

# Neuartiges Sensorprinzip für mikrostrukturierte Gassensoren

*Martin Schreivogel*<sup>1,2</sup>, *Denis Kunz*<sup>1</sup>, *Ralf-Roman Rosenberger*<sup>1</sup>, *Wolfgang Menesklou*<sup>2</sup>, *Ellen Ivers-Tiffée*<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Robert Bosch GmbH, Corporate Research, Postfach 106050, 70049 Stuttgart, Germany  
martin.schreivogel@de.bosch.com

<sup>2</sup> Karlsruher Institut für Technologie, Institute of Materials for Electrical and Electronic Engineering, Adenauerring 20b, 76131 Karlsruhe

## Abstract:

Ein neuartiger mikrostrukturierter Gassensor, der auf der Polarisierbarkeit dünner Schichten basiert wird vorgestellt. Die Metall-Isolator-Metall (MIM) Struktur ist extrem einfach aufgebaut, aber trotzdem sensitiv auf weniger als 3 ppm Wasserstoff. Das zu Grunde liegende Funktionsprinzip ist durch die Wahl geeigneter Elektroden auf andere Gase übertragbar. Der Grund für die gasinduzierte Impedanzänderung der Strukturen ist die spannungsabhängige Permittivität der verwendeten Dünnschichten. Gasspezies, die an der Elektroden-Dielektrikum-Grenzfläche adsorbieren, führen zu einer Austrittsenergieänderung bzw. einem Spannungsoffset und somit einer Änderung der gemessenen Kapazität bzw. Impedanz.

**Key words:** Gassensor, Wasserstoff, dielektrische Dünnschicht, Polarisation, mobile Ionen

## Einleitung

Miniaturisierte Gassensoren finden vielseitige Anwendungen in der Sicherheits-, Gebäude-, und Medizintechnik, aber auch Verbraucherelektronik. Ziel ist es dabei, zuverlässige und kostengünstige Sensoren zu entwickeln, die eine geringe Leistungsaufnahme und hohe Integrierbarkeit aufweisen.

Wir stellen ein neu entwickeltes Sensorprinzip auf der Basis polarisierbarer Dünnschichten vor [1]. Der Aufbau der Metall-Isolator-Metall (MIM) Strukturen ist extrem einfach. Da es sich im Wesentlichen um Kondensatoren handelt, ist eine Gasabhängigkeit der Kapazität zunächst überraschend. Nach der Erläuterung der Strukturen und deren Sensitivität soll deshalb eine umfassende Darstellung der elektrischen Charakterisierung mittels Impedanzmessungen und die daraus resultierende Modellbildung erfolgen.

## Sensoraufbau und Gassensitivität

Die Sensoren bestehen aus einer dielektrischen Dünnschicht zwischen zwei Platinelektroden auf einem Saphirsubstrat (siehe Fig. 1). Als Dielektrikum wurden 60 nm PECVD-SiO<sub>2</sub> oder ein Stapel aus 40 nm SiO<sub>2</sub> und 20 nm ALD-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verwendet. Um ein möglichst einfaches Modellsystem zu erhalten,

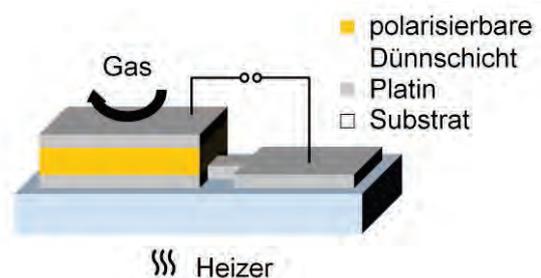


Fig. 1. Schematische Darstellung eines Metall-Isolator-Metall Gassensors.

wurde als Gaselektrode eine dichte Schicht gesputtertes Platin verwendet.

Die Proben wurden auf 350°C aufgeheizt und mit verschiedenen Gasen vor einem Stickstoffhintergrund beaufschlagt. Dabei wurde kontinuierlich die Impedanz bei einer Frequenz von 100 Hz gemessen (siehe Fig. 2). Man erkennt deutliche Signale für Wasserstoff und Ammoniak. Andere Gase, die keinen Wasserstoff enthalten, wie NO und NO<sub>2</sub>, werden nicht detektiert. Das Gassignal eines Sensors als Funktion der Wasserstoffkonzentration im Testgas ist in Fig. 3 gezeigt. Die Kennlinie deutet auf einen vordergründig adsorptiven Signalbildungsmechanismus hin. Die gefittete Kurve folgt der Gleichung

$$\Delta Z'' = a \cdot c_{\text{H}_2}^b \quad (1),$$

wobei  $c_{\text{H}_2}$  die Wasserstoffkonzentration ist und  $a$  sowie  $b$  Konstanten sind. Dies entspricht also einer Freundlich'schen Adsorptionsisotherme [2].

Um die Wirkungsweise der MIM-Bauelemente genauer zu verstehen, wurden Impedanzmessungen durchgeführt, die im nächsten Abschnitt erläutert werden.

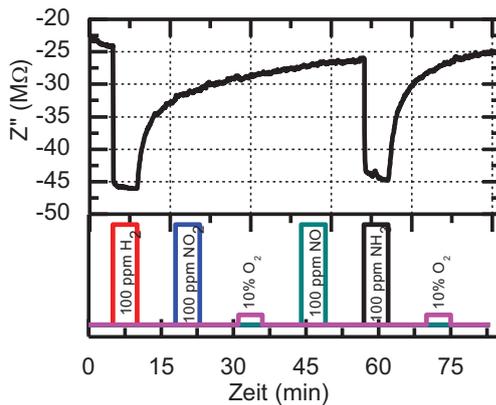


Fig. 2. Imaginärteil der gemessenen Impedanz einer MIM Struktur in verschiedenen Gasatmosphären. Es ist ein deutliches Signal für Wasserstoff und Ammoniak zu erkennen.

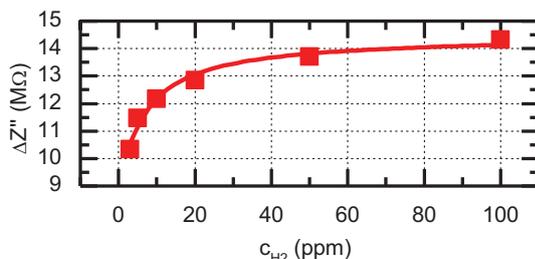


Fig. 3. Änderung des Imaginärteils der Impedanz einer  $\text{SiO}_2$ -MIM-Struktur als Funktion der Wasserstoffkonzentration im Testgas.

### Ursprung der gasabhängigen Kapazität

Fig. 4 zeigt Impedanzspektren einer MIM-Struktur für verschiedene Vorspannungen. Für betragsmäßig relativ große Spannungen zeigen die Spektren das Verhalten eines idealen Kondensators mit geringem Leckstrom (senkrechte Linie in der komplexen Ebene). In einem mittleren Spannungsbereich um ca. 0,6 V erscheint ein zusätzlicher Halbkreis der einem Polarisationsmechanismus zugeordnet werden

kann. Dieser tritt nur bei erhöhten Temperaturen ab ca. 200 °C auf und hat eine Zeitkonstante von ungefähr 1 s. Aufgrund dieser Werte wird angenommen, dass es sich hierbei um eine Raumladungspolarisation mobiler Ionen, wie etwa  $\text{Na}^+$ , in den oxidischen Dünnschichten handelt [3]. Bei betragsmäßig großen Vorspannungen sind diese auf einer Seite der Oxidschicht gepinnt und tragen nicht zur gemessenen Kapazität bei. Verschwindet das eingeprägte statische Feld im Oxid, können sich die Ionen bei genügend hohen Temperaturen, angeregt durch das zur Impedanzmessung angelegte Wechselspannungssignal, in der Schicht hin und her bewegen und erzeugen so einen Umladungsstrom. Dass die größtmögliche Beweglichkeit in diesem Beispiel nicht bei 0 V sondern 0,6 V extern angelegter Spannung erreicht wird, ist auf leichte Austrittsenergieunterschiede der verwendeten Elektroden oder feste Ladungen z.B. an den Grenzflächen zurückzuführen.

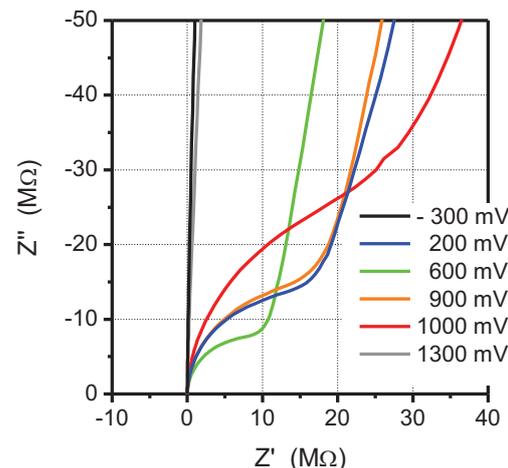


Fig. 4. Impedanzspektren einer MIM-Struktur bei verschiedenen Vorspannungen. Die Messungen wurden in Stickstoff bei einer Temperatur von 350 °C und in einem Frequenzbereich von 100 mHz bis 100 kHz durchgeführt.

Ausgehend von dem beschriebenen Wissen über die Polarisierungseffekte in dem Material wurde auch der Einfluss der Gasbeaufschlagung anhand von Impedanzspektren untersucht (siehe Fig. 5). Beim Vergleich der Messungen erkennt man, dass der Wasserstoff einen ähnlichen Effekt hat, wie eine zusätzliche Vorspannung von ca. 400 mV. Dies führt zu der Modellvorstellung, dass der Wasserstoff durch die obere Platinelektrode hindurch diffundiert und an der Platin-Dielektrikum-Grenzfläche in Form einer entstehenden Dipolschicht zu einer Potentialänderung führt. Dieser Effekt ist auch Grundlage der Signalbildung an Lundström-ChemFETs [5, 6, 7].

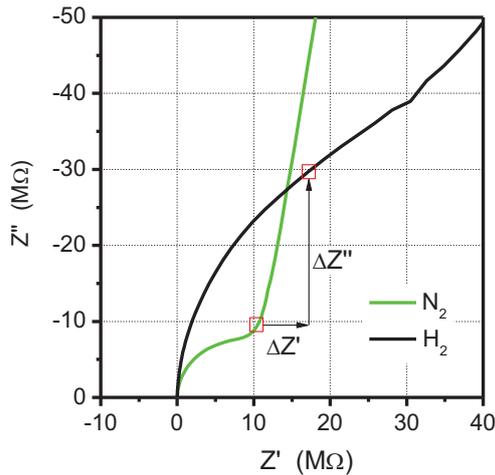


Fig. 5. Impedanzspektren einer MIM-Struktur in reinem Stickstoff und in Stickstoff mit 100 ppm  $H_2$ . Die Vorspannung war in beiden Fällen 600 mV. Die Messpunkte bei 100 Hz sind rot markiert.

### Potenzial für selektive Gasmessungen

Aus dem bisherigen Verständnis der ablaufenden Prozesse ergibt sich unmittelbar, dass das Gassignal vom verwendeten Arbeitspunkt abhängen muss. Bei großen Vorspannungen ist zum Beispiel kein Signal zu erwarten, da dann alle mobilen Ionen schon auf einer Seite des Dielektrikums gepinnt sind und eine zusätzliche gasinduzierte Potentialänderung daran kaum etwas ändert. Weiterhin sollte das Vorzeichen der Impedanzänderung davon abhängen, ob bei Spannungen über oder unter dem Beweglichkeitsmaximum der Ionen gemessen wird. Dieser Effekt ist in Fig. 6 und 7 gezeigt.

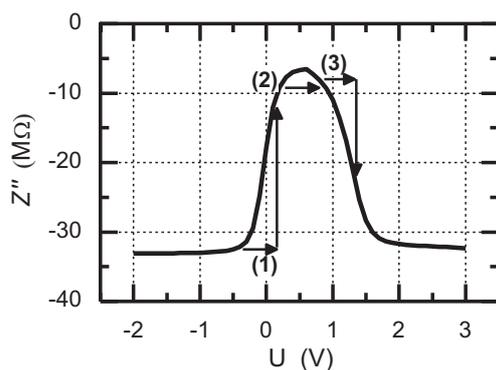


Fig. 6. Imaginärteil der Impedanz als Funktion der angelegten Vorspannung. Bei ca. 0,6 V ist die Beweglichkeit der Ionen am höchsten, die Impedanz also betragslich am kleinsten. Die Pfeile (1) bis (3) gehören zu den Gasmessungen bei verschiedenen Arbeitspunkten in Fig. 7.

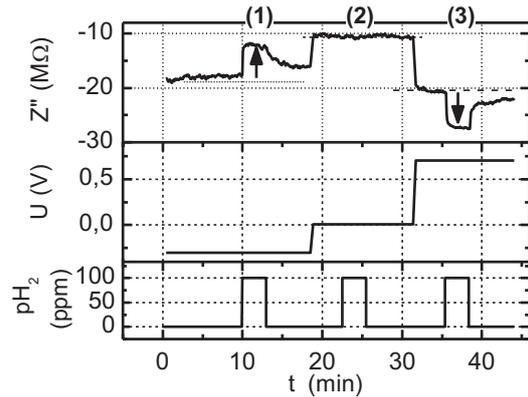


Fig. 7. Vorspannungsabhängige Gasmessung mit einer MIM-Struktur. Je nach gewähltem Arbeitspunkt ändert sich die Polarität des Signals oder es verschwindet ganz (siehe auch Fig. 6).

Bei Verwendung einer porösen Elektrode, die es neben Wasserstoff auch anderen Gasspezies erlaubt, an die Elektroden-Dielektrikum-Grenzfläche zu gelangen, könnte demzufolge durch die Wahl des Arbeitspunktes eine gewisse Selektivität erzielt werden. Wählt man einen relativ niedrigen Arbeitspunkt - im Beispiel aus Fig. 6 ca. -0,5 V - erzeugen nur Gase, die zu einer positiven Austrittsarbeitsänderung führen ein Signal. Umgekehrt verhält es sich für Gase die zu einer negativen Austrittsarbeitsänderung führen bei Spannungen von ca. 1,5 V. Darüber hinaus könnte das Aufbringen von Elektrodenmaterialien, an denen nur bestimmte Gase bevorzugt adsorbieren zu verbesserter Selektivität führen.

### Zusammenfassung und Ausblick

Wir präsentieren einen neuartigen Signalwandler für adsorptive Gassensoren. Das Messprinzip zeichnet sich durch einen sehr einfachen Aufbau der Bauelemente aus, dies führt zu geringen Kosten und einer hohen Integrierbarkeit. Ein erstes Modell für den Signalbildungsmechanismus an den MIM-Strukturen wurde erarbeitet. Das genaue Verständnis der zu Grunde liegenden Prozesse, die Kalibrierbarkeit und die Langzeitstabilität sind Gegenstand aktueller Untersuchungen.

Darüber hinaus ist die Verwendung anderer Elektrodenmaterialien sowie von dielektrischen Ferroelektrika, die eine ausgeprägte spannungsabhängige Permittivität zeigen in Planung. Dies könnte zu einer deutlichen Verringerung der nötigen Betriebstemperatur und einer Erhöhung der Messfrequenz führen.

### Danksagung

Die Autoren bedanken sich bei der Firma MicroGaN GmbH für die Prozessierung der verwendeten

Proben und beim Bundesministerium für Bildung und Forschung für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des öffentlich geförderten Projekts InoSens.

### Quellen

- [1] M. Schreivogel, D. Kunz, R. Rosenberger, W. Menesklou, E. Ivers-Tiffée, Metal-Insulator-Metal Gas Sensor Based on Polarizable Thin Films, *SENSORDEVICES 2013*, 122-127; ISBN: 978-1-61208-297-4
- [2] F. C. Tompkins, Chemisorption of Gases on Metals, *Academic Press*, 1978
- [3] F. Argall, A.K. Jonscher, Dielectric properties of thin films of aluminium oxide and silicon oxide, *Thin Solid Films* 2, 185-210 (1968), doi: 10.1016/0040-6090(68)90002-3
- [4] I. Lundström, M. S. Shivaraman, C. M. Svensson, A hydrogen-sensitive Pd-gate MOS transistor, *Journal of Applied Physics* 46, 3876-3881 (1975), doi: 10.1063/1.322185
- [5] I. Lundström, H. Sundgren, F. Winqvist, M. Eriksson, C. Krantz-Rülcker, A. Lloyd-Spetz, Twenty-five years of field effect gas sensor research in Linköping, *Sensors and Actuators B: Chemical* 121, 247-262 (2007), doi: 10.1016/j.snb.2006.09.046
- [6] J. Schalwig, P. Kreisl, S. Ahlers, G. Muller, Response mechanism of SiC-based MOS field-effect gas sensors, *Sensors Journal, IEEE* 2, 394-402 (2002). doi: 10.1109/JSEN.2002.806214