

Siloxan-Behandlung von Halbleitersensoren im temperaturzyklischen Betrieb – Sensitivität und Selektivität

Caroline Schultealbert, Iklim Uzun, Tobias Baur, Andreas Schütze und Tilman Sauerwald

*Lehrstuhl für Messtechnik, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, Deutschland
Kontakt: c.schultealbert@imt.uni-saarland.de*

Einleitung

Siloxan-Verbindungen schädigen in hohen Dosen die Funktion von Halbleitersensoren, was gemeinhin als Vergiftung bezeichnet wird [1]. Da Siloxan-Verbindungen weit verbreitet sind und beispielsweise in einer Vielzahl von Körperpflegeprodukten eingesetzt werden [2], ist es notwendig die Schädigungsmechanismen zu kennen und entsprechende Gegenmaßnahmen (Sensortausch, Kompensation, Rekalibrierung...) vorzunehmen. Darüber hinaus kann mit Siloxanen die Selektivität auf Wasserstoff erhöht werden, da die Sensitivität auf Wasserstoff deutlich weniger abnimmt als die anderer Gase [3,4]. Bei geringer Siloxandosis kann zunächst eine Erhöhung der Sensitivität beobachtet werden [5]. Während bei konstanter Sensortemperatur die Auswirkung von Siloxanen auf das Sensorverhalten bereits untersucht worden ist [6,7], sind Auswirkungen auf Sensoren im temperaturzyklischen Betrieb (engl. temperature cycled operation, TCO) hingegen bis jetzt wenig untersucht: Erste Arbeiten zeigen aber, dass unter bestimmten Bedingungen diese Betriebsweise weniger anfällig für Vergiftung ist [8]. Die quantitative Auswertung auf Basis der differentiellen Oberflächenreduktion (engl. differential surface reduction, DSR, [9-11]) wurde bis jetzt nicht hinsichtlich Stabilität gegenüber Siloxanen untersucht. Für den Einsatz dieser Betriebsart in Anwendungen ist Kenntnis über die zu erwartenden Auswirkungen jedoch unabdingbar.

In dieser Arbeit wird deshalb untersucht, wie sich eine Siloxan-Behandlung, in diesem Fall Hexamethyldisiloxan (kurz: HMDSO), auf die differentielle Änderung der Oberflächenladung von Halbleitersensoren im temperaturzyklischen Betrieb auswirken. Die dynamischen Eigenschaften des Sensors im Temperaturzyklus sind in guter Näherung durch die Änderung der Oberflächenladung beschrieben [11]. Dabei wird neben der abnehmenden Empfindlichkeit auch auf die zunehmende Selektivität in Bezug auf Wasserstoff eingegangen, sowie die Stabilität von gasspezifischen Mustern, die zur Identifikation von Gasen genutzt werden. Die Untersuchungen zur Sensitivität erlauben außerdem erste Rückschlüsse auf die Mechanismen der Schädigung und erlauben eine modellbasierte Kompensation des Effekts.

Methoden und Materialien

Die Untersuchungen wurden mit einem Zinnoxid-Sensor UST1530 Sensor der Firma Umweltsensortechnik GmbH (Deutschland, Gschwenda) durchgeführt. Die Ansteuerung des Heizers erfolgte über eine SniffChecker Toolbox der 3S GmbH (Saarbrücken, Deutschland). Der Heizerwiderstand (Platin, 10Ω bei 0°C) wird dabei in einer Abgleichs-Widerstandsbrücke verschaltet, bei der über ein Digitalpotentiometer die gewünschte Temperatur eingestellt werden kann. Die sensitive Schicht wird bei einer konstanten Spannung von $0,25 \text{ V}$ ausgelesen, der zugehörige Strom über einen Logarithmiervverstärker LOG112 (Texas Instruments Incorporated, Dallas, USA) gemessen.

Sowohl die Behandlung mit HMDSO als auch die Aufnahme von Testgasprofilen erfolgt in der vorhandenen Gasmischanlage [12]. Über mehrere MFCs (engl. Mass Flow Controller) und Ventile werden Prüfgase bereitgestellt. Das Trägergas wird von einem Nullluftgenerator (Taupunkt -70°C , katalytische Reinigung und Adsorptionsfilter) bereitgestellt. HMDSO Dampf wird über eine Waschflasche, temperiert bei 20°C , erzeugt und im Anschluss verdünnt. Die anderen verwendeten Testgase (Aceton, Kohlenmonoxid, Wasserstoff) werden aus Prüfgaszylindern entnommen. Getestet wurden alle Gase bei einer Konzentration von 2 ppm .

Die HMDSO Dosen wurden durch Wiegen der Waschflasche in regelmäßigen Abständen (bei jeder Erhöhung der Sensortemperatur) rückgemessen (Tab. 1). Dabei wurde von einer gleichmäßigen Verteilung des HMDSO im Gesamtstrom ausgegangen.

Während der Behandlungen mit HMDSO wurde der Sensor bei einer konstanten Temperatur betrieben. Diese Temperatur wurde im Laufe der Behandlungen schrittweise erhöht, startend bei 300°C gefolgt von 400°C , 500°C und zuletzt bei 700°C (siehe auch Tab. 1). Während der gasmesstechnischen Charakterisierungen wurde der Sensor im Temperaturzyklus betrieben, um die differentielle Oberflächenreduktion (DSR, differential surface reduction) auswerten zu können [9-11]. Hierzu wird die Oberfläche des Sensors zunächst bei einer hohen Temperatur oxidiert, nach einem Sprung auf eine niedrige Temperatur bleibt dieser oxidierte Zustand zum Großteil erhalten und wird erst langsam durch Reduktion durch umgebende Gase abgebaut. Die Ge-

schwindigkeit dieses Prozesses (Reaktionsgeschwindigkeit k) kann über die lineare Steigung des logarithmierten Leitwerts G ausgewertet werden [11]:

$$\frac{d}{dt} \ln(G) \propto k_{\text{Reduktion}} - k_{\text{Oxidation}} \quad (1)$$

wobei $k_{\text{Reduktion}}$ die Reaktion umgebenden Gases mit Oberflächensauerstoff beschreibt, also die Reduktion der Sensoroberfläche und $k_{\text{Oxidation}}$ den umgekehrten Prozess, die Bedeckung der Sensoroberfläche mit Sauerstoff. $k_{\text{Reduktion}}$ ist ein Maß für die umgebende Konzentration und unter idealen Bedingungen (vergleiche [10,11]) linear. Nach dem beschriebenen Temperatursprung von hoher zu niedriger Temperatur kann $k_{\text{Oxidation}}$ vernachlässigt werden, da die Sensoroberfläche weit über dem Gleichgewicht mit Sauerstoff bedeckt ist.

Die Hochtemperaturphase bei 450 °C hat in den hier gezeigten Messungen eine Länge von 30 s. Die folgenden Niedertemperaturphasen bei 150 °C, 200 °C, 250 °C, 300 °C und 350 °C haben eine Länge von 120 s, in Abb. 1 (unten) ist der Temperaturzyklus dargestellt.

Zum Vergleich mit dem herkömmlichen Betrieb bei konstanter Temperatur wird die quasistatische Sensorantwort S_{Response} ausgewertet. Hierzu wird der Leitwert G_{Gas} an einem festgehaltenen Punkt des Zyklus betrachtet, hier: 598,5 s also bei 300 °C Sensortemperatur, was häufig auch der Betriebstemperatur von statischen Sensoren entspricht, und durch den entsprechenden Leitwert ohne Gasangebot G_0 (Nullluft) geteilt:

$$S_{\text{Response}} = \frac{G_{\text{Gas}}}{G_0} \propto S \quad (2)$$

Bei gleichbleibender Gaskonzentration und unter Annahme eines linearen Zusammenhangs ist diese Response direkt proportional zur Sensitivität S des Sensors.

Tab. 1: Übersicht über die durchgeführten Siloxan-Behandlungsschritte, nach jedem Schritt wurde der Sensor mit einem Testgasprofil charakterisiert.

Vergiftungsschritt	Sensortemperatur	HMDSO-Dosis (zusätzlich)	HMDSO-Dosis (gesamt)
0	n.a.	0	0
1	300 °C	33 ppmh	33 ppmh
2	300 °C	66 ppmh	99 ppmh
3	300 °C	33 ppmh	132 ppmh
4	400 °C	39 ppmh	171 ppmh
5	400 °C	39 ppmh	210 ppmh
6	400 °C	78 ppmh	288 ppmh
7	400 °C	156 ppmh	444 ppmh
8	500 °C	30 ppmh	474 ppmh
9	500 °C	30 ppmh	504 ppmh
10	500 °C	60 ppmh	564 ppmh
11	500 °C	120 ppmh	684 ppmh
12	700 °C	n.a.	n.a.

Sensitivität

Der Temperaturverlauf des Sensorzyklus und das zugehörige Sensorsignal in verschiedenen Gasatmosphären sind in Abb. 1 dargestellt. Zyklen in gleicher Farbe ermöglichen den Vergleich des gemessenen Leitwertverlaufs vor der ersten HMDSO-Behandlung (durchgehende Linie) und nach Vergiftungsschritt Nr. 3 also nach 132 ppmh HMDSO (gepunktete Linie). Der Grundwert des Sensorleitwerts steigt durch die Behandlung mit Siloxan, dies wird vor allem in Nullluft (schwarz) deutlich. Bei Gasangebot ist der gestiegene Grundleitwert insbesondere während der hohen Temperaturstufen ersichtlich. Auf niedriger Temperatur weist der Sensor nach der Behandlung eine deutlich geringere Relaxation des Leitwerts auf. Zu Beginn der niedrigen Temperatur ist der Leitwert deshalb nach der Siloxan-Behandlung höher als zuvor, wird aber durch die hohe Relaxation im unbehandelten Zustand in vielen Fällen rasch übertroffen.

Im statischen Betrieb (bei einer Temperatur) wird häufig eine initial zunehmende Empfindlichkeit bei geringer Vergiftung beobachtet. Abb. 2 zeigt die quasistatische Sensorantwort (vergleiche Glg. 2) für 2 ppm Wasserstoff über die fortschreitende HMDSO-Behandlung, Abb. 3 die für Aceton. Zur besseren Darstellbarkeit wurde der Logarithmus von S_{Response} gebildet. Für Wasserstoff nimmt die Sensitivität mit Vergiftung zu und erreicht ihr Maximum erst bei Behandlung Nr. 8-11. Für Aceton ist generell eine Abnahme der Sensitivität zu beobachten, allerdings fällt diese im ersten Behandlungsschritt eher gering aus, die größte Abnahme tritt für die Behandlungen

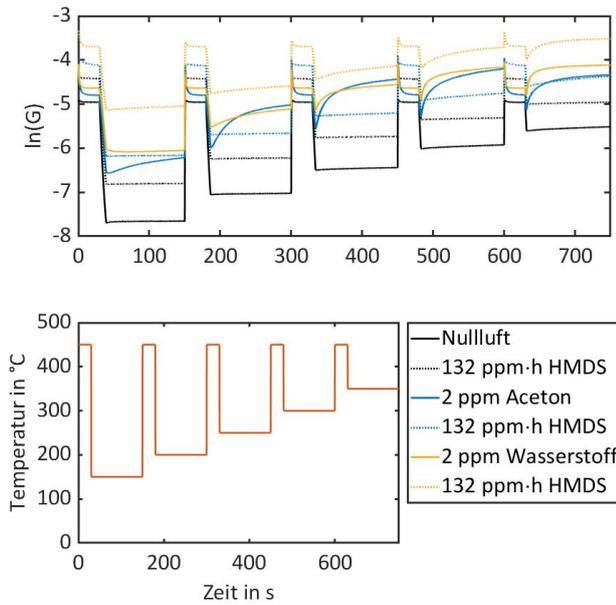


Abb. 1: Temperatur-Verlauf (unten) über einen Sensorzyklus mit zugehörigem Leitwert (oben) zu verschiedenen Sensorzuständen und Gaskonzentrationen. Nr. 2-4 auf. Da die hier betrachteten HMDSO Dosen sehr groß ausfallen, ist es denkbar, dass ein möglicher initialer Anstieg der Sensitivität in dieser Untersuchung nicht sichtbar ist.

Die Auswertung des DSR-Signals (dynamisches Verhalten auf niedriger Temperatur, zur Definition vgl. Glg. 1) zeigt, wie bereits aus Abb. 1 erwartet, ebenfalls eine starke Abnahme. Insbesondere für Wasserstoff, siehe Abb. 4, ist das Verhalten damit -

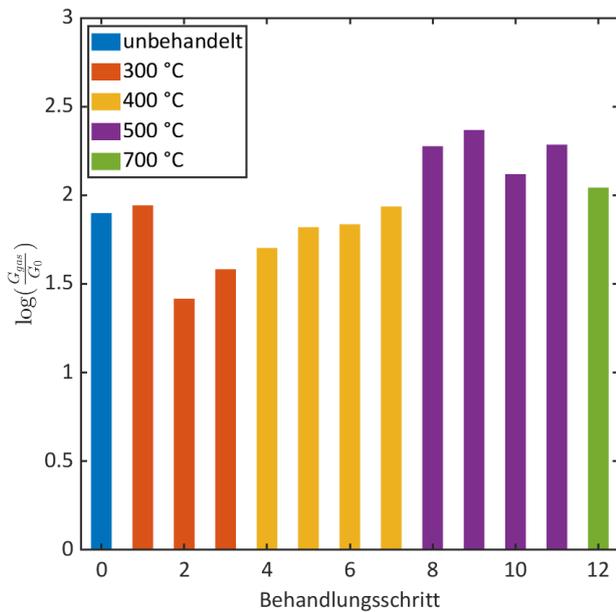


Abb. 2: Quasistatische Sensorantwort für 2 ppm Wasserstoff bei einer Sensortemperatur von 300 °C (598,5 s im Zyklus) über die untersuchten Behandlungsschritte.

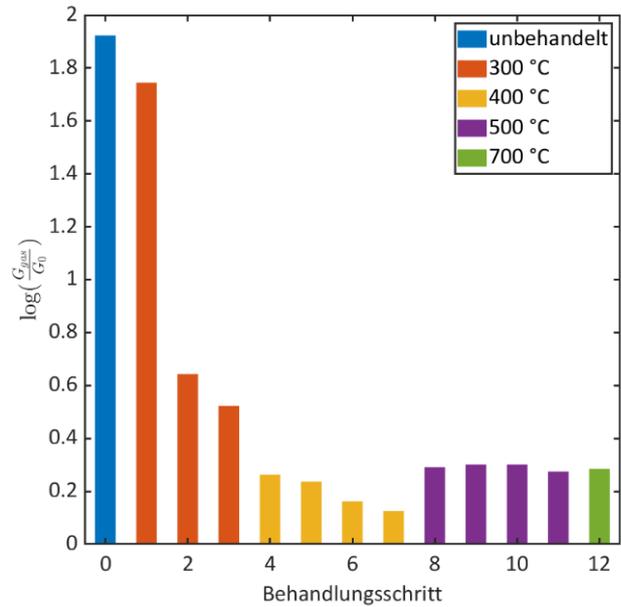


Abb. 3: Quasistatische Sensorantwort für 2 ppm Aceton bei einer Sensortemperatur von 300 °C (598,5 s im Zyklus) über die untersuchten Behandlungsschritte. entgegengesetzt zur quasistatischen Sensitivität. Das DSR Signal nimmt für alle HMDSO-Behandlungen kontinuierlich ab, besonders stark ist die Abnahme im ersten Schritt. Für Aceton in Abb. 5 ist der Verlauf qualitativ identisch, hier ist die initiale Abnahme während der ersten beiden Behandlungsschritte allerdings noch drastischer, sodass ab Schritt Nr. 2 die Empfindlichkeit als nahezu null angesehen werden kann.

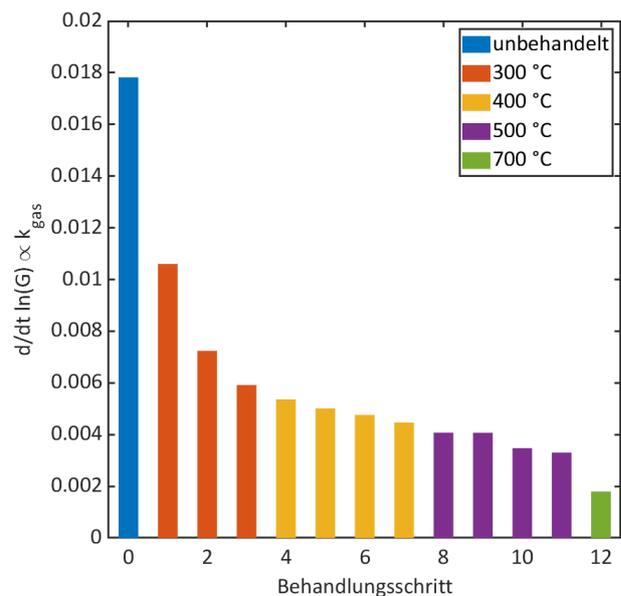


Abb. 4: DSR-Signal (Steigung auf niedriger Temperatur, hier 300 °C) für 2 ppm Wasserstoff über die zwölf durchgeführten HMDSO-Behandlungen.

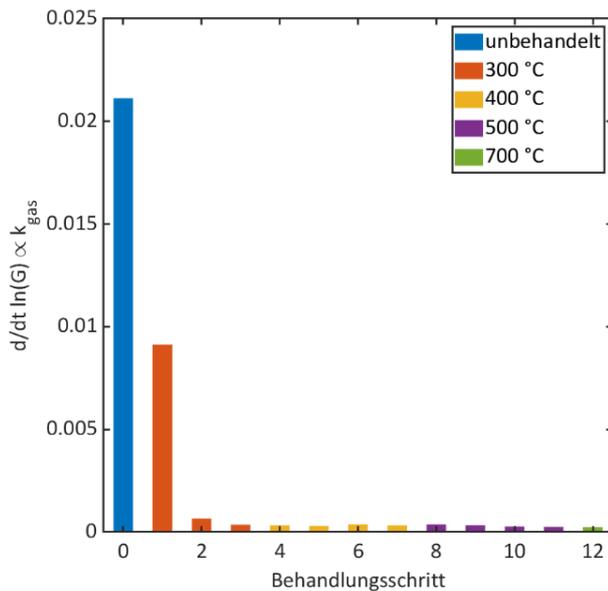


Abb. 5: DSR-Signal (Steigung auf niedriger Temperatur, hier 300 °C) für 2 ppm Aceton über die zwölf durchgeführten HMDSO-Behandlungen.

Die auf den ersten Blick gegensätzlichen Ergebnisse für Wasserstoff bei unterschiedlicher Sensorauswertung können durch die Betrachtung der Re-Oxidation der Sensoroberfläche auf der hohen Temperatur aufgelöst werden. Hierzu werden die zwischen den DSR-Messungen liegenden Phasen der Re-Oxidation der Oberfläche betrachtet. Die reduzierte Oberfläche am Ende der niedrigen Temperaturstufe bleibt bei schnellem Aufheizen der Sensorschicht initial erhalten und wird dann durch Re-Oxidation durch den umgebenden Sauerstoff bedeckt. Analog kann man hierbei also eine differentielle Oberflächenoxidation (differential surface oxidation – DSO) messen. In dieser Betrachtung kann analog zum DSR-Signal in Glg. 1 $k_{Reduktion}$ vernachlässigt werden. Dieser Prozess kann in Abb. 1 im Zurücklaufen des Sensorleitwerts auf der hohen Temperaturstufe beobachtet werden. Durch die hohe Geschwindigkeit dieses Prozesses erfolgt die Auswertung hier nicht über eine lineare Anpassung, sondern über einen Exponentialfit der Form $f(t) = a \cdot e^{-b \cdot t} + c$ analog zur in [10] vorgestellten Methodik zur Messung des DSR-Signals bei hohen Gaskonzentrationen. Die Zeitkonstante $1/b$ gibt dabei die Reaktionsgeschwindigkeit des Oxidationsprozesses an. Abb. 6 zeigt den Verlauf dieser Zeitkonstante, sie nimmt stetig mit steigender HMDSO-Dosis zu, der Prozess wird also langsamer.

Die Sensitivität im Gleichgewichts-Betrieb (bei konstanter Sensortemperatur) hängt immer vom Gleich-

gewicht der Reduktion der Sensoroberfläche durch umgebendes Gas und der Oxidation der Oberfläche durch den in Luft vorhandenen Sauerstoff ab. Durch Siloxan-Behandlung werden diese Prozesse insgesamt verlangsamt, je nach Gas und Stärke der Behandlung kann der Rückgang der Oxidation so auch zu einem Anstieg der Sensitivität führen. Für den DSR-Betriebsmodus nimmt die Sensitivität durch Siloxan-Behandlung ausschließlich ab, da das hierbei betrachtete Sensorsignal direkt auf der Auswertung der Oberflächenkinetik beruht.

Das Verständnis der Auswirkungen von Siloxan-Behandlung auf die Kinetik der Sensoroberfläche, kann dazu genutzt werden, diese zu kompensieren, wenn sie ungewollt auftreten, also z.B. im Falle von Vergiftung des Sensors. Die in Abb. 6 gezeigte Re-Oxidation der Sensoroberfläche kann dabei als Maß für die Vergiftung herangezogen werden, da die Sauerstoffkonzentration in der umgebenden Gasatmosphäre in der Regel konstant ist und damit die Zeitkonstante lediglich von Sensoreigenschaften bestimmt wird. In Abb. 7 ist der Zusammenhang zwischen der inversen Zeitkonstante $1/b$ und der Ratekonstante für Wasserstoff dargestellt. Jeder Datenpunkt stellt dabei einen Siloxan-Behandlungsschritt dar. Bis auf den Datenpunkt vor jeglicher Behandlung (oben rechts in der Ecke) lassen sich alle gemessenen Werte über eine lineare Anpassung miteinander verbinden. Auf diese Art und Weise kann das Konzentrationssignal des Sensors inhärent nachgeführt werden.

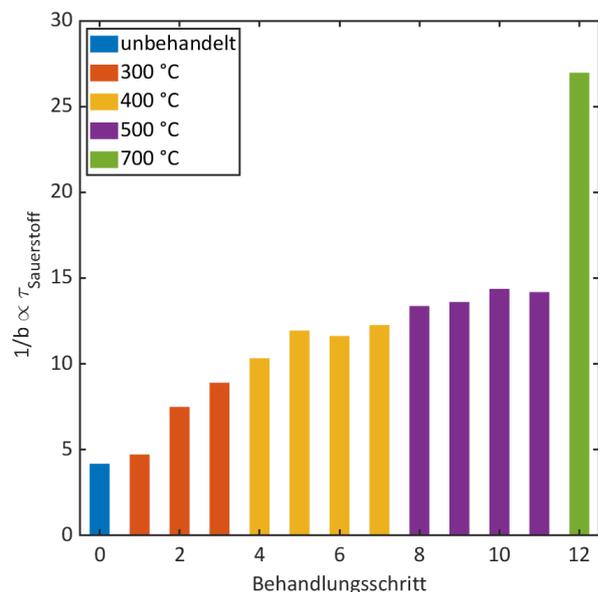


Abb. 6: Ausgewertete Zeitkonstante des Oxidationsprozesses auf hoher Sensortemperatur nach vorhergehender Niedrigtemperaturphase über die ansteigende Siloxan-Behandlung.

Selektivität

Der vorangegangene Abschnitt zeigt bereits, dass die Behandlung mit Siloxan die Empfindlichkeit auf Wasserstoff schwächer beeinflusst als die Empfindlichkeit auf andere Gase, in diesem Fall am Beispiel von Aceton gezeigt. Die direkte Selektivität aufgrund von Sensoreigenschaften soll hier definiert sein, durch die Empfindlichkeit auf das Zielgas (hier Wasserstoff) dividiert durch die Empfindlichkeit auf das Quergas (hier Aceton oder Kohlenmonoxid). Auf diese Art und Weise kann die Änderung der Selektivitäten im quasistatischen sowie im DSR-Modus miteinander verglichen werden.

Die höchste Selektivität in der quasistatischen Auswertung ($G_{\text{H}_2}/G_{\text{Quergas}}$) mit 277 (Aceton) bzw. 157 (CO) wurde für eine Sensortemperatur von 450 °C gefunden. Im DSR-Verfahren wurde die höchste Selektivität ($k_{\text{H}_2}/k_{\text{Quergas}}$) mit 33 (Aceton) bzw. 46 (CO) bei 300 °C gefunden also bei deutlich niedrigeren Temperaturen. Im Verlauf über die Vergiftungsschritte, dargestellt in Abb. 7, nimmt die quasistatische Selektivität (von einem Ausreißer nach Vergiftungsschritt 10 ausgehend) zu, während die Selektivität im DSR-Verfahren für Aceton bereits nach drei und für Kohlenmonoxid nach 11 Vergiftungsschritten maximal sind (unter der Annahme eines Ausreißers bei Schritt 8, CO).

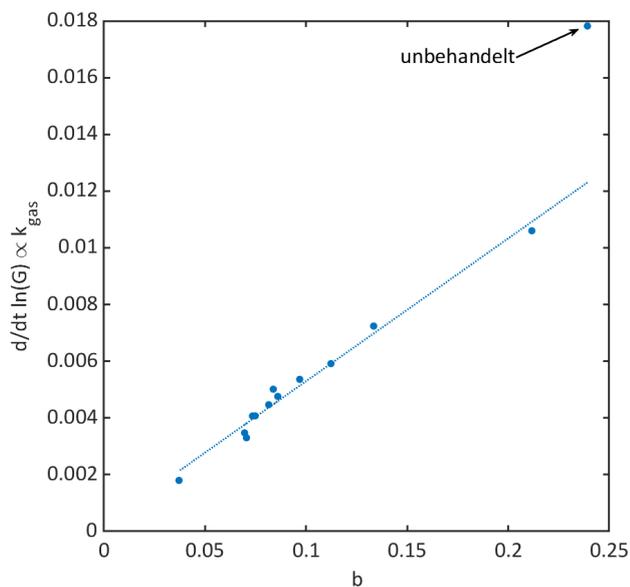


Abb. 7: Das DSR-Signal für Wasserstoff über der gemessenen inversen Zeitkonstante b zeigt einen linearen Zusammenhang bei fortschreitender DSR-Behandlung (mit Ausnahme des initialen Zustandes).

Fazit und Ausblick

Die hier vorgestellten Messungen zeigen, dass eine Siloxan-Beaufschlagung alle auf der Oberfläche

des Sensors stattfindenden Prozesse beeinträchtigt und verlangsamt. Mit dieser Annahme können die beobachteten Effekte erklärt werden. Das betrifft sowohl die Zunahme der Sensitivität durch kleine Vergiftungen, bei der die Abnahme der Geschwindigkeit der Oxidationsprozesses dominiert, wodurch sich das Gleichgewicht unter Gasangebot zu einer niedrigeren Sauerstoffbedeckung verschiebt, was eine höhere Empfindlichkeit zur Folge hat. Für die meisten Gase, mit Ausnahme von Wasserstoff, nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion mit dem Oberflächensauerstoff ebenfalls stark ab, wodurch eine Abnahme der Sensitivität bei fortschreitender Vergiftung unausweichlich ist. Die DSR und DSO Signale der hier vorgestellten Messungen zeigen diese Hypothese deutlich.

Für den praktischen Einsatz der Sensoren im DSR-Betriebsmodus zum Beispiel in Innenräumen sind diese Erkenntnisse von hoher Bedeutung. Der temperaturzyklische Betrieb leidet direkter unter den Folgen von Vergiftung als statisch betriebene Sensoren. Die DSR-Methodik liefert allerdings im selben Schritt die notwendigen Werkzeuge, um die sinkende Sensitivität direkt durch Sensorselbstkalibrierung zu kompensieren.

Weitere Untersuchungen mit unterschiedlichen Sensortypen und Gasen sind notwendig, um die Durchführung einer solchen Selbstkalibrierung genau

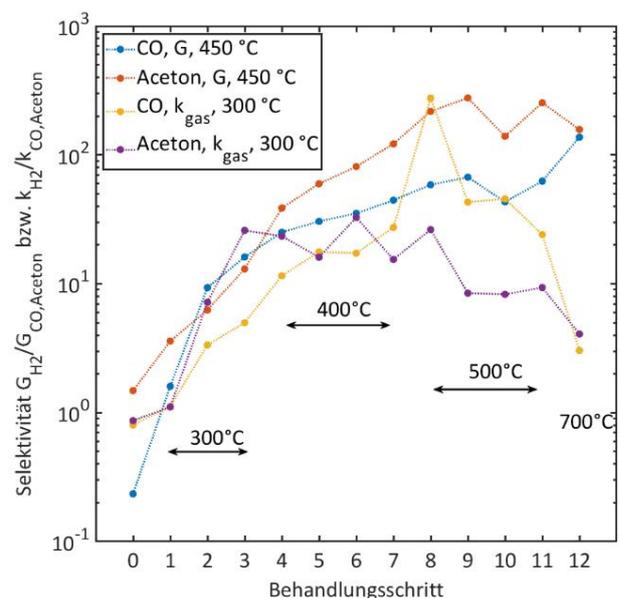


Abb. 8: Die Selektivität des Sensors auf Wasserstoff gegenüber den Quergasen Kohlenmonoxid und Aceton für den statischen Betrieb und im DSR-Modus über die durchgeführten HMDSO-Behandlungsschritte.

zu untersuchen. Bei Gasgemischen als Zielgröße, wie sie beispielsweise bei der Messung von TVOC in Innenräumen auftreten, ist es außerdem wahr-

scheinlich, dass eine gewisse Ungenauigkeit durch Mittelung über unterschiedlich stark beeinträchtigte Zielgase hinzukommt.

Die Selektivität der Sensoren auf Wasserstoff nach Siloxan-Behandlung kann sowohl im statischen als auch DSR-Betrieb ausgenutzt werden. Allerdings sind für beide Fälle unterschiedliche Dosen ideal.

[12] Helwig N, Schüler M, Bur C, Schütze A, Sauerwald T (2014) Gas mixing apparatus for automated gas sensor characterization. *Meas Sci Technol* 25. doi: 10.1088/0957-0233/25/5/055903

Literatur

- [1] Korotcenkov G, Cho BK (2011) Instability of metal oxide-based conductometric gas sensors and approaches to stability improvement (short survey). *Sensors Actuators, B Chem* 156:527–538. doi: 10.1016/j.snb.2011.02.024
- [2] Dudzina T, Von Goetz N, Bogdal C, Biesterbos JWH, Hungerbühler K (2014) Concentrations of cyclic volatile methylsiloxanes in European cosmetics and personal care products: Prerequisite for human and environmental exposure assessment. *Environ Int* 62:86–94. doi: 10.1016/j.envint.2013.10.002
- [3] Hellmann J, Petig H, Kohl CD, Kelleter J, Kiesewetter O (1993) Verfahren und Halbleiter-Gassensor-Einrichtung zur Ermittlung von Brand- und Explosionsgefahren bzw. Bränden. Patent DE1993509158.
- [4] Fleischer M, Kornely S, Weh T, Frank J, Meixner H (2000) Selective gas detection with high-temperature operated metal oxides using catalytic filters. *Sensors Actuators, B Chem*. 69: 205–210. doi: 10.1016/S0925-4005(00)00513-X
- [5] Williams D, Pratt K (1998) Classification of re-active sites on the surface of polycrystalline tin dioxide. *J Chem Soc Faraday Trans* 94:3493–3500. doi: 10.1039/a807644h
- [6] Tournier G, Pijolat C (2005) Selective filter for SnO₂-based gas sensor: Application to hydrogen trace detection. *Sensors Actuators, B Chem* 106:553–562. doi: 10.1016/j.snb.2004.06.037
- [7] Katsuki A, Fukui K (1998) H₂ selective gas sensor based on SnO₂. *Sensors Actuators B Chem* 52:30–37. doi: 10.1016/S0925-4005(98)00252-4
- [8] Schüler M, Sauerwald T, Schütze A (2015) A novel approach for detecting HMDSO poisoning of metal oxide gas sensors and improving their stability by temperature cycled operation. *J Sensors Sens Syst* 4:305–311. doi: 10.5194/jsss-4-305-2015
- [9] Baur T, Schultealbert C, Schütze A, Sauerwald T (2018) Novel method for the detection of short trace gas pulses with metal oxide semiconductor gas sensors. *J Sensors Sens Syst* 7. doi: 10.5194/jsss-7-411-2018
- [10] Schultealbert C, Baur T, Schütze A, Sauerwald T (2018) Facile quantification and identification techniques for reducing gases over a wide concentration range using a MOS sensor in temperature-cycled operation. *Sensors (Switzerland)* 18. doi: 10.3390/s18030744
- [11] Schultealbert, C., Baur, T., Schütze, A., Böttcher, S. & Sauerwald, T. A novel approach towards calibrated measurement of trace gases using metal oxide semiconductor sensors. *Sensors Actuators, B Chem*. 239, (2017).