

MEMS-basierter Ga₂O₃- Hochtemperatur-Gassensor

Roland Pohle¹, Matthias Schreiter¹, Harry Hedler¹

*¹Siemens AG, Corporate Technology
Otto-Hahn-Ring 6, Munich, Germany*

Zusammenfassung

Im Rahmen des von ENIAC geförderten Projektes "Environmental Sensors for Energy Efficiency" (ESEE) werden Möglichkeiten für eine weitere Verringerung des Energiebedarfs in Gebäuden durch Verwendung neuartiger vernetzter Sensorik untersucht. Ein dabei für die Detektion von unerwünschten Raumlufbestandteilen verfolgter technologischer Weg ist die Miniaturisierung von Hochtemperatur-Gassensoren unter Verwendung serientauglicher MEMS-Prozesse. Das hier beschriebene neuartige Sensorelement beruht auf der Messung des bei Temperaturen > 600°C gasabhängigen elektrischen Widerstands von Ga₂O₃. Ziel ist dabei, eine miniaturisierte Sensorstruktur zu schaffen, mit deren Hilfe die für diese Messung notwendige Betriebstemperatur von 600°C-850°C mit möglichst geringer elektrischer Heizleistung erreicht werden kann und die zudem sehr kostengünstig hergestellt werden kann. Als Richtgrößen für die wichtigsten Sensoreigenschaften (Gassensitivitäten, Ansprechzeiten, Signalstabilität) dienen dabei die des bereits kommerziell eingesetzten keramischen Ga₂O₃- Sensorelements.

Keywords: Gassensor, MEMS, Hochtemperatur, Metalloxid, Ga₂O₃

Einleitung

Gassensoren auf der Basis halbleitender Metalloxide sind eine seit Jahrzehnten etablierte Technik, die eine weite Verbreitung im verschiedenen Anwendungsfeldern gefunden haben. Bei dieser Sensor-Technologie wird die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit ausgewertet, die sich bei Kontakt mit dem Zielgas einstellt. Zwei entscheidende Nachteile behindern die weitere Verbreitung dieser kostengünstigen Technologie: Zum einen bedingen die erforderlichen Betriebstemperaturen von ca. 200°C – 800°C eine vergleichsweise hohe Leistungsaufnahme von bis zu einem Watt. Die für die Heizung nötige elektrische Leistung konnte durch die Einführung siliziumnitrid-basierter Membranen für SnO₂-Sensoren bereits auf weniger als 50mW reduziert werden, allerdings ist die Betriebstemperatur dieser Membranen auf <500°C beschränkt. Zum anderen weisen derartige Sensoren i.a. eine nur geringe Gasselektivität auf, was ebenfalls die Einsetzbarkeit in Anwendungen mit hohen Anforderungen hinsichtlich der Selektivität einschränkt.

Neben dem den Markt der Metalloxid-Sensoren dominierenden SnO₂ als gassensitives Material haben sich auf anderen Metalloxiden basierende Sensoren mehr und

mehr etabliert. So bieten Sensoren auf der Basis von Ga₂O₃ aufgrund der hohen Temperaturstabilität dieses Materials die Möglichkeit, im Temperaturbereich von 600°C – 800°C ablaufende Reaktionen für die Gasdetektion in vielfältigen Anwendungen zu nutzen [1]. In verschiedenen Sensorvarianten wird Ga₂O₃ z.B. zur Detektion von Methan [2], Kohlenmonoxid [3], Wasserstoff [4], Ozon [5] und Sauerstoff [6] eingesetzt. Da die für die Nutzung dieser Sensoreffekte nötigen Betriebstemperaturen bisher nur mit keramischen Sensortechnologien zuverlässig erreicht werden können, sind die Möglichkeiten zur Miniaturisierbarkeit derartiger Sensoren und damit zur Reduktion der zu deren Betrieb nötigen Heizenergie begrenzt.

Um diese Limitierung aufzuheben, wird in der vorliegenden Arbeit ein neuartiger, auf Siliziumtechnologie und etablierten MEMS-Prozessen basierender Metalloxid-Gassensor vorgestellt, der erstmals einen stabilen Betrieb bei Temperaturen bis 800°C erlaubt und aufgrund der Verwendung von Ga₂O₃ als gassensitivem Material neue Möglichkeiten hinsichtlich der gassensitiven Eigenschaften im Vergleich zu SnO₂ bietet.

Das dem hier vorgestellten Sensor zugrunde liegende MEMS-Design erlaubt die Herstellung des Sensors mit großserientauglichen Prozessen und beruht auf einer strukturierten,

nur wenige μm dicken Si-Membran, bei der die aktive beheizte Sensorfläche an dünnen Zuführungen aufgehängt ist, um eine möglichst effektive thermische Entkopplung der Membran zu erreichen (Abbildung 1).

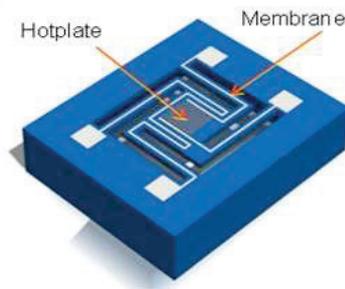


Abb. 1: Schematische Darstellung des MEMS-Sensordesigns

Ein diesem Konzept entsprechend hergestellter Sensor mit einer Membranfläche von $750 \times 750 \mu\text{m}$ ist in Abb. 2 gezeigt. Die Leiterbahnen für die resistive Heizung der Membran und die Messelektroden sind in Platin ausgeführt, um eine ausreichende Stabilität im Langzeitbetrieb bei Betriebstemperaturen bis 800°C zu gewährleisten.

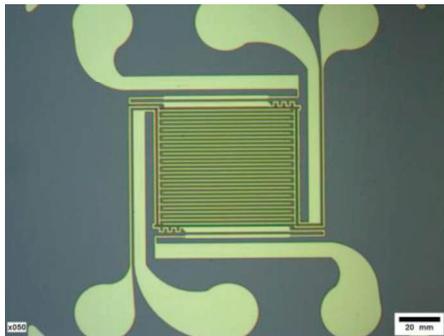


Abb. 2: Lichtmikroskop-Aufnahme eines MEMS-basierter Ga_2O_3 -Gassensors. Der Bereich der beheizten Membran ist mit einer Markierung gekennzeichnet.

Die als gassensitive Element verwendete Ga_2O_3 -Schicht wurde im Sputterverfahren mit einer Schichtdicke von $1 \mu\text{m}$ hergestellt. Um einen definierten Kristallinitätszustand der Schicht in der $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ -Phase zu erreichen, wurden die Sensoren nach Abscheidung der sensitiven Schicht bei 1050°C für 10h kalziniert.

Experimentelles Vorgehen

Die Sensorheizung wurde für die Untersuchung der Gassensitivität mit Spannungspulsen von 300msec Dauer und einem Intervall von 2000msec bis 5000msec betrieben. Die Charakterisierung der gassensitiven Eigenschaften wurde an einem

automatisierten Sensorprüfstand in synthetischer Atmosphäre mit 20% Sauerstoff und 45% relativer Feuchte bei einem kontinuierlichen Gesamtgasfluß von 1 l/min durchgeführt. Die zu untersuchende Zielgase wurden in der gewünschten Konzentration zudosiert.

Charakterisierung

Die elektrische Energie, die aufgewendet werden muss, um die Sensormembran auf die nötigen Betriebstemperaturen von 600°C - 800°C zu heizen, bestimmt entscheidend den Gesamtenergiebedarf des Sensors. In Abbildung 3 ist die zum Erreichen einer Sensortemperatur von 750°C nötige elektrische Leistung als Funktion der Sensorgröße dargestellt. Die experimentell ermittelte Leistung im Dauerbetrieb liegt im Bereich von 220mW bis 600mW, was sich mit den Ergebnissen vorangegangener Simulationen in Deckung bringen lässt.

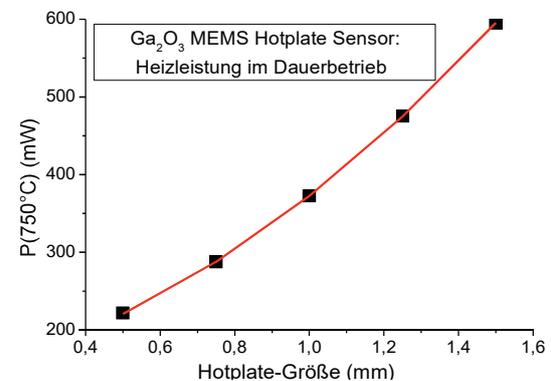


Abb. 3: Für das Erreichen der Betriebstemperatur benötigte Heizleistung im Dauerstrichbetrieb als Funktion der Membrangröße.

Die nach Anlegen einer konstanten Heizspannung zum Erreichen der Betriebstemperatur nötige Aufheizzeit bewegt sich je nach Durchmesser der Sensormembran zwischen 50msec und 100msec (Abb. 4). Um die Leistungsaufnahme im Betrieb zu verringern, wird der Sensor nicht kontinuierlich auf Betriebstemperatur gehalten, sondern im Pulsbetrieb geheizt. Wird z.B. die Heizung pro Messzyklus nur für 100msec betrieben, was für das Erreichen einer stabilen Temperatur und die Auslesung des Sensorsignals ausreichend ist, und ein Signal alle 10 sec ermittelt, kann die mittlere Betriebsleistung auf 2 - 5 mW reduziert werden.

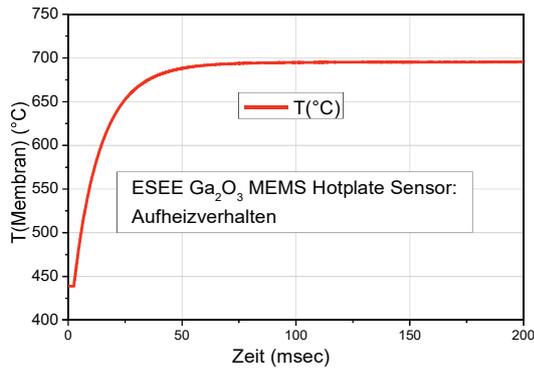


Abb. 4: Aufheizverhalten für das Erreichen einer Hotplate-Temperatur von 700°C bei Anlegen einer konstanten Heizspannung

Neben dem Energiebedarf ist die erzielbare Langzeitstabilität ein wesentliches Kriterium für die industrielle Einsetzbarkeit des Sensorelements. Um eine Abschätzung der Stabilität des geheizten Sensorelements zu ermöglichen, wurde ein beschleunigter Alterungstest über 3 Millionen Schaltzyklen durchgeführt (Abb. 5). Zu Beginn des Tests wurde eine leichte Abnahme des Heizerstroms beobachtet, die bei einer Nenntemperatur von 750°C einer Temperaturänderung von <math><5^\circ\text{C}</math> entspricht und somit zu keiner merklichen Beeinflussung des Sensorverhaltens führt. Aus dem Gesamtverlauf des Tests kann eine Lebensdauer von mehr als 4 Jahren für Anwendungen in Raumluft abgeschätzt werden.

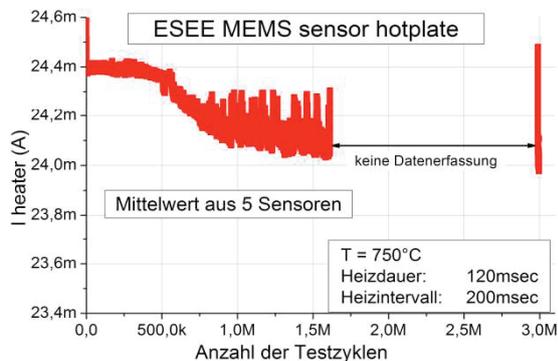


Abb. 5: Beschleunigter Alterungstest für die Untersuchung der Stabilität der beheizten Membran bei einer Betriebstemperatur von 750°C.

Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit für einen MEMS Sensor mit einer Ga_2O_3 -Schichtdicke von 400nm ist in Abbildung 6 dargestellt. Die aus dieser Darstellung ermittelte Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit E_A liegt mit 1.7eV etwas niedriger als die in der Literatur beschriebenen Werte von 1.9eV – 2.1eV [7,8]. Hierbei ist zu beachten, dass die genannten Literaturwerte für größere Ga_2O_3 -Schichtdicken von $1\mu\text{m}$ -

$2\mu\text{m}$ ermittelt wurden und eine Abnahme von E_A mit der Ga_2O_3 -Schichtdicke ebenfalls beschrieben ist [9].

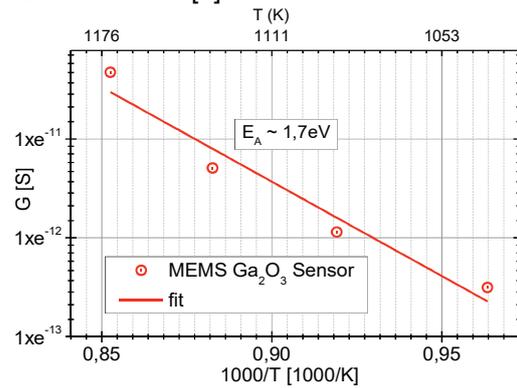


Abb. 6: Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit eines MEMS-basierten Ga_2O_3 -Sensors

Gassensitive Eigenschaften

Zur grundlegenden Charakterisierung der gassensitiven Eigenschaften eignet sich die Messung der Sauerstoffkennlinie.

$$\sigma \propto e^{-E_A/k_B T} p(\text{O}_2)^{-1/m} \quad \text{Gl. 1}$$

Für keramische Ga_2O_3 -Sensoren wurde bei Temperaturen $> 800^\circ\text{C}$ eine Steigung m nach Gl. (1). von -0.25 berichtet [8,9], was als die elektronische Leitfähigkeit dominierende Defekte auf einfach ionisierte Sauerstoffleerstellen oder zweifach geladene Zwischengitter-Gallium-Ionen schließen lässt. Für die beschriebenen MEMS Ga_2O_3 -Sensoren wurden leicht abweichende Werte für m zwischen -0.27 und -0.28 beobachtet (Abb. 7). Dies ist auf die niedrigere Betriebstemperatur von 750°C zurückzuführen, bei der sich noch kein Gleichgewicht zwischen Sauerstoff in der Gasphase und im Kristallgitter einstellen kann [9].

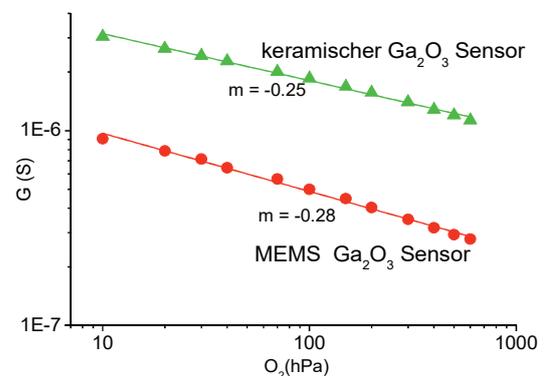


Abb. 7: Sauerstoff-Kennlinie eines MEMS Ga_2O_3 -Sensors bei einer Betriebstemperatur von 750°C

Ethanol stellt eine der interessantesten Zielsubstanzen für low-cost-Gassensoren dar. So müssen z.B. für Atemalkohol-Messungen

Konzentrationen von ca. 10ppm - 200ppm quantitativ bestimmt werden. Eine Atemalkoholkonzentration von 50ppm korreliert dabei mit einer Blutalkoholkonzentration von 0.2 ‰. Der MEMS-basierte Ga_2O_3 -Sensor erreicht bereits eine Nachweisgrenze von 5ppm Ethanol (Abb. 8), wobei der Sensorwiderstand eine halblogarithmische Abhängigkeit von der Ethanolkonzentration zeigt (Abbildung 9). Die nachgewiesene Empfindlichkeit legt somit den Einsatz des Sensors zur Atemalkoholbestimmung nahe.

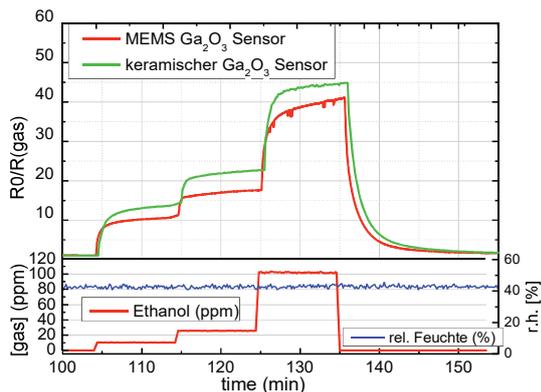


Abb. 8: Signalantwort eines MEMS Ga_2O_3 -Sensors bei Beaufschlagung mit 5ppm - 50ppm Ethanol.

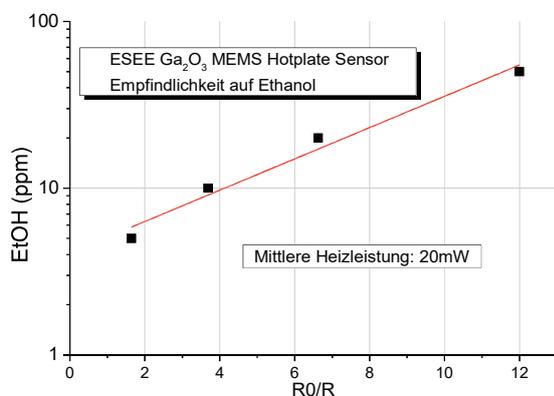


Abb. 9: Kennlinie eines MEMS- Ga_2O_3 -Sensors im Bereich von 5ppm - 50ppm Ethanol.

Die Empfindlichkeit eines MEMS Ga_2O_3 -Sensor auf Ethanol bei Betriebstemperaturen von 620°C bis 840°C ist in Abbildung 10 dargestellt. Dabei kann bei Temperaturen über 650°C nur ein schwacher Einfluß der Temperatur auf die Ethanolsensitivität beobachtet werden. Ein deutlicher Einfluß der Betriebstemperatur auf die Ansprechzeit ist jedoch zu erwarten.

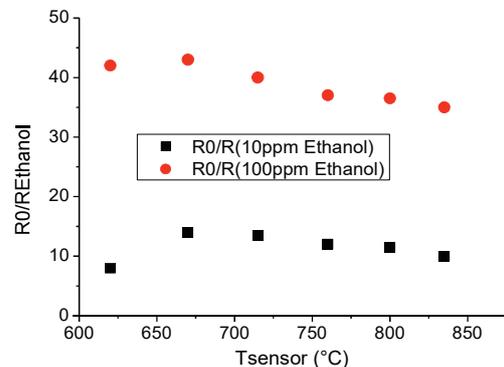


Abb. 10: Abhängigkeit der Signalantwort auf 10ppm und 100ppm Ethanol von der Hotplate-Temperatur.

Zusammenfassung

Erstmals wurden Ga_2O_3 -basierte Hochtemperatur- Gassensoren in MEMS-Technologie für Betriebstemperaturen von bis zu 800°C hergestellt. Erste Untersuchungen der funktionellen Eigenschaften dieser Sensoren zeigen im Vergleich zu kommerziellen keramischen Sensoren konkurrenzfähige gassensitive Eigenschaften, wobei die Betriebsleistung von ca. 1 Watt auf <20mW für die vorgestellten MEMS-Sensoren im gepulsten Betrieb reduziert werden konnte. Aus ersten beschleunigten Alterungstests lässt sich abschätzen, dass die auf dieser Technologie basierenden Sensoren eine Lebensdauer der Sensoren von mehr als 4 Jahren bei Betrieb an Raumluft erreichen können.

Danksagung

Die Ergebnisse wurden im Rahmen von ENIAC JU Nr.324284 im Projekt ESEE gefördert.

Literaturnachweis

- [1] M. Fleischer, *Meas. Sci. Technol.* 19 (2008) 042001 (18pp)
- [2] Flingelli, G.K.; Fleischer, M.; Meixner, H., *Sensors & Actuators: B.* 48 (1998), 1-3, p. 258-262
- [3] Schwebel, T.; Fleischer, M.; Meixner, H.; Kohl, C.-D., *Sensors & Actuators: B.* 49 (1998) 46-51
- [4] Fleischer, M.; Seth, M.; Kohl, C.-D.; Meixner, H., *Sensors & Actuators: B.* 36 (1996) 297-302
- [5] Frank, J.; Fleischer, M.; Zimmer, M.; Meixner, H., *IEEE Sensors Journal* (2001) 1 318-321
- [6] Baban, C.; Toyoda, Y.; Ogita, M, *Thin Solid Films* 484 (2005) 369-373
- [7] J. Frank, M. Fleischer, H. Meixner, *Sensors and Actuators B* 48 (1998) 318-321
- [8] Bartic, M. et al., *Journal of Applied Physics* 102 (2007) 023709
- [9] M.Fleischer, H.Meixner, *Sensors and Actuators B*, 4 (1991) S. 437-441