_{\text{einfallende Strahlung}} = \dot{E}_{\text{reflektiert}} + \dot{E}_{\text{absorbiert}} + \dot{E}_{\text{transmittiert}} \quad (3.34)$$

Für den Absorber gilt, daß er zum einen den Wärmestrom \dot{Q} aufnimmt und zum anderen die Strahlung $\dot{E}_{\text{emittiert}}$ abgibt. Mit Hilfe der Vereinfachung

$$\dot{E}_{\text{ausgesandte Strahlung}} = \dot{E}_{\text{reflektiert}} + \dot{E}_{\text{emittiert}} + \dot{E}_{\text{transmittiert}}$$

läßt sich die Energiebilanz wie folgt darstellen:

$$\dot{Q} + \dot{E}_{\text{einfallende Strahlung}} - \dot{E}_{\text{ausgesandte Strahlung}} = 0 \quad (3.35)$$

Eine Normierung von Gleichung 3.34 auf $\dot{E}_{\text{einfallende Strahlung}}$ ergibt folgende, dimensionslose Form der Strahlungsbilanz.

$$\underbrace{\frac{\dot{E}_{\text{einfall. Strahl.}}}{\dot{E}_{\text{einfall. Strahl.}}}}_1 = \underbrace{\frac{\dot{E}_{\text{reflektiert}}}{\dot{E}_{\text{einfall. Strahl.}}}}_{\rho_o} + \underbrace{\frac{\dot{E}_{\text{absorbiert}}}{\dot{E}_{\text{einfall. Strahl.}}}}_{\alpha_o} + \underbrace{\frac{\dot{E}_{\text{transmittiert}}}{\dot{E}_{\text{einfall. Strahl.}}}}_{\tau} \quad (3.36)$$

$$\rho_o + \alpha_o + \tau = 1 \quad \text{mit} \quad \begin{array}{l} \rho_o : \text{Reflexionsgrad} \\ \alpha_o : \text{Absorptionsgrad} \\ \tau : \text{Transmissionsgrad} \end{array} \quad (3.37)$$

Läßt man jeweils zwei der drei Parameter gegen Null gehen, so erhält man die drei folgenden, theoretischen Grenzfälle:

- $\rho_o = 1$ idealer Reflektor
- $\alpha_o = 1$ idealer Absorber (schwarzer Strahler¹)
- $\tau = 1$ diathermanes² Medium

Bei der Betrachtung der Wärmestrahlung spielt der Zusammenhang von Emission und Absorption eine zentrale Rolle. Um das Emissionsverhalten eines beliebigen Strahlers im Verhältnis zu einem schwarzen Strahler zu beschreiben, wird der Gesamtemissionsgrad ε definiert.

$$\varepsilon = \frac{\dot{E}}{\dot{E}_S} = \frac{\dot{e}}{\dot{e}_S} \quad 0 \leq \varepsilon \leq 1 \quad (3.38)$$

-
1. Ein schwarzer Strahler, auch als PLANKScher Strahler bekannt, ist ein idealer, sich im thermischen Gleichgewicht befindlicher Temperaturstrahler, der auftreffende, elektromagnetische Strahlung aller Wellenlängen vollständig absorbiert und selbst Strahlung entsprechend seiner Temperatur abstrahlt. [Bor74]
 2. (griechisch) durchlässig für Wärmestrahlen [Bro84]

Hierbei beschreibt \dot{e} die Energiestromdichte. Für den Fall, daß sich der Gesamtemissionsgrad auf einen bestimmten Wellenlängenbereich $d\lambda$ bezieht, kann der spektrale Emissionsgrad ε_λ definiert werden.

$$\varepsilon_\lambda = \frac{\dot{E}_\lambda}{\dot{E}_{\lambda, S}} = \frac{\dot{e}_\lambda}{\dot{e}_{\lambda, S}} \quad 0 \leq \varepsilon_\lambda \leq 1 \quad (3.39)$$

Die bisherigen Annahmen beruhen auf dem Modell, daß Energietransport durch elektromagnetische Wellen erfolgt. Im Gegensatz dazu erfolgt nach dem Ansatz der Quantentheorie der Energietransport durch Photonen, mit den diskreten Energiestufen (h : PLANCKsches Wirkungsquantum).

$$e = h \cdot \nu = \frac{h \cdot f_0}{\lambda_x} \quad \text{mit } h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \quad (3.40)$$

Nach BOLTZMANN emittieren alle Körper mit einer Temperatur über 0 K Strahlung. Weiterhin sagt BOLTZMANN, daß die in einen Halbraum emittierte Energiestromdichte eines schwarzen Strahlers mit der 4. Potenz der absoluten Temperatur zunimmt [Els93]. Diese experimentell gefundenen und theoretisch bestätigten Ergebnisse lassen sich nach [Hel73] wie folgt darstellen:

$$\dot{e}_S = \frac{\pi^4 \cdot C_1}{15 \cdot C_2^4} \cdot T^4 \quad (3.41)$$

η

$$\dot{e}_S = \eta \cdot T^4 \quad \text{mit } C_1 = 2\pi \cdot h \cdot f_0 = 3,74177 \cdot 10^{-16} \text{ W m}^2 \quad (3.42)$$

$$C_2 = \frac{h \cdot f_0}{k} = 1,4388 \cdot 10^{-2} \text{ m K}$$

$$k = 1,3804 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} \quad (\text{BOLTZMANN Konstante})$$

$$\eta = 5,6697 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4}$$

Die Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz ΔT , welche mit der 4. Potenz in die Wärmestrahlung eingeht, ist dafür verantwortlich, daß, im Gegensatz zur Wärmeleitung und zur Konvektion, auf die Wärmestrahlung für große Temperaturdifferenzen ein stark wachsender Anteil an der gesamten Wärmeübertragung abfällt.

Die beschriebenen Zusammenhänge beziehen sich, wie bereits erwähnt, auf einen schwarzen Strahler. Da es sich in der Realität um einen grauen Strahler handelt, wird mit Hilfe von Gleichung 3.38 das Verhältnis zwischen den Energieströmen eines grauen Strahlers und eines schwarzen Strahlers auf Gleichung 3.42 angewandt.

$$\dot{e} = \eta \cdot \varepsilon \cdot T^4 \quad (3.43)$$

Aus der Energiestromdichte läßt sich der Energiestrom durch eine Fläche A berechnen:

$$\dot{E} = \eta \cdot \varepsilon \cdot A \cdot T^4 \quad (3.44)$$

Parallele strahlungsundurchlässige Flächen

Zur Anwendung auf den Fall der freitragenden Sensormembran wird in diesem Abschnitt eine Gleichung zur Berechnung der Wärmestrahlung zwischen zwei parallelen, strahlungsundurchlässigen ($\tau_i = 0$), grauen Flächen hergeleitet. Diese Flächen entsprechen zum einen der Sensormembran und zum anderen dem mit einem Abstand δ darunter liegenden Siliziumsubstrat bzw. Sensorsockel.

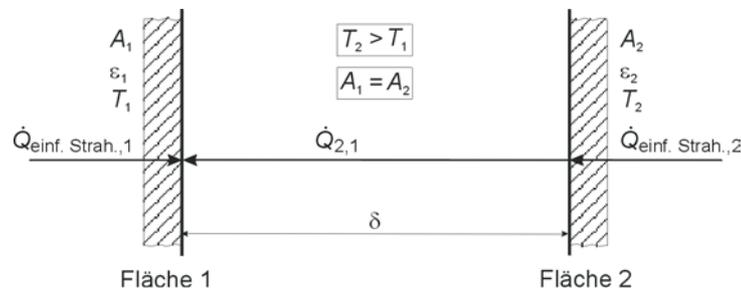


Abb. 3.4: Strahlungsaustausch zwischen zwei parallelen Flächen [Bis99]

Der übertragene Wärmestrom $\dot{Q}_{2,1}$ entspricht bei einer parallelen Anordnung von zwei strahlungsundurchlässigen Flächen, wie in Abbildung 3.4 gezeigt, den zu- bzw. abgeführten Wärmeströmen der Flächen 1 und 2. Nach dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik erfolgt die Übertragung immer vom heißeren zum kälteren Körper. Demnach kann für das Beispiel aus Abbildung 3.4 die Übertragung nur von Fläche 2 zu Fläche 1 erfolgen ($T_2 > T_1$). Der sich ergebende Wärmestrom ist damit:

$$\dot{Q}_{2,1} = \dot{Q}_{\text{einf. Strah.},2} - \dot{Q}_{\text{einf. Strah.},1} \quad (3.45)$$

Die von Fläche 2 zu Fläche 1 durch Strahlung transportierte Verlustleistung läßt sich unter Verwendung von Gleichung 3.44 und mit $\dot{Q} = \dot{E}$ folgendermaßen darstellen:

$$\dot{Q}_{2,1} = \underbrace{(\eta \cdot \varepsilon_2 \cdot A_2 \cdot T_2^4)}_{\dot{Q}_{\text{einf. Strah.},2}} - \underbrace{(\eta \cdot \varepsilon_1 \cdot A_1 \cdot T_1^4)}_{\dot{Q}_{\text{einf. Strah.},1}} \quad (3.46)$$

Unter der Voraussetzung, daß $A_1 = A_2 = A$ und $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon$ gilt, folgt:

$$\dot{Q}_{\text{Strahlung}} = \dot{Q}_{2,1} = \eta \cdot \varepsilon \cdot A \cdot (T_2^4 - T_1^4) \quad \text{mit} \quad [\dot{Q}_{\text{Strahlung}}] = 1 \text{ W} \quad (3.47)$$

Ferner ergibt sich, ausgehend von Gleichung 3.47, für die in der Zeit t zwischen den Flächen 2 und 1 übertragene Wärme $Q_{\text{Strahlung}}$ folgender Ausdruck:

$$Q_{\text{Strahlung}} = \dot{Q}_{2,1} \cdot t = \eta \cdot \varepsilon \cdot A \cdot (T_2^4 - T_1^4) \cdot t \quad (3.48)$$

Strahlungswiderstand

Nachdem bereits für die Wärmeleitung als auch für die Wärmekonvektion ein Wärmewiderstand definiert wurde, wird für die Wärmestrahlung ebenfalls ein Wärmewiderstand eingeführt. Da die Temperaturdifferenz bei der Wärmestrahlung mit der 4. Potenz in den Wärmestrom eingeht, erfolgt die Definition des Wärmewiderstands auf eine andere Weise.

Ausgangsbasis für die Betrachtungen sind zwei beliebig zueinander angeordnete Flächen, für welche die Gesetze eines grauen Strahlers gelten. Nach Gleichung 3.35 ist die Energiebilanz einer solchen Fläche durch

$$\dot{Q} + \dot{E}_{\text{einfallende Strahlung}} - \dot{E}_{\text{ausgesandte Strahlung}} = 0 \quad (3.49)$$

gegeben. Umgestellt nach dem Wärmestrom ergibt sich:

$$\dot{Q} = \dot{E}_{\text{ausgesandte Strahlung}} - \dot{E}_{\text{einfallende Strahlung}} \quad (3.50)$$

Für den ausgesandten Wärmestrom gilt mit (ρ_i : Reflexionsgrad der Fläche i):

$$\dot{E}_{\text{ausgesandte Strahlung}} = \dot{E}_{\text{emittiert}} + \rho_i \cdot \dot{E}_{\text{einfallende Strahlung}} \quad (3.51)$$

Ausgehend von Gleichung 3.37 und mit der Annahme, daß es sich um einen grauen Strahler mit $\tau_i = 0$ und $\alpha_o = \varepsilon$ handelt, folgt:

$$\rho_i = 1 - \varepsilon_i \quad (3.52)$$

Setzt man unter Annahme von Gleichung 3.52 die nach dem Energiestrom umgestellte Gleichung 3.51 in Gleichung 3.50 ein, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} \dot{Q}_i &= \dot{E}_{\text{ausgesandte Strahlung}} - \frac{\dot{E}_{\text{ausgesandte Strahlung}} - \dot{E}_{\text{emittiert}}}{1 - \varepsilon_i} \\ &= \frac{\dot{E}_{\text{ausgesandte Strahl.}} - \varepsilon_i \cdot \dot{E}_{\text{ausgesandte Strahl.}} - \dot{E}_{\text{ausgesandte Strahl.}} + \dot{E}_{\text{emittiert}}}{1 - \varepsilon_i} \\ &= \frac{\dot{E}_{\text{emittiert}} - \varepsilon_i \cdot \dot{E}_{\text{ausgesandte Strahl.}}}{1 - \varepsilon_i} = A_i \cdot \frac{\dot{e} - \varepsilon_i \cdot \dot{s}}{1 - \varepsilon_i} \end{aligned} \quad (3.53)$$

$$\text{mit } \dot{E}_{\text{emittiert}} = A \cdot \dot{e} \text{ und } \dot{E}_{\text{ausgesandte Strahl.}} = A \cdot \dot{s}$$

Umgeformt mit der für den Gesamtemissionsgrad ε nach Gleichung 3.38 geltenden Definition

$$\varepsilon = \frac{\dot{e}}{\dot{e}_S} \quad \Rightarrow \quad \dot{e} = \varepsilon \cdot \dot{e}_S \quad (3.54)$$

ergibt sich für Gleichung 3.53:

$$\dot{Q}_i = A_i \cdot \frac{\varepsilon_i}{1 - \varepsilon_i} \cdot (\dot{q}_{S,i} - \dot{q}_i) = \frac{\dot{q}_{S,i} - \dot{q}_i}{R_{\text{Strahlung}}} \quad (3.55)$$

Hieraus folgt direkt die Definition des Strahlungswiderstandes $R_{\text{Strahlung}}$.

$$R_{\text{Strahlung}} = \frac{1}{A_i} \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon} - 1 \right) \quad \text{mit} \quad [R_{\text{Strahlung}}] = \frac{1}{\text{m}^2} \quad (3.56)$$

Der Wärmestrom \dot{Q}_i wird häufig auch als Nettowärmestrom bezeichnet und beschreibt die Leistung, die notwendig ist, um die Temperatur der Fläche i aufrechtzuerhalten.

3.2.7 Berechnungen zur Wärmestrahlung

Für die Wärmeverlustleistung durch Strahlung gilt nach Gleichung 3.47:

$$\dot{Q}_{\text{Strahlung}} = \eta \cdot \varepsilon \cdot A \cdot (T_2^4 - T_1^4)$$

Die Gültigkeit dieser Gleichung beschränkt sich auf den Fall zweier parallel angeordneter Flächen. Genau diese Anordnung ist im Membrandedesign gegeben. Die Fläche 2 entspricht hierbei der beheizten Sensormembran und die Fläche 1 entspricht dem darunter liegenden Substrat bzw. dem Sensorsockel.

Der Emissionsgrad ε für die verwendeten Materialkombinationen des Sensordesigns wurde experimentell zu $\varepsilon = 0,6$ bestimmt.

Für die beheizten Sensormembranen dieser Arbeit ergeben sich für die unterschiedlichen Designs die folgenden Verluste durch Wärmestrahlung. Angenommen wird jeweils eine Membrantemperatur von 200 °C, eine Substrattemperatur von 20 °C und ein Gesamtemissionsgrad von $\varepsilon = 0,6$.

Design 1:

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{\text{Strahlung}} &= 5,6697 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4} \cdot 0,6 \cdot (350 \mu\text{m})^2 \cdot ((473 \text{ K})^4 - (293 \text{ K})^4) \\ &= 0,1866 \text{ mW} \end{aligned}$$

Design 2:

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{\text{Strahlung}} &= 5,6697 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4} \cdot 0,6 \cdot (620 \mu\text{m})^2 \cdot ((473 \text{ K})^4 - (293 \text{ K})^4) \\ &= 0,6438 \text{ mW} \end{aligned}$$

Des weiteren ergibt sich ein Anteil von Verlustleistung bedingt durch Wärmestrahlung von der Sensoroberfläche nach oben. Für diesen Fall sei angenommen, daß die Strahlung ungehindert in den Raum abgestrahlt und nicht an irgendwelchen Strukturen reflektiert wird (worst-case-Fall). Die Verlustleistung berechnet sich dabei nach folgender Gleichung:

$$\dot{Q}_{\text{Strahlung}} = \eta \cdot \varepsilon \cdot A \cdot T_2^4 \quad (3.57)$$

Für die beiden betrachteten Designvarianten ergibt sich mit Gleichung 3.57 für:

Design 1:

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{\text{Strahlung}} &= 5,6697 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4} \cdot 0,6 \cdot (350 \mu\text{m})^2 \cdot 473 \text{K}^4 \\ &= 0,2086 \text{ mW} \end{aligned}$$

und für Design 2:

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{\text{Strahlung}} &= 5,6697 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4} \cdot 0,6 \cdot (620 \mu\text{m})^2 \cdot 473 \text{K}^4 \\ &= 0,6545 \text{ mW} \end{aligned}$$

Für die Gesamtverluste bedingt durch Wärmestrahlung ergibt sich für die jeweilige Designvariante:

Design 1:

$$\dot{Q}_{\text{Strahlung, gesamt}} = 0,3952 \text{ mW}$$

und für Design 2:

$$\dot{Q}_{\text{Strahlung, gesamt}} = 1,2983 \text{ mW}$$

Im direkten Vergleich zur Verlustleistung bedingt durch Wärmeleitung zeigt sich, daß der Anteil der Verlustleistung durch Wärmestrahlung erheblich geringer ist und bei Betriebstemperaturen von 200 °C mit einem Anteil von weniger als 4 % in den Gesamtverlust eingeht (siehe Tabelle 3.1).

| | Verlust durch Wärmeleitung | Verlust durch Wärmestrahlung |
|----------------------|----------------------------|------------------------------|
| Design 1 | 12,376 mW | 0,395 mW |
| Design 2a, Design 2b | 33,784 mW | 1,298 mW |

Tab. 3.1: Vergleich von Wärmeleitung und Wärmestrahlung für Design 1 und Design 2

3.2.8 Zusammenfassung

In den vorangegangenen Abschnitten wurden die mathematisch/physikalischen Grundlagen der Wärmekapazität und der Wärmeübertragung am Beispiel von beheizten Sensormembranen betrachtet. Zum einen wurde gezeigt, daß, bedingt durch den linearen Zusammenhang zwischen dem zu beheizenden Volumen und dessen Wärmekapazität, die Verwendung von Membranen und eine gezielte Minimierung der Sensorgeometrien eine wesentliche Verringerung der Wärmekapazität zur Folge hat.

Zum anderen ergibt sich durch die Verwendung von Membranen ein erhebliches Einsparpotential bei der Wärmeverlustleistung des Sensors. Dieses Potential tritt besonders bei der Betrachtung der Konvektion in Erscheinung, in deren Berechnung die Oberfläche des beheizten Körpers linear eingeht. Weiterhin konnte gezeigt werden, daß bei typischen Sensortemperaturen von 200 °C der Verlust durch Wärmeleitung den Verlust bedingt durch Wärmestrahlung um einen Faktor von größer 20 übersteigt.

3.3 Simulation des Heizers

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse einer thermischen Simulation des vorliegenden Membrandesigns zusammenfassend dargestellt. Die Simulation wurde im Rahmen einer Studienarbeit von HALTERMANN [Hal00] durchgeführt.

Bei der Simulation handelt es sich um eine FEM-Simulation (Finite-Elemente-Methode), durchgeführt mit Hilfe der Software ANSYS 5.5. Eine FEM-Simulation bedient sich eines numerischen, iterativen Verfahrens, welches im Gegensatz zu klassischen numerischen Verfahren, bei denen sich die Ansatzfunktion über die gesamte Struktur erstreckt, viele kleine Ansatzfunktionen für jeweils nur ein Teilgebiet verwendet. Die Ansatzfunktionen dieser Teilgebiete/Elemente schließen sich jeweils kontinuierlich an die Ansatzfunktionen der benachbarten Elemente an. Der Vorteil dieser Methode liegt darin begründet, daß für die einzelnen Elemente die Lösung der Aufgabenstellung¹ in der Regel wesentlich einfacher zu finden ist und das zu lösende Problem für das gesamte Modell auf viele kleine, einfacher zu berechnende Teilprobleme heruntergebrochen wird.

Die Ziele der im folgenden Vorgestellten Simulationen sind der Vergleich und die Bewertung von unterschiedlichen Membranheizerstrukturen. Hierbei sind von besonderem Interesse die resultierende Temperaturverteilung und der Aufwand, welcher für die technologische Umsetzung zu betreiben ist.

1. unter Berücksichtigung der durch die benachbarten Elemente vorgegebenen Randbedingungen

Mögliche Realisierungsformen für eine aktiv wirkende Heizung auf der Sensormembran sind:

- Polysilizium als vergrabenes Flächenheizelement
- Platin als Ringheizelement
- Platin als vergrabener Heizmäander

Bei den konkurrierenden Ansätzen fließen als Bewertungskriterien sowohl der zu betreibende Aufwand für die technologische Realisierung als auch die aus den verschiedenen Ansätzen resultierenden Temperaturverteilungen auf den beheizten Sensormembranen in die spätere Entscheidungsfindung mit ein.

3.3.1 Polysilizium als Flächenheizelement

Im ersten Ansatz wird ein Modell der Sensormembran erstellt, bei dem die Membran durch ein in der Membranfläche vergrabenes Heizelement aus Polysilizium beheizt wird. Das Polysilizium ist hierbei als Flächenwiderstand ausgelegt, und seine Dimensionen erstrecken sich nahezu über die gesamte Membranfläche. Kontaktiert wird das Polysiliziumheizelement über Platinzuleitungen, die die benötigte Heizenergie über die Membranaufhängungen an den Membranecken zuführen. Aus Symmetriegründen werden für die Simulation der Sensormembran zwei Symmetrieachsen durch die Membran gelegt, so daß das Modell sich auf ein Membranviertel beschränkt. Abbildung 3.5 zeigt das Ergebnis der ANSYS-Simulation. Man erkennt den aktiv beheizten Membranbereich, den Temperaturgradienten an der Membranaufhängung und das darunter liegende, sich auf Umgebungstemperatur befindende Siliziumsubstrat.

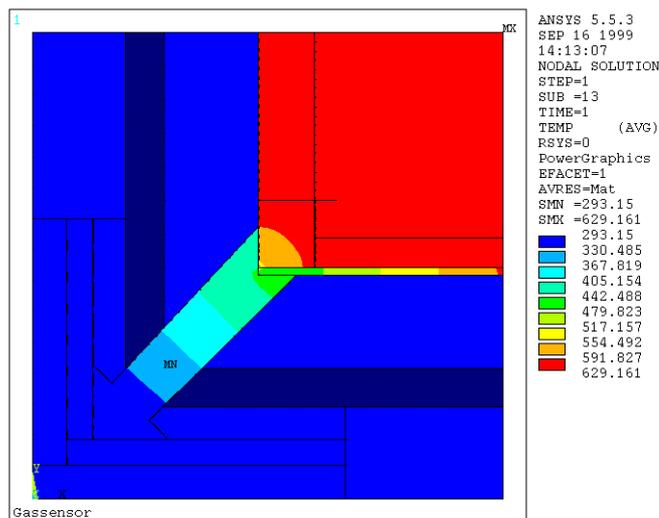


Abb. 3.5: Sensormembran (linkes unteres Viertel) mit Flächenheizer aus Polysilizium [Hal00]

Das Ergebnis der Simulation zeigt, daß durch das gewählte Membrandesign eine sehr gute thermische Entkopplung zwischen beheizter Membranfläche und dem Siliziumsubstrat erreicht werden kann. Nahezu die gesamte Temperaturdifferenz zwischen Membran und Siliziumsubstrat fällt über die Membranaufhängungen ab.

Aus diesem Grund werden in den folgenden Sensormodellen lediglich die Membranen selbst und ihre Aufhängungsstrukturen berücksichtigt. Durch das Weglassen, des sich ohnehin auf Umgebungstemperatur befindenden Siliziumsubstrats, wird zum einen ein einfacheres Modell erstellt und zum anderen verringern sich die Simulationszeiten aufgrund des einfacheren Modells.

3.3.2 Platin als Ringheizelement

Im Gegensatz zum Flächenheizelement bietet die Verwendung eines Ringheizers zunächst den Vorteil, daß bei einer prozeßtechnischen Umsetzung der gesamte Sensor mit einem geringeren Aufwand realisiert werden kann. Es werden keine zusätzlichen Layer für ein Polysiliziumheizelement und die dazugehörigen Kontaktlöcher benötigt. Das erstellte ANSYS-Modell einer Sensormembran mit einer ringförmig angeordneten Platinheizerstruktur liefert das in Abbildung 3.6 dargestellte Simulationsergebnis. Zu beachten ist, daß aufgrund der Heizergeometrien die Sensormembran lediglich durch eine Symmetrieachse vereinfacht werden kann. Diese Symmetrieachse verläuft diagonal durch die Sensormembran.

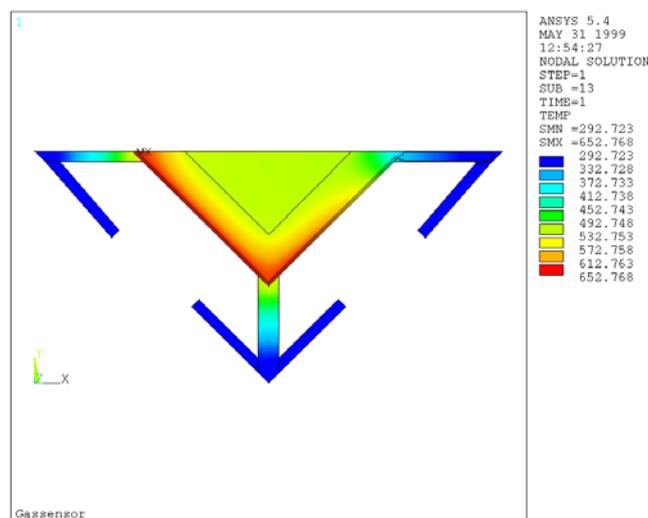


Abb. 3.6: Sensormembran (diagonale Symmetrieachse) mit einem Platinringheizer [Hal00]

Das Ergebnis der Simulation zeigt, daß im Bereich des Ringheizers (am Rand der Membran) eine sehr hohe Temperatur erreicht wird. Beginnend beim Rand ergibt sich mit abnehmendem Abstand zur Membranmitte ein deutliches Temperaturgefälle. Da bei der resistiven Gassensorik die Gasreaktion entscheidend durch die Betriebstemperatur des

Sensorelements beeinflusst wird, können Membranen mit einem großen Temperaturgradienten nicht eingesetzt werden. Aus diesem Grund scheidet der Lösungsansatz, die Membran mit Hilfe eines Ringheizers zu betreiben, aus und wird in der vorliegenden Arbeit nicht weiter verfolgt.

3.3.3 Platin als Heizmäander

Eine Alternative zum Ringheizer ist die Verwendung eines vergrabenen Heizmäanders aus Platin. Hierbei wird eine Mäanderstruktur verwendet, welche analog zu einem vergrabenen Flächenheizer aus Polysilizium unterhalb des sensitiven Bereichs in der Membran vergraben wird. Auf diese Weise läßt sich, wie in Abbildung 3.7 gezeigt, eine homogenere Temperaturverteilung als bei Verwendung eines Ringheizers erreichen.

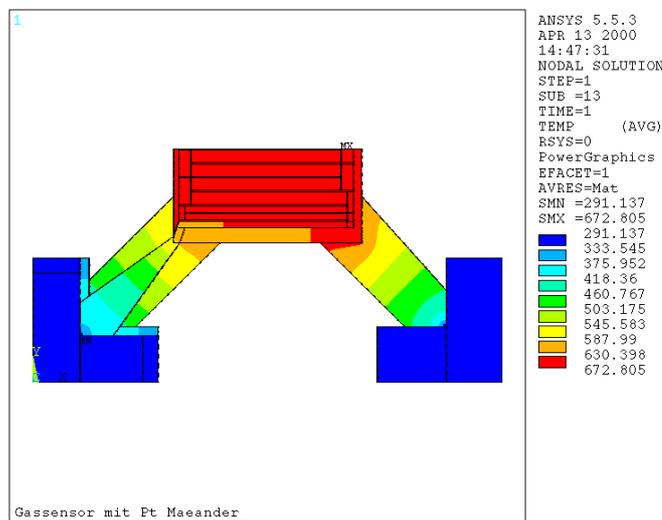


Abb. 3.7: Sensormembran (horizontale Symmetrieachse) mit Platinheizmäander [Hal00]

Das ANSYS-Modell wird für diesen Fall durch die Verwendung einer Symmetrieachse auf eine halbe Sensormembran reduziert. Eine Optimierung der Temperaturverteilung läßt sich durch eine Variation der Dimensionen des Heizmäanders erreichen. So ist es beispielsweise möglich, an Punkten mit einer großen Wärmeableitung (wie in den Membranecken an den Aufhängungspunkten) durch eine Verringerung der Mäanderquerschnittsfläche (eine Verringerung der Breite der Heizerleitbahnen) einen größeren Heizwiderstand zu realisieren und die Verluste durch Wärmeableitung zu kompensieren.

In der Membranmitte (hier ist der Verlust durch Wärmeleitung am geringsten) kann durch eine größere Querschnittsfläche des Heizmäanders (Verbreiterung der Heizerleitbahnen) der Heizwiderstand verringert werden und weniger Heizleistung umgesetzt werden.

3.3.4 Bewertung der unterschiedlichen Ansätze

Da, wie bereits in Abschnitt 3.3.2 gezeigt, ein Ringheizer aufgrund seiner nicht ausreichenden Temperaturhomogenität ausscheidet, stehen als mögliche Alternativen zum einen ein vergrabener Flächenheizer aus Polysilizium und zum anderen ein vergrabener Heizmäander aus Platin zur Verfügung.

Im direkten Vergleich der Materialien zeigt sich, daß Heizerstrukturen aus Polysilizium bei Temperaturen von größer 350 °C ihre Langzeitstabilität¹ verlieren [Sto01]. Platin hingegen ist als Heizmaterial noch für Temperaturen von $T = 1000$ °C einsetzbar [Bar96] und deckt damit den kompletten Temperaturbereich, der für die resistive Gassensorik relevant ist, ab.

Des weiteren ergibt sich durch die Verwendung eines Flächenheizers aus Polysilizium ein Nachteil bzgl. des Platzbedarfs. Flächenheizerstrukturen benötigen großflächige, breite Kontaktlöcher, welche in der Regel über die gesamte Heizerbreite ausgedehnt sind. Die Kontaktierung eines Flächenheizers an nur wenigen, kleinen Punkten würde den Vorteil eines Flächenheizers (homogene Temperaturverteilung) zunichte machen, da die Stromdichteverteilung im Heizer nicht mehr als homogen angesehen werden kann. Die Anordnung der Kontaktflächen zum vergrabenen Flächenheizelement muß auf der Membran erfolgen und erfordert aus diesem Grund eine größere Membranfläche und damit auch eine größere Heizleistung während des Sensorbetriebs.

Bei Verwendung eines vergrabenen Heizmäanders kann auf Kontaktlöcher innerhalb der Membran verzichtet werden, da die Kontaktierung der Heizerstrukturen direkt an den Bondstellen neben der Membran auf dem Bulksilizium erfolgt. Die benötigte Heizenergie wird durch Platinleiterbahnen über die Membranaufhängungen zugeführt.

Zwar ist bei der prozeßtechnischen Umsetzung für ein Platinheizmäander ein höherer Aufwand zu betreiben als es für einen Polysiliziumflächenheizer der Fall wäre, aber aufgrund der genannten Nachteile des Polysiliziums (Langzeitstabilität und Dimensionen der Kontaktlöcher) wird der Ansatz, bei dem die Membran über ein vergrabenes Platinheizmäander betrieben wird, favorisiert.

3.4 Membranmechanik bei hohen Temperaturen

In diesem Abschnitt wird die Mechanik der Membran bei hohen Betriebstemperaturen des Gassensors betrachtet. Aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten der verschiedenen Membranmaterialien ergeben sich mit zunehmender Temperatur Verspannungen innerhalb der Membran, die schließlich, wenn die Temperatur zu hoch wird,

1. Die Verwendung von Polysiliziumheizelementen führt bei Temperaturen von $T > 350$ °C zu einem stetigen Ansteigen des elektrischen Widerstands (des Polysiliziums) und schließlich zu einem Ausfall des Heizelements.

zum Zerreißen der Membran führen. Zur Bestimmung dieser maximalen Betriebstemperatur wird ein Berechnungsmodell erstellt.

Der Schichtaufbau der Membran besteht im Wesentlichen aus einer Platinheizerstruktur, die sowohl nach oben als auch nach unten durch eine ganzflächige Siliziumnitridschicht begrenzt wird, und einer Platininterdigitalstruktur. Die Haftung zwischen den verschiedenen Materialien des Membranschichtpaketes sei für die folgenden Berechnungen als ideal angenommen.

Durch den Betrieb der Heizerstruktur kommt es zu einer thermischen Dehnung ε_T des jeweiligen Materials.

$$\varepsilon_T = \alpha \cdot \Delta T \quad \text{mit } \alpha = \alpha(T) \quad (3.58)$$

ΔT beschreibt in diesem Fall die Temperaturdifferenz, die zur thermischen Dehnung des Materials führt und α ist der thermische Ausdehnungskoeffizient.

Aufgrund der Verbindung mit einem anderen Material wird die laterale Ausdehnung beeinflusst. Zwischen den betrachteten Materialien baut sich eine mechanische Spannung auf. So dehnt sich Platin, welches einen wesentlich größeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten als Siliziumnitrid besitzt, durch die direkte Verbindung zum Siliziumnitrid weniger stark aus als im freien, unverbundenen Fall. Das Siliziumnitrid erfährt aufgrund der direkten Verbindung zum Platin eine stärkere laterale Ausdehnung als im freien, unverbundenen Fall.

Abbildung 3.8 zeigt ein vereinfachtes Modell der Aufgabenstellung. Ein Stab aus Platin und ein Stab aus Siliziumnitrid gleicher Länge l werden an ihren Enden fest miteinander verbunden. Eine Verbiegung der Anordnung in vertikaler Richtung sei ausgeschlossen. Eine Erwärmung des Aufbaus führt zu einer lateralen Längenänderung Δl . Hierbei erfahren beide Stäbe aufgrund ihrer Verbindung an den Stabenden eine gleich große Längenänderung. Gleichung 3.59 beschreibt die Dehnung $\varepsilon_T = \frac{\Delta l}{l}$ des Siliziumnitridstabs und Gleichung 3.60 die Dehnung des Platinstabs.

$$\frac{\Delta l_1}{l} = \frac{1}{E_1} \cdot \sigma_m + \alpha_1 \cdot \Delta T \quad (3.59)$$

$$\frac{\Delta l_2}{l} = \frac{1}{E_2} \cdot (-)\sigma_m + \alpha_2 \cdot \Delta T \quad (3.60)$$

Hierbei beschreibt ΔT die Temperaturerddifferenz zwischen Raumtemperatur und Betriebstemperatur, α den thermischen Ausdehnungskoeffizienten des jeweiligen Materials, E den jeweiligen E-Modul, σ_m die durch die Verbindung der beiden Stäbe auftretende mechanische Spannung und Δl die resultierende Längenänderung des jeweiligen Stabes.

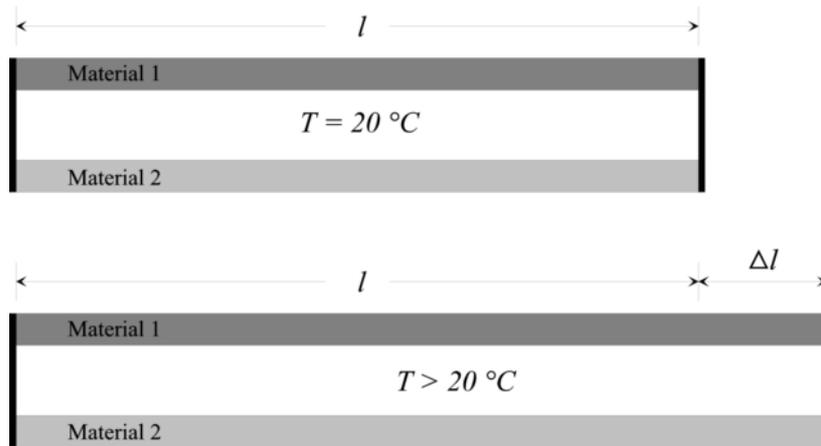


Abb. 3.8: Modell der Membranstruktur nach [Nor01]

Die Formeln zeigen, daß sich die Dehnung jeweils aus zwei Komponenten (die thermische Ausdehnung $\alpha \cdot \Delta T$ und einem Anteil resultierend aus der mechanischen Spannung) zusammensetzt. Das negative Vorzeichen in Gleichung 3.60 ergibt sich, da die mechanische Spannung zwischen den Materialien im einen Fall als Druckspannung und im anderen Fall als Zugspannung wirkt. Platin besitzt einen größeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten als Siliziumnitrid und wird durch das Siliziumnitrid in seiner lateralen Dehnung behindert. Das Siliziumnitrid wird durch das Platin in seiner lateralen Dehnung unterstützt.

Da aufgrund der definierten Randbedingungen die Längenänderungen Δl_1 und Δl_2 gleich groß sind, können die Gleichungen gleichgesetzt werden:

$$\frac{1}{E_1} \cdot \sigma_m + \alpha_1 \cdot \Delta T = -\frac{1}{E_2} \cdot \sigma_m + \alpha_2 \cdot \Delta T \quad (3.61)$$

Umgestellt nach der Temperaturdifferenz ergibt sich:

$$\Delta T = \frac{\sigma_m}{\alpha_2 - \alpha_1} \cdot \frac{E_1 + E_2}{E_1 \cdot E_2} \quad (3.62)$$

Nach Gleichung 3.62 läßt sich die Temperatur berechnen, bei der das Siliziumnitrid aufgrund der wirkenden Zugkräfte zerreißt. Hierzu ist für die mechanische Spannung σ_m die Bruchspannung des Siliziumnitrids einzusetzen. Mit den Werten aus Tabelle 3.1 ergibt sich eine Temperaturdifferenz von $\Delta T = 1011\text{K}$, bei der die Membran aufgrund der unterschiedlich starken thermischen Dehnung des Platins und des Siliziumnitrids zerreißen würde. Zur Vereinfachung der Berechnungen wird mit einem mittleren α gearbeitet, welches die Temperaturabhängigkeit des thermischen Ausdehnungskoeffizienten im Bereich von 20 °C bis 350 °C berücksichtigt.

| | Elastizitätsmodul E | Bruchspannung σ_F | mittlerer thermischer Ausdehnungskoeffizient α für Temperaturen von 20 °C bis 350 °C |
|----------------|-----------------------|--------------------------|---|
| Siliziumnitrid | 80 GPa | 0,4 GPa | $1,5 \times 10^{-6} K^{-1}$ |
| Platin | 168 GPa | | $8,8 \times 10^{-6} K^{-1}$ |

Tab. 3.1: Materialkonstanten nach [Gro94, Kin88, Mat03, Nak97, Ret80, Ulr93]

Der berechnete Wert gibt die theoretische Temperaturdifferenz an, die nötig ist, damit aufgrund der thermischen Verspannungen innerhalb der Membran das Siliziumnitrid zerreißt. Dieser Wert ist in der Praxis nicht zu erreichen, da er deutlich über der Abscheidetemperatur des PECVD-Siliziumnitrids (max. 400°C) liegt. Oberhalb dieser Prozeßtemperatur kann die Siliziumnitridschicht nicht mehr als stabil angesehen werden.

Die durchgeführten Berechnungen zeigen, daß mit den verwendeten Materialkombinationen im Arbeitsbereich der Gassensoren ($T < 350$ °C) keine Probleme bzgl. der Membranstabilität zu erwarten sind, da die auf das Siliziumnitrid wirkenden Zugspannungen in diesem Temperaturbereich unter der Bruchspannung liegen.

In den folgenden Abschnitten werden die Schlüsseltechnologien der vorliegenden Arbeit detailliert beschrieben und im Vergleich zu konventionellen Lösungsansätzen bewertet. Im Einzelnen werden zwei unterschiedliche Verfahren zur Erzeugung von freitragenden Membranen, die Erzeugung dicker Opferschichten aus Porösem Silizium, die Strukturierung von Platin zur Erzeugung von Heiz- und Temperaturwiderständen und ein Chipvereinzelnungsverfahren dargestellt und bewertet.

Im Anschluß an die Beschreibung der Einzeltechnologieentwicklung folgt die Darstellung des gesamten Prozeßablaufs zur Herstellung des 4-fach Gassensorarrays.

4.1 Membranherstellung

In der vorliegenden Arbeit werden zwei unterschiedliche Ansätze zur Membranprozessierung untersucht. Beim ersten Ansatz, werden die Sensormembranen von der Vorderseite durch anisotropes Ätzen des Bulksiliziums erzeugt. Der zweite, und schließlich favorisierte, Ansatz beschreibt ein neuartiges, auf Porösem Silizium beruhendes Verfahren, welches die Vorteile von Volumenmikromechanik und Oberflächenmikromechanik miteinander verknüpft.

4.1.1 Anisotrope, naßchemische Ätzverfahren

Bei der Volumenmikromechanik wird zur Herstellung von beweglichen oder freiliegenden Strukturen zumeist auf anisotrope, naßchemische Ätzverfahren zurückgegriffen. Alle aus der Literatur bekannten anisotropen Lösungen zum Ätzen von Silizium sind basisch. Das bedeutet, daß Wassermoleküle und Hydroxydionen (OH^- -Ionen) bei der Reaktion eine entscheidende Rolle übernehmen. Typische Ätzmittel sind Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) und Kaliumhydroxid (KOH) in wäßrigen Lösungen.

Betrachtet man die Oberfläche eines Siliziumkristalls, so findet man in Abhängigkeit von der Kristallorientierung Atome mit einer unterschiedlichen Anzahl freier Bindungsarme. An

diesen freien Bindungsarmen setzt der im Folgenden beschriebene Ätzprozeß an. Durch zwei OH⁻-Ionen erfolgt unter gleichzeitiger Injektion zweier Elektronen in das Leitungsband eine Sättigung.



Durch Injektion von zwei weiteren Elektronen in das Leitungsband wird die Kristallstruktur weiter gelockert [Sei91].



Der jetzt vorliegende Siliziumkomplex wird nur noch durch seine positive Ladung an der Siliziumoberfläche adsorbiert und ist ansonsten vollständig vom Kristallverband isoliert. Die injizierten Elektronen im Leitungsband des Kristalls reagieren mit Wassermolekülen an der Kristalloberfläche.



Hierdurch wird zum einen der weitere Aufbau von negativen Ladungen im Siliziumkristall vermieden und der Fortgang der Reaktion ermöglicht. Zum anderen entsteht molekularer Wasserstoff, welcher flüchtig ist und durch aufsteigende Blasen während des Ätzvorgangs wahrgenommen werden kann [Heu91]. Die in Gleichung 4.4 entstehenden OH⁻-Ionen reagieren mit dem Reaktionsprodukt aus Gleichung 4.2 zu Orthokieselsäure (Si(OH)₄), welche abschließend von der Kristalloberfläche diffundiert und mit dem Ätzmedium in Lösung geht.



Vergleicht man den oben beschriebenen Ätzvorgang an einer (100)-Ebene des ein-kristallinen Siliziums mit dem Ätzvorgang an einer (111)-Ebene, so stellt man fest, daß die gleichen Reaktionen ablaufen, jedoch die Wahrscheinlichkeit der Reaktion an der (111)-Oberfläche wesentlich geringer ist. Die Ursache hierfür ist in der Anordnung der Siliziumatome der (111)-Ebene zu sehen. In der (111)-Ebene sind im Gegensatz zu der (100)-Ebene alle Atome komplett eingebunden. Jedes Atom besitzt drei kovalente Doppelbindungen und ist daher nicht geneigt mit OH⁻-Ionen eine Bindung einzugehen. Aus diesem Grund findet die Reaktion aus Gleichung 4.1 nur mit einer sehr viel geringeren Wahrscheinlichkeit statt.

Die Ätzrate¹ an den unterschiedlichen Kristallebenen unterscheidet sich aus oben genannten Gründen, je nach verwendeter Ätzmischung, um mehrere Größenordnungen. Diese starke

Abhängigkeit der Ätzrate von der Kristallorientierung ermöglicht es, anisotrope Ätzgruben bzw. Membranstrukturen im einkristallinen Silizium zu erzeugen.

4.1.1.1 Vorderseitenvolumenmikromechanik zur Membranprozessierung

Wie bereits in Abschnitt 2.2.2 gezeigt, ist die Vorderseitenvolumenmikromechanik grundsätzlich für die Realisierung der Gassensormembranen geeignet. Als einer von zwei konkurrierenden Lösungsansätzen wurde im Rahmen dieser Arbeit die Herstellung der Gassensormembranen mit Hilfe von anisotropen Ätzverfahren von der Wafervorderseite untersucht.

Erste Versuche zeigen, daß prinzipiell freitragende Membranen aus abgeschiedenen PECVD-Schichten erzeugt werden können. In Abbildung 4.1 ist eine Teststruktur einer solchen Membran gezeigt. Die Prozessierung wurde vor dem Erreichen der kompletten Unterätzung der Membran abgebrochen, so daß unter der Membran noch ein kleiner Sockel aus Bulksilizium verblieben ist. Die Ätzung wurde vorzeitig beendet, da die verwendeten Teststrukturen zu groß sind, um sie mit diesem Verfahren vollständig freizulegen. Vor dem Erreichen der vollständigen Unterätzung hätte die Tiefe der entstehenden Grube unterhalb der Membran die Dimension der Waferdicke erreicht.

Grundsätzlich kann jedoch festgestellt werden, daß bei entsprechender Auslegung des Designs (kleinere Membranflächen, längere Membranstege) mit dieser Methode freitragende Membranen mit einer Kantenlänge von mehreren hundert Mikrometern realisiert werden können [LKP97].

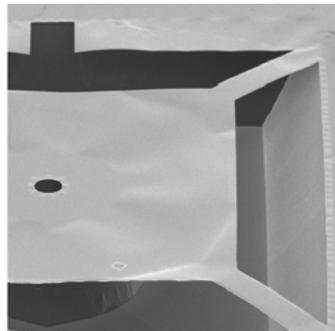


Abb. 4.1: Teilweise freigelegte Membran-Teststruktur

Abbildung 4.2 zeigt den Ablauf des Freilegens von Membranstrukturen in zeitlicher Abfolge am Beispiel einer (100)-Oberfläche. Beginnend auf der linken Seite sieht man in (1) die strukturierte Maskierung. In (2) hat die anisotrope Ätzung bereits begonnen. Der Ätzangriff erfolgt vorrangig in die Tiefe und in Richtung der abgeschrägten Ecken der Ätzlöcher (Unterätzung der späteren Membranstege).

1. Ätzrate: Beschreibt den Abtrag in eine Richtung pro Zeiteinheit

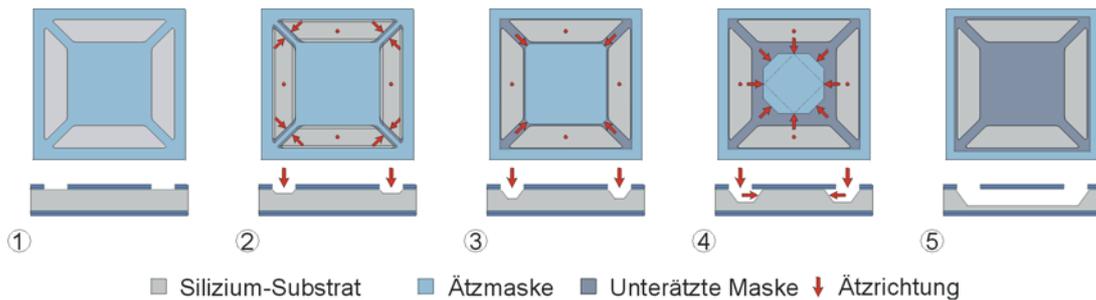


Abb. 4.2: Fortschreiten der Ätzfront beim Freilegen von Membranen [Bis99]

Ab dem Zeitpunkt des Zusammentreffens der Ätzfronten unter den Stegen der späteren Membran (3) beginnt von den Ecken aus die eigentliche Unterätzung der Membran (4) [LKP97]. In (5) ist die Membran freigelegt.

Bei der oben beschriebenen Technologie der Vorderseitenvolumenmikromechanik ergeben sich einige grundsätzliche Probleme, die bei der Prozessierung berücksichtigt werden müssen. Zum einen erfolgt der Ätzangriff an allen freiliegenden Siliziumoberflächen, was bedeutet, daß die Waferrückseite durch eine geeignete Passivierungsschicht oder durch die Verwendung einer Ätzdose während des Äzens der Membran geschützt werden muß.

Weiterhin ist aus diesem Grund eine Vereinzelung der Chips vor der Membranätzung nicht möglich, da ansonsten die ungeschützten Chipseiten einem Ätzangriff ausgesetzt wären. Eine Chipvereinzelung nach dem Freilegen der Membran gestaltet sich hingegen schwierig, da Membranstrukturen bzw. mikromechanische Funktionselemente während des Sägeprozesses mechanischen Belastungen ausgesetzt werden, die zu einer Zerstörung derselben führen können.

Zum anderen ist zu gewährleisten, daß alle verwendeten Materialien der Funktionsschichten während des Ätzvorganges entweder gegen das Ätzmedium passiviert werden oder eine hohe Selektivität gegenüber dem Ätzmedium aufweisen.

4.1.2 Poröses Silizium als dickes Opferschichtmaterial

Als Alternative zu dem oben beschriebenen Verfahren der Membranprozessierung mit Hilfe von anisotropen Ätzprozessen wurde ein neuartiger Ansatz zur Generierung von freitragenden Membranstrukturen entwickelt. Hierbei wird die Membranstruktur bzw. das mikromechanische Funktionselement mit Hilfe einer Opferschichttechnologie aus Porösem Silizium freigelegt.

Poröses Silizium ist eine häufig als schwammartig bezeichnete Siliziumstruktur. Das aus einkristallinem Silizium mit Hilfe eines elektrochemischen Ätzprozesses unter Verwendung von Flußsäure (HF) hergestellte Poröse Silizium ermöglicht die Realisierung von Opfer-

schichten mit bis zu 100 μm Dicke. Je nach Porengröße und Porosität¹ besitzt Poröses Silizium eine spezifische Oberfläche von bis zu 1000 m^2/cm^3 [Ber96]. Dieses große Oberflächen/Volumen-Verhältnis und die damit einhergehende sehr hohe chemische Reaktivität wird bei der im Folgenden beschriebenen Opferschichttechnologie ausgenutzt, um das Poröse Silizium definiert und selektiv zum Bulksilizium zu entfernen.

Beginnend mit einer lokalen Porosifizierung des Bulksiliziums werden auf dem erzeugten Porösen Silizium zunächst weitere Schichten abgeschieden und komplette Bauteile bzw. Funktionselemente prozessiert. Erst im letzten Prozeßschritt nach dem Vereinzeln der Chips wird die Opferschicht aus Porösem Silizium entfernt und somit die mikromechanische Struktur bzw. das Funktionselement freigelegt.

4.1.2.1 Generierung von Porösem Silizium

Beim Porosifizieren von Silizium reagieren negativ geladene Fluoridionen aus einem Flußsäureelektrolyten mit positiven Ladungsträgern an der Siliziumoberfläche. Bei diesem Prozeß werden Siliziumatome aus dem Kristallverbund gelöst, wobei die Anordnung der verbleibenden Siliziumatome sich nicht verändert. Somit bleiben die kristallinen Eigenschaften des Siliziums bei der Porosifizierung erhalten. In der Literatur finden sich unterschiedliche Modelle zur Erklärung des elektrochemischen Prozesses [Leh91, Smi92 und Zha89], die sich in den Zwischenschritten des Ätzprozesses unterscheiden. Das in Flußsäure gelöste Endprodukt ist in allen Modellen Hexafluorokieselsäure (H_2SiF_6). Zur Verdeutlichung des elektrochemischen Ätzens von Porösem Silizium sei an dieser Stelle beispielhaft das von Lehmann in [Leh91] dargestellte Modell angeführt. Der Reaktionsablauf läßt sich in insgesamt vier Einzelschritte unterteilen.

Im ersten Schritt wird eine Si-H-Bindung an der Substratoberfläche mit Hilfe eines positiven Ladungsträgers h^+ geschwächt. Diese geschwächte Bindung kann durch ein Fluoridion aufgebrochen werden (vgl. Abbildung 4.3). Das Wasserstoffatom wird durch das Fluoridion ersetzt.

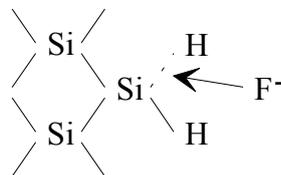


Abb. 4.3: Elektrochemischer Ätzprozeß - Lösen der 1. Si-H-Bindung [Spl98]

1. Porosität ist definiert als der Volumenanteil der Poren in der porösen Schicht [Her87].

Im nächsten Reaktionsschritt wird die zweite Si-H-Bindung aufgrund der polarisierenden Wirkung der gerade entstandenen Si-F-Bindung ebenfalls geschwächt (vgl. Abbildung 4.4), und das Wasserstoffatom wird durch ein weiteres Fluoridion ersetzt.

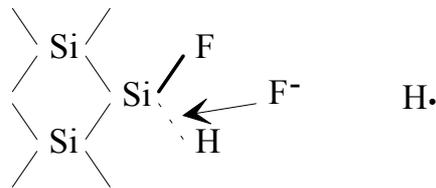


Abb. 4.4: Elektrochemischer Ätzprozeß - Lösen der 2. Si-H-Bindung [Spl98]

Die beiden bereits gelösten Wasserstoffatome bilden ein Wasserstoffmolekül. Während des Ätzprozesses ist die Entstehung von Wasserstoff am Aufsteigen von Blasen deutlich zu erkennen. Der Polarisierungseinfluß der beiden entstandenen Si-F-Bindungen führt im weiteren Verlauf der Reaktion zunächst zu einer Schwächung und schließlich zu einer Lösung der beiden Si-Si-Bindungen (vgl. Abbildung 4.5). Das gelöste Si-Atom ist zunächst an vier Fluor- atome gebunden (SiF₄-Molekül) und im Flußsäureelektrolyten frei beweglich.

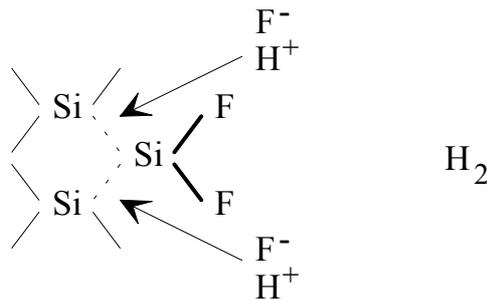


Abb. 4.5: Elektrochemischer Ätzprozeß - Lösen des Siliziumatoms [Spl98]

Am Ende des Reaktionsablaufs reagiert das SiF₄-Molekül im Flußsäureelektrolyten zu H₂SiF₆ (vgl. Abbildung 4.6). Der Reaktionsablauf ist an dieser Stelle abgeschlossen und beginnt an einem weiteren Si-Atom wieder von vorne.

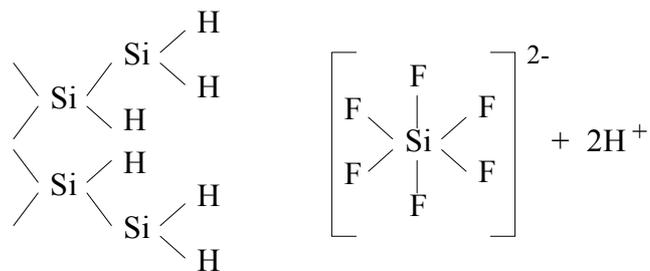
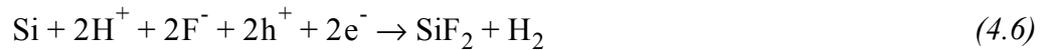


Abb. 4.6: Elektrochemischer Ätzprozeß - Bildung des H₂SiF₆-Komplexes [Spl98]

Die Reaktionsgleichungen 4.6 bis 4.8 stellen den beschriebenen Ätzzvorgang noch einmal zusammenfassend dar.



Zu beachten ist, daß die Reaktion zum Starten positive Ladungsträger benötigt. Diese stehen in p-dotiertem Grundmaterial in ausreichender Anzahl zur Verfügung. Um hingegen auch in n-dotiertem Material einen effektiven Ätzprozeß starten zu können, müssen die benötigten positiven Ladungsträger beispielsweise durch Lichteinstrahlung fotogeneriert werden. Die Tatsache, daß eine Porosifizierung nur stattfinden kann, wenn ausreichend positive Ladungsträger zur Verfügung stehen, wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit gezielt genutzt, um die Siliziumwaferoberfläche lokal zu porosifizieren.

Beschreibung der Ätzzelle

Die praktische Umsetzung des elektrochemischen Ätzprozesses (Prozessierung) erfolgt in einer Ätzzelle (vgl. Abbildungen 4.7 und 4.8). Die Ätzzelle besteht aus flußsäurebeständigem Teflon. Eine Platinnetzelektrode dient als Kathode, und die Waferrückseite wird über eine Edelstahlplatte ganzflächig kontaktiert. Der zu ätzende Wafer wird vom eingestellten Strom durchflossen, wobei die zu porosifizierende Waferoberfläche über einen flußsäurehaltigen Elektrolyten mit der Kathode kontaktiert wird.

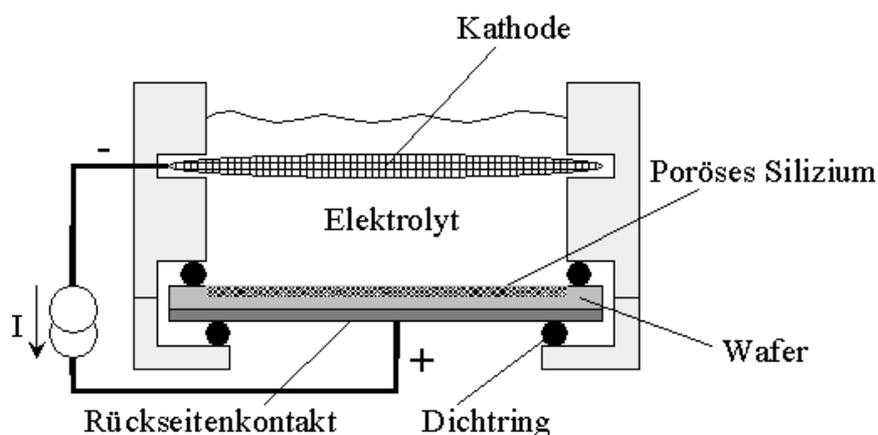


Abb. 4.7: Verwendete Ätzzelle mit Waferrückseitenkontakt

Der Rückseitenkontakt wird entweder über einen Elektrolyten oder, wie im vorliegenden Fall, über eine Rückseitenelektrode realisiert. Der Ätzprozeß (die Porosifizierung) startet

erst mit dem Anlegen einer positiven Spannung zwischen Waferrückseite (Anode) und HF-Elektrolyt (Kathode).

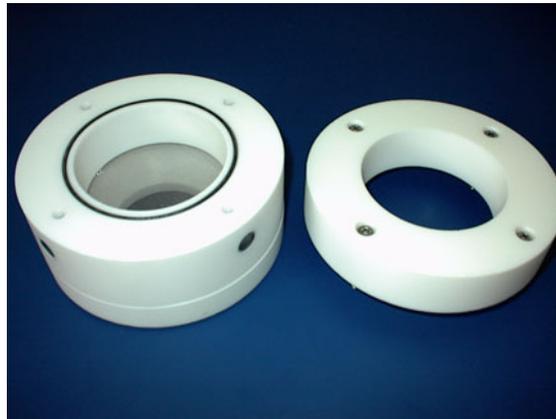


Abb. 4.8: Verwendete Ätzzelle - Ansicht von unten

Durch den eingepprägten Strom über die Silizium-Flußsäure-Grenzschicht kann der Ätzprozeß gesteuert werden. Im stromlosen Fall ist der Ätzangriff mit lediglich 0,05 nm/min [Hal94] vernachlässigbar klein.

Beschreibung des Porenwachstums

Für die Entstehung der sogenannten schwammartigen Porenstruktur gibt es in der Literatur unterschiedliche Erklärungsmodelle. Grundsätzlich kann festgestellt werden, daß der eigentliche elektrochemische Ätzvorgang sehr stark abhängig ist von der eingestellten Stromdichte. Ein Porenwachstum erfolgt nur, wenn die Stromdichte einen von der HF-Konzentration im Elektrolyten stark abhängigen Wert nicht überschreitet. Wird dieser Wert überschritten, so wird der Ätzvorgang durch die Konzentration der Fluoridionen bestimmt. Die Ätzung erfolgt über die gesamte Probenoberfläche gleichmäßig verteilt, da an jeder Stelle ausreichend positive Ladungsträger im zu ätzenden Silizium zur Verfügung stehen. Man bezeichnet diesen Vorgang auch als Elektropolieren. Ein Porenwachstum bzw. eine Generierung von Porösem Silizium findet in diesem Fall nicht statt.

Ist die eingestellte Stromdichte hingegen eher gering (ebenfalls stark abhängig von der HF-Konzentration im Elektrolyten), so wird der Ätzvorgang, und damit die Entstehung einer schwammartigen Porenstruktur (Poröses Silizium), durch die Stromdichte bestimmt. Eine theoretische Erklärung dieses Vorgangs bietet das Modell von BEALE [Bea85].

Der elektrochemische Ätzprozeß startet zeitgleich an stochastisch verteilten Stellen auf der Waferoberfläche, mit dem Herauslösen erster Siliziumatome. An diesen Stellen verdichten sich anschließend die Feldlinien des elektrischen Feldes (vgl. Abbildung 4.9).

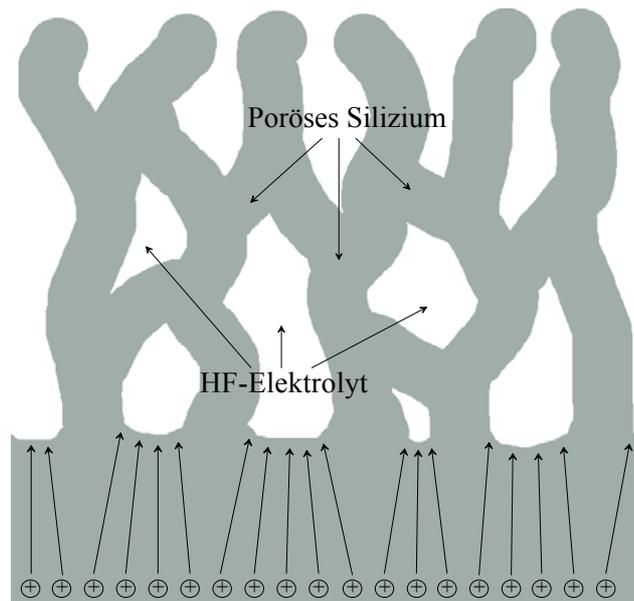


Abb. 4.9: Schematische Darstellung der „schwammartigen“ Siliziumstrukturen

Die Fortsetzung des Ätzprozesses erfolgt bevorzugt an diesen Stellen. Im weiteren Verlauf bildet sich so nach und nach die Porenstruktur des Porösen Siliziums aus. BEALE geht davon aus, daß aufgrund einer Schottky-Barriere in den Porenzwischenräumen, in der das Fermi-Niveau in der Mitte der Bandlücke gehalten wird, der spezifische Widerstand des Porösen Siliziums gleich dem intrinsischen Widerstand von Silizium ($10^6 \Omega \text{ cm}$) ist.

Demnach wird angenommen, daß das zwischen den Poren stehende Siliziumskelett an Ladungsträgern verarmt ist. Die Ladungsträgerkonzentration in dem Skelett reicht nach BEALE nicht aus, um den Ätzprozeß fortsetzen zu können. Betrachtet man hingegen die Porenböden, so stellt man eine Konzentration der elektrischen Feldlinien sowie eine große Ladungsträgerdichte fest. An diesen Stellen sind genügend freie Ladungsträger vorhanden, um den elektrochemischen Ätzprozeß fortzusetzen. In den folgenden Abschnitten wird auf die wichtigsten Parameter bei der Porosifizierung eingegangen und ihr jeweiliger Einfluß auf das Ätzergebnis diskutiert.

Substratdotierung

Ein wichtiger Parameter bei der Generierung von Porösem Silizium ist die Dotierung des Substratmaterials. Als Faustformel gilt: Je höher die Substratdotierung, desto kleiner die resultierenden Poren. Angefangen mit sehr schwach dotiertem Substratmaterial mit einer Dotierstoffkonzentration von $p^-, n^- \leq 1 \cdot 10^{15}$ Dotieratomen/cm³ erhält man Poröses Silizium mit einer Porengröße von 50 nm bis zu mehreren Mikrometern (Makroporöses Silizium). Bei einer Substratdotierung von $p, n \geq 1 \cdot 10^{17}$ Dotieratomen/cm³ erhält man Mesoporöses Silizium mit Porengrößen im Bereich von ca. 4 nm bis 50 nm. Dotierstoffkonzentrationen im

Bereich von $p^+, n^+ \geq 1 \cdot 10^{19}$ Dotieratomen/cm³ ermöglichen die Realisierung von sogenanntem Nanoporösem Silizium mit Porengrößen von wenigen Nanometern (< 4 nm). Für größere Dotierstoffkonzentrationen im Siliziumsubstrat ($p^{++}, n^{++} \geq 1 \cdot 10^{20}$ Dotieratome/cm³) schlägt dieser Effekt um, und man erhält Mesoporen [Ber96].

Ein ähnliches Verhalten kann festgestellt werden, wenn man die Porosität betrachtet. Mit zunehmender p-Dotierung ist zu erkennen, daß die Porosität stetig abnimmt. Erst ab einer sehr hohen Dotierung von $p^{++} \geq 1,4 \cdot 10^{20}$ Dotieratomen/cm³ ist auch dieser Effekt wieder rückläufig, und die Porosität nimmt wieder zu [Ber96].

Elektrolytzusammensetzung

Bei der Elektrolytzusammensetzung ist der wichtigste, die Porosität beeinflussende, Parameter die Flußsäurekonzentration. Es gilt, je geringer die Flußsäurekonzentration desto höher ist die sich ergebende Porosität. Ab einer Flußsäurekonzentration von weniger als 20 % findet allerdings keine Porosifizierung mehr statt. Eine Erklärung für diesen Effekt ist in [Ste92] dargestellt. Ein beim elektrochemischen Ätzen von Porösem Silizium auftretender parasitärer Effekt ist die Bildung einer dünnen Oxidschicht in den Porenböden (vgl. Gleichungen 4.9 und 4.10). Diese Oxidschicht wird im Verlauf des Ätzens wieder von der Flußsäure entfernt, führt aber zu einer Verbreiterung der Poren, da die Porenböden vorübergehend durch das Oxid passiviert werden und der Stromfluß über die Porenwände ausweichen muß. Eine Verringerung der Fluoridionenkonzentration im Elektrolyten hat zur Folge, daß die Reaktionswahrscheinlichkeit des Ätzprozesses abnimmt und vermehrt parasitäres Oxid in den Porenböden gebildet wird, welches zu langsam entfernt wird und damit eine Aufweitung der Poren initiiert.



Versuche bzgl. der optimalen Flußsäurekonzentration im Elektrolyten haben ergeben, daß bei einer HF-Konzentration von weniger als 20 % die parasitären Effekte überwiegen. Im Extremfall führt eine zu geringe Flußsäurekonzentration sogar zu einem direkten Elektropolieren des Siliziums. Poröses Silizium kann in diesem Fall nicht generiert werden. Für sehr dicke Schichten aus Porösem Silizium (Schichtdicken bis zu 100 µm) haben Versuche als optimale Flußsäurekonzentration einen Wert von ca. 40 % HF ergeben. Geringere HF-Konzentrationen führen bei diesen Schichten während des Trocknungsprozesses aufgrund der hohen Porosität und der daraus resultierenden Instabilität des verbleibenden Siliziumskelettes zu Abplatzeffekten (siehe Abbildung 4.10). Die Kapillarkräfte beim Verdunsten der Spülflüssigkeit sind so hoch, daß das Siliziumskelett die auftretenden Kräfte nicht auffangen kann und zerfällt.

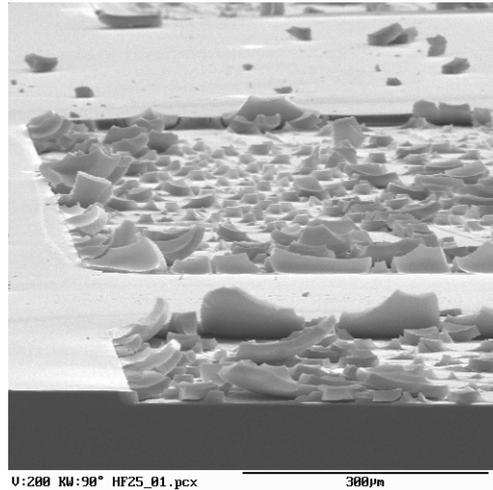


Abb. 4.10: REM-Aufnahme einer abgeplatzten Schicht aus Porösem Silizium nach der Prozessierung mit einer zu geringen HF-Konzentration

Für die Prozessierung von dicken Schichten hat sich gezeigt, daß die Zugabe von Ethanol (C_2H_5OH) im Elektrolyten das Ergebnis wesentlich verbessert. Durch Ethanol wird die Oberflächenspannung des Elektrolyten reduziert, was zur Folge hat, daß eine bessere Benetzung des Siliziums mit dem Elektrolyten erreicht wird. Des weiteren wird, insbesondere bei dicken Schichten, der Abtransport des als Reaktionsprodukt entstehenden Wasserstoffgases durch eine Verringerung der Oberflächenspannung des Elektrolyten verbessert. In Abbildung 4.11 ist eine Poröse Opferschicht dargestellt, die bzgl. der HF-Konzentration und des Ethanolanteils unter optimalen Bedingungen prozessiert wurde.

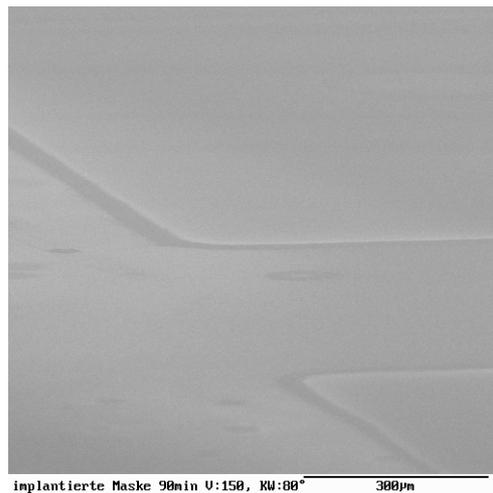


Abb. 4.11: REM-Aufnahme einer stabilen Schicht aus Porösem Silizium nach der Prozessierung mit optimiertem Elektrolyten

Die aus den Versuchen resultierende optimale Zusammensetzung des Flußsäureelektrolyten für die Generierung von dicken Opferschichten aus Porösem Silizium ist:

- 50 % HF gelöst in $\text{H}_2\text{O} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 4 : 1$

Stromdichte

Der dritte wichtige Parameter bei der elektrochemischen Generierung von Porösem Silizium ist die eingeprägte Stromdichte. Mit zunehmender Stromdichte steigt sowohl die Ätzrate als auch die Porosität des Porösen Siliziums. Eine Erklärung für die mit steigender Stromdichte ansteigende Porosität ist in der Existenz des parasitären Effektes zu finden. Durch die Zunahme der Stromdichte wird mehr parasitäres Oxid erzeugt als entfernt werden kann. Die Folge ist ein Stromfluß seitlich am parasitären Oxid vorbei, der in einer Verbreiterung der Poren resultiert. Erst bei genügend großen Porendurchmessern, die es ermöglichen, das parasitäre Oxid vollständig zu entfernen, stoppt diese Entwicklung, und der Ätzprozeß läuft wieder in die ursprüngliche Richtung. Wird die Stromdichte zu weit erhöht, so werden die erzeugten Schichten instabil (ab einer Porosität von ca. 80 %) und platzen beim späteren Trocknungsprozeß ab (ähnlich wie in Abbildung 4.10 dargestellt). Eine noch größere Stromdichte führt zur Elektropolitur des Siliziums [Spl98].

4.1.2.2 Lokal definierte poröse Opferschicht

In den vorherigen Abschnitten ist umfassend die Herstellung von Porösem Silizium und der Einfluß der den Ätzprozeß bestimmenden Parameter dargestellt. Bei der Herstellung von beweglichen Strukturen bzw. freitragenden Membranen ist es erforderlich, die Opferschicht aus Porösem Silizium an lokal definierten Orten zu erzeugen. Eine ganzflächige Porosifizierung hätte bei der späteren Opferschichtentfernung zur Folge, daß sämtliche Strukturen von der Waferoberfläche abgelöst würden. Es ist daher erforderlich, ein Verfahren zu finden, welches die Waferoberfläche regional begrenzt gegen den elektrochemischen Ätzangriff passiviert und die poröse Opferschicht nur an den gewünschten Stellen entstehen läßt.

Diesbezüglich wurden folgende Maskierverfahren auf ihre Eignung zur lokal definierten Passivierung der Waferoberfläche während des Porosifizierens hin untersucht:

- Fotolack
- LPCVD-Siliziumnitridschicht (Low Pressure Chemical Vapour Deposition)
- Schichtpaket aus LPCVD-Siliziumnitridschicht + Fotolack
- Schichtpaket aus Siliziumdioxid + Polysilizium
- Phosphorimplantation

Bei allen Untersuchungen diente Bor-dotiertes Siliziumsubstrat mit einem Widerstand von 0,7 - 1,2 Ohm/Square als Ausgangsmaterial.

Fotolack

Die Verwendung von Fotolack (AZ1518, Clariant) mit einer Dicke von 1,8 μm eignet sich aufgrund der zu geringen Lackdicke nicht zur Passivierung des Siliziumwafers. Die HF-Ionen diffundieren zu schnell durch die Lackschicht und ätzen die Siliziumoberfläche unter dem Lack. Als Folge löst sich der Lack nach sehr kurzer Zeit ganzflächig von der Siliziumoberfläche.

Die Verwendung von Fotolack (AZ4562, Clariant) mit einer Dicke von 6,5 μm eignet sich nur sehr bedingt zur Passivierung des Siliziumwafers (vgl. Abbildung 4.12).

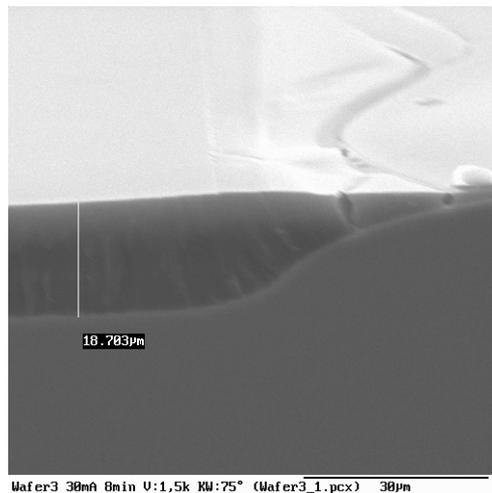


Abb. 4.12: Ätzprofil einer Wanne aus Porösem Silizium prozessiert mit Hilfe einer 6,5 μm dicken Lackmaske (AZ4562)

Die Abbildung zeigt einen Querschnitt durch eine Wanne aus Porösem Silizium. Die Lackmaskierschicht wurde für die Aufnahme bereits entfernt. Am Ätzprofil der Porosifizierung ist erkennbar, daß der Lack sich während des Ätzprozesses vom Rand her abgelöst hat, was eine Unterätzung der Fotolackmaskierung zur Folge hatte. Variationen in den Prozeßparametern (Temperatur des Wafers beim Aufschleudern des Lacks und eine Vorbehandlung des Wafers mit HMDS (Hexamethyldisilazan, $\text{C}_6\text{H}_{19}\text{NSi}_2$)) führen zu keiner Verbesserung der Lackhaftung.

Ist die gezeigte Unterätzung bzw. das Ablösen der Maskierschicht für das geplante Bauteil unkritisch, so können mit Hilfe einer Lackmaske Opferschichten von bis zu 20 μm Dicke realisiert werden. Hierbei ist allerdings zu beachten, daß die Prozeßzeit auf wenige Minuten (max. 10 min) beschränkt ist. Für die Anwendung „Poröses Silizium als dicke Opferschicht für Gassensormembranen“ scheidet Fotolack als Maskierschicht aufgrund der genannten Einschränkungen aus.

Siliziumnitrid

Die Verwendung einer LPCVD-Siliziumnitridschicht als Maskierschicht für die Porosifizierung ist grundsätzlich möglich. Allerdings ist in diesem Fall zu beachten, daß das Siliziumnitrid gegenüber Flußsäure nicht resistent ist. Die Ätzrate von LPCVD-Siliziumnitrid beträgt im verwendeten Flußsäure-Ethanol-Gemisch¹ ca. 15 nm/min. Hieraus ergibt sich bei einer Schichtdicke des Siliziumnitrids von 150 nm eine maximale Prozeßzeit von ca. 14 min. Während dieser Zeit besitzt das Siliziumnitrid hervorragende Passivierungseigenschaften. Eine wesentliche Verlängerung der Prozeßzeit, und damit die Möglichkeit zur Realisierung von dicken Opferschichten, ist mit der genutzten Siliziumnitridmaskierschicht (150 nm) nicht realistisch.

Siliziumnitrid + Fotolack

Eine Kombination der beiden erstgenannten Maskierverfahren führt zu einer Maskierschicht aus LPCVD-Siliziumnitrid, die wiederum mit einer additiv aufgebrauchten Fotolackschicht mit einer Dicke von 6,5 µm kurzzeitig gegen den Flußsäureelektrolyten geschützt werden kann. Mit Hilfe des auf dem Siliziumnitrid aufgeschleuderten und anschließend strukturierten Fotolacks besteht die Möglichkeit, die maximale Prozeßzeit bei der Porosifizierung um ca. 5 min gegenüber der Verwendung einer einfachen Siliziumnitridmaskierschicht zu steigern.

Abbildung 4.13 zeigt das Ätzprofil einer Wanne aus Porösem Silizium. Als Maskierung wurde während des Porosifizierens ein Schichtpaket aus LPCVD-Siliziumnitrid und Fotolack (AZ4562) verwendet.

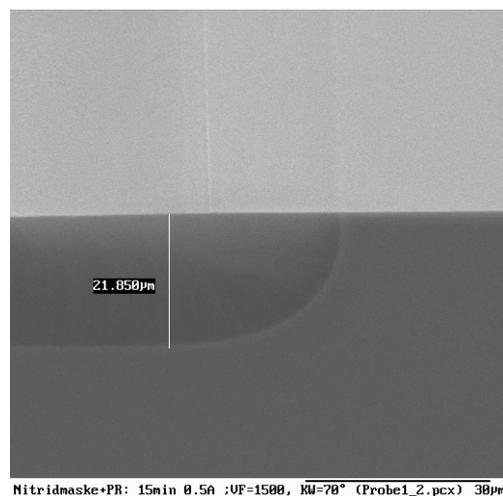


Abb. 4.13: Ätzprofil einer Wanne aus Porösem Silizium prozessiert mit Hilfe einer Maskierung aus LPCVD-Siliziumnitrid + Lack

1. 50 % HF gelöst in H₂O : C₂H₅OH = 4 : 1

Im Vergleich zu Abbildung 4.12 fällt auf, daß die Unterätzung der Maskierung wesentlich geringer und zudem besser definiert ist. Mit Hilfe dieses Maskierverfahrens können Opferschichtdicken von bis zu 30 µm realisiert werden.

Siliziumdioxid + Polysilizium

Ein weiteres, aufgrund seiner Resistenz gegenüber Flußsäure, interessantes Material ist Polysilizium. Da Polysilizium im stromlosen Fall praktisch nicht von HF geätzt wird, scheint es zunächst als Passivierung gut geeignet. Allerdings ändert es sein Verhalten beim Anlegen einer Spannung. Polysilizium wird, wenn es direkt auf einem Siliziumwafer abgeschieden wird, beim Anlegen einer Spannung in einem HF-Elektrolyten ähnlich stark geätzt (porosifiziert) wie einkristallines Silizium. Erst eine aufgewachsene Isolierschicht aus beispielsweise thermischem Siliziumdioxid zwischen Siliziumwafer und Polysiliziumschicht läßt das Polysilizium resistent gegenüber dem HF-Elektrolyten werden. Die Siliziumdioxidschicht zwischen einkristallinem Silizium und Polysilizium sorgt dafür, daß an der Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Polysilizium keine positiven Ladungsträger zur Verfügung stehen, die den Ätzprozeß initiieren könnten.

Die alleinige Verwendung von Siliziumdioxid (ohne abdeckende Polysiliziumschicht) würde dazu führen, daß das Siliziumdioxid sofort vom HF-Elektrolyten geätzt werden würde. Erst die auf dem Siliziumdioxid abgeschiedene Polysiliziumschicht passiviert die Siliziumdioxidschicht gegen Flußsäure. Abbildung 4.14 zeigt das Ätzprofil einer Wanne aus Porösem Silizium, welche mit Hilfe einer Maskierung aus 100 nm Siliziumdioxid und 1 µm Polysilizium erzeugt wurde. Dieses Schicht-Sandwich aus „Oxid + Poly“ ist für Prozeßzeiten von bis zu 90 min einsetzbar und ermöglicht die lokal definierte Generierung von Opferschichten mit einer Dicke von bis zu 100 µm.

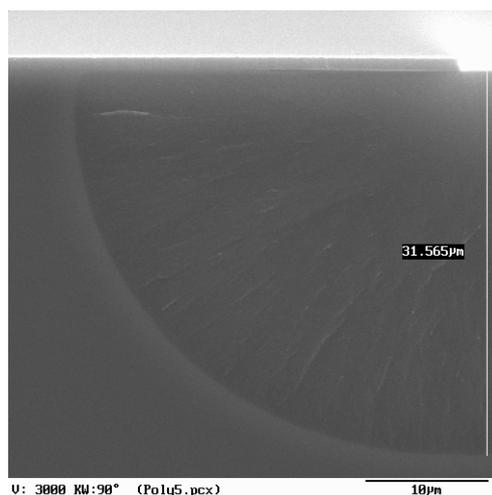


Abb. 4.14: Ätzprofil einer Wanne aus Porösem Silizium prozessiert mit Hilfe einer Maskierung aus Siliziumdioxid + Polysilizium

Es existiert ein Nachteil, der ausschlaggebend dafür ist, daß dieses Maskierverfahren für die Gassensormembranen dieser Arbeit keine Anwendung findet. Wie in Abbildung 4.14 oben rechts zu erkennen ist, wird die Maskierschicht während des Porosifizierens nicht geätzt. Nach einer Prozeßzeit von 60 min ist noch eine Maskierung von über 1 µm Gesamtdicke vorhanden. Da sich das Polysilizium nach der erfolgten Porosifizierung nicht selektiv gegenüber dem Porösen Silizium entfernen läßt, muß die weitere Prozessierung auf einer Waferoberfläche mit Topologien von über 1 µm erfolgen. Bei der Prozessierung von freitragenden Membranen hat sich gezeigt, daß genau an diesen Übergangsstellen (Maskierung/Poröses Silizium) die ca. 1 µm hohen Stufen in der Membran häufig zu Bruchstellen und damit zu Membrandefekten führen.

Um die Oberflächentopologie zu verringern, wurden Versuche mit dünneren „Schicht-Sandwiches“ durchgeführt. Hierbei zeigte sich, daß dünnere Polysiliziumschichten nicht genügend dicht sind (pinholes), um das Oxid vor der Flußsäure zu schützen. Eine sichere Prozessierung kann daher nur mit den oben beschriebenen Schichtdicken garantiert werden.

Phosphorimplantation

Alle bisher betrachteten Verfahren beruhen darauf, daß definierte Bereiche der Siliziumoberfläche vor direktem Kontakt mit dem Flußsäureelektrolyten geschützt werden und damit auch nicht porosifiziert werden können. Sie werden jeweils durch eine entsprechende Maskierschicht physikalisch abgedeckt.

Ein anderes Verfahren zur Passivierung der Siliziumoberfläche ist die Verwendung einer Implantationsschicht. Bei diesem Ansatz wird das ursprünglich p-dotierte Substratmaterial lokal definiert mit einer Phosphorimplantation geschützt. Wie bereits in Abschnitt 4.1.2.1 beschrieben, ist eine Grundvoraussetzung für die Porosifizierung des Siliziums die Anwesenheit von positiven Ladungsträgern an der Oberfläche des zu ätzenden Siliziums. Die n-dotierte Phosphorimplantation bildet mit dem Flußsäureelektrolyten an der Waferoberfläche einen gesperrten Schottkykontakt, so daß die für die Porosifizierung notwendigen positiven Ladungsträger nicht mehr an die Silizium-Flußsäure-Grenzschicht gelangen können.

In Abbildung 4.15 ist das Ätzprofil einer ca. 90 µm tiefen Wanne aus Porösem Silizium gezeigt, bei der die Maskierung mit Hilfe einer Phosphorimplantation realisiert wurde. Im oberen Bereich der REM-Aufnahme sind die Dimensionen der Maskierung (heller Streifen an der Waferoberfläche) deutlich zu erkennen. Im rechten, oberen Bildbereich (markiert durch einen Kreis) zeigt sich, daß die Phosphorimplantation als Maskierung nicht über die gesamte Prozeßdauer gewirkt hat.

Die Waferoberfläche ist auch in den implantierten Bereichen porosifiziert worden, und das Poröse Silizium weist an diesen Stellen eine Schichtdicke von ca. 15 µm auf. Obwohl die Schichtdicke des Porösen Siliziums in den passivierten Bereichen des Wafers deutlich geringer ist als in den ungeschützten Bereichen, sind die Ergebnisse nicht geeignet, um frei-

tragende Membranstrukturen zu realisieren. Beim Entfernen der Opferschicht würden sich alle auf der Waferoberfläche prozessierten Bauteile vom Substrat lösen.

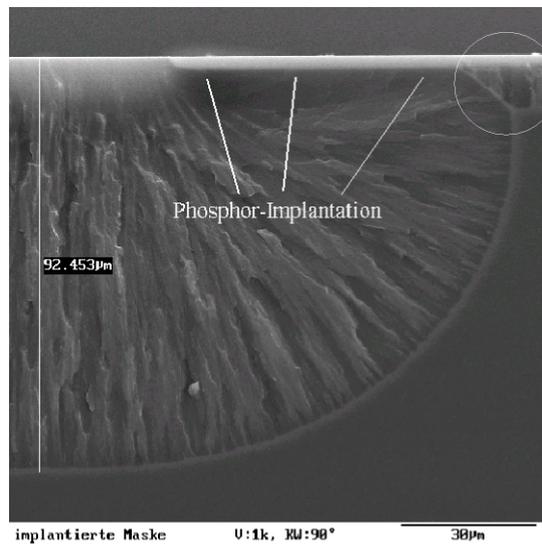


Abb. 4.15: Ätzprofil einer Wanne aus Porösem Silizium prozessiert mit Hilfe einer implantierten Maskierung

Als Folge der aufgetretenen Probleme bei Verwendung einer Phosphorimplantation wurden umfangreiche Versuchsreihen durchgeführt, bei denen die Prozeßparameter der Implantation und der anschließenden Ausheilung variiert wurden. Hierbei zeigte sich, daß die resultierende Güte¹ der implantierten Maskierschicht entscheidend von der richtigen Wahl der Prozeßparameter abhängt.

Die folgenden Parameter liefern die gewünschten Ergebnisse:

- Implantationsenergie (120 keV)
- Implantationsdosis ($15E4 \text{ cm}^{-2}$)
- Ausheiltemperatur (1050 °C)
- Ausheilzeit (30 min)

Mit Hilfe des optimierten Parametersatzes können lokal definierte Opferschichten aus Porösem Silizium mit einer Schichtdicke von 100 µm erzeugt werden (vgl. Abbildung 4.16). Die Waferoberfläche ist lediglich an den nicht implantierten Orten porosifiziert worden und weist keine Topologien auf, wie sie bei Verwendung einer Hartmaske aus „Oxid + Poly“ (vgl. Abbildung 4.14) aufgetreten sind.

1. Güte beschreibt in diesem Fall die Resistenz der Maskierung gegenüber dem Ätzprozeß.

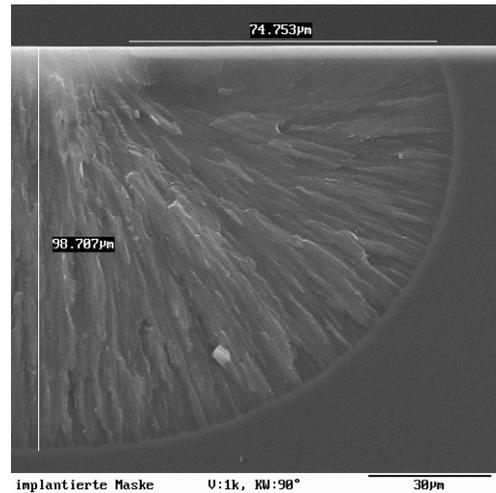


Abb. 4.16: Ätzprofil einer Wanne aus Porösem Silizium prozessiert mit optimierten Prozeßparametern

Die Unterätzung der Maskierung beträgt ca. $75 \mu\text{m}$ bei einer Schichtdicke des Porösen Siliziums von $100 \mu\text{m}$. Aufgrund der erreichten Opferschichtdicke und der planaren Waferoberfläche nach der Porosifizierung eignet sich dieses Maskierverfahren sehr gut zur Herstellung von freitragenden Sensormembranen.

4.1.2.3 Freilegen der Opferschicht

Im Anschluß an die Porosifizierung wird die Opferschicht durch eine PECVD-Siliziumnitridschicht abgedeckt. In diesem Abschnitt wird beschrieben, durch welche Prozeßführung die poröse Opferschicht zur Entfernung wieder freigelegt wird (vgl. hierzu auch Abschnitt 4.4 “Gesamtprozeßablauf”).

Nach der Erzeugung der Opferschicht wird diese durch eine unstrukturierte PECVD-Siliziumnitridschicht abgedeckt. Diese Nitridschicht dient später als Trägerschicht für das Gassensorelement und bildet das eigentliche Membranmaterial. Im Anschluß an die Prozessierung der Gassensorelemente auf der Siliziumnitridschicht muß diese an definierten Stellen geöffnet werden, um das darunter liegende Poröse Silizium für die Opferschichtentfernung freizulegen.

Das Freilegen des Porösen Siliziums gestaltet sich als relativ aufwendig, da bei der PECVD-Abscheidung des Siliziumnitrids nicht verhindert werden kann, daß sich das abzuscheidende Siliziumnitrid bis zu einigen hundert Nanometern tief auch in den Poren des Porösen Siliziums abscheidet. Das Siliziumnitrid in den Poren des Porösen Siliziums behindert die Opferschichtentfernung und muß aus diesem Grunde rückstandsfrei wieder entfernt werden. Versuche, die Opferschicht naßchemisch freizulegen, waren nicht erfolgreich, da es nicht gelingt, das Siliziumnitrid selektiv aus den Poren des Porösen Siliziums zu entfernen. Ebenso gelingt es nicht, mit einem trockenchemischen Prozeß, welcher für das Ätzen

von Siliziumnitrid optimiert wurde, das Siliziumnitrid aus den Poren des Porösen Siliziums zu entfernen.

Aufgrund dieser Probleme wurde im Rahmen dieser Arbeit ein trockenchemischer Prozeß entwickelt, der sowohl Siliziumnitrid als auch Poröses Silizium im gleichen Prozeßschritt strukturieren kann. Mit dem entwickelten Prozeß gelingt es, zunächst das Siliziumnitrid zu ätzen und dann, wenn andere Prozesse an der Oberfläche des Porösen Siliziums stoppen würden, direkt weiter in die Poren des Porösen Siliziums zu ätzen. An dieser Stelle wird empfohlen, bis zu mehreren Mikrometern tief in das Poröse Silizium hinein zu ätzen, damit in jedem Fall sichergestellt wird, daß keine Siliziumnitridreste mehr die Poren des Porösen Siliziums verstopfen und damit eine Opferschichtentfernung behindern.

Die Prozeßentwicklung und die spätere Prozessierung wurde mit einer RIE-Anlage (Typ Multiplex ICP, STS) durchgeführt.

4.1.2.4 Opferschichtentfernung

Nachdem in den vorherigen Abschnitten die Herstellung von Opferschichten aus Porösem Silizium und die Strukturierung, der die Opferschicht bedeckenden PECVD-Nitridschicht, beschrieben wurde, beschäftigt sich dieser Abschnitt mit der Entfernung des Porösen Siliziums.

Da sich Poröses Silizium in den kristallinen Eigenschaften nicht vom Siliziumsubstrat unterscheidet, bietet sich als Ätzmedium zunächst jede Ätzlösung an, die auch Silizium ätzen würde. Aufgrund des sehr großen Oberflächen/Volumen-Verhältnisses wird das Poröse Silizium um mehrere Größenordnungen schneller geätzt als das Siliziumsubstrat. Infolge der sehr großen Reaktivität des Porösen Siliziums ist es erforderlich, mit stark verdünnten Ätzmischungen die Opferschichtentfernung durchzuführen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen mit wäßrigen Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen von TMAH und KOH durchgeführt.

Grundsätzlich eignet sich sowohl TMAH als auch KOH zur Entfernung des Porösen Siliziums, allerdings hat sich gezeigt, daß, wenn die Opferschichten für längere Zeit an Umgebungsluft gelagert werden, die Oberflächen durch natürliches Oxid passiviert werden. Dieses sehr dünne Oxid (wenige Nanometer dick) bereitet bei der Opferschichtentfernung mit TMAH Probleme, da TMAH eine Selektivität gegenüber Oxid besitzt. Mit KOH treten aufgrund der geringeren Selektivität zum Oxid diese Probleme nicht auf. Abbildung 4.17 zeigt eine REM-Aufnahme von einem Querschnitt durch eine Wanne, die zuvor durch eine Opferschicht aus Porösem Silizium gefüllt war. Das Poröse Silizium wurde bereits rückstandsfrei entfernt. Im oberen Bereich der Aufnahme ist die implantierte Maskierschicht zu erkennen, anhand deren Überlapp das nahezu isotrope Ätzverhalten bei der Porosifizierung deutlich erkennbar ist.

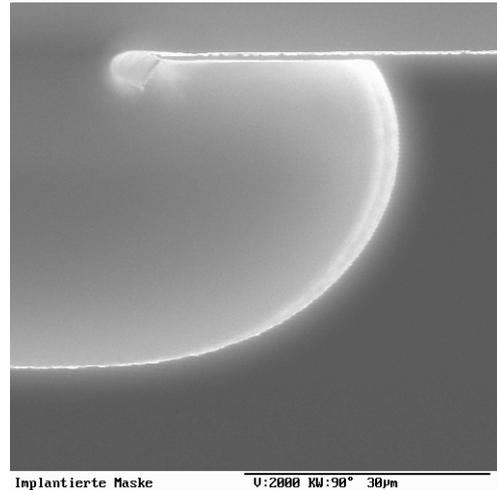


Abb. 4.17: *Querschnitt durch eine Wanne nach der Opferschichtentfernung*

Die bei der Opferschichtentfernung nicht zu umgehende Entstehung von Wasserstoffblasen kann unter Umständen zu Problemen bei beweglichen Strukturen bzw. Membranen führen. In [Hed00] wird gezeigt, daß sich anfangs kleine Wasserstoffbläschen bedingt durch Kohäsionskräfte zu größeren Blasen verbinden. Diese Blasen führen aufgrund der hohen Oberflächenspannung dazu, daß ganze Brückenstrukturen während der Opferschichtentfernung „abgesprengt“ werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird durch die definierte Zugabe von Tensiden zur Ätzmischung erreicht, daß der mittlere Durchmesser der Wasserstoffblasen reduziert wird und damit für das Gassensormembrandesign unkritisch ist.

Abschließend ist die optimale Zusammensetzung der Ätzmischung für die Entfernung von dicken Opferschichten aus Porösem Silizium angegeben:

- 50 % KOH gelöst in H_2O : Triton[®] X 100 : H_2O = 4 : 1 : 400

Die Opferschichtentfernung erfolgt bei Zimmertemperatur, die Prozeßzeit ist designabhängig und beträgt für den Fall des Gassensormembrandesigns ca. 20 min. Selbst eine starke Überätzung um den Faktor 2 bis 3 ist, bedingt durch die hohe Selektivität der verwendeten Ätzmischung, unkritisch.

4.1.3 Bewertung der unterschiedlichen Ansätze

Nachdem in den Abschnitten 4.1.1 und 4.1.2 die Prozessierung von beweglichen Strukturen bzw. freitragenden Membranen zum einen mit Hilfe von anisotropen Ätzverfahren (im Folgenden mit Ansatz 1 bezeichnet) und zum anderen mit Hilfe von dicken Opferschichten aus Porösem Silizium (im Folgenden mit Ansatz 2 bezeichnet) beschrieben wurde, werden in diesem Abschnitt die beiden Verfahren gegenübergestellt und am konkreten Beispiel der Gassensormembranen bewertet.

Zur Beurteilung werden die folgenden sieben Kriterien herangezogen und nachfolgend im Detail diskutiert:

- Anzahl der Fotolithografieebenen
- Tiefe der Kavität
- Designeinschränkungen
- Notwendigkeit einer Rückseitenpassivierung
- Prozeßzeit
- Selektivität der Ätzmischung
- Freilegen der Membran

Die Gewichtung der einzelnen Kriterien gegeneinander ist anhand ihrer Reihenfolge gegeben. Beginnend mit weniger wichtigen Kriterien, wie die *Anzahl der Fotolithografieebenen*, die *Tiefe der Kavität* und *Designeinschränkungen*, folgen im mittleren Bereich die Kriterien *Notwendigkeit der Rückseitenpassivierung* und *Prozeßzeit*. Im unteren Bereich folgen die am stärksten gewichteten Kriterien, wie die *Selektivität der Ätzmischung* und das *Freilegen der Membran*.

Fotolithografieebenen

Für die Prozessierung von freitragenden Sensormembranen wird beim Ansatz 1 lediglich eine Fotolithografieebene zum Öffnen der Membranfenster benötigt (vgl. Abbildung 4.2 Schritt (1)). Für die Realisierung der Gassensormembranen mit Hilfe von Ansatz 2 werden hingegen zwei Fotolithografieebenen benötigt. Die erste Fotolithografieebene definiert die lateralen Dimensionen der Opferschicht die zweite Fotolithografieebene analog zu Ansatz 1 die Membranöffnungen.

- Fazit: Vorteil für Ansatz 1

Tiefe der Kavität

Mit der Tiefe der Kavität ist der Abstand zwischen Membranstruktur und dem darunter liegenden Bulksilizium gemeint. Beim Ansatz 1 ist dieser Abstand direkt abhängig von den lateralen Abmessungen der zu unterätzenden Membran und deren Aufhängung. Für das in dieser Arbeit favorisierte Gassensor-Membranesign ergeben sich Mindesttiefen von ungefähr 200 µm. Die maximale Tiefe und damit auch die maximale Größe einer zu unterätzenden Membran ist nach Ansatz 1 durch die Dicke des verwendeten Substratmaterials limitiert.

Bei Verwendung von Ansatz 2 zur Realisierung von freitragenden Membranen kann die Opferschichtdicke, und damit die Tiefe der späteren Kavität, in Abhängigkeit von den Prozeßparametern zwischen ca. 5 µm und 100 µm eingestellt werden. Die Membrangröße ist nicht direkt abhängig von der Tiefe der Kavität und kann damit wesentlich größer sein als es nach Ansatz 1 möglich ist.

- Fazit: Vorteil für Ansatz 2

Design einschränkungen

Unabhängig von der bereits diskutierten Abhängigkeit der Tiefe der Kavität vom verwendeten Realisierungskonzept gibt es weitere Design einschränkungen. Bei der Prozessierung nach Ansatz 1 ist das Membrandesign abhängig von der Kristallorientierung bzw. der räumlichen Lage der Kristallebenen des verwendeten Siliziumsubstratmaterials. Es ist demnach beispielsweise nicht möglich, runde Membranen zu prozessieren.

Bei der Prozessierung nach Ansatz 2 sind die aus den Kristallebenen resultierenden Einschränkungen für das Membrandesign nicht gegeben. Runde Membrandesigns sind realisierbar. Allerdings gibt es auch nach Ansatz 2 eine Design einschränkung, die unbedingt zu beachten ist. Wie in Abbildung 4.16 gezeigt, muß die im Verhältnis zur Ätztiefe nicht unerhebliche Unterätzung der Maskierschicht (ca. 3/4) bereits in der Designphase berücksichtigt werden. In der Praxis bedeutet diese Einschränkung, daß die Ausdehnung der Opferschicht in lateraler Richtung immer größer ist als die Dicke der Opferschicht.

- Fazit: Vorteil für Ansatz 2

Notwendigkeit einer Rückseitenpassivierung

Bei der Prozessierung von Membranen nach Ansatz 1 ist es zwingend erforderlich, die Waferrückseite während der Ätzung gegen einen Ätzangriff zu passivieren. Das zunächst angedachte Verfahren der Rückseitenpassivierung mit Hilfe von LPCVD-Siliziumoxid bzw. LPCVD-Siliziumnitrid zeigt sich in der Praxis als wenig anwendbar, da diese Passivierungsschichten bereits in einem sehr frühen Stadium der Prozeßfolge aufgebracht werden müssen und anschließend bei der weiteren Bearbeitung Kratzer (beispielsweise von Transportbändern bzw. Waferhandlinggeräten) davontragen können. Als einzig praktikables Verfahren zur Waferrückseitenpassivierung bei der Prozessierung nach Ansatz 1 hat sich die Verwendung einer Ätzdose, die lediglich die Wafervorderseite mit dem Ätzmedium in Kontakt bringt, herausgestellt.

Bei der Prozessierung nach Ansatz 2 ist eine Passivierung der Waferrückseite nicht erforderlich. Die verwendete Ätzmischung zur Entfernung der Opferschicht weist eine nahezu optimale Selektivität gegenüber Bulksilizium auf, so daß für die Waferrückseite keine Passivierungsschicht benötigt wird.

- Fazit: Vorteil für Ansatz 2

Prozeßzeit

Für das Ätzen des Bulksiliziums nach Ansatz 1 sind je nach Membrangröße und Design der Membranöffnungen Prozeßzeiten von bis zu 7 Stunden erforderlich. Beim Ansatz 2 sind, abgesehen von der zusätzlichen Fotolithografieebene und der Prozessierung der implantierten Maskierung, für die Generierung der Opferschicht ca. 30 min und für die spätere Opferschichtentfernung ca. 20 min reine Prozeßzeit erforderlich. Die kurze Prozeßzeit bei der

Opferschichtentfernung kommt zudem beim Punkt *Selektivität der Ätzmischung* zum tragen. Zu beachten ist an dieser Stelle, daß das Ätzen des Bulksiliziums nach Ansatz 1, sofern eine geeignete Rückseitenpassivierung existiert, mit mehreren Wafern gleichzeitig erfolgen kann. Die Generierung der Porösen Schicht ist hingegen ein Einzelwaferprozeß.

- Fazit: ausgeglichen

Selektivität der Ätzmischung

Betrachtet man den Ätzzvorgang des Bulksiliziums bzw. den Vorgang der Opferschichtätzung, so stellt man fest, daß während der Ätzung das gesamte Funktionselement (in diesem Fall die Gassensormembran inklusive prozessiertem Sensorelement) mit dem Ätzmedium in Kontakt kommt. Die verwendeten Materialien (für Membran und Sensor) dürfen demnach von der verwendeten Ätzmischung nicht angegriffen werden oder müssen durch geeignete Verfahren während der Ätzung passiviert werden.

Diese Passivierung der Sensormembran gestaltet sich für eine Prozessierung nach Ansatz 1 als sehr schwierig, da eine effektive Passivierung gegenüber TMAH bzw. KOH über mehrere Stunden nur mit LPCVD-Oxiden/-Nitriden oder Edelmetallen erreicht werden kann.

Für die Prozessierung nach Ansatz 2 ist der Passivierungsaufwand aufgrund der verwendeten, selektiven Ätzmischung und der kurzen Prozeßzeit von ca. 20 min eher gering. Bei der Prozessierung der Gassensormembranen wird die gassensitive Oberfläche durch eine Chrommaskierschicht abgedeckt. Alle anderen Bereiche des Sensorelementes überstehen den Prozeßschritt der Opferschichtentfernung ohne Schäden.

- Fazit: Vorteil für Ansatz 2

Freilegen der Membran

Bei der Prozessierung nach Ansatz 1 muß die Ätzung der Membran vor der Chipvereinzelung erfolgen, da bereits vereinzelte Sensoren an den Chipkanten nicht gegen die TMAH- bzw. KOH-Ätzmischung passiviert sind. Die Folgen einer Membranätzung vor der Chipvereinzelung sind große mechanische Beanspruchungen der freigelegten Strukturen während des Sägeprozesses, die zu einer Zerstörung derselben führen können.

Beim Ansatz 2 wird die Opferschichtentfernung nach dem Sägeprozeß durchgeführt. Die Opferschichtentfernung an den vereinzelt, aber noch auf der Sägefolie klebenden, Sensoren erfolgt hierbei auf Waferebene (für weitere Details siehe hierzu Abschnitt 4.3).

- Fazit: Vorteil für Ansatz 2

Zusammenfassung

In Tabelle 4.1 werden die für das angestrebte Membrandesign definierten Bewertungskriterien und die gefundenen Ergebnisse noch einmal zusammenfassend dargestellt.

Aufgrund der durchgeführten Gegenüberstellung und Bewertung der beiden konkurrierenden Lösungsansätze ergeben sich für die Realisierung nach Ansatz 2 wesentliche Vorteile gegenüber der Realisierung nach Ansatz 1. Die Prozessierung der Gassensormembranen erfolgt im weiteren Verlauf der Arbeit aus diesem Grund mit Hilfe von dicken Opferschichten aus Porösem Silizium.

| | Anisotropes Ätzen von einkristallinem Bulksilizium von der Wafervorderseite | Poröses Silizium als dicke Opferschicht |
|------------------------------|--|---|
| Fotolithografieebenen | <i>1 Ebene zum Öffnen der Membranfenster</i> | <i>2 Ebenen: -strukturierte Erzeugung der Opferschicht -Öffnen der Membranfenster/Ätzkanäle</i> |
| Tiefe der Kavität | <i>abhängig vom Design, in der Regel min. 200 µm tief</i> | <i>Tiefe beliebig zwischen 5 und 100 µm einstellbar</i> |
| Design einschränkungen | <i>- Abhängigkeit von der Kristallorientierung - maximale Membrangröße ist abhängig von der Waferdicke</i> | <i>isotropes Profil bei der Erzeugung der Opferschicht</i> |
| Rückseitenpassivierung | <i>erforderlich</i> | <i>nicht erforderlich</i> |
| Prozeßzeit Membranfreilegung | <i>abhängig vom Design bis zu 7 h</i> | <i>30 min Opferschicht erzeugung 20 min Opferschichtentfernung</i> |
| Selektivität der Ätzmischung | <i>gesamtes Funktionselement muß resistent gegen konzentrierte TMAH oder KOH sein bzw. während der Membranfreilegung passiviert werden</i> | <i>keine Selektivitätsprobleme bei der Opferschichtentfernung mit 0,5 vol% KOH bei Zimmertemperatur</i> |
| Freilegen der Membran | <i>Freilegen der Membran muß vor dem Vereinzeln geschehen</i> | <i>Opferschichtätzung als finaler Prozeßschritt nach der Chipvereinzelnung</i> |

Tab. 4.1: Vergleich von Bulk Micromachining und Porösem Silizium als Opferschicht bei der Prozessierung von Gassensormembranen

4.2 Platinstrukturierung

Resistive Gassensoren müssen zum Betrieb auf eine Temperatur von mehreren 100 °C geheizt werden. Zu diesem Zweck ist es erforderlich, auf den Sensorchips eine aktive Heizerstruktur zu implementieren. In der Regel werden in der Gassensorik hochdotierte Polysilizium-Flächenheizer oder strukturierte Platin-Heizer verwendet. Für den in dieser Ar-

beit angedachten Fall eines Membransensors wird ein vergrabenes Heizmäander aus Platin favorisiert (Details hierzu sind in Abschnitt 3.3 dargestellt).

Aufgrund seiner großen Leitfähigkeit kann Platin nicht als Flächenheizelement eingesetzt werden. Es wird demnach ein Verfahren benötigt, mit dessen Hilfe Platinheizstrukturen wie beispielsweise Ringheizelemente oder Heizmäander prozessiert werden können. Da bereits in [Bis99] und [Sto01] ausführlich auf die Möglichkeiten der Platinstrukturierung im Argonplasma bzw. mit dem Lift-Off-Verfahren eingegangen wurde, werden diese Verfahren der Vollständigkeit halber nur kurz dargestellt. Anschließend wird ein naßchemisches Strukturierungsverfahren für Platinschichten vorgestellt, welches abschließend mit den trockenphysikalischen Verfahren bzw. dem Lift-Off-Verfahren verglichen und bewertet wird.

4.2.1 Trockenphysikalische Platinstrukturierung

Ausgangspunkt für die durchgeführten Prozeßoptimierungen sind 400 nm dicke Platinschichten, welche in einer Sputteranlage (Typ LA-440; Balzers-Ardenne) abgeschieden werden. Als Haftvermittler zum darunter liegenden PECVD-Siliziumnitrid dient eine 15 nm dicke Titan-Haftsicht.

4.2.1.1 Strukturierung über Fotolackmaske

Bei der Strukturierung von Platin in einem Argonplasma handelt es sich im Gegensatz zum RIE-Ätzen (*reactive ion etch*) um ein rein physikalisches Ätzverfahren, bei dem die zu ätzende Oberfläche mit Argonionen „beschossen“ wird. Durch Impulsübertragung werden einzelne Atome aus der Oberfläche herausgelöst. Nicht zu ätzende Bereiche müssen durch geeignete Maskierschichten vor dem Argonbeschuß abgedeckt werden.

Der einfachste Ansatz bei der Strukturierung des Platins im gerichteten Argonplasma bedient sich einer Maskierschicht aus strukturiertem Fotolack. Verwendung findet ein 1,8 µm dicker Fotolack (AZ1518), der unter Standardbedingungen aufgeschleudert, belichtet und entwickelt wird. Der auf diese Weise strukturierte Fotolack kann in der verwendeten Anlage (Typ 340 PC, STS) bei einer geringen Ätzleistung von max. 20 W zur Maskierung des Platins verwendet werden.

Die anschließende Lackentfernung ist aufwendig, da der Lack im Argonplasma stark beansprucht wurde und an seiner Oberfläche durch den „Argonbeschuß“ herausgelöste Platinatome eingelagert hat. Zunächst wird der Lack in einem Azetonbad „eingeweicht“ und teilweise abgelöst, bevor er anschließend in einem Ultraschallbecken mit Hilfe von Solvent NMP-AE 5050 (Honeywell) komplett entfernt wird. Die beschriebene Lackentfernung gestaltet sich desto schwieriger je dicker die zu strukturierende Platinschicht ist und je länger der Plasmaätzprozeß dauert. Für weitere Details zur Lackentfernung und zur verwendeten Ätzanlage sei an dieser Stelle auf [Bis99] verwiesen.

Nach der Entfernung der Lackmaskierschicht wird in einem letzten Schritt die Titan-Haftschiicht strukturiert. Hierzu wird die Probe für 30 s in SC1¹ geätzt und anschließend mit Hilfe eines Röntgenfluoreszenzspektrometers (XRF) auf etwaige Titanreste untersucht. Die Kontrolle auf Titanreste ist insbesondere bei der Strukturierung von Interdigitalstrukturen mit Fingerabständen im Mikrometerbereich wichtig, da bereits geringste Titanreste zwischen zwei Interdigitalfingern die Ursache für einen Kriechstrom und damit eine Verfälschung des Meßsignals sein können.

- Als problematisch erweist sich bei diesem Strukturierungsverfahren die Lackentfernung nach der Ätzung von Platinschichten mit einer Dicke von mehr als 100 nm.

4.2.1.2 Strukturierung über Titan-Hartmaske

Bei diesem Ansatz wird auf die zu strukturierende Platinschicht eine Hartmaske aus Titan mit einer Dicke von 50 nm abgeschieden. Anschließend erfolgt eine Fotolithografie und eine naßchemische Strukturierung des Titans in BOE-Ätzlösung². Die Ätzrate für Titan in BOE beträgt etwa 45 nm/min. Nach der Lackentfernung wird die Platinschicht über die Titan-Hartmaske im Argonplasma bei 20 W strukturiert.

Im nächsten Schritt werden gleichzeitig die Titan-Hartmaske entfernt und die Titan-Haftschiicht mit Hilfe einer SC1-Ätzung (2 min) strukturiert. Da die Hartmaske mit 50 nm sehr viel dicker als die Haftschiicht (15 nm) ist, werden während des zweiminütigen Ätzschrittes nicht nur die Haftschiicht strukturiert sondern auch die Platinstrukturen um bis zu 2 µm unterätzt. Die Prozeßkontrolle auf Titanreste erfolgt mit einem XRF. Für weitere Details zur Platinstrukturierung mit Hilfe einer Titan-Hartmaske sei an dieser Stelle auf [Bis99] verwiesen.

- Als problematisch erweist sich bei diesem Strukturierungsverfahren die relativ große Unterätzung der Platinstrukturen bedingt durch die längere Ätzzeit in SC1.

4.2.1.3 Strukturierung über Chrom-Platin-Hartmaske

Ein Ansatz, der wesentlich bessere Ergebnisse liefert, ist die Verwendung einer doppelten Hartmaske. Hierzu wird auf das zu strukturierende Platin zunächst eine Chromschicht von 100 nm Dicke, die später als Hartmaske für die Platinstrukturierung dient, abgeschieden. Zur Strukturierung der Chromschicht wird zudem noch eine dünne Platinschicht (30 nm) abgeschieden. Diese obere Platinschicht kann dann mit Hilfe einer Lackmaske im Argonplasma bei einer Leistung von 10 W problemlos strukturiert werden und dient anschließend bei der naßchemischen Strukturierung der Chromschicht als Maskierung. Die Lackmaske läßt sich

1. Standard Clean 1. Zusammensetzung: H₂O₂ (30 %) : NH₄OH (25 %) : H₂O = 1 : 1 : 5
2. Buffered Oxide Etch; Bezeichnung: Oxide Etch 7 : 1 modified (Honeywell)

nach der Strukturierung des oberen Platins problemlos entfernen, da zum einen mit einer sehr geringen Ätzleistung und zum anderen nur eine dünne Platinschicht geätzt wurde.

Nach der Strukturierung der eigentlichen Platinfunktionsschicht (hier dient das Chrom als Maske) im Argonplasma bei einer Leistung von 50 W wird mit einer SC1-Ätzung (30 s) die darunter liegende Titan-Haftschiicht strukturiert. Die Kontrolle auf Titanreste erfolgt wiederum mit Hilfe eines XRFs. Im letzten Schritt wird die Chromhartmaske selektiv zum Platin naßchemisch entfernt. Für weitere Details zu diesem Ansatz der Platinstrukturierung sei auf [Sto01] verwiesen.

- Dieses Strukturierungsverfahren liefert hervorragende Ergebnisse, ist allerdings von der Prozeßführung sehr aufwendig.

4.2.2 Strukturierung über Lift-Off-Verfahren

Bei der Strukturierung mit Hilfe des Lift-Off-Verfahrens wird im ersten Schritt, noch bevor die Titan-Haftschiicht und die Platinschicht abgeschieden werden, ein 6,5 µm dicker Fotolack (AZ4562) aufgeschleudert, belichtet und entwickelt. Auf den strukturierten Fotolack wird nun ganzflächig die Haftvermittlungsschicht aus Titan (15 nm) und die Funktionsschicht aus Platin mit der gewünschten Schichtdicke abgeschieden.

Im nächsten Schritt wird der Fotolack mit Hilfe von Solvent NMP-AE 5050 (Honeywell) in einem Ultrallschallbecken wieder entfernt. Überall dort, wo sich Lackstrukturen befinden, wird bei diesem Prozeßschritt die auf dem Lack liegende Metallisierung zusammen mit dem Lack entfernt. An den zuvor nicht mit Lack bedeckten Stellen bleibt die Titan-Platin-Metallisierung haften. Für weitere Details zum Lift-Off-Verfahren sei auf [Sto01] verwiesen.

- Das Lift-Off-Verfahren funktioniert zuverlässig für Platin bis Schichtdicken von bis zu 250 nm.

4.2.3 Naßchemische Platinstrukturierung

Im Gegensatz zu den häufig genutzten trockenphysikalischen Strukturierungsmethoden bzw. dem Lift-Off-Verfahren gibt es in der Literatur fast keine Hinweise auf naßchemische Verfahren zur Platinstrukturierung. Lediglich eine Arbeitsgruppe der TU Chemnitz erwähnt in [Ges00] naßchemisch strukturierte Platinschichten. Ausgehend von dieser Literaturstelle wurde im Rahmen dieser Arbeit der Prozeß zur naßchemischen Strukturierung von Platin weiterentwickelt und entsprechend den Anforderungen des zu entwickelnden Gassensorarrays optimiert.

Platin läßt sich naßchemisch sehr gut mit Königswasser¹ bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und dem Siedepunkt ätzen. Das Problem ist hierbei die sehr geringe Selektivität des Königswassers gegenüber anderen metallischen Materialien. PECVD-Schichten, wie beispielsweise PECVD-Siliziumnitrid oder PECVD-Siliziumoxid, werden von Königswasser nicht geätzt, bilden aber bei der Abscheidung keine absolut dichten Schichten aus und sind damit nicht als Maskierschichten für naßchemische Prozesse geeignet. Versuche mit einer Fotolackmaskierung führen ebenfalls nicht zum gewünschten Ergebnis, da Fotolack nicht beständig in Königswasser ist. Aus diesem Grund ist zur Zeit kein geeignetes Maskierungsverfahren bekannt, mit dessen Hilfe man Platin in Königswasser strukturieren kann.

In [Got00] wird eine Ätzmischung angegeben, mit deren Hilfe, unter Verwendung einer Fotolackmaskierung, Platinschichten bis zu einer Dicke von 1 µm strukturiert werden können. Dieses Verfahren eignet sich für Strukturweiten größer 10 µm. Die Ätzmischung basiert auf den gleichen Komponenten wie die des Königswassers (Salzsäure + Salpetersäure), unterscheidet sich aber in den entsprechenden Anteilen. Für einen homogenen Ätzangriff muß die Prozeßtemperatur definiert eingestellt werden, und es ist unbedingt erforderlich, eine Temperaturkonstanz von 1 K einzuhalten.

Erste Versuche mit den angegebenen Prozeßparametern führten zu bedingt akzeptablen Ergebnissen. Ein Problem bei der Prozessierung ist die starke Blasenbildung an den Kanten der Strukturen, die dazu führt, daß die Kanten nach der Ätzung sehr unsauber erscheinen. Eine Minimierung dieses Effektes läßt sich durch eine permanente Bewegung des Wafers während des Ätzvorganges erreichen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde sowohl die Zusammensetzung der Ätzmischung als auch die Prozessierung der Fotolackmaske optimiert. In Abbildung 4.18 ist das optimierte Ergebnis zu sehen. Die Abbildung zeigt eine naßchemisch strukturierte Platinschicht (400 nm dick) mit minimalen Strukturweiten von 20 µm.

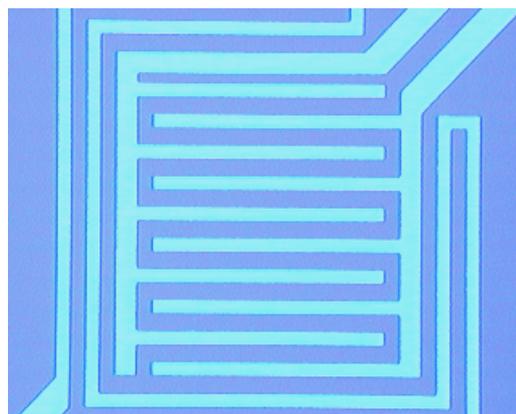
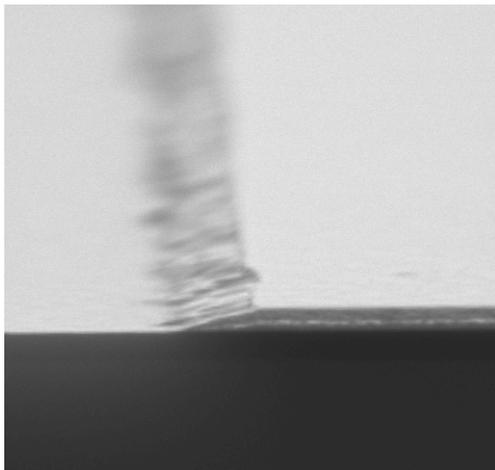


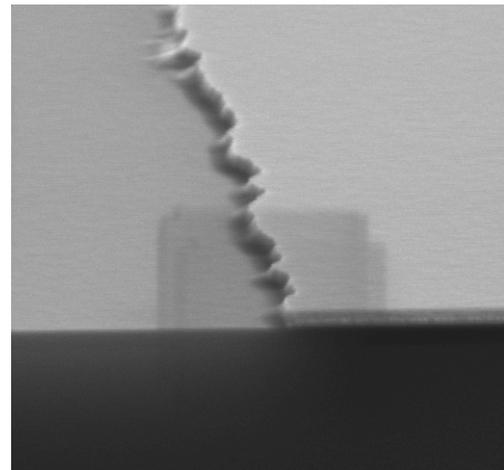
Abb. 4.18: Draufsicht auf eine Interdigitalstruktur mit 20 µm Fingerbreite und 20 µm Fingerabstand

1. Zusammensetzung: HCL (37 %) : HNO₃ (70 %) = 3 : 1

Bei der Prozessierung der Lackmaskierschicht kann durch einen definierten Ausheizschritt des entwickelten Fotolacks das Kantenprofil der zu strukturierenden Platinschicht eingestellt werden. Abbildung 4.19 zeigt für beide Fälle ein typisches Kantenprofil. Durch einen zusätzlichen Ausheizschritt (5 min, 100 °C) direkt vor der Platinstrukturierung wird ein sehr steiles Kantenprofil erreicht. Ohne diesen zusätzlichen Ausheizschritt verläuft das Profil sehr flach. In Abbildung 4.19 (rechts) ist zudem zu erkennen, welche Spuren die bereits angesprochene Blasenbildung während des Ätzvorgangs an den Kanten der Platinstrukturen hinterläßt.

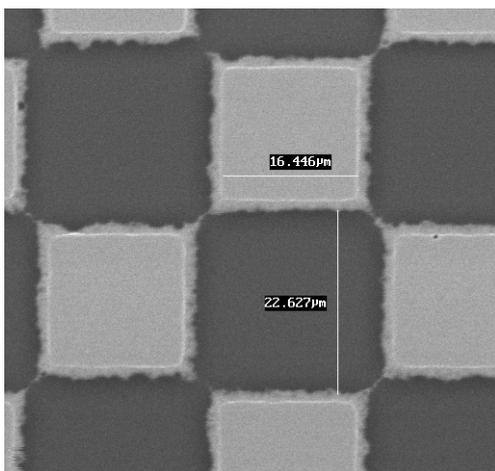


400nm Pt, 8,5min, 1.8µm nicht ausgeheizt, x15k 3µm

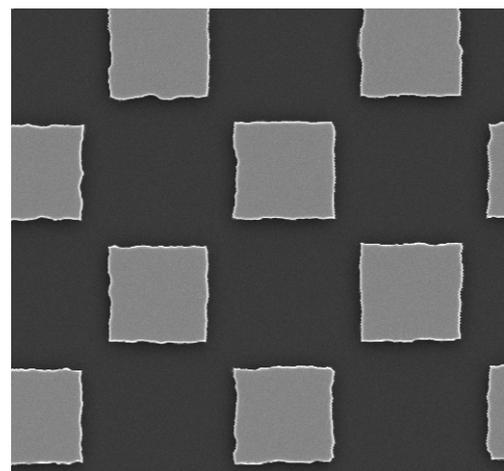


400nm Pt, 8,5min, 1.8µm ausgeheizt 5 min 100°C, x10k 3µm

Abb. 4.19: REM-Aufnahmen von naßchemisch strukturierten Platinschichten (Schrägansicht). Einfluß eines zusätzlichen Lackausheizschrittes auf das resultierende Platinkantenprofil. Lack nicht ausgeheizt (links) und Lack ausgeheizt (rechts)



400nm Pt, 8,5min, 1.8µm nicht ausgeheizt, x2k 30µm



400nm Pt, 8,5min, 1.8µm ausgeheizt 5min 100°C, x1.5k 30µm

Abb. 4.20: Draufsicht auf Platinteststrukturen. Einfluß eines zusätzlichen Lackausheizschrittes auf die resultierenden Strukturen. Lack nicht ausgeheizt (links) und Lack ausgeheizt (rechts)

In Abbildung 4.20 ist äquivalent zu Abbildung 4.19 der Einfluß des zusätzlichen Lackausheizschrittes auf die resultierenden Platinstrukturen gezeigt.

Die dargestellten Teststrukturen bilden im Original ein „Schachbrettmuster“ mit einer Kantenlänge der jeweiligen Quadrate von 20 μm . Aus der eingeblendeten Meßskala läßt sich die Unterätzung des Fotolacks während der Platinstrukturierung abschätzen. Für den Fall ohne zusätzlichen Ausheizschritt ergibt sich eine Unterätzung von ca. 1,5 μm pro Kante. Im anderen Fall, bei dem mit einer zusätzlich ausgeheizten Maskierschicht gearbeitet wird, ergibt sich eine Unterätzung von ca. 2 μm pro Kante.

Eine Minimierung der Lackunterätzung läßt sich nach jetzigem Stand der Technik nur mit dünneren Platinschichten und damit verbundenen kürzeren Ätzzeiten erreichen. Für den Einsatz am Beispiel des Membrangassensors bietet sich das naßchemische Platinstrukturierungsverfahren lediglich für die vergrabenen Platinheizerstrukturen an.

- Dieses Verfahren ist nicht für kleine Strukturweiten geeignet, zeichnet sich allerdings durch eine einfache Prozeßführung und eine geringe Prozeßkomplexität aus.

4.2.4 Bewertung und Auswahl der optimalen Verfahren

Für das in dieser Arbeit entwickelte Gassensorelement werden insgesamt zwei Platinmetallisierungsebenen benötigt. Die erste Ebene definiert den vergrabenen Platinheizmäander, und die zweite Ebene definiert die Interdigitalstruktur. Für beide Ebenen gelten unterschiedliche Anforderungen.

Heizmäander

Die minimalen Strukturen des Heizmäanders sind im Vergleich zu denen der Interdigitalstruktur mit 25 μm relativ groß. Des weiteren wirkt sich eine eventuelle Kantenaufrauung, wie sie beim naßchemischen Strukturieren auftritt, nicht negativ auf die Sensoreigenschaften aus. Als optimal für die vergrabenen Heizerstrukturen ist ein flaches Kantenprofil (wie in Abbildung 4.19 (links) gezeigt) anzusehen, welches die damit verbundenen Topologien an der Sensoroberfläche minimiert.

Abschließend läßt sich sagen, daß die genannten Anforderungen an das Strukturierungsverfahren des Platinheizers bei Verwendung des naßchemischen Ansatzes erfüllt werden. Hierbei ist die Variante, bei der die Fotolackmaske nicht zusätzlich ausgeheizt wird, aufgrund des angestrebten, flachen Kantenprofils vorzuziehen. Im Maskendesign ist die Unterätzung der Maskierschicht durch ein Kantenvorhaltemaß von 1,5 μm zu berücksichtigen.

Interdigitalstruktur

Für Interdigitalstrukturen mit minimalen Strukturweiten von 5 μm sind definierte Kanten, Strukturbreiten und Strukturabstände unbedingt erforderlich. Unsaubere Kanten, wie sie bei

der naßchemischen Strukturierung auftreten, führen zu undefinierten Sensoreigenschaften und sind aus diesem Grund zu vermeiden.

Aufgrund der genannten Forderungen wird in dieser Arbeit bei der Prozessierung der Platin-interdigitalstrukturen auf den trockenphysikalischen Ansatz mit Chrom-Platin-Hartmaske zurückgegriffen. Dieses Verfahren liefert im Vergleich zu den anderen betrachteten Verfahren die besten Ergebnisse in Bezug auf minimale Strukturweiten und saubere Kanten und wird aus diesem Grund favorisiert.

4.3 Backend-Prozessierung

Nachdem in den vorangegangenen Abschnitten die Opferschichttechnologie und die Platinstrukturierung detailliert beschrieben wurde, ist dieser Abschnitt der Backend-Prozessierung gewidmet. Hierbei werden die Prozeßschritte angefangen bei der Chipvereinzelung, über die Opferschichtätzung auf Waferebene bis hin zum fertig aufgebauten Sensorarray dargestellt.

4.3.1 Sensorvereinzelung

Ein üblicher Prozeßablauf bei der Vereinzelung von mikromechanischen Bauelementen sieht direkt vor dem Sägeschnitt das Aufschleudern eines Sägeschutzlackes vor. Dieser Schutzlack dient während des Sägevorgangs dazu, Verunreinigungen durch Sägeschlamm von der Bauelementoberfläche fernzuhalten. Nach dem Sägen wird dieser Schutzlack durch Azeton wieder entfernt. Bei den in dieser Arbeit entwickelten Gassensoren scheidet die Verwendung eines Schutzlackes aus, da an der Sensoroberfläche verbleibende Lackrückstände das Sensorverhalten nachhaltig und undefiniert beeinflussen können.

Des weiteren ist es ungünstig, bereits freigelegte Membranen mit einer Wafersäge (Typ: KS780, Kulicke & Soffa) zu vereinzeln. Der zur Kühlung des Sägeblattes und zum Wegspülen des Sägeschlammes eingesetzte Prozeßwasserstrahl zerstört bereits freigelegte Membranen oder andere bewegliche Strukturen bzw. schlämmt diese mit Sägeschlamm ein und macht sie damit unbrauchbar.

Aufgrund der oben genannten Problematik wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Prozeßablauf entwickelt, der sowohl intakte Sensormembranen als auch saubere Chipoberflächen nach dem Sägeschnitt garantiert. An dem eigentlichen Sägeprozeß selbst, der standardisiert auch für Siliziumelemente ähnlicher Größe angewandt wird, wird nichts verändert. Optimiert wird die Prozeßfolge vor und nach dem Sägeschnitt.

Die Chipvereinzelung an der Wafersäge erfolgt in der entwickelten Prozeßfolge im Gegensatz zu anderen in Siliziumtechnologie gefertigten Sensoren nicht als letzter Prozeßschritt, sondern vor der Opferschichtentfernung. Der Vorteil hierbei ist, daß die späteren Sensormembranen während des Sägeprozesses durch die darunter liegenden Opferschichten

weitestgehend gegen mechanische Beanspruchungen, wie sie beim Sägen auftreten, stabilisiert werden.

Des Weiteren wird zum Schutz der sensitiven Oberflächen der Gassensoren und der Platinbondpads eine für das Öffnen der Opferschicht abgeschiedene Chrommaskierschicht erst nach der Opferschichtentfernung und damit nach dem Sägeprozeß entfernt (siehe Abschnitt 4.4). Diese Chromschicht hat einen ähnlichen Effekt wie eine Lackschutzschicht. Sie schützt die empfindliche Sensoroberfläche gegen Verunreinigungen durch Sägeschlamm, läßt sich im Vergleich zu einer Lackschutzschicht rückstandsfrei entfernen und wird aus diesem Grund für das entwickelte Gassensorelement eingesetzt.

Die Sensormembran ist durch diesen Ansatz während des Sägevorgangs nach unten durch die poröse Opferschicht stabilisiert und nach oben gegen Verunreinigungen durch eine Chromschicht passiviert.

4.3.2 Opferschichtätzung

Die Opferschichtätzung und damit das Freilegen der Sensormembranen erfolgt direkt nach dem Vereinzelungsschritt. Die Chips befinden sich in diesem Stadium der Prozessierung auf der Sägefolie. Die Sägefolie (Typ: 1007R-10.0, ULTRON Systems Inc.) zeichnet sich dadurch aus, daß sie den 20 min dauernden Prozeßschritt der Opferschichtentfernung in verdünnter KOH bei Raumtemperatur problemlos übersteht.

Versuche mit der Sägefolie und der verwendeten Ätzmischung haben ergeben, daß selbst Prozeßzeiten von mehreren Stunden die Folie nicht zerstören bzw. deren Haftungseigenschaften negativ beeinflussen. Durch diese Eigenschaften der Sägefolie ist sichergestellt, daß die vereinzelt Sensorchips auf Waferebene den Prozeßschritt der Opferschichtentfernung durchlaufen können.

Im Anschluß an die Entfernung der Opferschicht ist in einem letzten Prozeßschritt die die Sensoroberfläche bedeckende Chromschutzschicht zu entfernen. Die Entfernung erfolgt auf Waferebene in verdünnter, saurer Chromätzlösung¹ (1 : 10), bevor die Chips in Ethanol gespült und anschließend getrocknet werden. Die Prozessierung der Sensorchips ist an dieser Stelle abgeschlossen.

4.3.3 Aufbau- und Verbindungstechnologie

Nach der erfolgten Vereinzelung der Sensorchips und der abschließenden Opferschichtentfernung werden die Sensoren auf TO8-Sockel geklebt. Dadurch, daß der eigentliche Gassensor auf einer dünnen Membran thermisch vom Siliziumsubstrat entkoppelt ist (im Gegensatz zu den Arbeiten von [Hau97] und [Sto01]), sind keine temperaturstabilen Klebe-

1. Chrom Etch 3144 (Honeywell)

verbindungen, zusätzlich eingefügte Glasplättchen zwischen Sensorchip und TO8-Sockel, oder hängende Montagekonzepte erforderlich. Eine wichtige Anforderung an den Klebstoff ist dadurch definiert, daß nach dem Aushärten keine Ausgasungen, die den Gassensor beeinflussen würden, auftreten dürfen.

Im Gegensatz zu von der Waferrückseite freigelegten und von oben geschlossenen Membranen, ist eine Sonderbehandlung der Chiprückseite zum Schutz der Membranen (vgl. Abschnitt 2.2) nicht erforderlich. Durch die Klebeverbindung zwischen der Chiprückseite und dem TO8-Sockel wird unter der Membran kein Luftvolumen eingeschlossen, welches beim Aufheizen des Sensors zur Zerstörung der Membran führen kann.

Die elektrischen Verbindungen zwischen Sensorchip und TO8-Sockel werden mit Hilfe von 25 µm dicken Aluminiumbonddrähten und eines Ball-Wedge Bondverfahrens realisiert. Trotz der hohen Betriebstemperaturen der Sensormembranen von einigen hundert Grad Celsius stellen Aluminiumbondverbindungen kein Problem dar, da die Bondpads auf dem Siliziumsubstrat angeordnet und thermisch von der aktiv beheizten Membranfläche entkoppelt sind. Die Bondflächen bleiben, wie das Siliziumsubstrat auch, während des Sensorbetriebs nahezu auf Umgebungstemperatur, da lediglich die Membranen geheizt werden. Zum Schutz vor Feuchte oder mechanischen Belastungen besteht die Möglichkeit, die Bondverbindungen mit einer Vergußmasse hermetisch zu umschließen.

Abschließend werden die gebondeten Chips auf dem TO8-Sockel mit einer gelochten Edelstahlschutzkappe gegen mechanische Belastungen geschützt. An diesem Punkt ist die Herstellung der Gassensoren beendet.

4.4 Gesamtprozeßablauf

Nachdem in den vorherigen Abschnitten einzelne Prozeßblöcke im Detail dargestellt wurden, wird in diesem Abschnitt der gesamte Herstellungsablauf beginnend mit der Beschreibung des für die Prozessierung notwendigen Maskensatzes, über die Losgründung bis hin zur Verkapselung des vereinzelt und aufgebauten Sensorchips beschrieben.

4.4.1 Maskensatz und Losgründung

Der Maskensatz für die Prozessierung des Gassensorelements besteht aus insgesamt sieben lithographischen Ebenen. Tabelle 4.2 zeigt die Abfolge der Lithografieebenen und deren Funktion im Gesamtprozeßablauf.

| Masken Nr. | Typ ^a | Funktion |
|------------|------------------|--|
| 0 | DF | Generierung einer Justiermarkenbasis |
| 1 | HF | Definition der Wanne aus Porösem Silizium |
| 2 | HF | Strukturierung des Platinheizelementes |
| 3 | DF | Öffnen der Kontaktlöcher zum Platinheizelement |
| 4 | HF | Strukturierung der Interdigitalstruktur |
| 5 | HF | Strukturierung des Zinndioxids |
| 6 | DF | Öffnen der Membranfenster und Freilegen der Opferschicht |

a. DF: Dunkelfeldmaske, HF: Hellfeldmaske

Tab. 4.2: Lithografieebenen des Gassensors

Zur Beschreibung des Prozeßablaufs sind im Folgenden alle zur Prozessierung des Gassensorelementes notwendigen Schritte chronologisch aufgeführt. Zum besseren Verständnis des Ablaufs werden Reinigungs- und Kontrollschritte, wie beispielsweise die DI-Wasserspülung nach der Beschriftung, die Schichtdickenmessung nach einer Abscheidung oder die optische Inspektion nach Fotolithografieschritten, nicht angegeben. Eine Ausnahme bildet die Kontrolle auf Titanreste nach der Platinstrukturierung.

Als Ausgangsmaterial dienen Bor-dotierte Siliziumwafer. Hierbei ist darauf zu achten, daß der Substratwiderstand im Bereich von 0,7 - 1,2 Ω cm liegt (vgl. Abschnitt 4.1.2 „Substratdotierung“). Die anschließende Kennzeichnung mit einem Laserbeschrifteter, dient der eindeutigen Identifizierung der Wafer.

| | |
|----|--|
| 1. | Los gründen; Testwafer p-dotiert (Bor) 0,7 - 1,2 Ω cm |
| 2. | Wafer beschriften: Vorderseite; Flat (Anlage: Marla III, SET) |
| 3. | Fotolithografie: Vorderseite; 1,8 μ m Lackdicke; Layer: <i>Markenbasis</i> |
| 4. | Plasmaätzen: RIE-Cl; monokristallines Silizium; ca. 200 nm (Anlage: Multiplex, STS) |
| 5. | Reinigung: Lackveraschung |

Die erste Fotolithografieebene dient der Generierung der sogenannten Markenbasis. Hierbei werden Justiermarken für alle späteren Fotolithografieschritte angelegt und mit Hilfe eines Plasmaätzprozesses ins monokristalline Silizium übertragen. Nach der anschließenden Lackveraschung werden die Wafer in DI-Wasser gespült, bevor sie zur weiteren Prozessierung freigegeben werden.

4.4.2 Implantierte Maskierung

Die zweite Fotolithografieebene dient als Maske bei der folgenden Phosphorimplantation. Die Phosphorimplantation wird im späteren Verlauf der Prozessierung als lokal definierte Maskierung bei der Generierung des Porösen Siliziums verwendet. Zu beachten ist, daß die Ionenimplantation möglichst kurzfristig nach der Fotolithografie erfolgt (oder der Lack muß vor der Implantation erneut ausgeheizt werden), da ältere Lackschichten Feuchtigkeit aufnehmen und bei der Implantation zu Rissbildungen neigen. Im nächsten Schritt wird der Lack wieder entfernt bevor die Wafer von der Rückseite mit Bor implantiert werden. Die Rückseitenimplantation (in Verbindung mit einer späteren Aluminiumabscheidung) wird bei der Porosifizierung zur Kontaktierung der Waferrückseite genutzt. Nach einem Reinigungsschritt in Caro'scher Säure werden die Wafer zur Dotierstoffaktivierung bei den genannten Prozeßparametern ausgeheizt.

| | |
|-----|---|
| 6. | Fotolithografie: Vorderseite; 1,8 µm Lackdicke; Layer: <i>Implantation (Maskierung für Poröses Silizium)</i> |
| 7. | Ionenimplantation: Vorderseite; Phosphor; Dosis: 4E15; Energie: 120 keV (Anlage: Varian Extrion) |
| 8. | Reinigung: Lackveraschung |
| 9. | Ionenimplantation: Rückseite; Bor; Dosis: 1E15; Energie: 80 keV (Anlage: Varian Extrion) |
| 10. | Reinigung: Caro'sche Säure ^a |
| 11. | Dotierstoffaktivierung: 1050 °C; 30 min (Anlage: Centro- therm) |
| 12. | Abscheidung/Sputtern: Rückseite; Aluminium; 1 µm; mit Sputterätzen (Anlage: MRC) |

a. Caro'sche Säure: $H_2O_2 : H_2SO_4 (30\%) = 1 : 1$

Im nächsten Prozeßschritt wird auf die Waferrückseite eine Aluminiumschicht abgeschieden. Abbildung 4.21 zeigt schematisch das Ergebnis der bisherigen Prozeßschritte am Beispiel des zu prozessierenden Gassensorchips.



Abb. 4.21: Lokal definierte Phosphorimplantation (grün)

Auf die grafische Darstellung des Rückseitenkontaktes (Borimplantation + Aluminiumabscheidung) wird zur besseren Übersicht an dieser Stelle bewußt verzichtet.

4.4.3 Porosifizierung

Nach der Herstellung des Rückseitenkontaktes werden die Wafer in einer Ätzzelle (Abbildung 4.8) porosifiziert. Beim Einbau in die Ätzzelle wird auf die Waferrückseite zur Optimierung der Stromdichteverteilung eine Edelstahlplatte gelegt, welche einen ganzflächigen Kontakt zur Aluminiumschicht garantiert.

| | |
|-----|--|
| 13. | Naßätzen: Poröses Silizium; HF-Elektrolyt ^a ; I = 1,2 A; t = 30 min |
| 14. | PECVD-Abscheidung: Siliziumnitrid; mixed-frequency (mf); 1 µm; (Anlage: Multiplex, STS) |
| 15. | Stopfach: Reinraumwechsel |

a. Die exakte Zusammensetzung des Elektrolyten ist in Abschnitt 4.1.2.1 angegeben.

Die eigentliche Porosifizierung erfolgt unter Berücksichtigung der in Abschnitt 4.1.2 optimierten Prozeßbedingungen und mit Hilfe der oben genannten Prozeßparameter. Abbildung 4.22 zeigt schematisch das Ergebnis nach der elektrochemischen Ätzung.

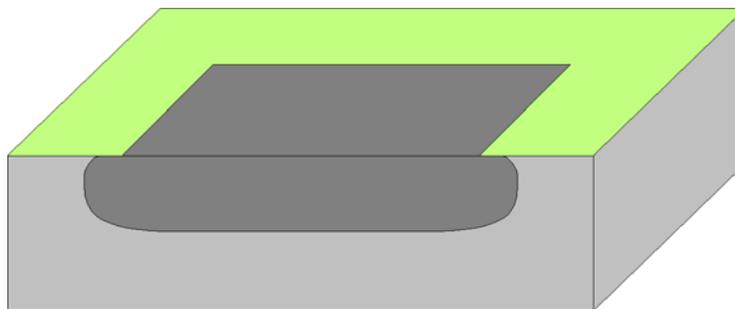


Abb. 4.22: Lokal erzeugte dicke Opferschicht aus Porösem Silizium

Im Anschluß an die Porosifizierung erfolgt innerhalb von zwei Stunden eine PECVD-Abscheidung, um die Oxidation des Porösen Siliziums durch Sauerstoff der Umgebungsatmosphäre zu minimieren. Je länger die Verweilzeit zwischen der Porosifizierung und der Siliziumnitridabscheidung ist, desto mehr Prozeßzeit erfordert die spätere Entfernung der Opferschicht. Das PECVD-Siliziumnitrid wird „stressarm“ mit einer Schichtdicke von 1 µm abgeschieden. Diese Anforderung, einen geringen Schichtstreß zu erzielen, wird durch die Verwendung eines sogenannten „Mixed-Frequency-Prozesses“ (mf-Nitrid) erreicht. Hierbei wird die Frequenz bei der Abscheidung regelmäßig, definiert verändert und dadurch eine näherungsweise stressfreie Schichtabscheidung erreicht. Abbildung 4.23 zeigt das Ergebnis

der bisher beschriebenen Prozeßschritte. Die Prozessierung im Reinraumbereich der Siliziumtechnologie (CMOS kompatibler Reinraumbereich) ist an dieser Stelle abgeschlossen, und die Wafer werden in den Reinraumbereich der Sondertechnologie (Reinraumbereich für nicht CMOS kompatible Sonderprozesse wie beispielsweise Platinabscheidungen oder Goldgalvanik) überführt.

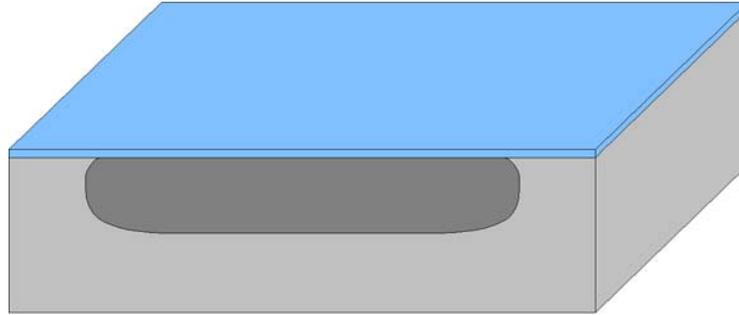


Abb. 4.23: PECVD-Nitridabscheidung (blau) nach der Porosifizierung

4.4.4 Platinheizer

Im nächsten Prozeßblock wird das Heizelement des späteren Gassensors realisiert. Hierzu wird zunächst eine 15 nm dicke Titanschicht abgeschieden. Titan dient als Haftvermittler zwischen dem PECVD-Siliziumnitrid und dem Platinheizelement. Anschließend wird eine 200 nm dicke Platinschicht direkt auf die Titanschicht abgeschieden.

| | |
|-----|---|
| 16. | Abscheidung/Sputtern: Titan; 15 nm; mit Sputterätzen (Anlage: Balzers Ardenne) |
| 17. | Abscheidung/Sputtern: Platin; 200 nm; ohne Sputterätzen (Anlage: Balzers Ardenne) |
| 18. | Fotolithografie: Vorderseite; 1,8 µm Lackdicke; Layer: <i>Strukturierung Pt-Heizer</i> |
| 19. | Naßätzen: Platin mit Lackmaske; modifiziertes Königswasser |
| 20. | Reinigung/Lackentfernung: Solvent NMP-AE 5050 |
| 21. | Naßätzen: Titan; 15 nm; SC1; 30 s |
| 22. | Kontrolle auf Titanreste (Anlage: XRF) |

Die dritte Fotolithografieebene definiert das Platinheizelement. Bei der anschließenden naß-chemischen Strukturierung des Platins ist darauf zu achten, daß analog zu Abschnitt 4.2.4 die Fotolackmaske nicht erneut ausgeheizt wird. Durch diese Art der Prozessierung wird ein flaches Platinkantenprofil erreicht. Der Lack wird nach der Platinstrukturierung mit Hilfe von Solvent NMP-AE 5050 entfernt. Die Strukturierung der Titanschicht erfolgt in einem kurzen SC1-Dip (30 s), wobei das Platinheizelement als Maskierung dient.

Anschließend wird mit Hilfe eines Röntgenfluoreszenzspektrometers die Waferoberfläche zwischen den Platinstrukturen auf eventuelle Titanreste untersucht. Abbildung 4.24 zeigt schematisch das Ergebnis der bisher beschriebenen Prozessschritte.

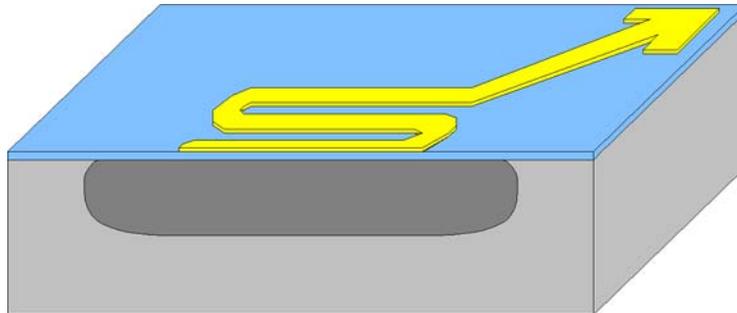


Abb. 4.24: Strukturiertes Platinheizelement (gelb)

4.4.5 Kontaktlöcher

Nach der Strukturierung des Platinheizers wird eine weitere PECVD-Siliziumnitridschicht abgeschieden. Diese Schicht dient der elektrischen Isolation zwischen Heizelement und Interdigitalstruktur.

| | |
|-----|--|
| 23. | PECVD-Abscheidung: Siliziumnitrid; mixed-frequency (mf); 1 µm; (Anlage: Multiplex, STS) |
| 24. | Fotolithografie: Vorderseite; 6,5 µm Lackdicke; ohne Randentlackung; Layer: Öffnen der Kontaktlöcher |
| 25. | Ausheizen: 5 min; 100 °C |
| 26. | Naßätzen: PECVD-Nitrid; BOE; 18 min; |
| 27. | Reinigung/Lackentfernung: Solvent NMP-AE 5050 |

Zur Kontaktierung des vergrabenen Platinheizers werden in der Siliziumnitridschicht Kontaktlöcher geöffnet. Hierzu wird eine Fotolithografie durchgeführt. Der Lack wird anschließend bei 100 °C für 5 min ausgeheizt, um beim naßchemischen Ätzen der Nitridschicht als Maskierung zu dienen. Das Ätzen der Nitridschicht ist zeitkritisch. Zum einen muß die obere der beiden Siliziumnitridschichten komplett durchgeätzt werden, um das darunter liegende Platin an den Kontaktflächen freizulegen. Zum anderen sollte keine große Überätzung an den Kontaktlöchern stattfinden, um ein Ablösen der oberen Siliziumnitridschicht vom Platinheizelement zu verhindern. Für die in dieser Arbeit verwendeten Siliziumnitridschichten ergibt sich eine optimale Ätzdauer von 18 min.

Nach dem Öffnen der Kontaktlöcher wird die Lackmaskierung mit Hilfe von Solvent NMP-AE 5050 wieder entfernt. Abbildung 4.25 zeigt den aktuellen Stand der bisherigen Prozessierung mit vergrabendem Platinheizelement und geöffnetem Kontaktloch.

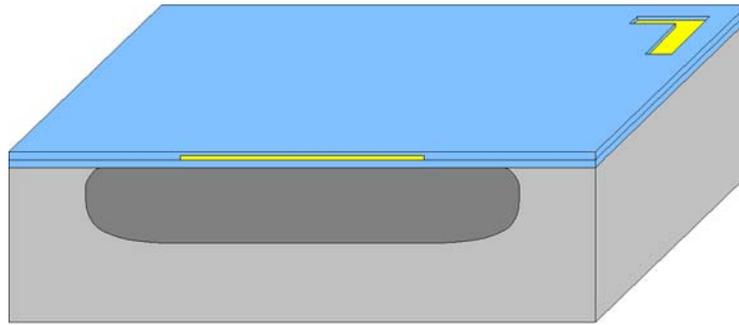


Abb. 4.25: Vergrabenes Platinheizelement mit geöffnetem Kontaktloch

4.4.6 Interdigitalstruktur

Bei der Prozessierung der Interdigitalstrukturen wird aufgrund der geforderten, hohen Güte der Strukturen die aufwendige Strukturierung mit Hilfe einer Chrom-Platin-Hartmaske angewandt.

Die detaillierte Beschreibung zu den nachfolgend angegebenen Prozessschritten ist in Abschnitt 4.2.1.3 zu finden und wird aus diesem Grund nicht noch einmal wiederholt.

| | |
|-----|---|
| 28. | Abscheidung/Sputtern: Titan; 15 nm; mit Sputterätzen (Anlage: Balzers Ardenne) |
| 29. | Abscheidung/Sputtern: Platin; 400 nm; ohne Sputterätzen (Anlage: Balzers Ardenne) |
| 30. | Abscheidung/Sputtern: Chrom; 100 nm; ohne Sputterätzen (Anlage: Balzers Ardenne) |
| 31. | Abscheidung/Sputtern: Platin; 30 nm; ohne Sputterätzen (Anlage: Balzers Ardenne) |
| 32. | Fotolithografie: Vorderseite; 1,8 µm Lackdicke; Layer: <i>Interdigitalstruktur</i> |
| 33. | Plasmaätzen: Platin; 30 nm; 20 W; 15 min (Anlage: 340 PC) |
| 34. | Lackentfernung: Solvent NMP-AE 5050; Ultraschall; 90 min; Stufe: 4 |
| 35. | Naßätzen: Chrom; 100 nm; basische Chromätze ^a |
| 36. | Plasmaätzen: Platin; 400 nm; 50 W; 60 min (Anlage: 340 PC) |
| 37. | Naßätzen: Titan; 15 nm; SC1; 30 s |
| 38. | Kontrolle auf Titanreste (Anlage: XRF) |
| 39. | Naßätzen: Chrom; 100 nm; saure Chromätze |

a. basische Lösung von Kaliumhexacyanoferrat(III)

Zu beachten ist, daß parallel zur Generierung der Interdigitalstrukturen die freigelegten Heizerbondflächen mit einer zweiten Platinschicht verstärkt werden. Diese Maßnahme ist erforderlich, um eine genügend dicke Platinschicht für die spätere elektrische Kontaktierung mit Hilfe eines Ball-Wedge-Bondverfahrens zu erreichen. Abbildung 4.26 zeigt den aktuellen Zwischenstand der Prozessierung nach erfolgter Strukturierung der Interdigitalstrukturen.

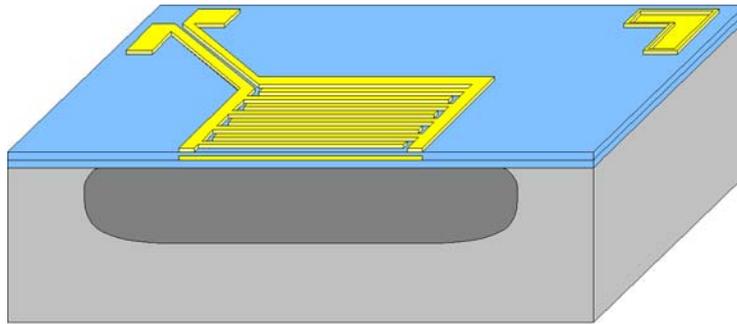


Abb. 4.26: Interdigitalstruktur und verstärktes Heizerbondpad (gelb)

4.4.7 Gassensitives Metalloxid

Als gassensitives Metalloxid wird bei dem in dieser Arbeit entwickelten Sensorsystem eine reaktiv gesputterte Dünnschicht aus Zinndioxid (SnO_2) verwendet.

| | |
|-----|---|
| 40. | Abscheidung/reaktives Sputtern: Zinndioxid; 100 nm mit Sputterätzen (Anlage: Balzers Ardenne) |
| 41. | Abscheidung/Sputtern: Chrom; 50 nm; ohne Sputterätzen (Anlage: Balzers Ardenne) |
| 42. | Fotolithografie: Vorderseite; 1,8 μm Lackdicke; Layer: <i>Strukturierung SnO_2</i> |
| 43. | Naßätzen: Chrom; 50 nm; saure Chromätze |
| 44. | Lackentfernung: Solvent NMP-AE 5050 |
| 45. | Plasmaätzen: Zinndioxid; 100 nm; 50 W; 22 min (Anlage: 340 PC, STS) |

Im Anschluß an das reaktive Sputtern einer 100 nm dicken SnO_2 -Dünnschicht wird eine 50 nm dicke Chromschicht, welche als Hartmaske für die Strukturierung des Zinndioxids genutzt wird, abgeschieden. Mit Hilfe der folgenden Fotolithografieebene wird die Chromschicht in einer sauren Chromätzmischung strukturiert. Anschließend wird die Fotolackmaskierung in Solvent NMP-AE 5050 entfernt.

Die so generierte, strukturierte Chromschicht dient beim folgenden Plasmaätzprozeß als Maskierung für das Zinndioxid. In Abbildung 4.27 ist schematisch das Ergebnis der bis-

herigen Prozessierung dargestellt. Auf die Darstellung der Chromhartmaske, welche in diesem Stadium der Prozessierung noch das Zinndioxid bedeckt, wird, da es sich lediglich um eine Maskierschicht handelt, die später entfernt wird, der besseren Übersicht wegen an dieser Stelle bewußt verzichtet.

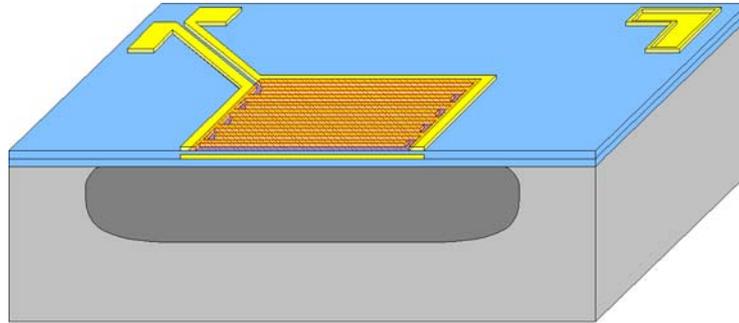


Abb. 4.27: *Strukturiertes SnO₂ (rot); Chrom-Hartmaske nicht dargestellt*

4.4.8 Öffnen der Membranfenster

Nach erfolgter Abscheidung und Strukturierung der gassensitiven Schicht werden im letzten Prozeßblock vor der Chipvereinzlung die sogenannten Membranfenster geöffnet und die Opferschicht aus Porösem Silizium freigelegt.

| | |
|-----|---|
| 46. | Abscheidung: Chrom; 50 nm; ohne Sputterätzen (Anlage: Balzers Ardenne) |
| 47. | Fotolithografie: Vorderseite; 1,8 µm; Layer: <i>Membranfenster</i> |
| 48. | Naßätzen: Chrom; 50 nm; saure Chromätze |
| 49. | Ausheizen: 5 min; 100 °C |
| 50. | Plasmaätzen: PECVD-Nitrid; 2 µm; Spezialprozeß ohne Selektivität zu Porösem Silizium; 100 % überätzen (Anlage: Multiplex ICP, STS) |

Hierzu wird eine 50 nm dicke Chromschicht abgeschieden, die beim späteren Plasmaätzprozeß als Maskierschicht dient. Die folgende Fotolithografieebene definiert die Dimensionen der Membranfenster, welche mit Hilfe einer sauren Chromätzmischung in die Chromschicht übertragen werden.

Unmittelbar vor dem folgenden Plasmaätzprozeß zur Strukturierung des PECVD-Siliziumnitrids wird die Lackmaske erneut bei 100 °C für 5 min ausgeheizt, um dem Lack aufgenommene Feuchtigkeit zu entziehen. Der Plasmaätzprozeß zur Strukturierung des PECVD-Siliziumnitrids ist der bereits in Abschnitt 4.1.2 vorgestellte, im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Prozeß bei dem sowohl die PECVD-Siliziumnitridmembran als auch der obere Bereich der darunter liegenden Opferschicht aus Porösem Silizium geätzt wird. Durch

den Einsatz dieses Prozesses wird gewährleistet, daß Siliziumnitridrückstände, die sich während der PECVD-Abscheidung in den oberen Bereichen der Poren des Porösen Siliziums abgeschieden haben, entfernt werden und bei der späteren Opferschichtentfernung nicht das Poröse Silizium passivieren. Abbildung 4.28 zeigt den aktuellen Zwischenstand der Prozessierung. Auf die Darstellung der Chrommaskierschicht wird wiederum verzichtet.

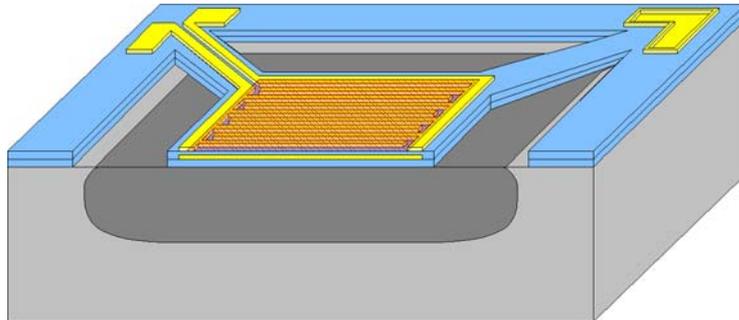


Abb. 4.28: Geöffnete Membranfenster; Chrommaskierung nicht dargestellt

4.4.9 Backend-Prozessierung

Die Backend-Prozessierung der Gassensorsubstrate beginnt nach dem Öffnen der Membranfenster mit der Vereinzelung der Sensorchips.

| | |
|-----|--|
| 51. | Chipvereinzelung; Folie Typ 1007R-10.0; (Anlage: Wafersäge) |
| 52. | Naßätzen: Opferschichtentfernung; 20 min; 0,5 % KOH; Raumtemperatur; auf Waferebene |
| 53. | Naßätzen: Chrom; 100 nm; basische Chromätzte; auf Waferebene |
| 54. | Chipmontage: Klebeverbindung; Sensorchip -> TO8-Sockel |
| 55. | Bonden: Aluminiumbonddraht; 25 µm; Ball-Wedge |
| 56. | Gehäuseverschluß: gestanzte TO8-Kappe (Anlage: Gehäuseverschlußmaschine) |

Zur Vereinzelung werden die Wafer auf eine Sägefolie vom Typ 1007R-10.0 (ULTRON Systems Inc.) aufgezogen. Beim Vereinzeln kann durch die Wahl des Sägerasters festgelegt werden, ob einzelne Gassensoren mit einer Kantenlänge von 1,5 mm oder 4-fach Sensorarrays mit einer Kantenlänge von 3 mm erzeugt werden. Im Anschluß an den Sägeprozeß werden die Sensoren, auf der Sägefolie klebend, in der eigens für diesen Prozeß entwickelten Ätzmischung zur Opferschichtentfernung weiter prozessiert. Nach der Entfernung der Opferschicht erfolgt die Entfernung der Chrommaskierschicht mit Hilfe einer basischen Chromätzmischung.

Die Prozessierung des Sensorchips ist an dieser Stelle abgeschlossen. Abbildung 4.29 zeigt schematisch in einer schrägen Ansicht den Querschnitt eines fertig prozessierten Sensorchips, bestehend aus einer freischwebenden Sensormembran, mit integrierter, aktiver Heizung, Interdigitalstruktur und gassensitiver Metalloxidschicht.

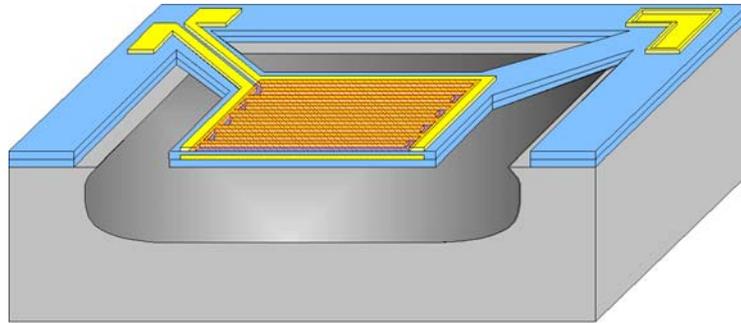


Abb. 4.29: Gassensorchip nach der Opferschichtentfernung

Abbildung 4.30 zeigt die REM-Aufnahme eines solchen Membrangassensors nach der Opferschichtentfernung. Die Strukturen des Platinheizmäanders sind in der Aufnahme nicht zu erkennen, da sie in die Membran integriert und von oben nicht sichtbar sind.

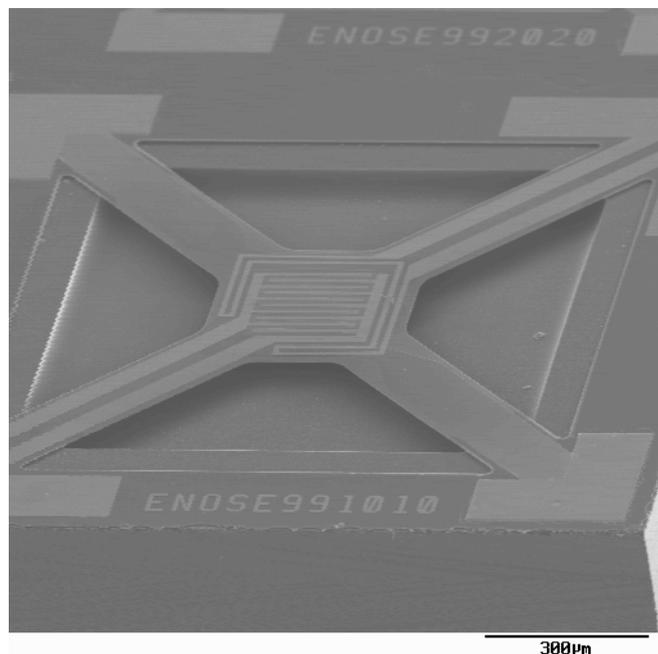


Abb. 4.30: REM-Aufnahme eines prozessierten Sensorchips nach der Opferschichtentfernung

Abbildung 4.31 zeigt ein Foto eines zu Ende prozessierten 4-fach Gassensorarrays (Kantenlänge 3 mm) im direkten Größenvergleich mit einer Fingerkuppe.

Im nächsten Schritt wird der fertige Sensorchip mit einem nicht ausgasenden Zweikomponentenkleber auf einen TO8-Sockel geklebt. Nach dem Aushärten des Klebstoffes wird der Sensor elektrisch kontaktiert. Hierzu werden Aluminiumbonddrähte mit einer Dicke von 25 μm zwischen TO8-Sockel und den entsprechenden Bondpads auf dem Sensorchip gezogen.

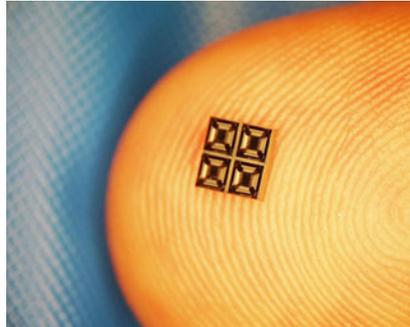


Abb. 4.31: 4-fach Gassensorarray mit einer Kantenlänge von 3 mm

Wahlweise können die Bondverbindungen mit einer Vergußmasse gegen mechanische Belastungen und Feuchte geschützt werden. Zum Abschluß der Aufbau- und Gehäuse-technologie wird der Sensor mit einer Kappe zum Schutz vor mechanischen Beanspruchungen versehen.

4.5 Fazit

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein neuartiges Verfahren zur Realisierung von beheizten Sensormembranen entwickelt, bei dem die Membranstruktur mit Hilfe einer dicken Opferschicht aus Porösem Silizium prozessiert wird. Ein wesentlicher Vorteil des beschriebenen Verfahrens gegenüber anderen, bekannten Verfahren zur Generierung von freitragenden, mechanischen Strukturen in bzw. auf Siliziumsubstraten (Bulkmicromachining, Surfacemicromachining) ist dadurch gegeben, daß die Entfernung der Opferschicht auf Waferebene in einem letzten Prozeßschritt nach dem Vereinzeln der Chips erfolgen kann. Die erzeugten Strukturen sind während der Vereinzlung durch die Opferschicht geschützt bzw. stabilisiert. Das Verfahren ist nicht auf die Herstellung von Gassensormembranen beschränkt und kann für eine Vielzahl weiterer Anwendungen genutzt werden.

Bei der Verwendung von Opferschichten sind häufig strukturierte Opferschichten gefordert. Eine Anodisierung des Wafers über eine definierte Maskierung liefert lokal begrenzt ausgebildete Wannen aus Porösem Silizium. Hierzu wurde eine Prozeßfolge entwickelt, die sich einer Maskierung mit Hilfe einer Phosphor-Implantation bedient. Der Vorteil einer Implantation gegenüber einer Hartmaskierung ist in der planaren Oberfläche zu sehen, welche für die Herstellung von Membranstrukturen als erforderlich angesehen wird.

Weitere Vorteile der Opferschicht-Technologie mit Porösem Silizium sind die nahezu beliebig einstellbare Dicke der Opferschicht, der Verzicht auf eine Rückseitenlithografie, kurze Prozeßzeiten bei der Opferschichtentfernung, die große Selektivität der Ätzmischung zur Entfernung der Opferschicht und die große Freiheit im Design (unabhängig von der Kristallorientierung) der zu realisierenden Strukturen.

Zur Strukturierung der Metallisierung für das Platinheizmäander und die Interdigitalstrukturen des Sensors wurde ein naßchemisches Verfahren optimiert, welches mit bereits bekannten trockenchemischen bzw. physikalischen Strukturierungsverfahren verglichen wurde. Für feine Strukturen im μm -Bereich ist das naßchemische Verfahren nicht anwendbar. Für die Erzeugung von Strukturen mit minimalen Abständen bzw. Strukturweiten von $> 10 \mu\text{m}$ ist das naßchemische Verfahren geeignet. Bei der Strukturierung des Heizmäanders werden durch eine definierte Temperaturbehandlung der verwendeten Lackmaskierung flache Kanten der Platinstrukturen erreicht. Die Kantenbedeckung der Heizerstruktur durch nachfolgend abgeschiedene Schichten ist durch diese Prozeßführung nahezu optimal.

Durch die Verwendung des speziellen Membrandesigns mit Aufhängerstrukturen an den Membranecken wird eine gute thermische Isolation zwischen der beheizten Membran und dem Bulksilizium des Chips erreicht. Da sich die Unterseite des Chips während des Sensorbetriebs nicht bzw. nur sehr wenig erwärmt, kann bei der Montage des Chips in ein Sensorgehäuse auf zusätzliche, thermisch isolierende Maßnahmen verzichtet werden.

Weiterhin besteht die Möglichkeit, die nur geringe Gasselektivität eines Einzelsensors durch die Verwendung eines Sensorarrays wesentlich zu verbessern. Die einzelnen Sensoren des Arrays können hierzu bei unterschiedlichen Temperaturen betrieben werden. Eine Anordnung von mehreren Sensoren auf dem selben Chip ist durch die gegebene thermische Entkopplung zwischen Siliziumsubstrat und Sensormembran ohne Probleme möglich und bietet einen Kosten- und Platzvorteil.

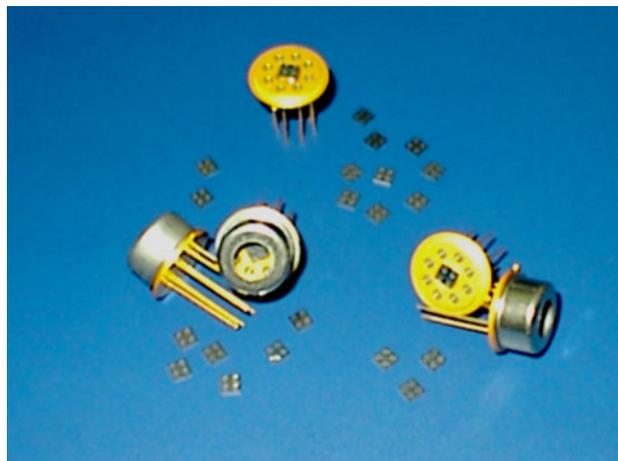


Abb. 4.32: *Vereinzelte Sensorchips, Sensorchips auf TO8-Sockel und verkapselte Sensorchips*

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln, die theoretischen Aspekte und deren technologische Umsetzung beschrieben wurden, widmet sich dieses Kapitel der Charakterisierung der realisierten Gassensorprototypen.

Im ersten Teil erfolgt die Darstellung der Kalibrierung der Membrantemperatur mit Hilfe des integrierten Platintemperaturwiderstands und eine Überprüfung der in Abschnitt 3.3 gefundenen Simulationsergebnisse bzgl. der Temperaturverteilung auf der Membran. Hierzu werden Aufnahmen einer Wärmebildkamera von der Sensoroberfläche mit den Simulationsergebnissen verglichen.

Anschließend werden Meßergebnisse bzgl. der Heizleistungsaufnahme während des Sensorbetriebs dargestellt. In diesem Kontext wird für die Membransensoren der Anteil der Konvektion an der gesamten Heizleistung bestimmt.

Weiterhin werden die thermischen Ansprechzeiten der Membranen auf sprunghafte Wechsel in der Heizleistung ermittelt und Untersuchungen bzgl. der Langzeitstabilität von beheizten Membranen dargestellt.

Abschließend erfolgt die Beschreibung der unter wechselnder Gasatmosphäre durchgeführten Messungen und die Darstellung der Meßergebnisse unter unterschiedlichen Einsatz-/Meßbedingungen.

5.1 Pyrometermessungen

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Messungen mit einer Pyrometerkamera, die Aussagen über die Abhängigkeit des Platintemperaturwiderstandes von der Membrantemperatur ermöglichen und die Ergebnisse der Wärmebildmessungen, welche die Temperaturverteilung auf einer beheizten Membran zeigen, dargestellt.

5.1.1 Kalibrierung der Sensormembran

Um im Betriebszustand des Gassensors jederzeit eine Aussage über die aktuelle Temperatur der beheizten Membran treffen zu können, ist auf der Sensormembran ein sogenannter Temperaturwiderstand aus Platin integriert. Der Meßeffect beruht auf der Tatsache, daß die Leitfähigkeit von Metallen (in diesem Fall Platin) von der Temperatur abhängig ist.

Die Ladungsträgerkonzentration wird bei Metallen näherungsweise als konstant angenommen, so daß als temperaturabhängige Größe einzig die Ladungsträgerbeweglichkeit zu betrachten ist. Mit wachsender Temperatur nimmt die Intensität der Gitterschwingungen zu und behindert auf diese Weise den Ladungsträgertransport durch eine Verkürzung der mittleren Zeit zwischen zwei Stößen. Dieser Effekt resultiert in einer Abnahme der Ladungsträgerbeweglichkeit und führt zu einer Erhöhung des spezifischen Widerstandes.

Nach [Trä98] gilt für Platin und Temperaturen oberhalb von 36 K eine lineare Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes von der Temperatur. Durch Definition des linearen Temperaturkoeffizienten α_T läßt sich der Widerstand eines Metalls in Abhängigkeit von der Temperatur T in erster Näherung nach folgender Formel bestimmen:

$$R(T) = R_{20} \cdot [1 + \alpha_{20} \cdot (T - 293 \text{ K})] \quad (5.1)$$

Hierbei beschreibt $R(T)$ den zu bestimmenden Widerstand, R_{20} den Grundwiderstand bei 20 °C (293 K) und α_{20} den Temperaturkoeffizienten bezogen auf 20°C (293 K).

Bei den Gassensormembranen ist der Platintemperaturfühler auf der Membran angeordnet. Die aus Platin bestehenden Zuleitungen führen über die Membranstege, und die Kontaktflächen sind auf dem „kalten“ Siliziumsubstrat angeordnet. Alle drei Anteile bilden in der Summe den Gesamtwiderstand der Platinstruktur. Bei der Bestimmung der Membrantemperatur ist dies zu beachten.

Im beheizten Zustand ergibt sich im Bereich der Membran die größte Temperaturerhöhung, auf den Zuleitungen eine verminderte Temperaturerhöhung und auf dem Siliziumsubstrat näherungsweise keine Temperaturerhöhung. Aus diesem Grund kann für den gesuchten Temperaturkoeffizienten nicht auf Werte aus der Literatur zurückgegriffen werden. Um für die Gassensormembranen die Temperatur bestimmen zu können, wird der Temperaturkoeffizient für diesen Anwendungsfall experimentell mit Hilfe eines Pyrometers (Abbildung 5.1) ermittelt. Die Messungen wurden am *Institut für Angewandte Physik (IAP)* der Universität Gießen durchgeführt.

Das verwendete Pyrometer besitzt einen runden Meßfleck mit einem Durchmesser von 300 µm. Die angezeigte Temperatur entspricht der Durchschnittstemperatur des jeweils analysierten Meßflecks. Über die Aufnahme einer Meßkurve, bei der jeweils eine Heizspannung vorgegeben wird und die daraus resultierende Membrantemperatur und der Widerstand des Platintemperaturfühlers gemessen werden, läßt sich unter Verwendung von Gleichung 5.1

der Temperaturkoeffizient der Platinstruktur experimentell zu $\alpha_{20} = 2,3 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{K}}$ bestimmen.

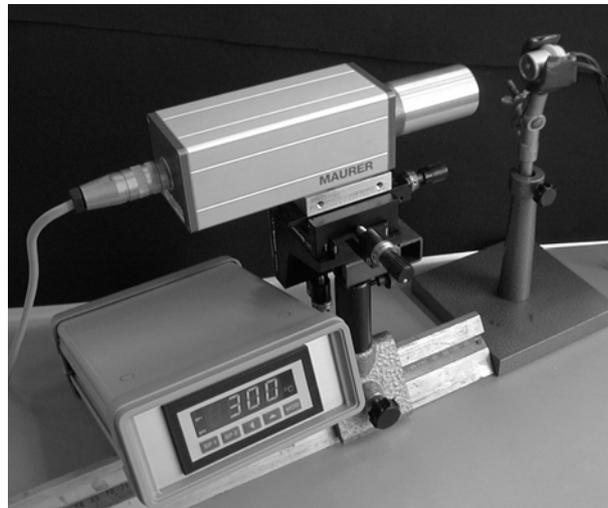


Abb. 5.1: Pyrometerkamera der Universität Gießen

Mit Hilfe des gefundenen Wertes läßt sich für beliebige Betriebszustände der Sensormembran die jeweils dazugehörige Membrantemperatur mit Gleichung 5.1 über den Widerstand des Platintemperaturfühlers berechnen.

5.1.2 Temperaturverteilung auf beheizten Sensormembranen

Zur Überprüfung der in Abschnitt 3.3 “Simulation des Heizers” gefundenen Ergebnisse wird ein Prototyp des 4-fach Sensorarrays mit Hilfe einer Wärmebildkamera untersucht. Die Messungen wurden bei der EADS Deutschland GmbH in der Abteilung Forschung FT2/M in München/Ottobrunn durchgeführt. Um die absolute Temperaturverteilung auf der zu untersuchenden Probe mit der verwendeten Wärmebildkamera zu bestimmen, muß der Emissionsfaktor des zu vermessenden Materials bekannt sein. Da dieser Faktor bei den Gas-sensormembranen aufgrund der unterschiedlichen Materialien an der Probenoberfläche (vergoldeter Sensorsockel, Edelstahl-Sensorschutzkappe, Siliziumnitridmembran, Platinmetallisierung und Zinndioxid) nicht als konstant angesehen werden kann, sind mit diesem Verfahren keine absoluten Temperaturen bestimmbar sondern nur Aussagen über die Temperaturverteilung zu treffen.

Abbildung 5.2 zeigt ein 4-fach Sensorarray im kalten Zustand. In der Bildmitte sind in grün und gelb ansatzweise die Platinbondflächen der jeweiligen Sensoren und die dazugehörigen Membranen zu erkennen. In der linken Bildhälfte ist in rot ein Teil der gelochten Schutzkappe des Sensorsockels erkennbar. Alle dargestellten Bereiche befinden sich trotz unterschiedlicher Farbgebung zunächst noch auf Umgebungstemperatur von ca. 20 °C.

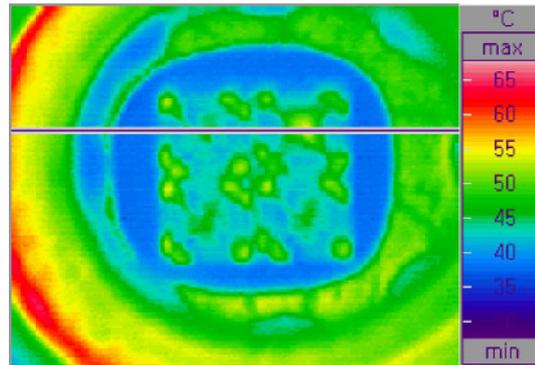


Abb. 5.2: Draufsicht auf ein unbeheiztes 4-fach Sensorarray

Abbildung 5.3 zeigt das selbe Sensorarray für den Fall, daß das Sensorelement in der rechten oberen Ecke beheizt wird. Es ist deutlich zu erkennen, daß sich in diesem Betriebszustand nur die Membran selbst erwärmt und das die Membran umgebende Siliziumsubstrat weiterhin auf Umgebungstemperatur bleibt. Ebenso wird deutlich, daß es keine thermische Beeinflussung der übrigen drei Sensorelemente gibt. Ein Übersprechen der Temperatur oder eine Wärmeeinkopplung in benachbarte Membranen findet nicht statt.

Die gesamte Temperaturdifferenz zwischen Membran und Sensorsockel fällt über die Membranaufhängungen ab. Diese Aufnahme bestätigt die in Abschnitt 3.3 gefundenen Ergebnisse bzgl. der thermischen Entkopplung zwischen beheizter Membranfläche und Siliziumsubstrat.

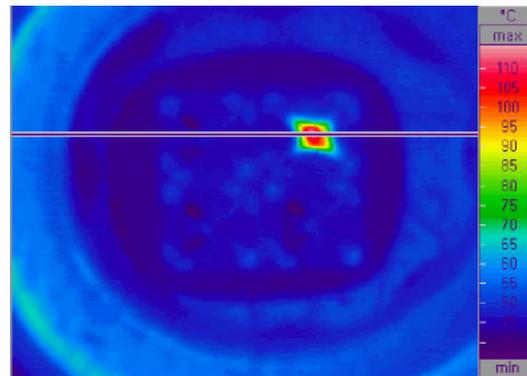


Abb. 5.3: Draufsicht auf ein 4-fach Sensorarray. Die Membran rechts oben wird beheizt, alle anderen sind unbeheizt.

Abbildung 5.4 zeigt die Temperaturverteilung auf einer einzeln beheizten Membran. Es ist zu erkennen, daß die Temperatur, bis auf den Bereich in der Membranmitte, inhomogen verteilt ist. Es existiert ein Temperaturgradient zwischen dem Rand der Membran und dem Zentrum der Membran. Ein Vergleich von Abbildung 5.4 mit den Simulationsergebnissen aus Abschnitt 3.3 zeigt, daß in der Realität die zuvor simulierte homogene Temperaturverteilung nicht erreicht wird. Eine Verbesserung des Ergebnisses ist durch ein Redesign des Heiz-

mäanders erreichbar. Hierbei ist darauf zu achten, daß durch schmalere Heizerbahnen im Randbereich der Membran eine höhere Heizleistung umgesetzt wird. Schmalere Heizerbahnen besitzen bei gleicher Schichtdicke eine geringere Querschnittsfläche und damit einen größeren elektrischen Widerstand. Ein größerer elektrischer Widerstand verursacht eine größere Verlustleistung und damit eine größere Heizleistung im Randbereich der Membran.

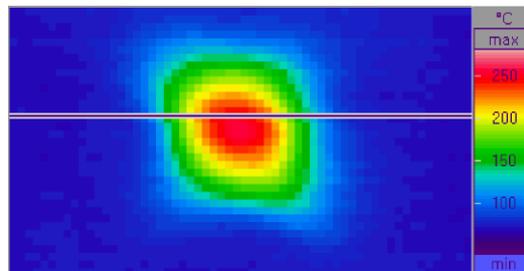


Abb. 5.4: Draufsicht auf eine beheizte Sensormembran

Aufgrund der gefundenen Ergebnisse wird für die Messungen in Gasatmosphäre die Designvariante verwendet, bei der die Interdigitalstruktur lediglich in der Mitte der Membran angeordnet ist (Designvariante 2b). Durch diese Maßnahme wird sichergestellt, daß der gesamte Bereich der sensitiven Schicht näherungsweise einer homogenen Temperatur ausgesetzt ist.

5.2 Heizleistung

In diesem Abschnitt werden die bereits theoretisch bestimmten Werte für die benötigte Heizleistung experimentell verifiziert und die noch fehlenden Werte ermittelt. Des weiteren erfolgt ein Vergleich unterschiedlicher Sensorvarianten bzgl. ihrer benötigten Heizleistungsaufnahme.

5.2.1 Bestimmung der Konvektion

Da in Kapitel 3 für die Konvektion, aufgrund der komplexen Aufgabenstellung, keine quantitativen Betrachtungen durchgeführt worden sind, wird der Anteil der Konvektion experimentell bestimmt. Hierzu werden Sensormembranen an Umgebungsatmosphäre und unter Vakuumatmosphäre auf jeweils 200 °C geheizt. Da Konvektion im Vakuum nicht stattfindet, kann durch Differenzbildung der jeweils benötigten Heizleistung der Anteil der Konvektion nach folgender Formel berechnet werden.

$$\dot{Q}_{\text{Konvektion}} = \dot{Q}_{\text{Heizung, Normaldruck}} - \dot{Q}_{\text{Heizung, Vakuum}} - \dot{Q}_{\text{Luft, Normaldruck}} \quad (5.2)$$

Zu beachten ist, daß der Anteil der Wärmeleitung über die Umgebungsluft $\dot{Q}_{\text{Luft, Normaldruck}}$ im Vakuum ebenfalls wegfällt und bei der Berechnung berücksichtigt werden muß.

Die Messungen im Vakuum werden in einer Vakuumkammer bei einem Druck von $7 \cdot 10^{-5}$ mbar durchgeführt. In diesem Druckbereich kann sowohl die Konvektion als auch die Wärmeleitung über die Umgebungsluft vernachlässigt werden [Sil01]. In das Ergebnis unter Vakuumatmosphäre gehen nur die Wärmeübertragungsmechanismen Wärmeleitung und Wärmestrahlung ein. Unter Normaldruck wird die Summe aller drei Wärmeübertragungsmechanismen gemessen.

Bei der Durchführung der Messungen werden die zu vermessenden Sensormembranen unter Vakuumatmosphäre und anschließend bei Normaldruck jeweils bei einer Temperatur von 200 °C betrieben. Die Membrantemperatur wird hierbei mit Hilfe des integrierten Platintemperaturfühlers erfaßt und überwacht. Aus der angelegten Heizspannung und dem sich einstellenden Heizstrom wird auf die eingespeiste Heizleistung geschlossen. Tabelle 5.1 zeigt die gefundenen Ergebnisse. Es ist jeweils für Designvariante 1 und Designvariante 2 die Heizleistung dargestellt, welche unter den genannten Bedingungen zum Betrieb der Sensormembran bei 200 °C notwendig ist. Weiterhin ist die nach Gleichung 5.2 resultierende Konvektion unter Normaldruck angegeben. Hier zeigt sich, daß die Konvektion beim Design 1 mit ca. 70 % und beim Design 2 mit ca. 52 % in die Gesamtverlustleistung eingeht. Eine mögliche Erklärung für den unterschiedlich großen Anteil der Konvektion an der Gesamtverlustleistung beim Design 1 und beim Design 2 wird im späteren Verlauf dieses Abschnitts gegeben.

| | Design 1 | Design 2 |
|--|-----------|----------|
| Vakuum | 6,03 mW | 11,59 mW |
| Normaldruck | 39,07 mW | 62,89 mW |
| $\dot{Q}_{\text{Luft, Normaldruck}}$ (berechnet) | 5,876 mW | 18,44 mW |
| Konvektion nach Gleichung 5.2 | 27,164 mW | 32,86 mW |

Tab. 5.1: Heizleistung der Sensormembranen bei 200 °C
Betriebstemperatur (Meßergebnisse)

Tabelle 5.2 zeigt im Vergleich die Ergebnisse der theoretischen Betrachtungen aus Kapitel 3.2. Es fällt auf, daß die experimentell im Vakuum bestimmten Leistungen geringer sind als die theoretisch bestimmten Werte (Wärmeleitung + Wärmestrahlung). Für Design 1 liegt der gemessene Wert ca. 13 % und für Design 2 ca. 30 % unter dem jeweils erwarteten Wert.

| | Design 1 | Design 2 |
|---|-----------|------------|
| Wärmeleitung (Vakuum) | 6,5 mW | 15,34 mW |
| Wärmestrahlung | 0,3952 mW | 1,2983 mW |
| Summe aus Wärmeleitung und Wärmestrahlung | 6,8952 mW | 16,6383 mW |

Tab. 5.2: Heizleistung der Sensormembranen bei 200 °C
Betriebstemperatur (Theorie)

Eine Erklärung für die gefundenen Abweichungen von den berechneten Werten liefert Abbildung 5.5. Es ist jeweils der Meßfleck (300 µm Durchmesser) des bei der Temperaturkalibrierung verwendeten Pyrometers im Verhältnis zur Membrangröße dargestellt. Bei der Bestimmung der Temperatur liefert das Pyrometer die durchschnittliche Temperatur innerhalb des Meßflecks. Des weiteren zeigt Abbildung 5.5 jeweils die effektive Fläche eines Membransteiges (schraffiert). Diese schraffierte Fläche geht direkt in die Berechnung der Wärmeleitung ein. In Abschnitt 3.2 wird angenommen, daß auf der gesamten Membranfläche eine konstante Temperatur von $T_1 = 200\text{ °C}$ vorliegt. Die Temperaturdifferenz zum Siliziumsubstrat ($T_1 - T_2 = 180\text{ °C}$) fällt ausschließlich über die Membranstege ab.

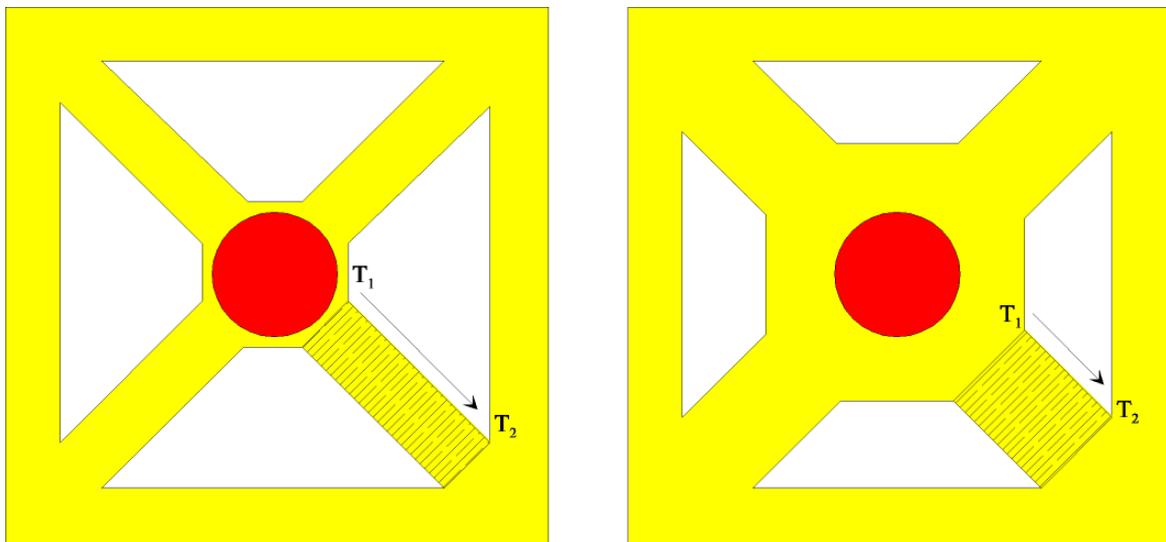


Abb. 5.5: Verhältnis Pyrometermeßfleck (rot) zu Membrangröße. Effektive Fläche einer Aufhängungsstruktur (schraffiert) für Design 1 (links) und Design 2 (rechts).

In der Realität ist es, wie die Wärmebildaufnahmen in Abschnitt 5.1 zeigen, an den Rändern der Membran kälter als in der Membranmitte. Dies wiederum bedeutet, daß die gemessene Temperatur von 200 °C innerhalb des Meßflecks an den Rändern der Membran nicht erreicht wird. Da der Randbereich der Membran auf einer geringeren als der angenommenen

Temperatur liegt, ist der Verlust durch Wärmeableitung über die Membranstege ebenfalls geringer. Dies erklärt die Abweichung der gemessenen von den berechneten Werten.

Weiterhin ist die Differenz zwischen mittlerer Temperatur im Meßfleck und tatsächlicher Temperatur T_1 am Rand der Membran beim Design 2 aufgrund der größeren Membranfläche größer als beim Design 1. Dies erklärt beim Design 2 im Vergleich zum Design 1 die größere Differenz zwischen Messung und Berechnung.

Auf ähnliche Art läßt sich erklären, weshalb der gefundene Anteil der Konvektion an der Gesamtverlustleistung beim Design 2 geringer ist als beim Design 1. Bei der Berechnung der Wärmeleitung in Kapitel 3.2 wird angenommen, daß die gesamte Membranfläche gleichmäßig auf 200 °C erwärmt ist. Dies ist aber, wie sich gezeigt hat, in der Realität nicht der Fall. Im Randbereich der Membranen (Design 2) herrscht eine geringere Temperatur als in der Membranmitte. Aus diesem Grund ist der Verlust durch Wärmeleitung über die Umgebungsluft in der Realität geringer als der berechnete Wert. Experimentell bestimmt wurde die Summe aus Konvektion und Wärmeableitung über die Umgebungsluft. Eine geringere Wärmeableitung bedeutet im Umkehrschluß demnach eine Zunahme des Anteils der Konvektion. In der Realität ist demnach der Anteil der Konvektion höher als experimentell bestimmt.

In einem weiteren Versuch wird untersucht, welchen Einfluß eine bewegte Umgebungsatmosphäre auf den Wärmeverlust, bedingt durch Konvektion, hat. Hierzu werden die Sensoren in einer Meßkammer unterschiedlichen Gasflüssen zwischen 0 - 400 sccm ausgesetzt. Die genannten Gasflüsse entsprechen den Bedingungen der später beschriebenen Messungen unter wechselnder Gasatmosphäre. Die Sensormembranen sind bei den durchgeführten Messungen durch eine gestanzte Lochkappe (siehe Abschnitt 4.4.9) verkapselt und dadurch nicht direkt der bewegten Umgebungsatmosphäre ausgesetzt.

Bei den Experimenten werden keine meßbaren Unterschiede zwischen ruhender Umgebungsatmosphäre und bewegter Umgebungsatmosphäre festgestellt. Es zeigt sich, daß die getroffenen Annahmen für die theoretische Bestimmung der Konvektion (es wird in Abschnitt 3.2.4 von einer ruhenden Gasatmosphäre ausgegangen) für den hier beschriebenen Anwendungsfall ausreichend sind.

5.2.2 Poröses Silizium als thermischer Isolator

In weiterführenden Experimenten wird die Eignung von Porösem Silizium als thermisches Isolationsmaterial überprüft. Aus der Literatur [Lan97, Mac97, Stü01] ist bekannt, daß Poröses Silizium aufgrund seiner geringen thermischen Leitfähigkeit auch als Isolationsmaterial Verwendung findet. Für die hier beschriebenen Untersuchungen werden unterschiedlich prozessierte Sensor(membran)en vermessen, die bei 200 °C betrieben werden.

Es werden drei verschiedene Varianten bzgl. ihrer aufgenommenen Heizleistung verifiziert. Zum einen wird die Heizleistungsaufnahme von freitragenden Sensormembranen, die mit Hilfe von dicken Opferschichten aus Porösem Silizium realisiert wurden, bestimmt. Zum anderen wird die Heizleistung von Sensoren bestimmt, bei denen die poröse Opferschicht nicht entfernt wurde. Die Membranen stehen in direktem Kontakt mit dem darunter liegenden Opferschichtmaterial aus Porösem Silizium. Weiterhin werden Sensoren vermessen, bei denen auf die Generierung von Porösem Silizium ganz verzichtet wurde. Diese Sensoren wurden ohne eine thermische Isolationsschicht direkt auf dem Siliziumsubstrat prozessiert.

Tabelle 5.3 zeigt die gefundenen Ergebnisse. Bei der vergleichenden Messung zeigt sich, daß freitragende Membranen die geringste Heizleistungsaufnahme haben. Gegenüber Sensoren ohne Membranstrukturen, wird die benötigte Heizleistung um bis zu 95 % reduziert.

| | freitragende Membran | Membran auf Porösem Silizium | Sensor ohne thermische Isolationsschicht |
|--|---------------------------------|---|---|
| Aufgenommene Heizleistung bei 200 °C | 39,07 mW | 450,36 mW | 763,41 mW |

Tab. 5.3: Heizleistungsvergleich unterschiedlicher Sensortypen

Weiterhin läßt sich die aus der Literatur bekannte geringe thermische Leitfähigkeit des Porösen Siliziums experimentell bestätigen. An dieser Stelle ist zu beachten, daß für die durchgeführten Messungen mesoporöses Silizium verwendet wurde, wie es auch für die Opferschichttechnologie eingesetzt wird. Durch eine Optimierung des Porösem Siliziums (nanoporöses Silizium, Oxidation des Porösen Siliziums, dickere Schichten) ließen sich mit großer Wahrscheinlichkeit die thermische Leitfähigkeit und damit die Heizleistungsaufnahme der Sensoren weiter reduzieren.

5.3 Thermische Ansprechzeiten der Membranen

In diesem Abschnitt wird das thermische Verhalten der Sensormembranen bei einer sich sprunghaft ändernden Heizspannung dargestellt. Hierzu wird der Verlauf der mittleren Membrantemperatur in Abhängigkeit von der Zeit aufgezeichnet. Es wird jeweils durch Beaufschlagung einer Gleichspannung die Membrantemperatur von 20 °C auf 200 °C erhöht bzw. durch Abschalten der Gleichspannung die Membran auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Abbildung 5.6 und Abbildung 5.7 zeigen die Ergebnisse für Design 1 und Design 2. Die Heizspannung (U_{Heizer}) wird zum Zeitpunkt t_1 sprunghaft erhöht, was zur Folge hat, daß sich die Membrantemperatur von $T_1 = 20 \text{ °C}$ auf $T_2 = 200 \text{ °C}$ erhöht.

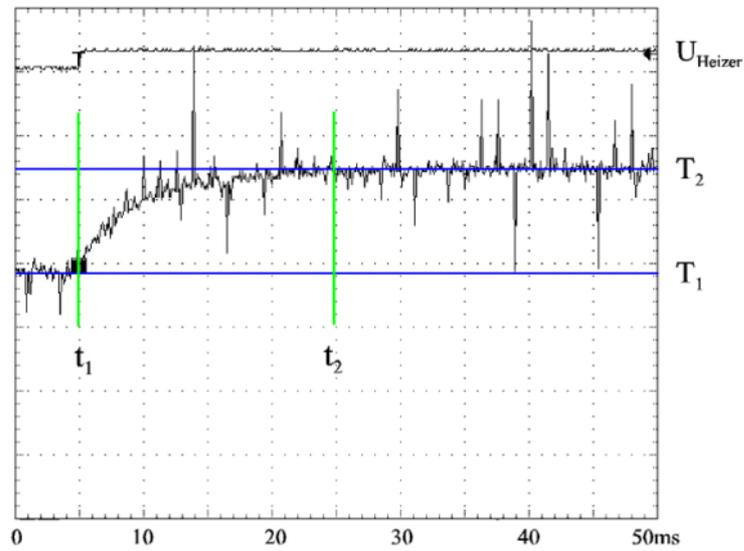


Abb. 5.6: Verlauf der Membrantemperatur bei Beaufschlagung einer Heizspannung (Design 1).

Die Abbildungen zeigen jeweils in der oberen Kurve den Verlauf der Heizspannung mit einem Sprung bei t_1 , und in der unteren Kurve den Verlauf des Temperaturwiderstandes auf der Membran, welcher der Membrantemperatur zur jeweiligen Zeit t entspricht.

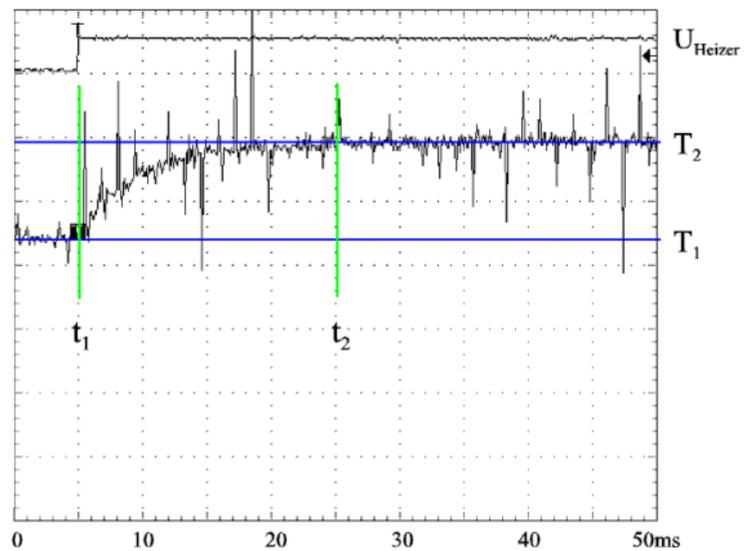


Abb. 5.7: Verlauf der Membrantemperatur bei Beaufschlagung einer Heizspannung (Design 2).

Um die Membrantemperatur nicht durch einen zu hohen Meßstrom für die Erfassung des Temperaturwiderstands zu beeinflussen, wird die Widerstandsmessung mit einem sehr geringen Meßstrom durchgeführt. Dadurch wird das Meßsignal anfällig gegenüber elektromagnetischen Störeinflüssen aus dem Umfeld der Meßumgebung, welche sich im stark verrauschten Signal der Widerstandskurve widerspiegeln.

Beim direkten Vergleich der Zeitkonstanten zwischen Design 1 und Design 2 zeigt sich, daß sowohl die kleinen Membranen als auch die großen Membranen für den Aufheizvorgang von 20 °C auf 200 °C etwa 20 ms benötigen. Wie in Kapitel 3 "Theorie" bereits gezeigt, hat eine Membran nach Design 2 im Vergleich zu einer Membran nach Design 1 etwa eine 3 mal größere Wärmekapazität und etwa eine 2,5 mal größere Verlustleistung.

Um eine Membran nach Design 2 mit der gleichen Temperatur wie eine Membran nach Design 1 zu betreiben, wird eine 2,7 mal höhere Heizleistung benötigt. Diese größere Heizleistung liegt ab dem Zeitpunkt t_1 an der Membran an und ist verantwortlich dafür, daß die Membran mit der 3 mal größeren thermischen Kapazität (Design 2) in ungefähr gleicher Zeitdauer aufgeheizt wird wie die Membran nach Design 1. Diese berechneten Werte stimmen mit den in diesem Abschnitt experimentell gefundenen Ergebnissen überein.

Analog zu den beschriebenen Untersuchungen der Aufheizvorgänge wurde das Abkühlverhalten der beiden Membranvarianten untersucht. Hierzu wurde die Zeitdauer ermittelt, welche verstreicht, bis die Membranen von 200 °C auf 20 °C abgekühlt sind. Die Abkühlvorgänge wurden ebenso wie die Aufheizvorgänge unter Normaldruck und in ruhender Atmosphäre durchgeführt. Es ergaben sich sowohl für Design 1 als auch für Design 2 Zeitkonstanten von etwa 25 ms für den beschriebenen Abschaltvorgang. Da beim Abkühlvorgang keine aktive Kühlung der Membran erfolgt und dieser durch die in Kapitel 3 beschriebenen drei Wärmeübertragungsmechanismen Wärmeleitung, Konvektion und Wärmestrahlung bestimmt wird, kann im Gegensatz zum Aufheizvorgang der Abkühlvorgang nicht elektronisch beschleunigt werden.

5.4 Langzeitstabilität der Sensormembranen

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Untersuchungen zur Langzeitstabilität der Sensormembranen dargestellt. Zum einen wurden statische Messungen bei konstanter Betriebstemperatur über mehrere Wochen durchgeführt, und zum anderen wurden die Membranen mit sich periodisch verändernden Betriebstemperaturen beaufschlagt.

Bei den statischen Messungen der Membranen, werden die Sensoren für jeweils 6 - 8 Wochen bei konstanter Temperatur unter wechselnder Gasatmosphäre vermessen. Die Ergebnisse zu den Gasmessungen sind detailliert in Abschnitt 5.5 dargestellt. Die Messungen werden jeweils für die Temperaturen 160 °C, 200 °C, 260 °C, 300 °C und 360 °C durchgeführt.

Während der durchgeführten Messungen gab es keine Ausfälle (Defekte im Heizer oder Zerstörung der Membranaufhängung). Beim Beenden der Messungen sind im Moment des Abschaltens der Heizungsregelung zwei der acht untersuchten Membranen zerstört worden. Als mögliche Ausfallursache kommen zunächst zwei Aspekte in Betracht. Zum einen können die Membranen durch, beim Abschalten der Heizungsregelung auftretende, Spannungsspitzen zerstört worden sein. Zum anderen besteht die Möglichkeit, daß die Membranen anfällig für schnelle Temperaturwechsel sind und aufgrund der unterschiedlich großen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der verschiedenen Membranmaterialien während des abrupten Abkühlvorgangs durch auftretende Schichtspannungen zerstört wurden.

Um den zweiten Fall ausschließen zu können, werden Messungen durchgeführt, bei denen die Sensormembranen gezielt schnellen Temperaturwechseln ausgesetzt werden. Hierzu werden die Membranen mit dem in Abbildung 5.8 gezeigten Temperaturprofil periodisch beaufschlagt. Bei den Messungen wird beginnend mit 160 °C die Temperatur nach jeweils 10 s um 10 °C erhöht bis sie bei 340 °C angekommen ist und dann sprunghaft auf 160 °C gesenkt wird. Dieser Zyklus wird 900 Mal von allen untersuchten Membranen durchlaufen. Hierbei treten keine Membranausfälle auf.

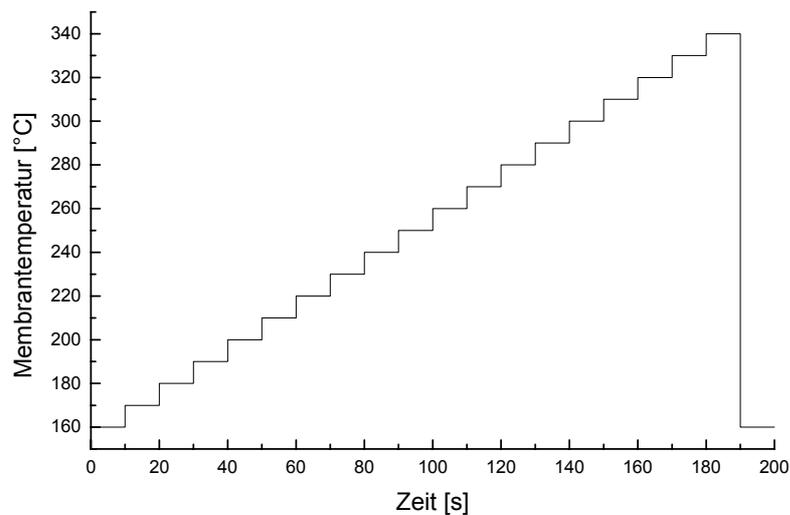


Abb. 5.8: Verlauf der Membrantemperatur

In einer weiteren Versuchsreihe werden Sensormembranen gepulst betrieben. Mit Hilfe eines 20 Hz-Rechtecksignals wird die Heizspannung geschaltet. Aufgrund der kurzen thermischen Ansprechzeiten der Membranen (20 - 25 ms) wird die Membran mit einer Frequenz von 20 Hz zwischen 20 °C und 200 °C betrieben. Auf diese Weise werden die Sensoren einem Langzeittest mit insgesamt 1,2 Millionen Aufheiz- und Abkühlvorgängen ausgesetzt, den sie unbeschadet überstehen.

Es zeigt sich, daß schnelle Temperaturwechsel für die entwickelten Sensormembranen unkritisch sind. Zu vermeiden sind Spannungsspitzen in der Heizspannung, wie sie bei Ab-

schaltvorgängen auftreten können, da dies zu einem zu starken Anstieg der Membrantemperatur und damit zur Zerstörung der Sensoren führt.

5.5 Gasmessungen

In diesem Abschnitt wird zunächst der Meßaufbau zur Charakterisierung der gefertigten Sensoren unter Gasatmosphäre beschrieben und auf die systembedingten Fehler eingegangen. Im weiteren Verlauf des Abschnitts werden die Vorkonditionierung (Voralterung) der Sensoren beschrieben, anschließend die durchgeführten Messungen dargestellt und die gefundenen Ergebnisse diskutiert.

5.5.1 Beschreibung der Meßumgebung

Das Grundkonzept der zur Verfügung stehenden Gasmischanlage und Meßwertaufnahme wurde in [Lam94] erstellt und umgesetzt. In [Hau97], [Ban99] und [Sto01] wurde der Meßplatz weiterentwickelt und für die Charakterisierung von resistiven Gassensoren optimiert. Die Steuerung des Meßplatzes erfolgt vollautomatisch über einen PC, der mit den einzelnen Meßplatzkomponenten über eine IEEE-Schnittstelle verbunden ist.

In der in den oben genannten Arbeiten beschriebenen Konfiguration ist der Gasmeßplatz in der Lage, statisch beheizte Gassensoren bei wechselnder Gasatmosphäre zu betreiben und die Meßwerte zu erfassen. Im Rahmen von [Bis00] wurde der Meßplatz um eine PC-gesteuerte Heizungsregelung ergänzt, die es ermöglicht, die Betriebstemperatur der zu vermessenden Gassensoren zyklisch zu variieren. Hierbei können die eingesetzten Sensoren mit nahezu beliebig definierten Temperaturprofilen beaufschlagt und vermessen werden. Für weitere Informationen zu den einzelnen Komponenten des Meßplatzes sei auf die oben genannten Quellen verwiesen.

Beim Betrieb des Meßplatzes treten Fehler auf, die bei der Auswertung der Messungen zu berücksichtigen sind. Der Gesamtfehler der Gasmischanlage setzt sich aus mehreren Einzel Fehlern zusammen. Bei der Betrachtung der systembedingt auftretenden Fehler werden drei Gruppen unterschieden:

- Fehler in der Prüfgasflaschenkonzentration
- Fehler der Massendurchflußregler
- Fehler durch Umgebungsdruckschwankungen

Da die Abschätzung der Fehler bereits in [Hil96] und [Sto01] ausführlich diskutiert wurde, wird in dieser Arbeit nur eine kurze Zusammenfassung gegeben.

Fehler der Prüfgasflaschenkonzentration

Die verwendeten Prüfgasflaschen werden nach Herstellerangaben (Messer Griesheim GmbH) mit einer Genauigkeit der Gaskonzentration von ± 2 % geliefert. Dieser Fehler ist zu

beachten, wenn Messungen verglichen werden sollen, die nicht mit der selben Prüfgasflasche durchgeführt worden sind.

Fehler der Massendurchflußregler

Die zur Steuerung der Gasmengen verwendeten Massendurchflußregler (MFCs) weisen einen Fehler von 0,8 % vom Endwert [MKS96] auf. Bei geringen Durchflußmengen (z.B. 200 sccm Gesamtfluß und 0,2 ppm NO₂, bei einer Prüfgasflaschenkonzentration von 100 ppm) ergibt sich dabei ein relativer Fehler von bis zu ±40 % in der eingestellten Gaskonzentration. Mit steigender Gaskonzentration nimmt dieser Fehler ab. Bereits für mittlere Konzentrationen (z.B. 1 ppm NO₂) ergibt sich nur noch ein Fehler von ±8 %. Die Auflösung der verwendeten MFCs beträgt 0,1 % vom Endwert. Damit ist die Gaskonzentration bei kleinen Gasflüssen (bei Verwendung eines MFCs mit einem maximalen Durchfluß von 20 sccm) mit ±5 % reproduzierbar.

Fehler durch Umgebungsdruckschwankungen

Der beschriebene Meßplatz ist mit einer offenen Meßkammer ausgestattet, so daß sich wetterbedingte Luftdruckschwankungen direkt auf den Partialdruck der Prüfgase in der Meßkammer auswirken. Der Zusammenhang zwischen Gasdruck p und Konzentration N ist nach [Hmb93] $p \cdot V = N \cdot k \cdot T$. Aus einer Luftdruckschwankung von ±50mbar resultiert ein Fehler in der eingestellten Prüfgaskonzentration von ±5 %.

Schwankungen in der Umgebungstemperatur beeinflussen die Prüfgaskonzentration nicht, da sowohl die Gaswaschflasche als auch die Meßkammer temperaturgeregelt betrieben werden.

5.5.2 Vorkonditionierung

Resistive Gassensoren müssen vor der ersten Verwendung und bei einer Wiederinbetriebnahme vorkonditioniert (vorgealtert) werden, da das Sensorsignal in den ersten Betriebsstunden einer starken Drift unterliegt und die Sensitivität auf die zu detektierenden Gase zunächst nicht reproduzierbar ist.

Die beschriebenen Probleme treten nicht nur bei den in dieser Arbeit entwickelten Dünnschichtsensoren auf, sondern sind bereits von kommerziell erhältlichen, resistiven Gassensoren bekannt [Ban99].

Die Drifterscheinungen haben im wesentlichen zwei Ursachen. Zum einen kommt es bei der ersten Inbetriebnahme der Sensorheizung zu einer thermischen Ausheilung von Kristalldefekten in der gassensitiven Metalloxidschicht, was zu einer Verringerung der Störstellen in der Sensorschicht führt. Zum anderen kommt es bei jeder Wiederinbetriebnahme eines resistiven Dünnschichtensors zu Desorptionsvorgängen (z.B. Wasser) an der Sensoroberfläche.

In [Ban99] wird gezeigt, daß die beschriebenen Driftvorgänge häufig auch nach einem mehrwöchigem Betrieb der Sensoren nicht vollständig verschwinden. Aus [Sto01] ist bekannt, daß die Zinndioxidschichten, welche mit den Sensorsubstraten dieser Arbeit eingesetzt werden, einer geringen Langzeitdrift unterliegen. Für weitere Angaben zur Sensorsignaldrift und Reproduzierbarkeit der Sensorempfindlichkeit sei auf oben genannte Arbeit verwiesen.

Zur Minimierung der Drifterscheinungen werden die Gassensoren der vorliegenden Arbeit zunächst bei einer konstanten Temperatur von 300 °C betrieben und kontinuierlich abwechselnd für 120 Minuten mit synthetischer Luft (sL) und 120 Minuten mit 5 ppm NO₂ in sL beaufschlagt.

Abbildung 5.9 zeigt den typischen Signalverlauf eines Membrangassensors während der ersten Betriebsstunden. Sowohl der Sensorgrundwiderstand R_0 an synthetischer Luft als auch die Empfindlichkeit unterliegen einer starken Drift.

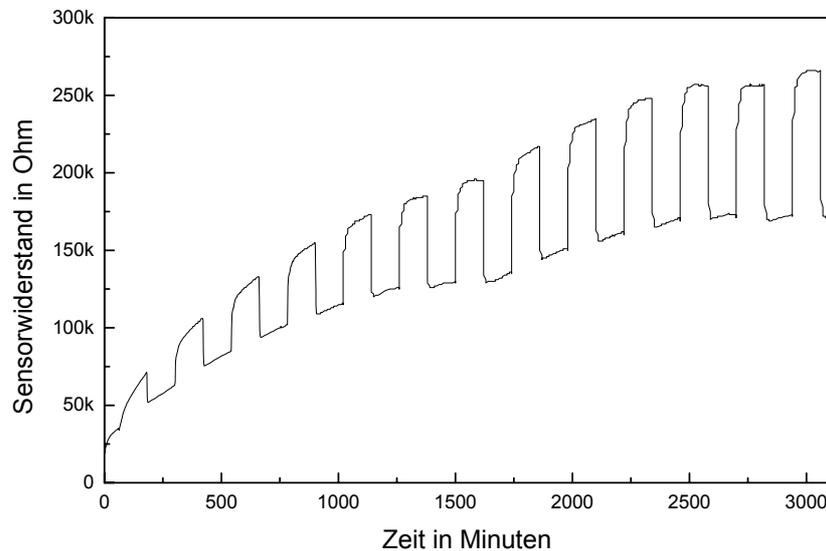


Abb. 5.9: *Vorkonditionierungsphase. NO₂-Pulse (5 ppm) bei 300 °C Betriebstemperatur. Sensorsignal bei Erstinbetriebnahme.*

Mit zunehmender Betriebszeit nimmt die Sensordrift der untersuchten Gassensoren ab. Abbildung 5.10 zeigt das Sensorsignal des selben Sensors nach einem 4-tägigen Vorkonditionierungszyklus. Die Drift des Sensorgrundwiderstands und die Drift der Empfindlichkeit auf 5 ppm NO₂ sind mittlerweile so gering, daß mit der Charakterisierung des Sensors begonnen werden kann.

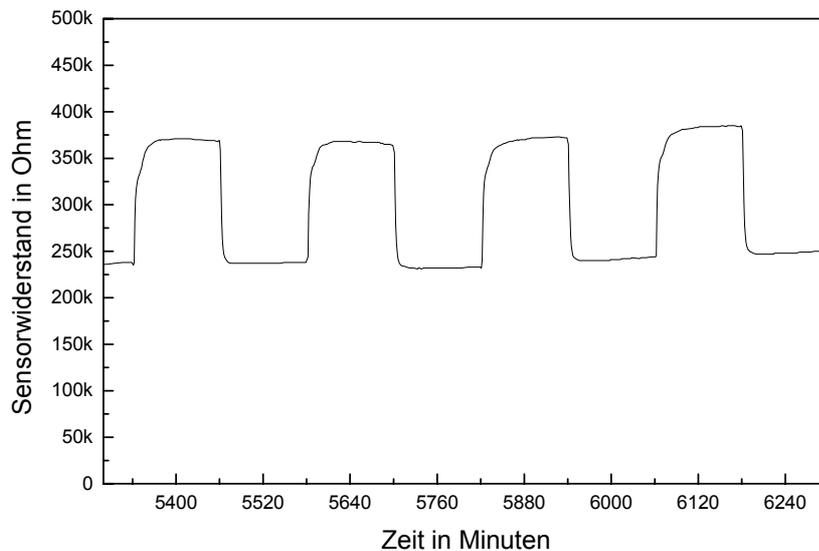


Abb. 5.10: *Vorkonditionierungsphase. NO₂-Pulse (5 ppm) bei 300 °C Betriebstemperatur. Sensorsignal nach 4 Tagen.*

Alle im Folgenden beschriebenen Messungen werden mit Sensoren durchgeführt, die die oben beschriebene Vorkonditionierungsphase für mindestens 7 Tage durchlaufen haben. Die Messungen werden, sofern nicht gesondert angegeben, bei einer relativen Luftfeuchte von 50 % durchgeführt.

5.5.3 Vergleich mit bisherigen Sensorentwicklungen

Da in dieser Arbeit des öfteren auf bereits in vorherigen Arbeiten [Sto01, Ban99, Hau97] gefundene Ergebnisse verwiesen wird und diese Ergebnisse als Basis für die aktuelle Sensorentwicklung dienen, wird in diesem Abschnitt anhand eines konkreten Meßzyklusses ein direkter Vergleich zwischen dem in [Sto01] entwickelten Sensortyp und dem aktuellen Membrangassensor durchgeführt.

Es wird sowohl das Sensorverhalten auf eine oxidierend wirkende Prüfgasatmosphäre als auch das Sensorverhalten auf ein reduzierend wirkendes Prüfgas untersucht. Für die vergleichenden Messungen wird ein Betriebsmodus ausgewählt, bei dem die Sensoren ohne zugeschaltete Feldspannung (vgl. [Sto01]) betrieben werden. Die Sensoren werden jeweils für 2 Stunden mit synthetischer Luft, dann mit NO₂, wieder mit synthetischer Luft, dann mit CO und anschließend mit synthetischer Luft beaufschlagt.

Aufgrund der unterschiedlichen Sensorgeometrien wird zur besseren Vergleichbarkeit der Sensoren nicht der Sensorwiderstand sondern die Sensorempfindlichkeit¹ auf die entsprechende Prüfgasatmosphäre über die Zeit dargestellt.

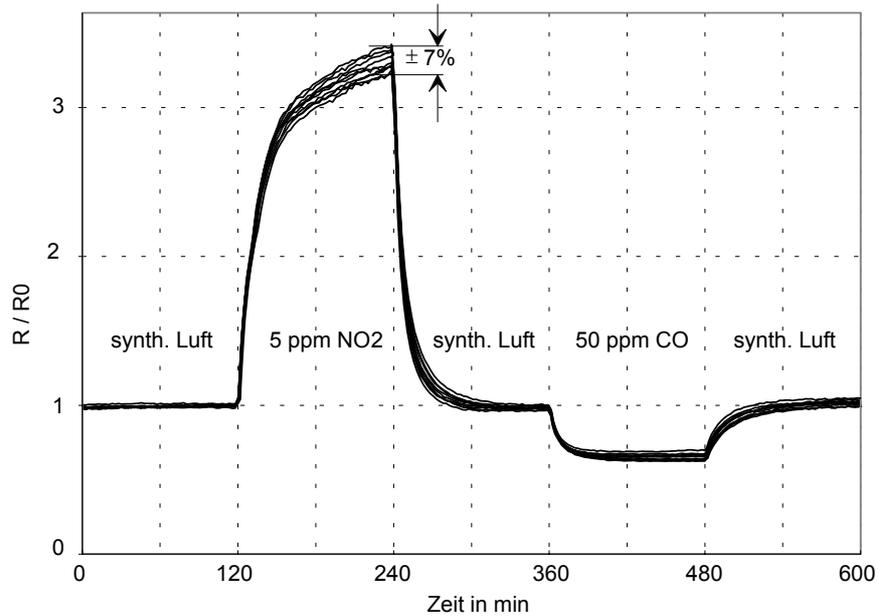


Abb. 5.11: Darstellung der Sensorempfindlichkeit auf 5 ppm NO₂ und 50 ppm CO (bisherige Sensorentwicklung) [Sto01]

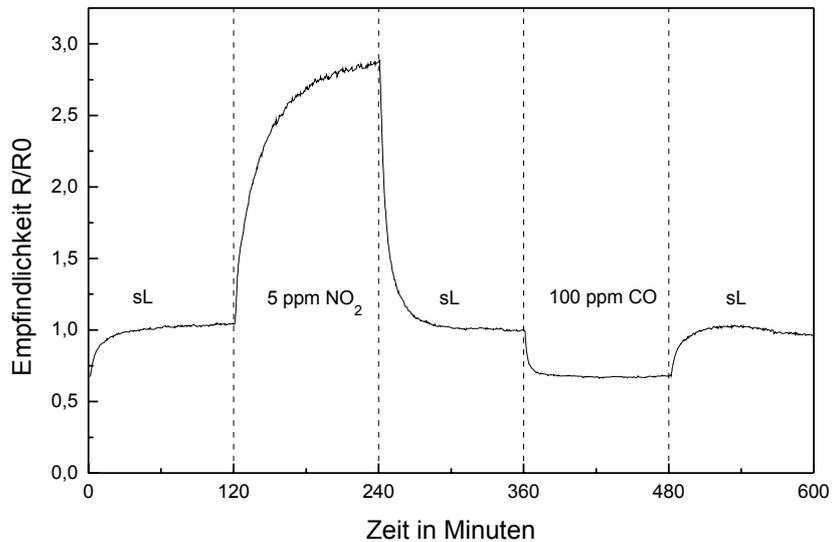


Abb. 5.12: Darstellung der Sensorempfindlichkeit auf 5 ppm NO₂ und 100 ppm CO des Membrangassensors dieser Arbeit

Die sensitiven Schichten beider Sensoren unterscheiden sich lediglich in der Schichtdicke. Der Sensor in [Sto01] hat eine SnO₂-Schicht von 50 nm Dicke. Der Sensor der vorliegenden

1. Die Empfindlichkeit (häufig auch als Sensitivität S bezeichnet) berechnet sich aus dem Quotienten R/R_0 . Hierbei steht R_0 für den Sensorgrundwiderstand an synthetischer Luft und R für den aktuellen Sensorwiderstand in Abhängigkeit von der Gasatmosphäre.

Arbeit hat eine SnO₂-Schichtdicke von 100 nm. Alle weiteren Prozeßparameter bei der Abscheidung des sensitiven Materials sind identisch.

Beide Meßkurven in Abbildung 5.11 und Abbildung 5.12 zeigen einen nahezu identischen Signalverlauf. Die im Vergleich etwas geringere Empfindlichkeit des Membrangassensors (Abbildung 5.12) auf die ausgewählten Prüfgase läßt sich über die unterschiedlichen Schichtdicken erklären. In [Sto01] wurde für eine 50 nm dicke SnO₂-Schicht ein Maximum in der Empfindlichkeit auf NO₂ gefunden.

Es zeigt sich anhand der vergleichenden Messungen, daß die Sensormodifikationen bzgl. des Low-Power-Ansatzes mit beheizten Membranen, sich nicht nachteilig auf das gassensitive Verhalten des Sensorchips auswirken. Sowohl die Empfindlichkeit als auch die Zeitkonstanten beider Sensorvarianten besitzen identische Größenordnungen. Die experimentell ermittelten Übereinstimmungen im Sensorverhalten bestätigen die bisherige Annahme, daß die gefundenen Ergebnisse vorhergehender Arbeiten auf das aktuelle Membrangassensordesign übertragen werden können.

5.5.4 Konstante Temperatur

In diesem Abschnitt wird die Sensorantwort bei jeweils konstanter Temperatur auf unterschiedliche Testgase dargestellt. Bei allen Messungen wird der Sensor jeweils für 4 h mit konstanter Temperatur betrieben. Es wird jeweils der Temperaturbereich von 160 °C - 260 °C (in Schritten von 20 °C) nacheinander durchlaufen und das Sensorsignal für den entsprechenden Prüfgaspuls dargestellt.

Präsentiert werden die durchgeführten Messungen und deren Ergebnisse für 5 ppm NO₂, 100 ppm CO, 20 ppm C₃H₈ (Propan) und 100 ppm CH₄ (Methan). Weiterhin wird untersucht, welchen Einfluß die Luftfeuchte auf das Sensorsignal hat.

Abbildung 5.13 zeigt das Meßergebnis für 5 ppm NO₂. Bei jeder Temperatur wird der Sensor zunächst für 1 h mit synthetischer Luft beaufschlagt. Anschließend erfolgt für 2 h ein Prüfgaspuls mit 5 ppm NO₂. Abschließend wird der Sensor für 1 h synthetischer Luft ausgesetzt und dann die Betriebstemperatur um 20 °C erhöht.

Die Meßkurve zeigt, daß die Empfindlichkeit des Sensors auf NO₂ bei den niedrigen Temperaturen ($T < 200$ °C) am größten ist. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Empfindlichkeit auf NO₂ stetig ab und erreicht bei 260 °C sein Minimum im betrachteten Temperaturbereich. Die Zeitkonstante für das Ansprechen auf den Prüfgaspuls und die anschließende Regeneration des Sensors an synthetischer Luft nimmt mit steigender Temperatur ab.

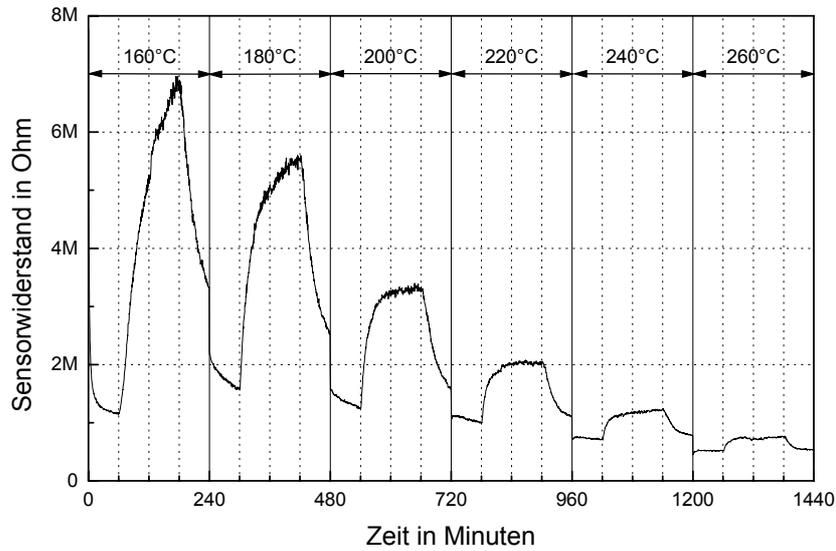


Abb. 5.13: Sensorsignal für 5 ppm NO_2 -Pulse im Temperaturbereich von 160 °C - 260 °C

Bei 160 °C ist die Zeitkonstante so groß, daß selbst während des 2 h andauernden Prüfungspulses kein annähernd konstantes Sensorsignal gemessen werden kann. Bei 260 °C ist die Zeitkonstante deutlich kleiner und liegt im Bereich von einigen Minuten.

Abbildung 5.14 zeigt das Sensorsignal für die Messung mit 100 ppm CO.

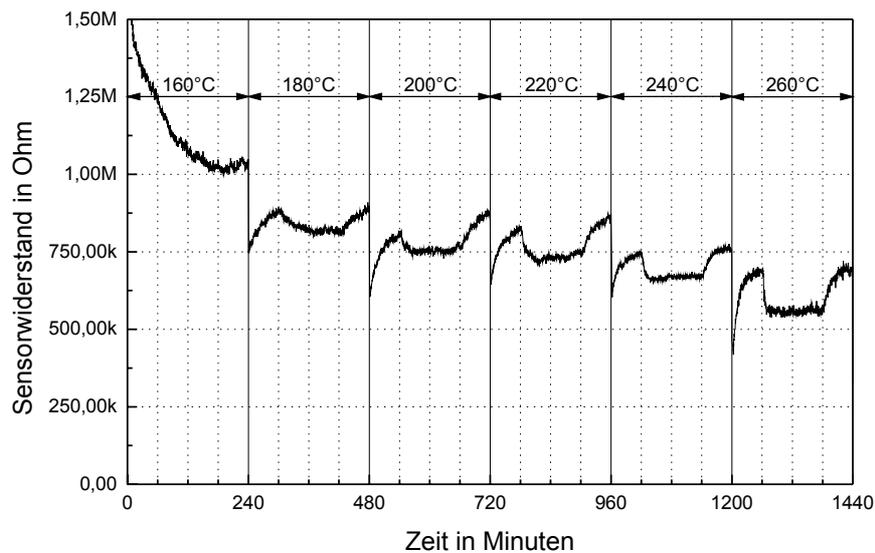


Abb. 5.14: Sensorsignal für 100 ppm CO-Pulse im Temperaturbereich von 160 °C - 260 °C

Analog zur NO₂-Messung wird bei der CO-Messung jeder 4 h Zyklus mit 1 h synthetischer Luft gefolgt von 2 h des Prüfgases und 1 h synthetischer Luft durchlaufen. Anschließend wird die Betriebstemperatur des Sensors um 20 °C erhöht.

Die Zeitkonstanten für das Ansprechen des Sensors auf den Prüfgaspuls und die anschließende Regeneration an synthetischer Luft nehmen mit steigender Betriebstemperatur ab. Für die höchste dargestellte Betriebstemperatur (T = 260 °C) erreicht das Sensorsignal eine Zeitkonstante im Minutenbereich.

Die Empfindlichkeit des Sensors auf CO-Prüfgaspulse nimmt mit steigender Betriebstemperatur im betrachteten Bereich zu. Bei T = 160 °C ist im Sensorsignal näherungsweise keine Veränderung bei Beaufschlagung des Prüfgases zu erkennen. Nach einer Erhöhung der Temperatur auf T > 160 °C ist eine Reaktion des Sensors auf Kohlenmonoxid nachweisbar. Bei T = 260 °C ergeben die Messungen im betrachteten Temperaturbereich ein Maximum in der Sensorempfindlichkeit auf 100 ppm CO.

Abbildung 5.15 zeigt die Ergebnisse der Messungen mit 20 ppm C₃H₈ für die jeweilige Temperatur im Bereich von 160 °C - 260 °C.

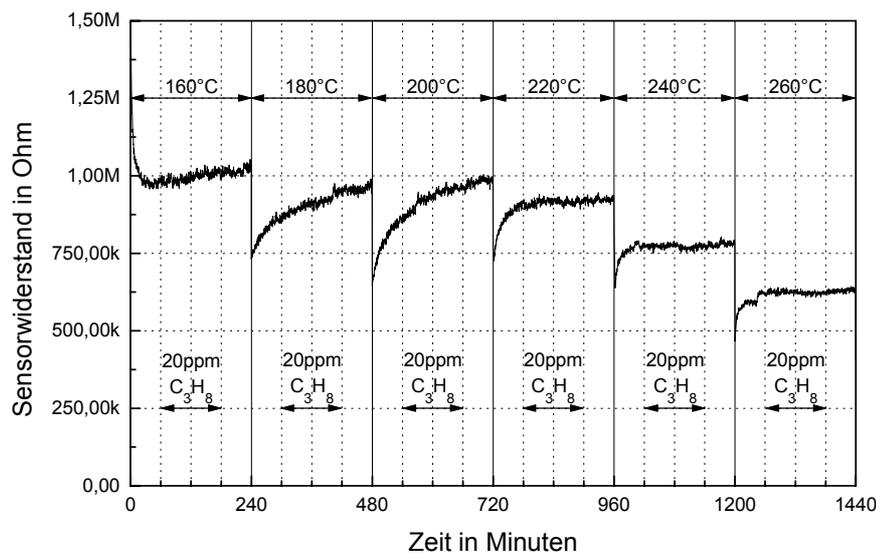


Abb. 5.15: Sensorsignal für 20 ppm C₃H₈-Pulse im Temperaturbereich von 160 °C - 260 °C

Der Sensor wird in jedem 4 h dauernden Zyklus zunächst für 1 h synthetischer Luft, gefolgt von 2 h Prüfgas (20 ppm C₃H₈), und danach 1 h synthetischer Luft ausgesetzt. Die gefundenen Ergebnisse zeigen im gesamten betrachteten Temperaturbereich kein Ansprechen des Sensors auf die Prüfgasatmosphäre. Hieraus resultiert, daß der entwickelte Sensor keine Querempfindlichkeit auf Propan zeigt.

Die Ergebnisse der Messungen mit 100 ppm CH₄ sind in Abbildung 5.16 dargestellt. Ähnlich wie auch schon bei der Propan-Prüfgasatmosphäre, ergibt sich, daß der Sensor auf Methan im betrachteten Temperaturbereich kein Ansprechverhalten zeigt.

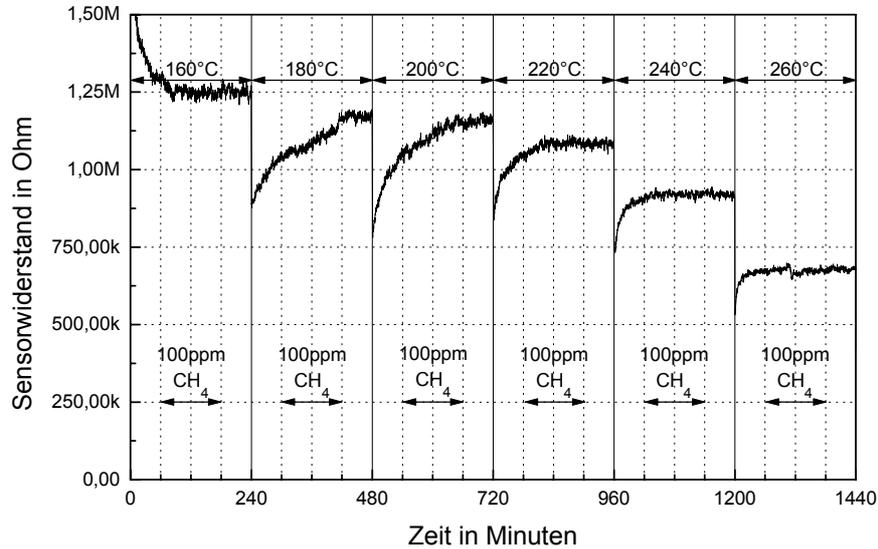


Abb. 5.16: Sensorsignal für 100 ppm CH₄-Pulse im Temperaturbereich von 160 °C - 260 °C

Der Sensor ist aufgrund der Unempfindlichkeit gegenüber den beiden zuletzt betrachteten Gasen geeignet, um selektive Messungen von Stickstoffdioxid oder Kohlenmonoxid durchzuführen. Hierbei wird das Meßergebnis nicht von eventuell vorhandenen Propan- bzw. Methanspuren in der Meßumgebung beeinflusst.

In der nächsten Messung wird der Einfluß von Luftfeuchte auf das Sensorsignal untersucht. Es wird ein 4 h Zyklus für jede Temperatur durchlaufen. Anstatt des Prüfgases wird bei dieser Messung die Luftfeuchte abgeschaltet. Der Sensor sieht nach 1 h einen sprunghaften Wechsel in der relativen Luftfeuchte von 50 % auf 0 % und nach 2 h trockener Luft einen sprunghaften Anstieg auf 50 % relative Feuchte.

Abbildung 5.17 zeigt die Ergebnisse der durchgeführten Messungen. Es ist ein starkes Ansprechen des Sensorsignals beim Wechsel der Luftfeuchtekonzentration über den gesamten betrachteten Temperaturbereich zu erkennen. Die Empfindlichkeit des Sensors auf einen Feuchtwechsel nimmt mit steigender Betriebstemperatur ab. Der Einfluß der Feuchte auf das Sensorsignal wird bei höheren Temperaturen geringer. In [Sto01] wird bei Betriebstemperaturen von bis zu 500 °C von einem Einfluß der Feuchte auf das Meßsignal ausgegangen.

Weiterhin ist zu erkennen, daß die Ansprechzeit des Sensors nach einem Feuchtwechsel mit zunehmender Temperatur abnimmt.

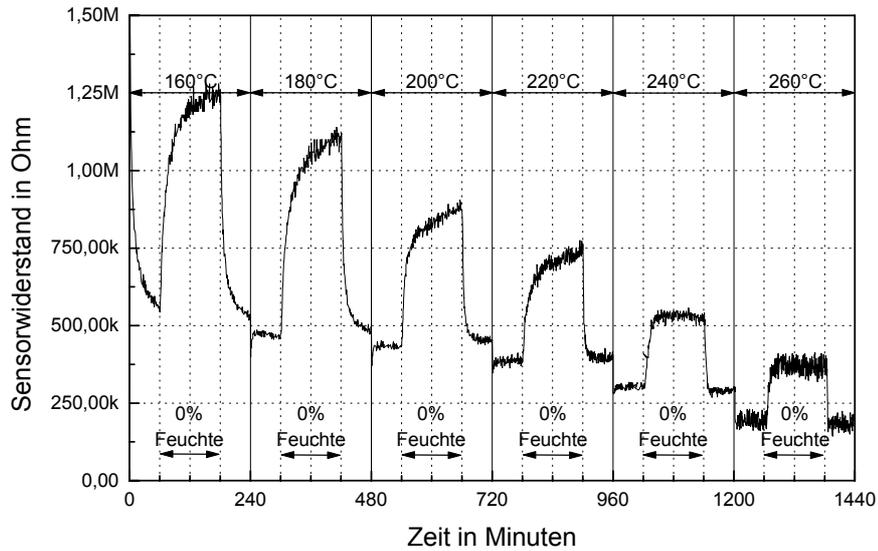


Abb. 5.17: Sensorsignal für Pulse mit trockener, synthetischer Luft im Temperaturbereich von 160 °C - 260 °C

Da Feuchte auf das Sensorsignal einen ähnlichen Einfluß hat wie kleine NO₂-Konzentrationen, wird in einer weiteren Messung (siehe Abbildung 5.18) ein Feuchteprofil bei einer Sensortemperatur von 200 °C aufgenommen.

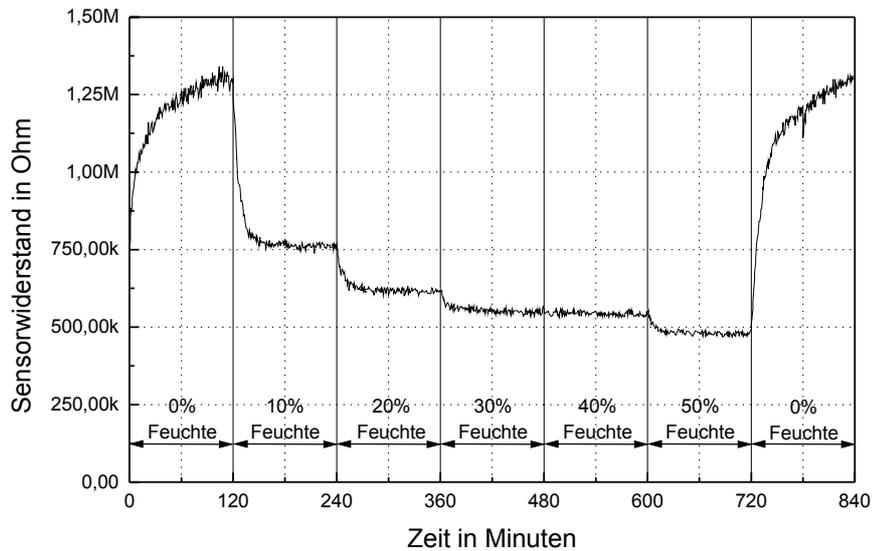


Abb. 5.18: Sensorsignal in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte bei 200 °C Sensortemperatur

Die Auswertung der Meßkurve ergibt eine große Empfindlichkeit bei einem Feuchtewechsel zwischen 0 % und 10 % relativer Luftfeuchte. Bei einem Wechsel zwischen mittlerer Feuchte und hoher Feuchte ist die Auswirkung auf das Sensorsignal im Vergleich dazu gering.

Während des Sensorbetriebs in niedrigen Feuchtebereichen (relative Feuchtekonzentration nahe 0 %) hat schon eine geringe Schwankung der Feuchte einen nicht zu vernachlässigenden Einfluß auf das Meßsignal. Arbeitet man hingegen in Bereichen mit mittleren oder hohen Feuchtekonzentrationen haben kleine Schwankungen in der Feuchte einen zu vernachlässigenden Einfluß auf die Meßergebnisse.

5.5.5 Temperaturtransienter Betrieb

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Messungen, bei denen die Sensoren bei konstanter Temperatur und wechselnder Prüfgasatmosphäre untersucht wurden, werden in diesem Abschnitt Messungen präsentiert, bei denen die Sensortemperatur zyklisch variiert wird und das Sensorsignal bei sich nicht verändernder Gasatmosphäre betrachtet wird.

Bei den folgenden Messungen wird die Sensortemperatur sinusförmig zwischen 160 °C und 280 °C moduliert. Die Sinusperioden dauern jeweils 40 min und beginnen mit der kältesten Temperatur (160 °C). Nach 20 min wird dann jeweils die höchste Temperatur (280 °C) erreicht. Die Messungen dauern insgesamt 360 min und erstrecken sich über 9 sinusförmige Heizperioden.

Abbildung 5.19 zeigt eine Meßkurve für den Betrieb des Sensors an synthetischer Luft.

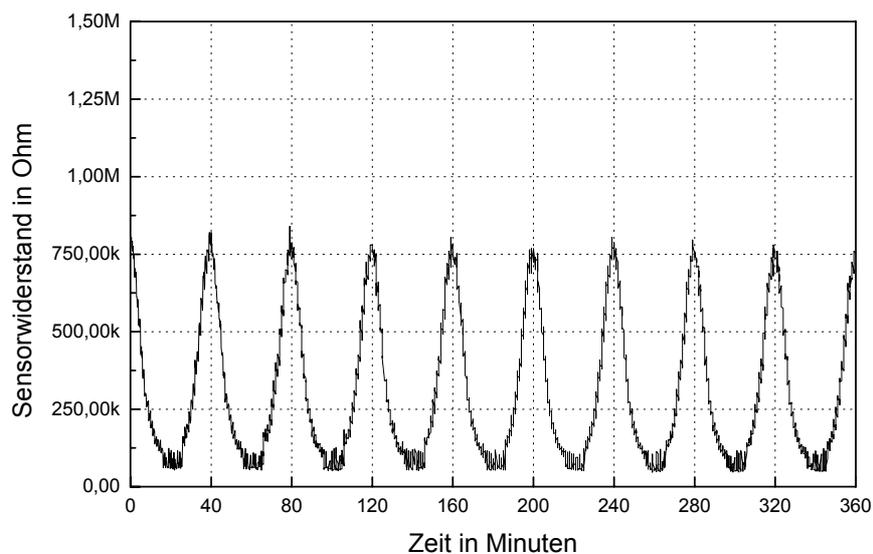


Abb. 5.19: Sensorsignal an synthetischer Luft bei sinusförmiger Temperaturvariation zwischen 160 °C und 280 °C

Da die verwendete Meßelektronik [Bis00] bei den temperaturtransienten Messungen auf große Sensorwiderstände im Bereich von bis zu einigen $M\Omega$ optimiert wurde und dabei einen möglichst geringen Meßstrom an die Sensorschicht anlegt, ergeben sich im unteren Widerstandsbereich verlässliche Meßsignale, die aus einer Einkopplung von Störsignalen aus der Meßumgebung in die Meßleitungen resultieren. Diese Störungen sind insbesondere bei Sensorsignalen kleiner $100k\Omega$ zu beobachten.

Die nächste durchgeführte Messung ist in Abbildung 5.20 dargestellt. Die Kurve zeigt das Sensorsignal bei Beaufschlagung von 5 ppm NO_2 . Zu beachten ist, daß die dargestellte Messung direkt nach der in Abbildung 5.19 gezeigten Messung durchgeführt wurde. Das Prüfgas wird zum Zeitpunkt $t = 0$ min beaufschlagt, nachdem der untersuchte Sensor zuvor für einige Stunden an synthetischer Luft betrieben wurde.

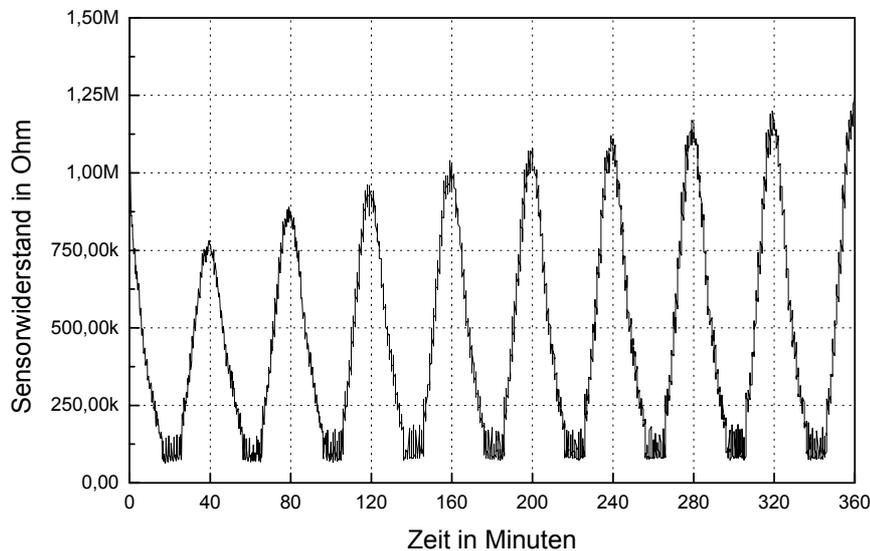


Abb. 5.20: Sensorsignal an 5 ppm NO_2 bei sinusförmiger Temperaturvariation zwischen 160 °C und 280 °C

Die sich ergebende Drift des Sensorsignals im unteren Temperaturbereich (von ca. 750 k Ω bis zu 1,25 M Ω) über die dargestellte Meßdauer ist in Wirklichkeit keine Sensordrift sondern das Ansprechverhalten des Sensors auf die eingestellte Prüfgasatmosphäre. Es zeigt sich, daß nach 6 h immer noch kein stabiles Sensorsignal erreicht wird. Im Vergleich zu den Messungen bei konstanter Temperatur, bei denen selbst für niedrige Betriebstemperaturen (160 °C) ein deutliches Sättigungsverhalten des Sensorsignals nach bereits 2 h Prüfgasbeaufschlagung festgestellt werden kann, sind die Sensoransprechzeiten für den temperaturtransienten Betrieb wesentlich länger. Dies gilt insbesondere für den Sensorbetrieb bei höheren Temperaturen.

Es zeigt sich anhand der durchgeführten Messungen, daß der temperaturtransiente Sensorbetrieb (bei sinusförmiger Anregung des Heizers) für die schnelle Detektion von NO_2 in Ver-

bindung mit einer sensitiven Schicht aus SnO_2 keine Vorteile gegenüber dem Sensorbetrieb bei konstanter Temperatur bietet. Für das im Rahmen dieser Arbeit verwendete SnO_2 liegen die Sensoransprechzeiten (im untersuchten Temperaturbereich) in Größenordnungen, die eine schnelle Variation der Sensortemperatur als nicht sinnvoll erscheinen lassen.

Dies bedeutet im Umkehrschluß nicht, daß ein temperaturtransienter Betrieb grundsätzlich keine Vorteile in der resistiven Gassensorik bietet. Aus der Literatur [Cav95, Cor98, Din01, Rei96] ist bekannt, daß sich bei Verwendung eines anderen sensitiven Materials in Verbindung mit einem anderen Temperaturbereich oder eines nicht sinusförmigen Temperaturzyklusses durchaus verwertbare Ergebnisse erzielen lassen.

Da eine Modifikation des sensitiven Materials nicht weiter verfolgt werden kann, wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit aus oben genannten Gründen auf den temperaturtransienten Betrieb der Sensoren verzichtet und nach Möglichkeiten gesucht, eine selektive Gasdetektion mit Hilfe eines Sensorarrays durchzuführen.

5.5.6 2-komponentige Gasanalyse

Für den Fall, daß ein resistiver Gassensor zeitgleich mit einem oxidierend wirkenden und einem reduzierend wirkendem Prüfgas (z.B. NO_2 und CO) beaufschlagt wird, besteht im „worst-case“ Fall die Möglichkeit, daß sich beide Sensoreffekte gegenseitig auslöschen. Im Sensorsignal tritt keine Veränderung gegenüber dem Signal an synthetischer Luft auf. Im Anwendungsfall ist dann die Anwesenheit der Gase mit einem Einzelsensor nicht zu erkennen.

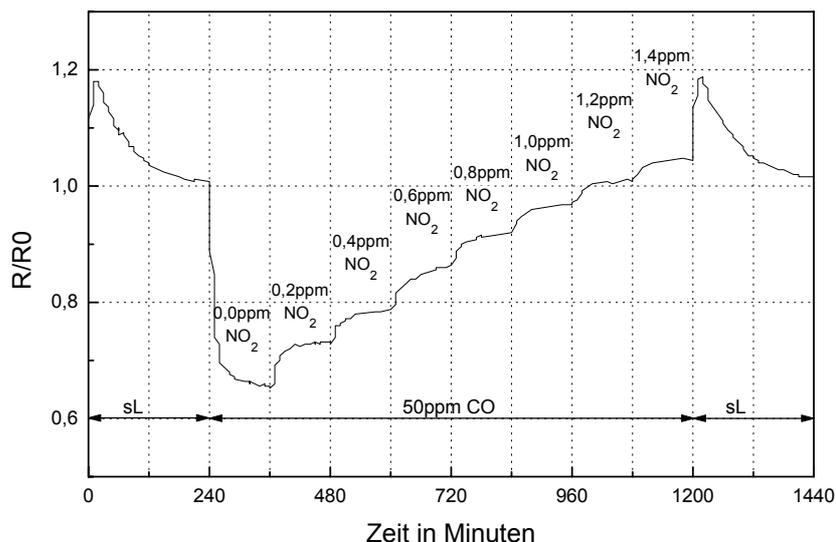


Abb. 5.21: Sensorantwort auf eine 2-komponentige Prüfgasatmosphäre. 50 ppm CO und wechselnde NO_2 -Konzentrationen bei 200 °C Sensortemperatur

Abbildung 5.21 zeigt eine Meßkurve, die einer solchen Umgebungssituation entspricht. Der Sensor wird bei einer Temperatur von 200 °C betrieben und zunächst für 4 Stunden mit synthetischer Luft beaufschlagt. Dann wird das erste Prüfgas (CO) mit einer konstanten Konzentration von 50 ppm zugeschaltet. Im 2-Stunden-Takt wird jetzt das zweite Prüfgas (NO₂) mit steigender Konzentration (0,2 ppm bis 1,4 ppm) zugeschaltet.

Bei einer Mischgassituation von 50 ppm CO und 1,2 ppm NO₂ ist ein Zustand erreicht, in dem das Sensorsignal nicht mehr von dem synthetischer Luft zu unterscheiden ist. Eine weitere Erhöhung der NO₂-Konzentration führt wieder zu einem eindeutigen Sensorsignal. Nach dem Abschalten der Prüfgase ist ein kurzzeitiges Überschwingen in der Sensorantwort, bedingt durch unterschiedliche Zeitkonstanten der NO₂- und CO-Reaktionen, zu beobachten.

Durch die Verwendung eines Sensorarrays ist diese Situation der Signalauslöschung zu umgehen. Analog zu den in Abschnitt 5.5.4 gefundenen Ergebnissen wird eine zweite Sensor-membran bei einer anderen Temperatur (im Beispiel T = 300 °C) betrieben. Die Auswertung des zweiten Sensorsignals liefert den eindeutigen Nachweis der Anwesenheit beider Prüfgase.

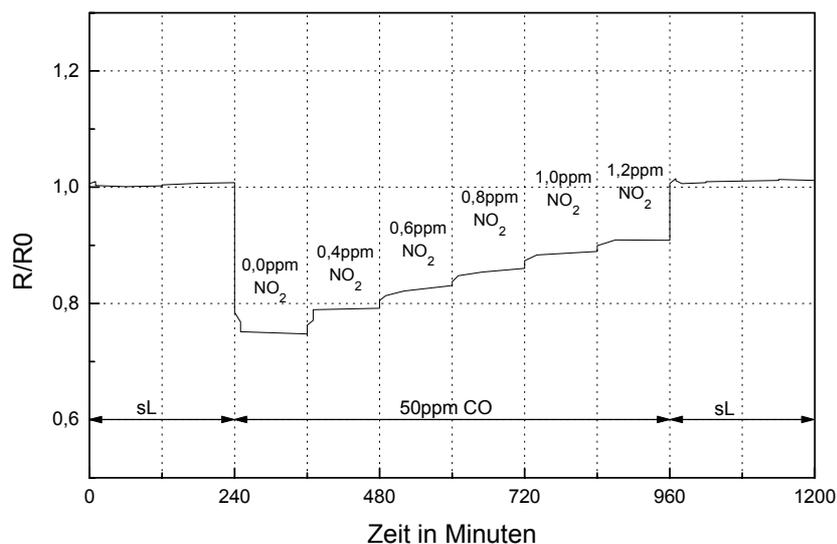


Abb. 5.22: Sensorantwort auf eine 2-komponentige Prüfgasatmosphäre. 50 ppm CO und wechselnde NO₂-Konzentrationen bei 300 °C Sensortemperatur

Abbildung 5.22 zeigt den gleichen Sensor wie Abbildung 5.21 bei einer Betriebstemperatur von 300 °C. Die Auslöschung des Sensorsignals bei einer Mischgassituation von 50 ppm CO und 1,2 ppm NO₂ ist bei 300 °C Betriebstemperatur nicht feststellbar. Die Empfindlichkeit des Sensors auf das NO₂-Angebot ist bei der höheren Betriebstemperatur deutlich geringer und führt erst bei höheren NO₂-Konzentrationen zu einem Auslöschungseffekt im Sensor-

signal. Dieser Zustand ist dann wiederum bei einer Betriebstemperatur von 200 °C eindeutig detektierbar.

Die experimentell gefundenen Ergebnisse zeigen, daß durch die Verwendung eines 2-fach Sensorarrays (gleiche Sensoren aber unterschiedliche Betriebstemperaturen der Sensormembranen) Mischgassituationen von NO₂ und CO eindeutig von synthetischer Luft unterschieden werden können. Dies ist beispielsweise für den Anwendungsfall eines Luftgütesensors zur Steuerung der Lüftungsklappe in einem Kfz zwingend erforderlich.

5.6 Bewertung

In diesem Abschnitt werden die wichtigsten, experimentell gefundenen Ergebnisse mit den entwickelten Membrangassensoren zusammengefaßt und bewertet.

- Bei der Kalibrierung der Sensormembran mit Hilfe einer Pyrometerkamera wird für den linearen Temperaturkoeffizienten α_{20} des Platin-temperaturfühlers auf der Sensormembran ein Wert von $\alpha_{20} = 2,3 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{K}}$ ermittelt. Der gefundene Wert liegt 41 % unter

dem aus der Literatur [Mat01] bekannten Wert ($\alpha_{20} = 3,9 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{K}}$).

Die Ursache für die Abweichung zwischen Experiment und Literatur ist im Design des Temperaturwiderstands zu sehen. Der gemessene Widerstand setzt sich aus 3 Anteilen zusammen (der beheizte Bereich auf der Membran, ein Bereich mittlerer Temperatur auf den Membranstegen und ein kalter Bereich auf dem Siliziumsubstrat). Der gemessene lineare Temperaturkoeffizient wird über alle 3 Anteile bestimmt und liegt aus diesem Grund unter dem aus der Literatur bekannten Wert.

- Die mit Hilfe einer Wärmebildkamera bestimmte Temperaturverteilung auf den beheizten Sensormembranen zeigt, daß lediglich in der Mitte der beheizten Membranen eine näherungsweise homogene Temperaturverteilung erreicht wird. Aus diesem Grund wird für die Gasmessungen die Designvariante verwendet, bei der die Fläche der Interdigitalstruktur auf den Bereich in der Mitte der Membran beschränkt ist (Design 2b).
- Im statischen Betrieb wird für eine Sensortemperatur von 200 °C eine Heizleistung von 39,07 mW (Design 1) und 62,89 mW (Design 2) ermittelt. Für einen Sensor mit gleichen Dimensionen (allerdings ohne

Membranstruktur) wird eine Heizleistung von 763,41 mW (Design 1) benötigt. Durch die Verwendung des Membranansatzes läßt sich die benötigte Heizleistung um 95 % reduzieren. Hieraus ergeben sich neuartige Anwendungsfelder im mobilen Einsatz des Sensors, bei denen auf eine Leistungsversorgung über Batterien zurückgegriffen werden kann.

- Mit den entwickelten Membranstrukturen können schnelle Wechsel in der Betriebstemperatur durchgeführt werden. Für einen Wechsel von 20 °C auf 200 °C werden 20 ms benötigt. Für den umgekehrten Fall werden 25 ms benötigt. Weiterhin wird gezeigt, daß die Membranen durch schnelle Temperaturwechsel im Millisekundenbereich nicht zerstört werden. Das gleiche gilt für lange Betriebszeiten von mehreren Monaten.
- Beim sensitiven Verhalten der Membrangassensoren an Prüfgasatmosphäre wird gezeigt, daß die Sensoren sich ähnlich wie die in [Sto01] beschriebenen Sensoren verhalten. Aus diesem Grund dienen die in [Sto01] gefundenen Ergebnisse als Ausgangsbasis für die in dieser Arbeit durchgeführte Sensorcharakterisierung. Messungen, durchgeführt bei konstanter Temperatur, zeigen für die verschiedenen untersuchten Gase unterschiedliche Ergebnisse in Abhängigkeit von der jeweiligen Betriebstemperatur und der Gasspezies. Beim Betrieb der Sensoren mit einem zyklischen Temperaturverlauf zeigt sich, daß das gewählte sensitive Material (SnO_2) in Verbindung mit einer sinusförmigen Temperaturvariation keine Verbesserung im Hinblick auf die selektive Gasdetektion bringt.
- Durch den Einsatz eines Sensorarrays wird die Möglichkeit gegeben, eine Mischgassituation zu detektieren. Der Betrieb zweier gleicher Sensormembranen bei unterschiedlicher Temperatur führt zum eindeutigen Nachweis von gleichzeitig auftretenden reduzierend und oxidierend wirkenden Gasen. Im Vergleich zu dem in [Sto01] vorgestellten Verfahren, bei dem eine solche Mischgassituation mit Hilfe eines variierten externen elektrischen Feldes nachgewiesen werden kann, läßt sich mit einem Sensorarray die Mischgassituation schneller erkennen, da beide Messungen zeitgleich durchgeführt werden. Dies ist vorallem bei zeitkritischen Anwendungen, wie beispielsweise die Steuerung einer Lüftungsklappe, gefordert.

Nachdem in den bisherigen Kapiteln die Entwicklung des Gassensorarrays von der Konzeption über die theoretische Betrachtung des Sensorsubstrates, die Entwicklung der notwendigen Fertigungstechnologien bis hin zur Charakterisierung der aufgebauten Prototypen beschrieben wurde, werden im Folgenden nocheinmal die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit zusammenfassend dargestellt.

6.1 Technologieentwicklung

Zunächst wurden zwei alternativ verwendbare Verfahren (anisotropes Ätzen von Silizium mit Hilfe von KOH oder TMAH und die Verwendung einer Opferschicht aus Porösem Silizium) in Bezug auf ihre Eignung zur Erzeugung von freitragenden, beheizten Membranstrukturen für Gassensoren hin untersucht.

Für die Fertigung der Membrangassensoren hat sich schließlich das Verfahren mit der Opferschicht aus Porösem Silizium durchgesetzt, da hier die Möglichkeit besteht, die Opferschicht nach dem Vereinzelnungsprozeß zu entfernen und die Sensormembranen während des Sägeprozesses zu stützen. Ein weiterer wichtiger Vorteil dieses Verfahrens ist die problemlose Opferschichtentfernung bei Raumtemperatur in 0,5 % KOH gelöst in Wasser. Diese Ätzmischung ist selektiv zu allen anderen verwendeten Materialien. Eine Überätzung ist unkritisch und führt nicht zu einer Zerstörung der Sensorstrukturen.

Weiterhin ergibt sich ein Vorteil für das Opferschichtverfahren aus der Tatsache, daß die Generierung von Porösem Silizium unabhängigkeit von den Kristallebenen des Siliziumsubstrates ist und damit mehr Freiheiten beim Design der Sensorstrukturen bietet.

6.1.1 Poröses Silizium als Opferschicht

Bei der Verwendung von Porösem Silizium als Opferschichtmaterial hat sich gezeigt, daß dicke Opferschichten (bis zu 100 μm) mit mesoporösem Silizium erzeugt werden können. Opferschichten aus nanoporösem Silizium sind bei großen Schichtdicken nicht stabil und

platzen beim Spülen nach der Anodisierung häufig ab. Makroporöse Schichten sind die stabilsten Schichten, besitzen aber eine zu grobe Porenstruktur und lassen sich bei der Entfernung der Opferschicht nicht oder nur mit erhöhtem Aufwand entfernen.

Zur lokal definierten Anodisierung des Wafers wurde ein Maskierverfahren entwickelt, welches sich einer Phosphorimplantation bedient. Die Phosphorimplantation im p-dotierten Siliziumsubstrat wirkt während der Anodisierung als gesperrt betriebener p/n-Übergang, der eine Porosifizierung der Waferoberfläche an diesen Stellen verhindert. Der Vorteil einer implantierten Maskierschicht gegenüber einer Hartmaske ist die planare Waferoberfläche, welche zu einer deutlich höheren Ausbeute bei der Membranprozessierung führt.

6.1.2 Platinstrukturierung

Bei der Strukturierung von Platinschichten wurde ein alternatives Verfahren zu den bekannten und aufwendigen trockenchemischen oder physikalischen Verfahren gefunden. Mit Hilfe eines naßchemischen Verfahrens, welches sich einer Maskierschicht aus Photolack bedient, können Platinschichten mit einer Dicke von bis zu 1 µm strukturiert werden. Da es an den Kanten der Strukturen während des Ätzzvorganges zu einer starken Bläschenbildung kommt (unregelmäßiges Ätzprofil) und die Lackmaskierschicht mit ca. 1,5 µm unterätzt wird, eignet sich diese Verfahren nur für minimale Strukturenweiten von ca. 10 µm. Kleinere Strukturen, wie beispielsweise Interdigitalstrukturen, können mit diesem Verfahren nicht reproduzierbar erzeugt werden.

Durch die Wahl eines definierten Ausheizschrittes der Lackmaskierung kann die Flankensteilheit der zu erzeugenden Platinstruktur beeinflußt werden. Beispielsweise können flache Flankenwinkel generiert werden, um die Bedeckung der Platinstrukturen durch nachfolgend abgeschiedene Schichten zu optimieren.

6.1.3 Backend-Prozessierung

Die Backend-Prozessierung steht im direkten Zusammenhang mit der Opferschichttechnologie aus Porösem Silizium. Wie bereits weiter oben dargestellt, zeichnet sich der entwickelte Prozeßablauf zur Herstellung von Gassensoren unter anderem dadurch aus, daß die Opferschicht während der mechanischen belastenden Chipvereinzlung mit Hilfe einer Wafersäge die Sensorstrukturen stützt und einer Zerstörung der Membranen durch den Kühlwasserstrahl oder durch Vibrationen während des Sägens vorbeugt. Trotz der durchgeführten Vereinzlung der Sensoren ist die Entfernung der Opferschicht kein Einzelchipprozess und kann auf Waferebene erfolgen, da die Sensoren nach dem Sägen noch auf der Sägefolie fixiert sind.

Durch dieses Verfahren werden Zerstörungen von Sensormembranen während des Vereinzlungsprozesses vermieden. Die Ausbeute an funktionsfähigen Sensoren erreicht für den

gesamten beschriebenen Prozeßablauf Werte von $> 90 \%$. Aus einem 4-Zoll Wafer können bei einer Chipgrundfläche von $1,5 \times 1,5 \text{ mm}^2$ mehr als 1500 funktionsfähige Sensoren hergestellt werden.

6.2 Charakterisierung

Bei der Charakterisierung der gefertigten Sensorprototypen wird zwischen der Charakterisierung des Sensorsubstrates (die beheizbare Membranstruktur) und der Charakterisierung des gesamten Sensorsystems (Sensorsubstrat in Verbindung mit der sensitiven Schicht aus Zinndioxid) an Prüfgasatmosphäre unterschieden.

6.2.1 Sensorsubstrat

Mit Hilfe einer Wärmebildkamera wurden die im Abschnitt 3.3 gefundenen Simulationsergebnisse zur Temperaturverteilung auf der Membranoberfläche überprüft. Die Unterschiede zwischen Simulation und Meßergebnissen wurden diskutiert und Lösungsvorschläge unterbreitet.

Mit Hilfe der gefertigten Prototypen wurde die tatsächlich benötigte Heizleistung der Sensormembranen bei Normaldruck im strömungsfreien und im überströmten Fall und unter Vakuumbedingungen bestimmt. Bei einer Betriebstemperatur von $200 \text{ }^\circ\text{C}$ und unter Normaldruck besitzt eine Sensormembran nach Design 1 eine Heizleistungsaufnahme von $39,07 \text{ mW}$ und eine Sensormembran nach Design 2 eine Heizleistungsaufnahme von $62,89 \text{ mW}$. Aus den experimentell bestimmten Ergebnissen wurde in Kombination mit den in Abschnitt 3.2 theoretisch ermittelten Werten der Anteil der Konvektion an der Gesamtverlustleistung für beide Designvarianten bestimmt.

Weiterhin wurde experimentell überprüft, in welcher Form die Opferschichten aus Porösem Silizium und das entwickelte Membrandesign sich für die thermische Isolation der Sensorstrukturen eignen. Sensoren ohne Isolationsschichten und ohne Membranstruktur besitzen bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$ Betriebstemperatur eine etwa 20 mal größere Heizleistungsaufnahme als die in dieser Arbeit hergestellten Membranstrukturen. Sensoren, die auf einer dicken Schicht aus Porösem Silizium hergestellt wurden (Opferschicht wurde nicht entfernt und dient als Isolator), besitzen etwa eine 11 mal höhere Heizleistungsaufnahme als die Membranstrukturen.

Bei den thermischen Ansprechzeiten der Membranen ergeben sich keine Unterschiede in den beiden Designvarianten. Für einen Temperaturwechsel von $20 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $200 \text{ }^\circ\text{C}$, ausgelöst durch eine sprunghaft veränderte Versorgungsspannung, benötigen sowohl die Membranen nach Design 1 als auch die nach Design 2 ca. 20 ms . Für den Abkühlvorgang werden Zeitkonstanten von etwa 25 ms ermittelt.

Eine Untersuchung der Langzeitstabilität der Membranstrukturen ergab, daß weder hohe Betriebstemperaturen von bis zu 340 °C, angelegt über mehrere Wochen, noch häufige, schnelle Temperaturwechsel (1,2 Millionen Aufheiz- und Abkühlzyklen zwischen 20 °C und 200 °C) die Membranen zerstören.

6.2.2 Gassensorarray

Bei den Messungen an wechselnder Gasatmosphäre wurden die Prototypen mit den Prüfgasen Stickstoffdioxid, Kohlenmonoxid, Propan und Methan beaufschlagt und das Sensorsignal erfaßt. Die Messungen wurden bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Es zeigte sich unter anderem, daß sowohl Propan als auch Methan im untersuchten Temperaturbereich keine Reaktion im Sensorsignal auslösen. Bei Stickstoffdioxid und Kohlenmonoxid wurde ein eindeutiges Sensorsignal in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur festgestellt.

Weiterhin wurde gezeigt, daß die untersuchten Prototypen auf Luftfeuchte ansprechen. Auffällig ist dabei die Tatsache, daß eine starke Empfindlichkeit des Sensors im Konzentrationsbereich von wenigen Prozent Luftfeuchte nachgewiesen werden kann. Eine Variation der Luftfeuchte in Konzentrationsbereichen von 30 % bis 50 % relative Feuchte bewirkt nur eine geringe Veränderung im Sensorsignal. Wenn für den Anwendungsfall ausgeschlossen werden kann, daß die Luftfeuchte nicht unter ca. 30 % relativer Feuchte sinkt, dann sind für die Messungen keine zusätzlichen Maßnahmen notwendig, mit denen der Feuchteinfluß auf das Meßsignal kompensiert werden kann.

Die durchgeführten Messungen mit temperaturtransient betriebenen Sensoren ergaben keine verwertbaren Ergebnisse, die einen Einsatz dieses Verfahrens gegenüber dem Betrieb der Sensoren bei konstanter Temperatur rechtfertigen. Der Einsatz von temperaturtransient betriebenen Sensoren ist allerdings nicht grundsätzlich nachteilig sondern kann unter anderen Voraussetzungen (beispielsweise in Verbindung mit einem anderen sensitiven Material) durchaus sinnvoll sein.

Durch die Messungen in einer 2-komponentigen Mischgasatmosphäre mit Stickstoffdioxid und Kohlenmonoxid wurde gezeigt, daß durch den Einsatz eines Sensorarrays beide Gase selektiv zueinander zeitgleich nachweisbar sind. Dies gilt insbesondere für den Fall daß der Einfluß der beiden Gase (oxidierend und reduzierend) auf die Sensorschicht sich gegenseitig auslöscht. Bei einem Einzelsensor ist in diesem Fall kein Ansprechverhalten im Sensorsignal nachweisbar.

6.3 Überprüfung der gesteckten Ziele

Zu Beginn dieser Arbeit wurden die folgenden drei Ziele definiert:

- Low-power Gassensorarray
Die Anforderung, ein monolithisch integriertes Sensorarray zur elektrischen Auswertung von halbleitenden Metalloxidschichten zu entwickeln, welches mit den Technologien der Mikrosystemtechnik hergestellt wird, eine geringe Leistungsaufnahme und eine hohe Langzeitstabilität besitzt und zudem auf einer möglichst kleinen Chipfläche realisiert wird, wurde erfüllt.
- Opferschicht aus Porösem Silizium
Das Ziel, eine Opferschicht zu entwickeln, die aus Porösem Silizium besteht, eine Schichtdicke von bis zu 100 µm aufweist und nach der Chipvereinzelung entfernt werden kann, wurde erreicht.
- Selektive Gasetektion
Der Nachweis der selektiven Detektion von unterschiedlichen Gasen mit Hilfe einer sensitiven Schicht aus Zinndioxid wurde erbracht.

6.4 Ausblick

Das im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelte Sensorsystem bietet für zukünftige Weiterentwicklungen einige vielversprechende Ansatzpunkte, die im Folgenden vorgestellt werden.

6.4.1 Sensitives Material

Das verwendete Zinndioxid zeigt sich als geeignetes, sensibles Material in Verbindung mit dem beschriebenen Sensorsubstrat zur Detektion von Kohlenmonoxid und Stickstoffdioxid. Durch die Verwendung von anderen halbleitenden oder organischen Materialien bietet sich unter Umständen ein Vielzahl von weiteren Anwendungsmöglichkeiten. Eine Dünnschichtabscheidung dieser Materialien auf dem entwickelten Sensorsubstrat erscheint, ohne die technologischen Randparameter hier im Einzelfall betrachten zu können, als möglich.

6.4.2 Dickschichttechnologie

Da die die Membran stützende Opferschicht erst im letzten Prozeßschritt entfernt wird, kann wahrscheinlich ein gassensitives Material in Dickschichttechnologie (z.B. durch Siebdruck) aufgebracht werden. Im Rahmen des BMBF-Projektes MEGAS werden bereits erste Versuche zur Kombination von Siliziumsubstraten mit siebgedruckten Schichten aus Titan-

Wolframmischoxiden durchgeführt. Der Ansatz von siebgedruckten Dickschichten auf Siliziummembransubstraten wird bisher in diesem Projekt nicht verfolgt, erscheint aber schon alleine unter dem Gesichtspunkt der Leistungsaufnahme als interessant.

6.4.3 Temperaturtransienter Betrieb

In Verbindung mit Zinndioxid konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit keine Vorteile aus dem temperaturtransienten Betrieb des Sensorsubstrates generiert werden, allerdings wird eine weitere Verfolgung dieses Ansatzes in Verbindung mit einem anderen sensitiven Material als sinnvoll angesehen.

6.4.4 Höhere Betriebstemperaturen

Aufgrund der geringen Abscheidetemperatur des verwendeten PECVD-Nitrids (Membranmaterial), ist der Betrieb der Sensormembran auf Temperaturen unterhalb von 350 °C begrenzt. Eine Prozeßweiterentwicklung (z.B. die Verwendung von LPCVD-Nitrid) oder die Verwendung eines anderen Membranmaterials könnte den Einsatz des Sensorsubstrates für Temperaturen von $T > 350$ °C ermöglichen. Dies wiederum bietet eine Vielzahl zusätzlicher Möglichkeiten bei der Auswahl des sensitiven Materials und bei der Wahl des Betriebsmodus der Membran.

6.4.5 Designoptimierung

Durch eine Optimierung des Designs des Heizmäanders läßt sich eine homogenere Temperaturverteilung auf der Membran erreichen. Eine homogene Temperatur auf der gesamten Membran ermöglicht die Ausweitung der aktiven Fläche (Interdigitalstruktur) bis in die Membranrandbereiche und damit im Umkehrschluß eine kleinere Membranfläche, die eine geringere Heizleistung benötigt.

6.4.6 Opferschichttechnologie

Da unter Normaldruck ein nicht zu vernachlässigender Anteil der Wärmeverluste durch Wärmeleitung über die Luft in der 100 µm tiefen Grube unterhalb der Membran an das Siliziumsubstrat abgeleitet wird, könnte durch eine dickere Opferschicht eine weitere Minimierung der auftretenden Wärmeverluste erreicht werden. Hierzu ist eine Weiterentwicklung der Opferschichttechnologie inklusive des Maskierverfahrens notwendig.

6.4.7 Fazit

Die Ergebnisse der Technologieentwicklung und der anschließend durchgeführten Charakterisierung der Prototypen zeigen die grundsätzliche Eignung des Sensorsystems für

die selektive Gasetektion. Durch eine gezielte Weiterentwicklung dieses Systems, die an den oben dargestellten Punkten ansetzen sollte, kann das Sensorsubstrat für verschiedenste reale Anwendungen „alltagstauglich“ gemacht und vermarktet werden.

Effektives Membranvolumen

In diesem Abschnitt ist die Herleitung des effektiven Membranvolumens zur Berechnung der Wärmekapazität der Membran dargestellt.

Abbildung A.1 zeigt schematisch eine Draufsicht auf die zu berechnende Membran. Hierbei wird die effektive Membranfläche gleich dem blauen Quadrat gesetzt. Für die Berechnung der Wärmekapazität des Sensorchips wird angenommen, daß der blau gezeichnete Bereich des Sensors (die effektive Membranfläche) beheizt wird und der gelb gezeichnete Bereich unbeheizt ist. Die spätere Simulation der Membran und die Messungen mit einer Wärmebildkamera liefern eine differenziertere Aussage über die Temperaturverteilung des beheizten Sensorchips.

Für eine erste Abschätzung der Wärmekapazität und für einen Vergleich der unterschiedlichen Designvarianten wird die vereinfachende Annahme einer heißen Membran und einer kalten Membranumgebung genutzt. Für die Kantenlänge a des blauen Quadrates ergeben sich je nach Designvariante die folgenden Dimensionen:

Design 1: $a = 350 \mu\text{m}$

Design 2: $a = 620 \mu\text{m}$

Das Volumen der effektiven Membranfläche setzt sich aus drei Anteilen zusammen. Zunächst ist in der Berechnung das Siliziumnitrid zu berücksichtigen. Aus dem Siliziumnitrid wird die eigentliche Membran und die Isolationsschicht zwischen der Heizer- und der Interdigitalstruktur realisiert. Weiterhin ist das Material Platin für das vergrabene Heizmäander und die Interdigitalelektroden zu berücksichtigen. Schließlich geht in das effektive Membranvolumen die gassensitive Schicht aus Zinndioxid ein.

Das Siliziumnitrid erstreckt sich über die gesamte Membranfläche mit einer konstanten Schichtdicke von $2 \mu\text{m}$. Bei der Berechnung des Membranvolumens ist zu berücksichtigen, daß sowohl das Platin als auch das Zinndioxid jeweils die Membranfläche nicht zu 100 % bedecken. Bei der Berechnung wird folgende Abschätzung angenommen. Die Platinheizer-

struktur bedeckt etwa die Hälfte der effektiven Membranfläche mit einer Dicke von 200 nm. Weiterhin bedeckt die Interdigitalstruktur aus Platin etwa die Hälfte der effektiven Membranfläche mit einer Schichtdicke von 400 nm. Das Zinndioxid bedeckt etwa 50 % der effektiven Fläche mit einer Schichtdicke von 100 nm.

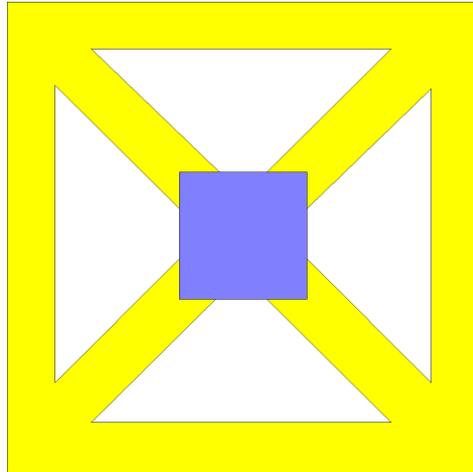


Abb. A.1: Effektive Membranfläche (blau)

Mit den genannten Werten ergibt sich für das von den drei Materialien eingenommene effektive Volumen:

Design 1:

$$V_{\text{Siliziumnitrid}} = 2,45 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3$$

$$V_{\text{Platin}} = 3,675 \cdot 10^{-14} \text{ m}^3$$

$$V_{\text{Zinndioxid}} = 6,125 \cdot 10^{-15} \text{ m}^3$$

Design 2:

$$V_{\text{Siliziumnitrid}} = 7,688 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3$$

$$V_{\text{Platin}} = 1,15 \cdot 10^{-13} \text{ m}^3$$

$$V_{\text{Zinndioxid}} = 1,922 \cdot 10^{-14} \text{ m}^3$$

Effektive Membranmasse

Aus den ermittelten Volumenanteilen läßt sich mit Hilfe der Dichte ρ für jedes Material die effektive Masse m_{effektiv} berechnen.

$$m_{\text{effektiv}} = V_{\text{effektiv}} \cdot \rho$$

mit

$$\rho_{\text{Siliziumnitrid}} = 3100 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$\rho_{\text{Platin}} = 21440 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$\rho_{\text{Zinndioxid}} = 6994 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

ergibt sich für die Massenanteile der jeweiligen Materialien:

für Design 1

$$m_{\text{Siliziumnitrid}} = 7,595 \cdot 10^{-10} \text{ kg}$$

$$m_{\text{Platin}} = 7,879 \cdot 10^{-10} \text{ kg}$$

$$m_{\text{Zinndioxid}} = 4,284 \cdot 10^{-11} \text{ kg}$$

und für Design 2

$$m_{\text{Siliziumnitrid}} = 2,383 \cdot 10^{-9} \text{ kg}$$

$$m_{\text{Platin}} = 2,466 \cdot 10^{-9} \text{ kg}$$

$$m_{\text{Zinndioxid}} = 1,344 \cdot 10^{-10} \text{ kg}$$

Membranaufhängungen

Zur Bestimmung der Verluste verursacht durch Wärmeleitung zwischen beheizter Sensor- membran und Siliziumsubstrat werden die Aufhängungsstrukturen der Membranen berechnet.

Abbildung A.2 zeigt schematisch eine Draufsicht der zu berechnenden Strukturen. Hierbei wird angenommen, daß Verluste durch Wärmeableitung ausschließlich über die blau gezeichneten Membranstege auftreten. In die Berechnungen der Wärmeableitung gehen die Steglänge, die Stegquerschnittsfläche A und die jeweiligen Materialien des Steges ein. Die effektive Steglänge l und die Stegbreite b sind abhängig von der jeweils betrachteten Design- variante.

Design 1: $l = 480 \text{ } \mu\text{m}$, $b = 150 \text{ } \mu\text{m}$

Design 2: $l = 300 \text{ } \mu\text{m}$, $b = 240 \text{ } \mu\text{m}$

Die Stege setzen sich zusammen aus Siliziumnitrid mit einer Dicke von $2 \text{ } \mu\text{m}$ und den Platin- zuleitungen zur Heizerstruktur, zum Temperaturwiderstand und zu den Interdigitalstrukturen. Die Zuleitungen für die Heizerstruktur besitzen eine Schichtdicke von $200 \text{ } \mu\text{m}$ und die Zu- leitungen zum Temperaturwiderstand und zur Interdigitalstruktur besitzen eine Dicke von $400 \text{ } \mu\text{m}$.

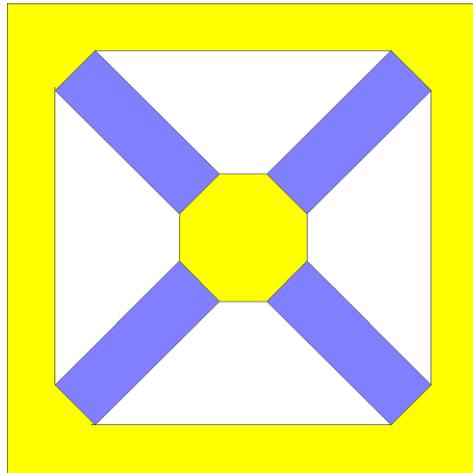


Abb. A.2: Effektive Membranstege (blau)

Die jeweiligen Platinzuleitungen haben in den verschiedenen Designvarianten jeweils unterschiedliche Breiten (vgl. Tabelle A.1). Zu beachten ist, daß die Zuleitungen zur Heizung über zwei Membranstege laufen und die Zuleitungen für den Temperaturwiderstand und die Interdigitalstruktur jeweils doppelt über einen Membransteg geführt werden (siehe hierzu Abbildung 2.3).

| <i>Breite der Pt-Metallisierung</i> | <i>Design 1</i> | <i>Design 2</i> |
|-------------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| <i>Interdigitalstruktur</i> | $2 \times 40 \mu\text{m}$ | $2 \times 40 \mu\text{m}$ |
| <i>Temperaturwiderstand</i> | $2 \times 40 \mu\text{m}$ | $2 \times 40 \mu\text{m}$ |
| <i>Heizerstruktur</i> | $120 \mu\text{m}$ | $210 \mu\text{m}$ |

Tab. A.1: Abhängigkeit der Platinmetallisierung vom Design

Bei der Berechnung der Stegquerschnittsfläche sind die unterschiedlichen Breiten und Schichtdicken der Platinzuleitungen zu berücksichtigen. Zur Vereinfachung werden die Querschnittsflächen für jeden Steg einzeln berechnet und dann der Mittelwert gebildet, der in die späteren Berechnungen einfließt.

Design 1:

Steg mit Heizerzuleitung

$$A_{\text{Heizer}} = 120\mu\text{m} \cdot 200\text{nm} = 2,4 \cdot 10^{-11} \text{m}^2$$

Steg mit Temperaturwiderstand- bzw. Interdigitalstrukturzuleitung

$$A_{\text{Rth, IDS}} = (2 \cdot 40)\mu\text{m} \cdot 400\text{nm} = 3,2 \cdot 10^{-11} \text{m}^2$$

Mittelwert der Platinquerschnittsfläche pro Membransteg

$$A_{\text{Platin}} = \frac{(2,4 \cdot 10^{-11} \text{m}^2 + 3,2 \cdot 10^{-11} \text{m}^2)}{2} = 2,8 \cdot 10^{-11} \text{m}^2$$

Design 2:

Steg mit Heizerzuleitung

$$A_{\text{Heizer}} = 210\mu\text{m} \cdot 200\text{nm} = 4,2 \cdot 10^{-11} \text{m}^2$$

Steg mit Temperaturwiderstand- bzw. Interdigitalstrukturzuleitung

$$A_{\text{Rth, IDS}} = (2 \cdot 40)\mu\text{m} \cdot 400\text{nm} = 3,2 \cdot 10^{-11} \text{m}^2$$

Mittelwert der Platinquerschnittsfläche pro Membransteg

$$A_{\text{Platin}} = \frac{(4,2 \cdot 10^{-11} \text{m}^2 + 3,2 \cdot 10^{-11} \text{m}^2)}{2} = 3,7 \cdot 10^{-11} \text{m}^2$$

Bei der Berechnung der Querschnittsfläche des Siliziumnitrids gibt es keine Unterschiede zwischen einzelnen Membranstegen zu beachten. Variationen ergeben sich nur durch unterschiedliche Designvarianten.

Design 1:

Nitridquerschnittsfläche je Membransteg

$$A_{\text{Siliziumnitrid}} = 150\mu\text{m} \cdot 2\mu\text{m} = 3,0 \cdot 10^{-10} \text{m}^2$$

Design 2:

Nitridquerschnittsfläche je Membransteg

$$A_{\text{Siliziumnitrid}} = 240\mu\text{m} \cdot 2\mu\text{m} = 4,8 \cdot 10^{-10} \text{m}^2$$

-
- [Art01] **H. Artmann:** *Poröses Silizium als neuartiges Material in der Mikrosystemtechnik*, **Diplomarbeit Universität Stuttgart, 2000**
- [Ast98] **S. Astié, A.M. Gué, E. Scheid, L. Lescouzères, A. Cassagnes:** *Optimization of an integrated SnO₂ gas sensor using a FEM simulator*, **Sensors & Actuators A, Vol. 69 (1998), Seiten 205 - 211**
- [Bar96] **O. Bartels:** *Untersuchung der elektrischen Eigenschaften von Metalloxid-Gassensoren, Entwicklung einer optimierten Meßelektronik*, **Diplomarbeit Universität Bremen, 1996**
- [Ban99] **M. Bandel:** *Charakterisierung resistiver Zinndioxid-Gassensoren/ Aufbau eines Langzeitmeßplatzes*, **Diplomarbeit Universität Bremen, 1999**
- [Bea85] **M.I.J. Beale, N.G. Chew, M.J. Uren, A.G. Cullis, J.D. Benjamin:** *Microstructure and formation mechanism of porous silicon*, **Applied Physics Letter 46 (1985), Seite 86**
- [Bec00] **T. Becker:** *Systemintegration von Halbleitergassensoren: Mikroreaktoren*, **Dissertation Universität Bremen, 2000**
- [Bei97] **W. Beitz, K.-H. Grote:** *Taschenbuch für den Maschinenbau (Dubbel)*, **19. Auflage, Springer Verlag (1997)**
- [Ber96] **M.G. Berger:** *Poröses Silizium für die Mikrooptik: Herstellung, Mikrostruktur und optische Eigenschaften von Einzelschichten und Schichtsystemen*, **Dissertation RWTH Aachen, 1996**
- [Bis99] **B. Bischoff:** *Einzelprozeßentwicklung und theoretische Betrachtung der Wärmeübergänge am Beispiel eines Low-Power Gassensors auf Membranbasis*, **Studienarbeit Universität Bremen, 1999**
- [Bis00] **B. Bischoff:** *Entwicklung einer intelligenten Auswerteeinheit für resistive Gassensor-Arrays*, **Diplomarbeit Universität Bremen, 2000**

- [Bor74] H. Borucki, E. Grötsch, B. Wenzel: *Schülerduden - Die Physik*, Bibliographisches Institut AG Mannheim/Wien/Zürich, Verlag Anton Hain (1974), ISBN 3-411-01122-X
- [Bri00] D. Briand, B. van der Schoot, H. Sundgren, L.-G. Ekedahl, I. Lundström, N.F. de Rooij: *New Response Patterns for MOSFET Gas Sensors using Low-Power Devices*, Eurosenors XIV, The 14th European Conference on Solid-State Transducers, Copenhagen, 2000
- [Bro84] F. A. Brockhaus: *dtv Brockhaus Lexikon in 20 Bänden*, Deutscher Taschenbuch Verlag (1984), ISBN 3-423-03314-2
- [Cav95] R.E. Cavicci, J.S. Suehle, K.G. Kreider, M. Gaitan, P. Chaparala: *Fast temperature programmed sensing for micro-hotplate gas sensors*, IEEE Electronic Device Letters, Vol. 16, Nr. 6 (1995), Seiten 286 - 288
- [Cav96] R.E. Cavicci, J.S. Suehle, K.G. Kreider, M. Gaitan, P. Chaparala: *Optimized temperature-pulse sequences for the enhancement of chemically specific response patterns from micro-hotplate gas sensors*, Sensors & Actuators B, Vol. 33 (1996), Seiten 142 - 146
- [Cor01] P. Corcoran, P. Lowery, J. Anglesea: *Optimal configuration of a thermally cycled gas sensor array with neural network pattern recognition*, Sensors & Actuators B, Vol. 48 (1998), Seiten 448 - 455
- [Cor93] P. Corcoran, H.V. Shurmer, J.W. Gardner: *Integrated tin oxide sensors of low power consumption for use in gas and odour sensing*, Sensors & Actuators B, Vol. 15-16 (1993), Seiten 32 - 37
- [Cor98] P. Corcoran, P. Lowery, J. Anglesea: *Optimal configuration of a thermally cycled gas sensor array with neural network pattern recognition*, Sensors & Actuators B, Vol. 48 (1998), Seiten 448 - 455
- [Deg99] L. Degenhardt: *Optimierung von resistiven Zinndioxid-Gassensoren für hochsensitive und selektive Messungen*, Diplomarbeit Universität Bremen, 1999
- [Din01] J. Ding, T.J. McAvoy, R.E. Cavicci, S. Semancik: *Surface state trapping models of SnO₂-based microhotplate sensors*, Sensors & Actuators B, Vol. 77 (2001), Seiten 597 - 613
- [Eis00] I. Eisele: *Physics of Adsorption on Metal Oxide Surfaces*, Internet: http://www.unibw-muenchen.de/campus/ET9/eisele/research-activities_chemisorption-theory_uk.html (2000)
- [Elb98] L. Elbrecht: *Möglichkeiten und Grenzen der Silizium-Planartechnologie zur Herstellung mikro-mechanischer Sensoren und deren Verkapselung*, Dissertation Universität Bremen, 1998

- [Els93] N. Elsner, S.Fischer, J. Huhn: *Grundlagen der technischen Thermodynamik - Band 2 Wärmeübertragung*, 8. grundlegend überarbeitet und ergänzte Auflage, Akademie Verlag GmbH (1993), ISBN 3-05-501389-1
- [Fai99] P.M. Faia, M.A. Pereira, A.M. Nunes, C.S. Furtado: *Electronic noses, a different approach to the sensitivity and selectivity issues*, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 19 (1999), Seiten 883 - 886
- [Fig99] **Figaro: Figaro Gas Sensors 1-Series, 8-Series, Products Catalogue**, Figaro Group / Figaro Engineering Inc Japan (1999)
- [Fle98] M. Fleischer, H. Meixner: *Selectivity in high-temperature operated semiconductor gas-sensors*, *Sensors & Actuators B*, Vol. 52 (1998), Seiten 179 - 187
- [Fun96] S.K.H. Fung, Z. Tang, P.C.H. Chan, J.K.O. Sin, P.W. Cheung: *Thermal analysis and design of a micro-hotplate for integrated gas-sensor applications*, *Sensors & Actuators A*, Vol. 54 (1996), Seiten 482 - 487
- [Gag95] G. Gaggiotti, A. Galdikas, S. Kaciulis, G. Mattogno, A. Setkus: *Temperature dependencies of sensitivity and surface chemical composition of SnO_x gas sensors*, *Sensors & Actuators B*, Vol. 24 - 25 (1995), Seiten 516 - 519
- [Gaj95] M.A. Gajda, H. Ahmed: *Applications of thermal silicon sensors on membranes*, *Sensors & Actuators A*, Vol. 49 (1995), Seiten 1 - 9
- [Gar92] J.W. Gardner H.V. Shurmer, T.T. Tan: *Application of an electronic nose to the discrimination of coffees*, *Sensors & Actuators B*, Vol. 6 (1992), Seiten 71 - 75
- [Gar94] J. W. Gardner, P.N. Bartlett: *A brief history of electronic noses*, *Sensors & Actuators B*, Vol. 18 - 19 (1994), Seiten 211 - 220
- [Gei93] H. Geistlinger: *Electron theory of thin film gas sensors*, *Sensors & Actuators B*, Vol. 17 (1993), Seiten 47 - 60
- [Ger97] G. Gerlach, W. Dötzel: *Grundlagen der Mikrosystemtechnik*, Carl Hanser Verlag München Wien (1997), ISBN 3-446-18395-7
- [Ges00] T. Gessner, K. Gottfried, R. Hoffmann, C. Kaufmann, U. Weiss, E. Charetin, P. Hauptmann, R. Lucklum, B. Zimmermann, U. Dietel, G. Springer, M. Vogel: *Metal oxide gas sensor for high temperature application*, *Microsystem Technologies* 6 (2000), Seiten 169 - 174
- [Göp95] W. Göpel, K.D. Schierbaum: *SnO₂ sensors: current status and future prospects*, *Sensors & Actuators B*, Vol. 26 -27 (1995), Seiten 1 - 12
- [Got00] K. Gottfried: *persönliche Mitteilungen*, TU Chemnitz, 2000

- [Gro94] J.M. Grow, R.A. Levy: *Micromechanical Characterization of Chemically Vapor Deposited Ceramic Films*, **Journal of Materials Research**, 9 (1994), Seiten 2072 - 2078
- [Hal94] A. Halimaoui: *Porous Silicon: Material Processing, Properties and Applications*, **Vortragsfolien TU München, 1994**
- [Hal00] I. Haltermann: *Design und Simulation unterschiedlicher Heizerstrukturen von resistiven Dünnschicht Gassensoren*, **Studienarbeit Universität Bremen, 2000**
- [Hau97] M. Hausner: *Silizium-basiertes Sensorsystem zur Erfassung von Spurengasen in Luft mittels mikrostrukturierter Multielektroden-Anordnungen*, **Dissertation Universität Bremen, 1997**
- [Hed00] F. Hedrich, S. Billat, W. Lang: *Structuring of membrane sensors using sacrificial porous silicon*, **Sensors & Actuators A, Vol. 84 (2000), Seiten 315 - 323**
- [Hei97] A. Heilig, N. Barsan, U. Weimar, M. Schweizer-Berberich, J.W. Gardner, W. Göpel: *Gas identification by modulating temperatures of SnO₂-based thick film sensors*, **Sensors & Actuators B, Vol. 43 (1997), Seiten 45 - 51**
- [Hel73] F. Hell: *Grundlagen der Wärmeübertragung*, **VDI-Verlag (1973), ISBN 3-18-400284-5**
- [Hel83] K.-H. Hellwege, O. Madelung: *Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, **Springer-Verlag (1983), Volume 17, Subvolume f, Seiten 202 - 204**
- [Her87] R. Herino, G. Bomchil, K. Barla, C. Bertrand: *Porosity and Pore Size Distribution of Porous Silicon Layers*, **Journal of Electrochemical Society, Vol. 134 (1987), Seite 1994**
- [Her89] Hering, Ekbert: *Physik für Ingenieure*, **3. verb. Auflage, VDI-Verlag (1989), ISBN 3-18-400916-5, Seiten 203 - 219**
- [Heu91] A. Heuberger: *Mikromechanik*, **Springer-Verlag (1991), ISBN 3-540-18721-9**
- [Hil96] C. Hillebrecht: *Charakterisierung von Zinnoxid-Gassensoren mittels automatisierten Auswerteverfahren*, **Großes Arbeitsvorhaben Universität Bremen, 1994**
- [Hmb93] W. Heywang, R. Müller, H. Baltes: *Sensorik*, **4. überarbeitete Auflage, Springer-Verlag (1993), ISBN 3-540-19477-0**
- [Hun01] G. Matz, T. Hunte: *Gas-Sensoren-Array mit integrierter Anreicherungs-einheit*, **Internet: <http://www.tu-harburg.de/et1/Emt/>**

- [Kal98] **G. Kaltsas, A.G. Nassiopoulou:** *Frontside bulk silicon micromachining using porous-silicon technology*, **Sensors & Actuators A, Vol. 65 (1998), Seiten 175 - 179**
- [Kin88] **J.A. King:** *Materials Handbook for Hybrid Microelectronics*, **Artech House, Inc Boston, London (1988), ISBN 0-89006-325-7**
- [Koh89] **D. Kohl:** *Surface processes in the detection of reducing gases with SnO₂-based devices*, **Sensors & Actuators, Vol. 18 (1989), Seiten 71 - 113**
- [Kun98] **T. A. Kunt, T.J. McAvoy, R.E. Cavicchi, S. Semancik:** *Optimization of temperature programmed sensing for gas identification using micro-hot-plate sensors*, **Sensors & Actuators B, Vol. 53 (1998), Seiten 24 - 43**
- [Lam94] **W. Lammers:** *Entwurf, Aufbau und Inbetriebnahme eines rechnergesteuerten Meßplatzes zur Charakterisierung von Halbleiter-Chemosensoren*, **Diplomarbeit Universität Bremen, 1994**
- [Lan94] **W. Lang, P. Steiner, A. Richter, K. Marusczyk, G. Weimann, H. Sandmaier:** *Application of porous silicon as a sacrificial layer*, **Sensors & Actuators, Vol. 43 (1994), Seiten 239 - 242**
- [Lan96] **W. Lang, P. Steiner:** *Porous Silicon Technology for Thermal Sensors*, **Sensors and Materials, Vol. 8, No. 6 (1996), Seiten 327 - 344**
- [Lan97] **W. Lang:** *Thermal conductivity of porous silicon*, in **„Properties of Porous Silicon“**, L. Canham (Ed.) **Inspec, IEE, London (1997), Seiten 138 - 142**
- [Lee00] **C.-S. Lee, J.-D. Lee, C.-H. Han:** *A new wide-dimensional freestanding microstructure fabrication technology using laterally formed porous silicon as a sacrificial layer*, **Sensors & Actuators A, Vol. 84 (2000), Seiten 181 - 185**
- [Lee99] **A.P. Lee, B.J. Reedy:** *Temperature modulation in semiconductor gas sensing*, **Sensors & Actuators B, Vol. 60 (1999), Seiten 35 - 42**
- [Leh91] **V. Lehmann, U. Gösele:** *Porous silicon formation: A quantum wire effect*, **Appl. Phys. Lett. 58 (1991), Seite 856**
- [LKP97] **L.M. Landsberger, M. Kahrizi, M. Paranjape:** *Variation of Under-Etched Planes Appearing in Bulk-Micromachined Silicon Using TMAH Etchant*, **Sensors and Materials, Vol. 9 (1997), Seiten 417 - 426**
- [Mac97] **P. Maccagnani, R. Angelucci, P. Pozzi, A. Poggi, L. Dori, G.C. Cardinali, P. Negrini:** *Thick oxidized porous silicon layer as thermo-insulating material for high temperature operating thin an thick film gas sensors*, **Tansducers '97, International Conference on Solid-State Sensors and Actuators, Chicago, 1997**

- [Mat01] **MatWeb.com: The Online Materials Information Resource, Internet: <http://www.matweb.com>**
- [Mat02] **MEMS Clearinghouse: MEMS Material Database (Measurements), Internet: <http://www.memsnet.org/material>**
- [Mat03] **University of Sheffield: WebElementsTM Professional edition, Internet: <http://www.webelements.com>**
- [Mec99] **A. Meckes: Elektromagnetische Mikroventile auf Siliziumbasis zum Einsatz in einem miniaturisierten Luftschadstoffsystem, Dissertation Universität Bremen, 1999**
- [Mer93] **A. Merlos, M. Acero, M.H. Bao, J. Bausells, J. Esteve: TMAH/IPA anisotropic etching characteristics, Sensors & Actuators A, Vol. 37 - 38 (1993), Seiten 737 - 743**
- [Miz95] **J. Mizsei: How can sensitive and selective semiconductor gas sensors be made?, Sensors & Actuators B, Vol. 23 (1995), Seiten 173 - 176**
- [MKS96] **MKS Instruments: Benutzerhandbuch 1259C/2259C Gasflußregler, MKS Instruments Deutschland GmbH (1996)**
- [Mok00] **W. Mokwa: Advanced Sensors and Microsystems on SOI, International Journal of High Speed Electronics and Systems, Vol. 10, No. 1 (2000), Seiten 147 - 153**
- [Möl95] **S. Möller, J. Lin, E. Obermeier: Material and design considerations for low-power microheater modules for gas-sensor applications, Sensors & Actuators B, Vol. 24 - 25 (1995), Seiten 343 - 346**
- [Mos92] **P.T. Moseley: Materials selection for semiconductor gas sensors, Sensors & Actuators B, Vol. 6 (1992), Seiten 149 - 156**
- [Nak97] **S. Nakano, R. Maeda, K. Yamanaka: Evaluation of the Elastic Properties of a Cantilever Using Resonant Frequencies, Journal of Applied Physics, 36 (1997), Seiten 3265 - 3266**
- [Nat95] **C. Di Natale, S. Marco, F. Fabrizio, A. D'Amico: Sensor-array calibration time reduction by dynamic modelling, Sensors & Actuators B, Vol. 24 - 25 (1995), Seiten 578 - 583**
- [Nor01] **U. Nordbrock: persönliche Mitteilungen, FB4, Universität Bremen, 2001**
- [Ohn93] **H. Ohnishi, H. Sasaki, T. Matsumoto, M. Ippommatsu: Sensing mechanism of SnO₂ thin film gas sensors, Sensors & Actuators B, Vol. 13 - 14 (1993), Seiten 677 - 678**

- [Rei96] **N. Reitmeier:** *Temperaturtransienter Betrieb von Galliumoxid-Dünnschichtsensoren*, **Dissertation Universität der Bundeswehr München, 1996**
- [Ren00] **S. Renard:** *Industrial MEMS on SOI*, **Journal of Micromechanics and Microengineering**, Vol. 10 (2000), **Seiten 245 - 249**
- [Ret80] **T.F. Retajczyk, A.K. Sinha:** *Elastic Stiffness and Thermal Expansion Coefficients of Various Refractory Silicides and Silicon Nitride Films*, **Thin Solid Films**, 70 (1980), **Seiten 241 - 247**
- [Rit99] **Z.M. Rittersma:** *Microsensor Applications of Porous Silicon*, **Dissertation Universität Bremen, 1999**
- [Sak00] **K. Sakaguchi, T. Yonehara:** *SOI Wafer in Canon*, **Section 2, Chapter 2, Part 7, Extra Issue of Electric Journal in Japanese, to be published „Semiconductor Plants, Equipments and Materials (Year 2000 Issue)“**
- [Sat00] **N. Sato, S. Ishii, T. Yonehara:** *CVD-Epitaxial Growth on Porous Si for Eltran SOI-Epi wafers*, **Spring meeting of the Electrochemical Society (2000), Toronto**
- [Sbe95] **G. Sberveglieri:** *Recent developments in semiconducting thin-film gas sensors*, **Sensors & Actuators B**, Vol. 23 (1995), **Seiten 103 - 109**
- [Sch97] **H.-J. Schmidt:** *Wirkdruck-Durchflußmessung und Druckmessung auf der Basis mikromechanischer piezoresistiver Sensoren*, **Dissertation Universität Bremen, 1997**
- [Sei91] **H. Seidel, L. Csepregi, A. Heuberger, H. Baumgärtel:** *Anisotropic Etching of Crystalline Silicon in Alkaline Solutions I. Orientation Dependence and Behaviour of Passivation Layers*. **Journal of Electrochemical Society**, Vol. 137 (1991) No. 11, **Seiten 3612 - 3626**
- [Sha99] **R.E. Shaffer, S.L. Rose-Phersson, R.A. McGill:** *A comparison study of chemical sensor array pattern recognition algorithms*, **Analytica Chimica Acta**, Vol. 384 (1999), **Seiten 305 - 317**
- [Shu92] **H.V. Shurmer, J.W. Gardner:** *Odour discrimination with an electronic nose*, **Sensors & Actuators B**, Vol. 8 (1992), **Seiten 1 - 11**
- [Sil01] **D. Silber:** *persönliche Mitteilungen*, **Universität Bremen, 2001**
- [Smi92] **R.L. Smith, S.D. Collins:** *Porous silicon formation mechanism*, **Journal of Applied Physics** 71 (1992), **Seite R1**
- [Spl98] **A. Splinter:** *Poröses Silizium als Opferschicht für mikromechanische Schwingstrukturen*, **Diplomarbeit Universität Bremen, 1998**
- [Ste92] **P. Steiner:** *Strukturierung durch poröses Silizium in der Mikromechanik*, **Diplomarbeit Universität München, 1992**

- [Ste93] **P. Steiner, A. Richter, W. Lang:** *Using porous silicon as a sacrificial layer*, **Journal of Micromechanic and Microengineering**, Vol. 3 (1993), Seiten 32 - 36
- [Ste95] **K. Steiner, Y. Boubnov, W. Göpel:** *SnO₂-Gassensoren in Dünnschicht-technologie*, **Technisches Messen**, Vol. 62 (1995), Seiten 145 - 151
- [Sto01] **U. Storm:** *Entwicklung eines mehrfunktionalen Gassensorsubstrates zur Optimierung der Gasselektivität*, **Dissertation Universität Bremen, 2001**
- [Stü01] **J. Stürmann:** *Entwicklung und Realisierung einer Vorkonditionierungseinheit für Gase auf der Basis einer porösen Membran aus Silizium*, **Diplomarbeit Universität Bremen, 2001**
- [Sue93] **J.S. Suehle, R.E Cavicchi, M. Gaitan, S. Semancik:** *Tin Oxide Gas Sensors Fabricated Using CMOS Micro-Hotplates an In-Situ Processing*, **IEEE-Electron Device Letters**, Vol. 14, No. 3 (1993), Seiten 118 - 120
- [Tab92] **O. Tabata, R. Asahi, H. Funabashi, S. Sugiyama:** *Anisotropic etching of silicon in TMAH solutions*, **Sensors & Actuators A**, Vol. 34 (1992), Seiten 51 - 57
- [Tho97] **J.T.L. Thong, W.K. Choi, C.W. Chong:** *TMAH etching of silicon and the interaction of etching parameters*, **Sensors & Actuators A**, Vol. 63 (1997), Seiten 243 - 249
- [Tou70a] **Touloukian, Powell, Ho, Klemens:** *Thermophysical Properties of Materials, Thermal Conductivity, The TPRC Data Series Volume 1*, 1970
- [Tou70b] **Touloukian, Powell, Ho, Klemens:** *Thermophysical Properties of Materials, Thermal Conductivity, The TPRC Data Series Volume 2*, 1970
- [Trä98] **H.-R. Tränkler, E. Obermeier:** *Sensortechnik - Handbuch für Praxis und Wissenschaft*, **Springer-Verlag (1998)**, ISBN 3-540-58640-7
- [Udr00] **F. Udrea, D. Setiadi, J.W. Gardner, J. A. Covington, T. Dogaru, C.C. Lu:** *A Novel Class of Smart Gas Sensors Using CMOS Micro-Heaters Embedded in an SOI Membrane*, **Eurosensors XIV, The 14th European Conference on Solid-State Transducers, Copenhagen, 2000**
- [Ulr93] **R.K. Ulrich, Z. Gankai:** *A New Apparatus for Measuring the Ultimate Strain of Thin Films*, **Thin Solid Films**, 224 (1993), Seiten 63 - 68
- [Wyc01] **M. Wycisk:** *Integration von galvanisch realisierten Sensorstrukturen auf mikroelektronischen CMOS-Schaltungen*, **Dissertation Universität Bremen, 2001**

- [Yon95] **T. Yonehara, K. Sakaguchi, N. Sato:** *Epitaxial layer transfer by bond and etch-back of porous silicon*, **Proceedings of the Third International Symposium on Semiconductor Wafer Bonding, Pennington, NJ, USA, 1995**
- [Zei97] **A. Zeitschel:** *Entwicklung einer mikromechanischen Strukturierungsmethode unter Verwendung von porösem Silizium als Opferschicht*, **Diplomarbeit TU München, 1997**
- [Zei99] **A. Zeitschel, A. Friedberger, W. Welser, G. Müller:** *Breaking the isotropy of porous silicon formation by means of current focusing*, **Sensors & Actuators A, Vol. 74 (1999), Seiten 113 - 117**
- [Zha89] **X.G. Zhang, S.D. Collins, R.L. Smith:** *Porous Silicon Formation and Electropolishing of Silicon by Anodic Polarization on HF Solution*, **Journal of Electrochemical Society, Vol. 136 (1989), Seite 1561**

Projektarbeiten:

- Karsten Lege** *Ätzzratenmessungen unter Verwendung einer Ätzdose bei den wäßrigen Lösungen von Tetramethylammoniumhydroxid und Kaliumhydroxid bei Silizium (1999)*
- Stefan Junge** *Literaturrecherche über elektronische Nasen, Sensorarrays und den temperaturtransienten Betrieb von resistiven Gassensoren (2000)*

Studienarbeiten:

- Björn Bischoff** *Einzelprozeßentwicklung und theoretische Betrachtung der Wärmeübergänge am Beispiel eines Low-Power Gassensors auf Membranbasis (1999)*
- Inge Haltermann** *Design und Simulation unterschiedlicher Heizerstrukturen von resistiven Dünnschicht Gassensoren (2000)*
- Stefan Junge** *Entwicklung einer chromatographischen Kapillare in Siliziumtechnologie zur Verbesserung der Selektivität eines resistiven Gassensorsystems (2001)*

Diplomarbeiten:

- Björn Bischoff** *Entwicklung einer intelligenten Auswerteeinheit für resistive Gassensoren (2000)*
- Stefan Junge** *Mikrosystemtechnische Realisierung einer gaschromatographischen Kapillare als Teilkomponente eines Luftgüteüberwachungssystems (2002)*

Teile dieser Arbeit wurden bereits auf Konferenzen und Messen vorgetragen oder in Fachzeitschriften und Büchern veröffentlicht:

- [1] **O. Bartels, O. Kayser, J. Binder:** *Künstliche Nase oder Mikrogaslabor?*, **Sensormagazin Nr. 3, 1997, Seiten 16 - 17**
- [2] **U. Storm, O. Bartels, J. Binder:** Sensitivity Enhancement for Resistive Gas Sensors by External Electrical Fields, **Sensor '99, Nürnberg, Mai 1999, Proceedings: Volume 2, Seiten 487 - 491**
- [3] **O. Bartels, A. Splinter, U. Storm, J. Binder:** *Thick porous silicon layers as sacrificial material for low power gas sensors*, **SPIEs MICRO/MEMS '99, Queensland/Australia, Oktober 1999 Proceedings: Volume 3892, Seiten 184 - 191**
- [4] **A. Splinter, O. Bartels, W. Benecke:** *Thick porous silicon sacrificial layer formation using implanted mask technology*, **8th International Meeting on Chemical Sensors, Basel, Juli 2000, Abstract Book, Seite 207**
- [5] **U. Storm, O. Bartels, J. Binder:** *A smart resistive gas sensor with elimination and utilization of parasitic electric fields*, **8th International Meeting on Chemical Sensors, Basel, Juli 2000, Abstract Book, Seite 499**
- [6] **A. Splinter, O. Bartels, W. Benecke:** *Thick porous silicon sacrificial layer formation using implanted mask technology*, **SPIEs Micro-machining and Microfabrication, Santa Clara, September 2000**
- [7] **U. Storm, O. Bartels, J. Binder:** *A resistive gas sensor with elimination and utilization of parasitic electric fields*, **Sensors & Actuators B 77 (2001), Seiten 529 - 533**

- [8] **A. Splinter, O. Bartels, W. Benecke:** *Thick porous silicon formation using implanted mask technology*, **Sensors & Actuators B 76 (2001), Seiten 354 - 360**
- [9] **A. Splinter, J. Stürmann, O. Bartels, W. Benecke:** *Micro Membrane Reactor: A flow-through membrane for gas pre-combustion*, **Transducers '01, München, Juni 2001**
- [10] **A. Splinter, J. Stürmann, O. Bartels, W. Benecke:** *Micro Membrane Reactor: A flow-through membrane for gas pre-combustion*, **Sensors & Actuators B 83 (2002), Seiten 169 - 174**
- [11] **M. Hausner, U. Storm, O. Bartels, J. Binder:** *Multielectrode Micro-machined Gas Sensors, A New Approach for Resistive Gas Sensors*, **to be published in Kluwer-Verlag**

Ich möchte mich bedanken

- bei Herrn Prof. Dr. Josef Binder für die Betreuung der Promotion, die Unterstützung bei der Umsetzung und das stete Interesse am Fortschreiten der Arbeit.
- bei Herrn Prof. Dr. Wolfgang Benecke für die Unterstützung der Arbeit und die Übernahme des Korreferats.
- bei Herrn Prof. Dr. Dieter Silber und Herrn Dr. habil. Maximilian Fleischer für die freundliche Bereitschaft, dem Kolloquium als Prüfer beizuwohnen.
- bei meinen Bürokollegen Uwe Storm (...das halten die Membranen nie aus...) und Martin Hausner (...Du mußt das mal so sehen...), für die Einführung in die Gassensorik am IMSAS und die gute Zusammenarbeit.
- bei meiner Bürokollegin Alexandra Splinter (...Du willst doch wohl noch nicht gehen?...) für die gute Zusammenarbeit bei der Entwicklung der Opferschicht-technologie und das sehr nette Miteinander.
- bei Martin Süssenguth für das Erstellen zahlreicher REM-Aufnahmen und die Unterstützung bei jeglichen Problemen elektronischer Herkunft.
- bei Elke Krüger (...macht 5 Mark 60...) und Corien Meijvogel für die nette und zuvorkommende Unterstützung bei der Lösung von organisatorischen und logistischen Problemen die zum Unialltag dazugehören.
- bei André Bödeker (...na mien Jung...) für die Hilfestellungen bei der Prozeßentwicklung und für die geduldigen Erläuterung der chemischen Zusammenhänge.
- bei Ibo Ersöz und Ingrid Michels (...was macht Dein Weihnachtsgeschenk?...), die mit ihrer Unterstützung im Bereich der AVT zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.
- bei Björn Bischoff (...es gibt da ein kleines Problem mit den Sensoren...) und Stefan Junge (...aber morgen komme ich ganz früh...) für die Lösung von Netzwerk- und PC-Problemen jeglicher Art und die tatkräftige Mitarbeit im Team der Gassensorik im Rahmen von Hilfskraftverträgen, Projekt-, Studien, und Diplomarbeiten.
- bei Inge Haltermann und Karsten Lege für die Ergebnisse ihrer Studien- bzw. Projektarbeiten.
- bei meinen Doktorandenkollegen für die zahlreichen, fachlichen Diskussionen und das tolle Miteinander.
- bei allen bisher nicht genannten Kollegen vom IMSAS und vom MCB für die tatkräftige Unterstützung meiner Arbeit und das nette Arbeitsklima.

O. Bartels

Bremen, im März 2002