

# MEMS basierte Mikro-Pellistoren zur Detektion von Methan

## MEMS based micropellistors for methane detection

H.-F. Pernau<sup>1</sup>, O. Yurchenko<sup>1</sup>, B. Bierer<sup>1</sup>, M. Jägle<sup>1</sup>, S. Dreiner<sup>3</sup>, F. Naumann<sup>4</sup> und J. Wöllenstein<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Fraunhofer-Institut für Physikalische Messtechnik IPM, Georges-Köhler-Allee 301, 79110 Freiburg, [hans-fridtof.pernau@ipm.fraunhofer.de](mailto:hans-fridtof.pernau@ipm.fraunhofer.de)

<sup>2</sup> Institut für Mikrosystemtechnik – IMTEK, Lehrstuhl für Gassensoren, Universität Freiburg, Georges-Köhler-Allee 102, 79110 Freiburg

<sup>3</sup>Fraunhofer-Institut für Mikroelektronische Schaltungen IMS, Finkenstraße 61, 47057 Duisburg

<sup>4</sup>Fraunhofer-Institut für Mikrostruktur von Werkstoffen und Systemen IMWS, Walter-Hülse-Straße 1, 06120 Halle

### Kurzfassung

Vorgestellt werden die Ergebnisse der Entwicklung eines MEMS basierten Mikro-Pellistors. Hierbei wird auf die verschiedenen Herstellungsschritte vom ersten Konzept, Simulation und Herstellung der Sensoren bis zum finalen Demonstrator eingegangen. Zur Herstellung der Mikropellistoren wird ein spezieller SOI CMOS Prozess mit Wolfram als Metallisation genutzt, um Einsatztemperaturen bis 500°C zu ermöglichen. Durch den Einsatz von neu entwickelten Katalysator-Beschichtungen konnte Methan sicher unterhalb der unteren Explosionsgrenze nachgewiesen werden und dies bei einer reduzierten Katalysatortemperatur zwischen 300 bis 400°C. Untersuchungsmethoden wie thermographische Mikroskopie wurden genutzt, um die entwickelten Sensoren zu charakterisieren. Die Messergebnisse zur Temperaturverteilung und auch die gemessenen elektrischen Kenndaten stimmen mit den Vorhersagen des simulationsgestützten Designprozesses gut überein. Abschließend werden die Ergebnisse der Charakterisierung des vollintegrierten Sensorprototypen gezeigt und diese mit den Messdaten kommerziell verfügbarer Pellistoren verglichen.

### Abstract

We report on the development process chain of a MEMS based micropellistor starting from the first idea, through simulation aided design, manufacturing and characterization of a novel MEMS based fully integrated micropellistor. The manufactured micropellistors utilize a special SOI process procedure with tungsten metallization to produce high temperature MEMS circuits usable up to operation temperature of 500°C. Using alternative catalytic coating we can detect methane well below its lower explosive limit thus with reduced catalyst temperatures between 300 and 400 degrees Celsius. Experiments such as thermographic microscopy have been used to characterize the developed micropellistor. The measured values of temperature distribution and power consumption are in good accordance with the prediction from the FEM simulation supported design process. The measurement results of the fully integrated sensor prototype will be presented and compared with commercial pellistor-sensors.

## 1 Einführung

### 1.1 Motivation

Wärmetönungssensoren, so genannte Pellistoren, sind schon seit den Sechzigerjahren bekannt und werden in vielen Applikationen zur Detektion von brennbaren Gasen verwendet. Nicht nur das Patent [1] zur Herstellung dieser Sensoren stammt aus den Sechzigern, die Herstellungsmethoden sind seither weitestgehend gleichgeblieben und benötigen viel Handarbeit. Unter Verwendung von MEMS Herstellungsverfahren ist es möglich, die Herstellung deutlich zu automatisieren, den Rohstoffeinsatz zu reduzieren und die Baugröße und den Energieverbrauch dieser Sensoren zu verringern. Die Verwendung von edelmetallfreien Katalysatormaterialien ermöglicht zudem eine Reduzierung der Produktionskosten und verbessert die Widerstandsfähigkeit gegen typische Vergiftungen.

### 1.2 Funktionsprinzip eines Pellistors

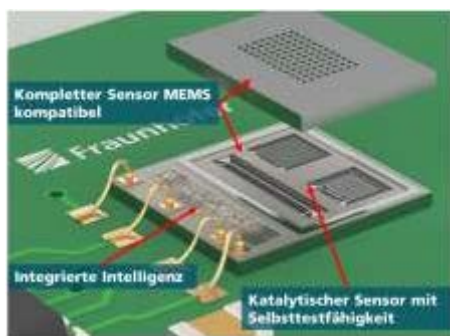
Den Kern eines Wärmetönungssensors oder auch Pellistors, eine Wortverschleifung aus „Pellet“/Kügelchen und „Resistor“/Widerstand, bilden zwei mit jeweils einem Keramik-Kügelchen umschlossenen Widerstandsdrähte. Die Widerstände werden meist aus Platindraht geformt, da Platin über einen weiten Bereich eine lineare Temperaturkennlinie besitzt und auch bei hohen Temperaturen nicht oxidiert. Eine der Keramik-Kugeln wird zusätzlich mit einem katalytischen Material beschichtet, sodass bei Temperatur zwischen 350-500°C die Oxidation von brennbaren Gasen an ihrer Oberfläche vereinfacht stattfinden kann. Zum Detektieren brennbarer Gase werden nun beiden Sensorelemente mit einem Strom auf eine Temperatur zwischen 400 und 500°C gebracht. Sie sind dabei mit zwei weiteren passiven Widerständen in eine Wheatstone Brücke verschaltet. Wird nun Gas an der Oberfläche der katalytisch beschichteten Perle umgesetzt, erhöht sich deren Temperatur und man kann dies über eine Änderung

der Brückenspannung detektieren. Durch die Verschaltung in der Vollbrücke werden Störeinflüsse wie Schwankungen der Umgebungstemperatur oder Änderungen der Feuchte weitgehend kompensiert.

### 1.3 Idee zum Mikropellistor

Der Betrieb eines klassischen Pellistors erfordert, je nach Zielgas, mit 250 bis 500 mW relativ viel Heizleistung, außerdem ist der Fertigungsprozess immer noch sehr arbeitsintensiv. Sensortemperaturen bis zu 500°C machen es notwendig, den Sensor bei bestimmten Einsatzorten mit zusätzlichen Filtern vor Vergiftung durch Silikone oder Schwefelverbindungen zu schützen. Das Auslesen des Sensors benötigt eine externe Verschaltung und eine nachgelagerte AD-Wandlung, wenn das Sensorsignal digital verarbeitet werden soll.

Die Idee war daher einen Pellistor im MEMS Technologie zu fertigen, der neben den Sensorelementen auch die notwendige Verschaltung und eine digitale Signalaufbereitung enthält. Durch Einsatz alternativer Katalysatormaterialien ließen sich die notwendigen Sensortemperaturen reduzieren, kombiniert mit einem sekundären Sensorelement zur Detektion von Vergiftungen würde dies den Einsatz von Filtern unnötig machen. Bild 1 zeigt den ersten Arbeitsentwurf eines solchen Sensorsystems.



**Bild 1:** Schematisiertes Sensorkonzept: Realisierung eines Pellistors in MEMS-Technologie mit integrierter Auswerteelektronik zur digitalen Signalaufbereitung und einem sekundären Sensor, der Vergiftung detektieren kann.

## 2 Sensorentwicklungsprozess

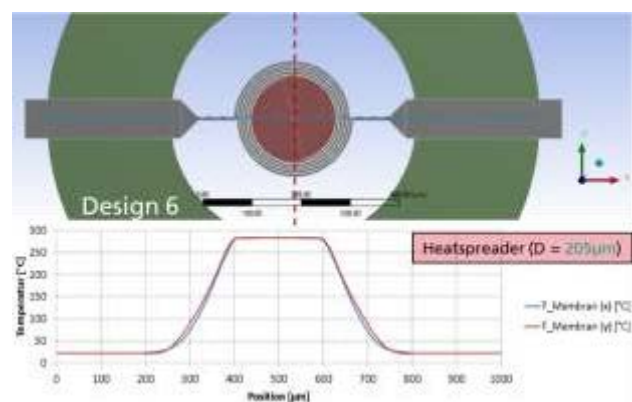
Als Basis für den Aufbau der Sensoren stand dem Projekt ein etablierter CMOS-Prozess des Fraunhofer IMS zur Verfügung, der CMOS-Strukturen Einsatztemperaturen bis 300°C und für die Sensorstrukturen sogar Maximaltemperaturen bis 600°C ermöglicht. Diese Temperaturen sind notwendig, da viele katalytischen Materialien erst auf dem fertigen Chip final kalziniert werden können.

### 2.1 Simulation

Auf Basis dieser Vorgaben und mit dem Ziel eine Sensorstruktur mit möglichst großer homogen beheizter Fläche zu erzeugen, wurden am Fraunhofer IMWS FEM-Simulationen durchgeführt und diverse Sensordesigns simulativ getestet. Hierbei wurde neben den thermisch-

elektrischen Untersuchungen auch ein Augenmerk auf potenzielle Ausfallrisiken, wie Hotspots oder starke thermisch induzierte Verformungen der Sensorelemente gelegt. Die Simulationen dienten im Projektverlauf zur Überprüfung der daraus entwickelten Bauteile.

Bild 2 zeigt eines der simulatorisch untersuchten Designs (Design 6), eine s.g. Hotplate als Heizerstruktur mit 200µm Durchmesser umgeben von spiralförmigen Heizleitern und einem in einer Ebene oberhalb des Heizers integrierten Heatspreaders, eine runde Metallfläche zum Verteilen der Wärme. Wie man im Temperaturgraphen sehen kann, ist die Temperatur oberhalb des Heatspreaders in x- wie y-Richtung praktisch konstant. Die Sensorstruktur befindet sich eingebettet in eine etwa 7µm dicke Siliziumoxidmembran. Als Metallisierung wird für die Heizerstrukturen wie auch für den Heatspreader Wolfram eingesetzt.



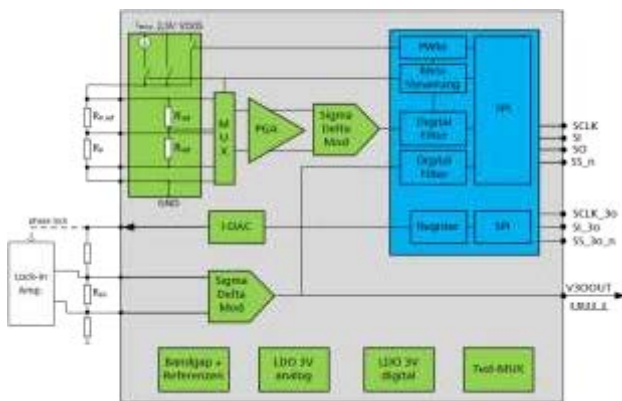
**Bild 2:** Beispielergebnisse für die thermisch-elektrischen Simulationen eines Sensordesigns auf einer ca. 7µm dicken Siliziumoxid-Membran mit einem Durchmesser von 500µm. Oberhalb der Heizerstruktur wurde ein zusätzlicher Heatspreader mit einem Durchmesser von 205µm platziert (rot). Die Temperatur in x- und y-Richtung oberhalb des Heatspreaders ist praktisch konstant.

Neben den Sensordesigns für den MEMS-Pellistor wurden auch diverse Sensorstrukturen für den sekundären Sensor untersucht. Dieses Sensorelement nutzt die 3-Omega-Methode [2] um die Wärmeleitfähigkeit der untersuchten Atmosphäre zu messen.

### 2.2 CMOS-Prozess

Der Hochtemperatur CMOS-Prozess des Fraunhofer IMS basiert auf der weit verbreiteten Silicon-On-Insulator (SOI)-Technologie und nutzt dabei Metallisierungen aus Aluminium und Wolfram. Der Einsatz von Wolfram in den Sensorstrukturen des MEMS-Pellistors ermöglicht es diese kurzzeitig bis auf Temperaturen von 600°C zu erwärmen, um die katalytischen Schichten zu kalzinieren oder auch zu regenerieren. Neben den Sensorelementen wurde eine Auswerteelektronik entwickelt, die die Pellistorstrukturen wie auch den Referenzsensor auslesen kann. Bild 3 zeigt das Blockschaltbild des kompletten Sen-

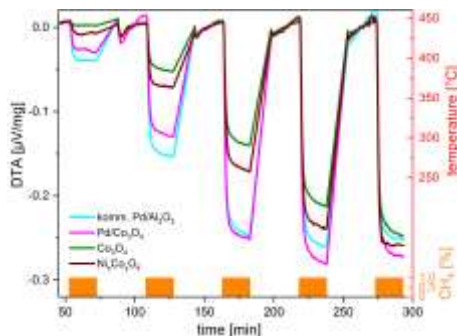
sorchips, wie er am Fraunhofer IMS in MEMS-Technologie realisiert wurde.



**Bild 2:** Blockschaltbild des am Fraunhofer IMS realisierten vollintegrierten MEMS-Pellistors ( $R_p$  und  $R_{p,ref}$ ). Die Signale der 3-Omega-Struktur ( $R_{3\Omega}$ ) können auch direkt analog abgegriffen werden.

## 2.3 Katalysatorentwicklung und Bewertung

Bei der Katalysatorentwicklung stand neben Einsatztemperaturen von maximal 350°C auch das Vermeiden von Edelmetallen im Fokus [3,4]. Bewertet wurde das katalytische Verhalten der entwickelten Materialien mit der s.g. DTA Methode [4]. Hierbei wird die Reaktionswärme des Katalysators normiert auf das Materialgewicht gemessen und kann so mit anderen Katalysatoren verglichen werden. Eine Beispielmessung an vier verschiedenen Katalysatoren ist in Bild 3 zu sehen.



**Bild 3:** Beispielmessung der katalytischen Reaktion bei verschiedenen Temperaturen beim Beaufschlagen mit 1% Methan in Luft von vier verschiedenen katalytischen Materialien.

## 2.4 Systemintegration und Charakterisierung

Um die MEMS-Sensoridee dieses Projektes bereits frühzeitig mit kommerziell verfügbaren Pellistoren zu vergleichen, wurde die in Bild 2 gezeigte Schaltung mit käuflichen Bauteilen nachgestellt und mit verschiedenen Sensorstrukturen getestet. Bild 4 zeigt den hybriden Aufbau

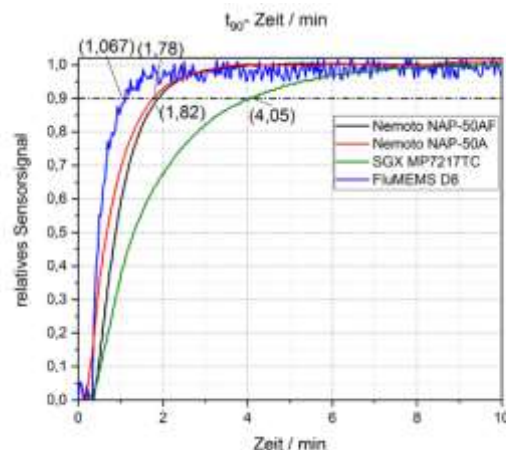
aus käuflichen Bauteilen und den jeweils aufgebondeten Strukturen des Pellistors (rechts) sowie der 3-Omega-Messstrukturen (links).



**Bild 4:** Sensorplatine aus kommerziellen Bausteinen, die die Funktionalität des kombinierten Sensors auch ohne integrierte CMOS-Schaltung ermöglicht.

Dieser Hybridaufbau wurde im Vergleich mit kommerziell verfügbaren Sensoren getestet und die Performance der Verschiedenen Systeme miteinander verglichen. Bild 5 zeigt die Messung der  $t_{90}$ -Zeit als ein Beispiel für die durchgeführten Untersuchungen. Als kommerzielle Vergleichssensoren dienten der SGX MP-7217-TC sowie drei verschiedene Sensoren von Nemoto der NAP-50A, NAP-50AF und NAP-55A. Bei den verschiedenen Messungen wurden die Sensoren parallel im selben Aufbau mit Testgasen beaufschlagt und vermessen. Der entwickelte MEMS-Sensor ist in vielen Punkten ebenbürtig mit der kommerziellen Konkurrenz und kann sie auch teilweise übertreffen.

### 3 Zusammenfassung



**Bild 5:** Vergleich der Ansprechzeit ( $t_{90}$ ) des entwickelten Sensors mit zwei Pellistoren von Nemoto und einem von SGX. Die Messungen wurden im selben Aufbau unter identischen Bedingungen durchgeführt.

Durch den systematischen Einsatz von FEM-Simulationen konnten neuartige MEMS-Pellistorstrukturen entwickelt werden, die in Verbindung mit ebenfalls neu entwickelten katalytischen Materialien

MEMS-Sensoren ermöglichen, die in ihrer Performance kommerziellen Sensoren mindestens ebenbürtig sind.

## 4 Literatur

- [1] Baker Alan Richard US3092799A.
- [2] D.G. Cahill, THERMAL-CONDUCTIVITY MEASUREMENT FROM 30-K TO 750-K - THE 3-OMEGA METHOD, Review of Scientific Instruments 61 (1990) 802–808.  
<https://doi.org/10.1063/1.1141498>.
- [3] O. Yurchenko, H.-F. Pernau, L. Engel, B. Bierer, M. Jägle, J. Wöllenstein, Impact of particle size and morphology of cobalt oxide on the thermal response to methane examined by thermal analysis, Journal of Sensors and Sensor Systems (2021).  
<https://doi.org/10.5194/jsss-10-37-2021>.
- [4] O. Yurchenko, H.-F. Pernau, B. Bierer, L. Engel, M. Jägle, J. Wöllenstein, Low Temperature Methane Combustion Catalysts for Pellistors Investigated By Simultaneous Thermal Analysis, Meet. Abstr. MA2020-01 (2020) 2438.  
<https://doi.org/10.1149/MA2020-01352438mtgabs>.