

Untersuchungen zur CMOS-kompatiblen Herstellung freistehender, thermokatalytischer Sensorelemente zur Detektion brennbarer Gase

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften,
Abteilung Elektrotechnik und Informationstechnik
der Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

genehmigte Dissertation

von

M.Sc. Finja Marina Münchenberger

aus

Rinteln

Referent: Prof. Dr.-Ing. Holger Vogt

Koreferent: Prof. Stefan Palzer, PhD (Cantab)

Tag der mündlichen Prüfung: 07.04.2021

Abstract

This dissertation's topic is the further development of micropellistors towards a post-CMOS integration of a gas sensor above a readout circuit. This so-called nanopellistor shows the capability of a small, low-power and widely applicable sensor for the detection of combustible gases. The design directly above a circuit provides the possibility to amplify the signal directly or to operate the sensor with long-term stability by using drift compensation.

Therefore the focus of this work is the fabrication of novel sensing devices, which are implemented free-standing on pillars using Microsystems Technologies. The manufacturing is based on a sacrificial layer process, where a combination of a deep etching process and ALD depositions is used to create freestanding structures. Further investigations deal with process modifications and steps to improve the sensor performance.

Electrothermal simulations performed for the evaluation of an optimized layout provide a design with sufficient thermal insulation towards the substrate and a homogeneous heat distribution on the heater. The shape of an optimized heater structure is also evaluated in these simulations. By estimating the chemical power at specific concentrations of combustible gases, the expected voltage change in a Wheatstone bridge is also simulated.

In addition to the production of a free-standing heater made of ruthenium, which simultaneously performs the function of the catalyst and the temperature measuring element, a method is developed to encapsulate the heater and thus separate the temperature measuring element from the catalyst layer.

In order to increase the sensitivity of the sensor, a method to maximize the surface area of the catalyst by creating porous layers of Al_2O_3 is also investigated separately. For this purpose, the layer growth and the topology of the porous layer are analyzed. The impregnation of ruthenium by ALD into the layer is

considered with respect to a maximum surface area as a function of the number of cycles.

The catalytic activity of the plain and porous ruthenium catalyst layers is also examined and compared with each other. Ruthenium can be determined as a stable catalyst for butane and methane up to 300 °C sample temperature. The increase of the active sensor area by the porous layers is successfully demonstrated by a higher conversion at the same gas concentration and temperature.

Unencapsulated sensor elements are realized as thermocatalytic sensors in a novel approach. These are electrically characterized and measured under the influence of both combustible and inert gases. A detection of combustible gases by the unencapsulated sensor elements can be proven. A subsequent, comprehensive characterization with combustible gases of defined concentrations as well as the production and measurement of the fully encapsulated nanopellistors is still pending.

Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation thematisiert die Weiterentwicklung von Mikropellistoren mit Zielstellung einer post-CMOS Integration eines Gassensors über einer Ausleseschaltung. Dieser sogenannte Nanopellistor zeigt das Potential eines kleinen, leistungsarmen und flexibel einsetzbaren Sensors zur Detektion brennbarer Gase. Durch den Aufbau direkt über einer Schaltung ist das Potential gegeben, das Signal direkt zu verstärken oder den Sensor durch eine Driftkompensation langzeitstabil zu betreiben.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt daher in der Herstellung neuartiger Sensorelemente, welche mithilfe mikrosystemtechnisch prozessierter Säulen freistehend realisiert werden. Die Prozessierung erfolgt hierbei unter Nutzung eines Opferschichtprozesses, bei dem durch die Kombination eines Tiefenätzprozesses und ALD-Abscheidungen freistehende Strukturen erzeugt werden können. Weitere Untersuchungen behandeln Prozessabwandlungen und -schritte zur Verbesserung der Sensorperformance.

Zur Auswahl eines optimierten Layouts durchgeführte, elektrothermische Simulationen führen zu einem Aufbau, bei welchem eine hinreichende thermische Isolation zum Substrat sowie eine möglichst homogene Wärmeverteilung auf dem Heizer gewährleistet ist. Auch die Form einer optimalen Heizerstruktur wird in den Simulationen evaluiert. Durch Abschätzung der chemischen Energie und somit der resultierenden, thermischen Leistung bei ausgewählten Konzentrationen brennbarer Gase wird außerdem der zu erwartende Spannungshub in einer Wheatstone'schen Brücke simuliert.

Neben der Herstellung eines freistehenden Heizers aus Ruthenium, der zugleich die Funktion des Katalysators und des Temperaturmeselements übernimmt, wird ein Herstellungsverfahren entwickelt, um eine Einkapselung des Heizers und damit eine Trennung von Temperaturmeselement und Katalysatorschicht zu realisieren.

Zur Erhöhung der Sensitivität des Sensors wird außerdem separat eine Methode untersucht, um die Oberfläche des Katalysators mithilfe erzeugter poröser Schichten aus Al_2O_3 zu vergrößern. Hierzu wird zum einen das Schichtwachstum und die Topologie der porösen Schicht analysiert. Zum anderen wird die Deposition des Rutheniums mittels ALD in die Schicht bezüglich einer maximalen Oberfläche in Abhängigkeit der Zyklenzahl betrachtet.

Gesondert zum angestrebten Bauteil wird zudem die katalytische Aktivität der glatten und der porösen Ruthenium-Katalysatorschichten untersucht und miteinander verglichen. Ruthenium kann als stabiler Katalysator für Butan und Methan bis $300\text{ }^\circ\text{C}$ Probertemperatur ermittelt werden. Die Vergrößerung der aktiven Sensorfläche durch die porösen Schichten wird mittels eines größeren Umsatzes bei gleicher Gaskonzentration und Temperatur erfolgreich nachgewiesen.

Es werden uneingekapselte Sensorelemente als thermokatalytische Sensoren in einem neuartigen Ansatz realisiert. Diese werden elektrisch charakterisiert und unter Beaufschlagung von sowohl brennbaren Gasen als auch Inertgasen vermessen. Eine Detektion brennbarer Gase durch die uneingekapselten Sensorelemente kann nachgewiesen werden. Eine nachfolgende, umfangreiche Charakterisierung mit brennbaren Gasen definierter Konzentration sowie die Fertigung und Vermessung der vollwertigen, eingekapselten Nanopellistoren steht noch aus.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Thermokatalytische Gassensorik	3
2.1	Katalyse	3
2.1.1	Heterogene Katalyse	4
2.1.2	Kinetik heterogen katalysierter Reaktionen	4
2.2	Katalysatorcharakterisierung	9
2.2.1	Katalysatoraktivität	9
2.2.2	Katalysatorselektivität	11
2.2.3	Katalysatorstandzeit	11
2.3	Thermokatalytische Sensoren	13
2.3.1	Klassischer Pellistor	14
2.3.2	Mikropellistoren	16
3	Stand der Technik und Forschung	19
3.1	Klassische Pellistoren	19
3.2	Mikropellistoren	22
3.2.1	Kommerziell angebotene Mikropellistoren	22
3.2.2	Forschungsstand bezüglich Mikropellistoren	22
3.3	Forschungslücke	27
4	Modellierung der Heizerperformance	29
4.1	Theoretische Vorbetrachtung zur Abschätzung der chemischen Leistung	30
4.2	Aufbau der Simulationen	32
4.2.1	Parameter zur Materialerstellung	32
4.2.2	Physics Interface: Electric Currents	33

4.2.3	Physics Interface: Heat Transfer in Solids	33
4.2.4	Multiphysics: Electromagnetic Heating	34
4.3	Durchführung der Simulationen	34
4.3.1	Vergleich der Konfigurationen bei der Heizeraufhängung	34
4.3.2	Simulation verschiedener Heizerstrukturen	36
4.3.3	Betrachtung der Säulenform zur Begrenzung der Stromdichte	38
4.3.4	Einkapselung des aufgehängten Heizers	40
4.3.5	Einfluss chemischer Reaktionen an der Sensoroberfläche	43
4.4	Abschätzung der thermischen Zeitkonstante der Sensorstrukturen	46
4.5	Resultierende Layoutvarianten	48
4.5.1	Layoutübersicht	48
4.5.2	Sensorstrukturen	50
4.5.3	Teststrukturen	52
5	Technologische Realisierung der Sensoren	55
5.1	Atomlagenabscheidung	55
5.2	Fertigung der Heizer	58
5.3	Vollständige Einkapselung des Heizers	67
5.4	Teilweise Einkapselung des Heizers	69
6	Vergrößerung der aktiven Oberfläche mittels poröser Schichten	71
6.1	Erzeugung poröser Schichten	71
6.1.1	Chemische Prozesse zur Bildung poröser Schichten aus Al_2O_3	72
6.1.2	Poröse Schichten aus ALD-Material	74
6.1.3	Aufbau zur Herstellung poröser Schichten	75
6.1.4	Charakterisierung der hergestellten Schichten	76
6.2	Imprägnierung der porösen Schichten mit Ruthenium	84
6.2.1	Variation der Zyklenzahl	84
6.2.2	Struktur des abgeschiedenen Rutheniums	85
6.2.3	Mechanische Stabilität Ru-imprägnierter Schichten	87
6.3	Integration in den Prozessablauf	90
6.4	Fazit	91
7	Katalytische Aktivität von Ruthenium	93
7.1	Messmethode	93

7.2	Glatte Rutheniumschicht	95
7.2.1	Messungen mit Butan	95
7.2.2	Messungen mit Methan	98
7.3	Ruthenium auf poröser Schicht	100
7.3.1	Messungen mit Butan	100
7.3.2	Messungen mit Methan	102
7.4	Fazit	104
8	Charakterisierung der Nanopellistoren	105
8.1	Elektrische Messungen	105
8.1.1	Messaufbau	105
8.1.2	Teststrukturen	106
8.1.3	Messungen an uneingekapselten Heizerstrukturen	116
8.2	Gasmessungen	123
8.2.1	Messmethode	123
8.2.2	Ergebnisse	124
8.3	Fazit	130
9	Diskussion und Ausblick	133
A	Zusammenfassungen des Stands der Technik	139
B	Ergänzung zu Prozessen und Layoutvarianten	147
C	Zusätzliche Ergebnisse zu imprägnierten porösen Schichten	151
D	Zusätzliche Messergebnisse	157
D.1	Elektrische Charakterisierung	157
D.2	Gasmessungen	161

Abkürzungsverzeichnis und Symbole

Abkürzungsverzeichnis

AFM	Atomic Force Microscope
ALD	Atomic Layer Deposition
a-Si	amorphes Silizium
ALE	Atomic Layer Epitaxy
BF	Bright Field
BSE	Back Scattered Electrons
CMOS	Complementary Metal-Oxide-Semiconductor
CVD	Chemical Vapor Deposition
DF	Dark Field
DI	Deionisiert
DIL	Dual in-line
DRIE	Deep Reactive Ion Etching
DTA	Differenz-Thermoanalyse
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
ESB	Ersatzschaltbild
FEM	Finite Elemente Methode
FIB	Focused Ion Beam
HF	Hochfrequent
ICP	Inductively Coupled Plasma
IPA	Isopropanol
KE	Kettenelement
LB	Leitungsbreite

LA	Leitungsabstand
MEMS	Mikroelektromechanische Systeme
MFC	Mass Flow Controller
MS	Massenspektrometer
PE	Primärelektronen
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
PVD	Physical Vapor Deposition
REM	Rasterelektronenmikroskop
RIE	Reactive Ion Etching
SiP	System in Package
SE	Sekundärelektronen
SMU	Source Measure Unit
SoC	System on Chip
STEM	Scanning Transmission Electron Microscope
TCR	Temperature Coefficient of Resistance
TMA	Trimethylaluminium
TMAH	Tetramethylammoniumhydroxid
TOF	Turnover Frequency
UEG	Untere Explosionsgrenze
LEL	Lower Explosion Level
QMS	Quadrupol-Massenspektrometer

Summenformelverzeichnis

Al	Aluminium
$\text{Al}(\text{CH}_3)_3$	Trimethylaluminium
Al_2O_3	Aluminiumoxid
$\text{AlO}(\text{OH})$	Pseudoböhmit
$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	Tetrahydroxoaluminat-Ion
$\text{AlO}(\text{OH})_x$	Aluminiumoxidhydroxid
C_4F_8	Octafluorcyclobutan
CH_4	Methan
C_4H_{10}	Butan
$[(\text{CH}_3\text{CH}_2)\text{C}_5\text{H}_4]_2\text{Ru}$	Bis(ethylcyclopentadienyl)ruthenium(II)
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO_2	Kohlenstoffdioxid
H_2	Wasserstoff
HF	Flusssäure
HNO_3	Salpetersäure
H_2O	Wasser
H_3O^+	Hydronium
KOH	Kaliumhydroxid
N_2	Stickstoff
NO	Stickstoffmonoxid
O_2	Sauerstoff
OH^-	Hydroxid-Ion
Pd	Palladium
Pt	Platin
Rh	Rhodium
Ru	Ruthenium
RuO_2	Rutheniumdioxid
SF_6	Schwefelhexafluorid
SiH_4	Silan
Si_3N_4	Siliziumnitrid
SiO_2	Siliziumdioxid
SiC	Siliziumkarbid

TiN	Titannitrid
TiO ₂	Titandioxid
TiW	Titanwolfram
W	Wolfram
XeF ₂	Xenondifluorid
ZnO	Zinkoxid

Symbolverzeichnis

A	Fläche
A	Reaktand A
A^*	Reaktand A in adsorbiertem Zustand
A_G	Reaktand A in Gasphase
B	Reaktand B
B^*	Reaktand B in adsorbiertem Zustand
B_G	Reaktand B in Gasphase
b_{kat}	Breite des Katalysators
C	Wärmekapazität
C_p	Wärmekapazität bei konstantem Druck
c_A	Konzentration des Reaktanden A
D	Diffusionskonstante
E_A	Aktivierungsenergie
E'_A	durch Katalysator verringerte Aktivierungsenergie
I	Strom
J_D	molarer Teilchenstrom
K	Katalysator K
K_{gas}	Konzentration im Gasraum
K_i	Adsorptionsgleichgewichtskonstante des Reaktanden i
K_j	Adsorptionsgleichgewichtskonstante des Reaktanden j
K_{kat}	Konzentration am Katalysator
k	Geschwindigkeitskonstante
k_0	präexponentieller Faktor
$k(T)$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
l	Länge
l_{kat}	Länge des Katalysators
M	Katalysatormasse
m_{reg}	Steigung der Regressionsgerade
n	Anzahl der Kettenelemente
n_I	Anzahl der Säulen auf der Seite I
n_{II}	Anzahl der Säulen auf der Seite II
n_A	Stoffmenge des Reaktanden A

P	Reaktionsprodukt P
P^*	Reaktionsprodukt P in adsorbiertem Zustand
P	Leistung
P_{chem}	chemische Leistung
P_G	Reaktionsprodukt P in Gasphase
p_i	Partialdruck des Reaktanden i
p_j	Partialdruck des Reaktanden j
Q	Wärmequelle
R	universelle Gaskonstante
R_1	Widerstand 1 der Halbbrücke ohne Sensorelemente
R_2	Widerstand 2 der Halbbrücke ohne Sensorelemente
R_B	Brückenwiderstand
R_{diff}	Diffusionswiderstand
R_{ges}	Gesamtwiderstand
R_K	Kontaktwiderstand
R_{KE}	Widerstand eines Kettenelements
R_L	Zuleitungswiderstand
$R_{\text{Pellistor}}$	Widerstand des Pellistors
R_{reak}	Reaktionswiderstand
R_{Referenz}	Widerstand des Referenzelementes
R_S	Säulenwiderstand
$R(T)$	Widerstand bei der aktuellen Temperatur T
$R(T_0)$	Widerstand bei der Referenztemperatur T_0
R_{th}	Wärmewiderstand
r	Reaktionsgeschwindigkeit
r_i	Ersatzradius für den Katalysatorbereich
$r_{i,\text{äq}}$	der Fläche äquivalenter Ersatzradius
r_M	Reaktionsgeschwindigkeit bezogen auf die Katalysatormasse
r_S	spezifische Reaktionsgeschwindigkeit
r_V	Reaktionsgeschwindigkeit bezogen auf das Reaktionsvolumen
S	spezifische Oberflächengröße
T	Temperatur

T_0	Referenztemperatur
T_{avg}	durchschnittliche Temperatur auf dem Heizer
T_k	Temperatur des Katalysators
T_{max}	maximale Temperatur am Heizer
T_{min}	minimale Temperatur am Heizer
t	Zeit
U	Spannung
U_B	Brückenspannung
U_{in}	Betriebsspannung der Brücke
V	Reaktionsvolumen
Z_i	Übergangszustand, höchste potenzielle Energie eines aktivierten Moleküls
α_{T_0}	Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstands bei der Referenztemperatur T_0
$\Delta_R H$	Reaktionsenthalpie
$\Delta_R H_j$	Reaktionsenthalpie der Reaktion j
$\Delta_B H_i$	molare Bildungsenthalpie des Stoffes i
$\Delta_B H_{\text{Edukte},j}$	Bildungsenthalpie des an der Reaktion j beteiligten Edukts
$\Delta_B H_{\text{Produkte},j}$	Bildungsenthalpie des bei der Reaktion j entstehenden Produkts
ΔR	Widerstandsänderung
ΔT	Temperaturdifferenz
ε_r	Relative Permittivität
κ	Wärmeleitfähigkeit
$\nu_{i,j}$	stöchiometrischer Koeffizient der chemischen Komponente A_i
ρ	Dichte
ρ_0	Referenzwiderstand
ρ_{Ru}	spezifischer Widerstand von Ruthenium
τ_{th}	thermische Zeitkonstante
θ_A	Bedeckungsgrad des Reaktionspartners A
θ_B	Bedeckungsgrad des Reaktionspartners B

Kapitel 1

Einleitung

Die Notwendigkeit zur Erkennung schädlicher und explosiver Gase durch Gaswarnanlagen nahm vor allem mit der Verbreitung des Bergbaus deutlich zu. Der Wunsch nach zuverlässigeren Gassensoren zur Steigerung der Sicherheit und Vermeidung von Fehlalarmen hat zur Entwicklung eines weiten Spektrums von Frühwarnsystemen in vielen Bereichen des täglichen Lebens geführt. Inzwischen werden Gassensoren sowohl in der Industrie als auch in Privathaushalten eingesetzt, um den Austritt von explosiven oder giftigen Gasgemischen (z.B. Kohlenstoffmonoxid an Gasthermen) frühzeitig zu erkennen. Für diese vorgenannten als auch weitere Bereiche ist es notwendig Gassensorik einzusetzen, die sowohl selektiv als auch quantitativ Gase zuverlässig bestimmen kann.

Zur Detektion ausschließlich brennbarer Gase werden in der Regel thermokatalytische Sensoren, sogenannten Pellistoren, eingesetzt. In seiner klassischen Bauweise bestehend aus einer Platinwendel als Heizer und einer porösen Isolationsschicht aus Aluminiumoxid, welches mit einem Katalysatormaterial imprägniert ist, wird der Pellistor seit Jahrzehnten erfolgreich kommerziell vertrieben. Durch die makroskopische Fertigung der Sensoren ist die Leistungsaufnahme vergleichsweise hoch. Zusätzlich treten Stabilitätsprobleme durch die Aufhängung des Sensors an dem dünnen Platindraht auf. Aus diesem Grund wurde das Sensorkonzept bereits in die Planartechnologie übertragen. Diese sogenannten Mikropellistoren werden auf Siliziumsubstrat gefertigt und mithilfe geätzter Membranen thermisch entkoppelt. Die Herstellungsart sorgt für eine größere Ausbeute und Reproduzierbarkeit einzelner Sensorelemente sowie für einen mechanisch stabileren Aufbau als der des klassischen Pellistors [1]. Obwohl der Mikropellistor

gegenüber dem klassischen Pellistor eine geringe Leistungsaufnahme und einen geringen Platzbedarf aufweist, ist es durch die Membran bislang nicht möglich das Bauelement in einem post-CMOS-Prozess auf einer Ausleseschaltung zu fertigen. Eine Platzierung der Schaltung neben dem Sensor sorgt für einen erhöhten Platzbedarf und gesteigerte Fertigungskosten. Um eine monolithische Integration eines miniaturisierten Pellistors über einer Ausleseschaltung zu ermöglichen, gilt es, das Sensorkonzept weiterzuentwickeln.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird das Konzept eines sogenannten Nanopellistors entwickelt. Hierbei werden durch Simulationen Heizerdesigns und Sensorkonfigurationen optimiert und die durch den Betrieb des Sensors zu erwartende Signalstärke abgeschätzt. Mittels CMOS-kompatibler Mikrosystemtechnik-Prozesse wird der eine Variante des Nanopellistors gefertigt und nachfolgend charakterisiert. Hierbei werden die Abmessungen der Sensorelemente im Vergleich zu Mikropellistoren verringert und die thermische Entkopplung über eine Aufhängung des Sensors umgesetzt, indem das Sensorelement auf Säulen aufgestellt wird. Der geringe Platzbedarf und die freistehenden Strukturen ermöglichen die Fertigung der Sensoren in einem post-CMOS-Prozess über einer Ausleseschaltung und einen geringeren Leistungsverbrauch. Die geringen Abmessungen lassen zudem ein schnelleres Ansprechverhalten erwarten. Des Weiteren bieten die kleinen Sensoren die Möglichkeit, Arrays aus vielen Sensorelementen zu prozessieren, so dass identische Gassensoren bei verschiedenen Temperaturen betrieben werden können, wodurch eine Selektivität zwischen verschiedenen Gasen umsetzbar ist.

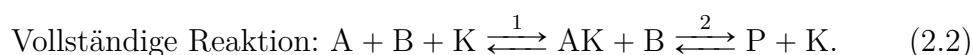
In Kapitel 2 werden zunächst theoretische Grundlagen zu thermokatalytischen Sensoren erläutert. Nachfolgend wird der Stand der Technik bezüglich Pellistoren in Kapitel 3 beschrieben und die daraus resultierende Forschungslücke herausgestellt. In Kapitel 4 werden die durchgeführten Simulationen erläutert. Für die Prozessierung relevante mikrosystemtechnische Verfahren werden in Kapitel 5 vorgestellt und das verwendete Layout sowie der Ablauf des Prozesses veranschaulicht. Prozesstechnische Vorentwicklungen zur Vergrößerung der aktiven Oberfläche durch poröse Schichten werden in Kapitel 6 präsentiert und die katalytische Aktivität von Ruthenium in Kapitel 7 untersucht. Die nach der Prozessierung durchgeführte Charakterisierung der Nanopellistoren ist in Kapitel 8 beschrieben. In Kapitel 9 werden die Ergebnisse der Arbeit zusammengefasst und diskutiert, bevor abschließend ein Ausblick gegeben wird.

Kapitel 2

Thermokatalytische Gassensorik

2.1 Katalyse

Katalyse beschreibt eine assistierte, chemische Reaktion, die durch Zugabe eines Stoffes, der Katalysator genannt wird, ermöglicht oder beschleunigt wird. Dabei ist der Katalysator zwar an der Reaktion beteiligt, aber nicht Teil des Reaktionsproduktes. Daher wird er nicht verbraucht. Betrachtet man lediglich den Ein- und Ausgangszustand, ist eine Reaktion in der Form der stöchiometrischen Bruttogleichung mit A und B als Reaktanden und P als Produkt erkennbar [2], während die eigentliche Reaktion mindestens zweischrittig unter Einfluss des Katalysators K verläuft [3]:



Für die Initiierung der Reaktion zwischen den Reaktanden A und B zu dem Produkt P muss eine Aktivierungsenergie E_A überwunden werden. Wie in Abbildung 2.1 dargestellt, ist diese die Energiedifferenz zwischen der höchsten potenziellen Energie der aktivierten Moleküle (Übergangszustand Z_1) und des Energieniveaus der Eduktmoleküle. Mithilfe eines Katalysators entsteht ein Reaktionsweg, der in einer geringeren Aktivierungsenergie E'_A resultiert.

Die Katalysatoren können wie auch die Reaktanden in verschiedenen Phasen vorliegen. Befinden sich sowohl der Katalysator als auch die anderen Reaktionspartner in der gleichen Phase, in der Regel flüssig oder gasförmig, wird von einer homogen katalysierten Reaktion gesprochen. Liegen die Edukte in einem anderen

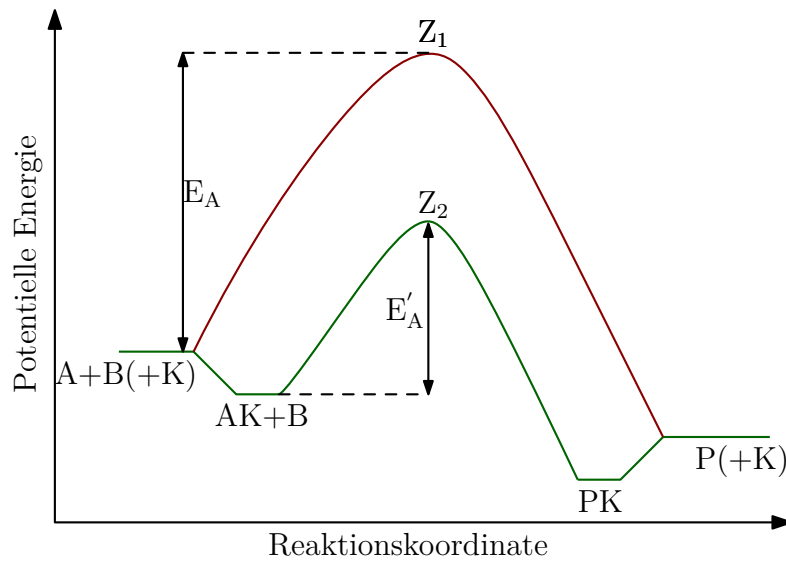


Abbildung 2.1: Energieschema einer katalysierten (grün, untere Kurve) und nicht katalysierten Reaktion (rot, obere Kurve) (nach [2]).

Aggregatzustand vor als der Katalysator, wird die Reaktion als heterogene Katalyse bezeichnet. Da in der vorliegenden Arbeit ausschließlich Reaktionen von Gasen und Dämpfen an der Oberfläche fester Katalysatoren relevant sind, wird im Folgenden die heterogene Katalyse behandelt.

2.1.1 Heterogene Katalyse

Die heterogene Katalyse findet gegenüber der homogenen Katalyse sehr viel häufiger Anwendung (in ca. 80% aller genutzten katalytischen Verfahren) [4]. Grund hierfür ist vor allem, dass der Katalysator in der Regel in fester Phase vorliegt und deshalb von den Edukten und Produkten in gasförmiger oder flüssiger Phase abgetrennt werden kann. Bei der homogenen Katalyse wäre der Katalysator beispielsweise in Lösung mit Edukten und Produkten. In fester Form kann ein Katalysator relativ unkompliziert aus dem Gemisch entfernt und, falls nötig, bei Alterung des Katalysatormaterials ausgetauscht werden. [3]

2.1.2 Kinetik heterogen katalysierter Reaktionen

Der Ablauf der heterogenen Katalyse unterteilt sich in rein chemische und rein physikalische Reaktionschritte. Bevor eine Reaktion stattfinden kann, müssen die Edukten zunächst zum Katalysator transportiert werden, was ohne wei-

tere Einflussnahme durch rein physikalische Diffusionsprozesse stattfindet. Vor allem für poröse Katalysatoren können die Diffusionsabläufe geschwindigkeitsbestimmend für Reaktionen sein, falls der Transport in die Poren eine längere Zeit benötigt als die Reaktion der Reaktanden mit dem katalytischen Feststoff. Wird die Reaktionsrate nicht durch die Diffusionsprozesse bestimmt, sondern durch die Vorgänge, die direkt an der Katalysatoroberfläche ablaufen, so sollten neben der Reaktion der Stoffe auch die Adsorptions- und Desorptionsprozesse berücksichtigt werden. Der Prozess der heterogen katalysierten Reaktion an einem porösen Katalysator gliedert sich in sieben Schritte, siehe Abbildung 2.2 [5]:

1. Diffusion der Reaktanden durch die hydrodynamische Grenzschicht zur Katalysatoroberfläche
2. Diffusion der Reaktionsstoffe in die Poren
3. Adsorption der Reaktanden auf der inneren Oberfläche der Poren
4. Chemische Reaktion auf der Katalysatoroberfläche
5. Desorption der Produkte von der Katalysatoroberfläche
6. Diffusion der Reaktionsprodukte aus den Poren heraus
7. Diffusion der Produkte von der Katalysatoroberfläche durch die Grenzschicht und in die Gasphase

Die Schritte 3. bis 5. werden dabei unter dem Begriff der Mikrokinetik zusammengefasst. Wird der gesamte Ablauf inklusive der Diffusions- und Transportvorgänge betrachtet, wird dies als Makrokinetik bezeichnet.

Physisorption und Chemisorption

Eine heterogen katalysierte Reaktion ist nicht ohne eine Adsorption der reagierenden Gase und ohne die Desorption des Reaktionsproduktes möglich. Hierzu wird zwischen Physisorption und Chemisorption unterschieden. Werden Gasmoleküle physisorbiert, so geschieht dies mithilfe der Van-der-Waals Kräfte. Es wird somit keine Bindung ausgebildet, die einer chemischen Reaktion in Form von Elektronentransfer oder kovalenten Bindungen gleichkommt. Folglich liegt die

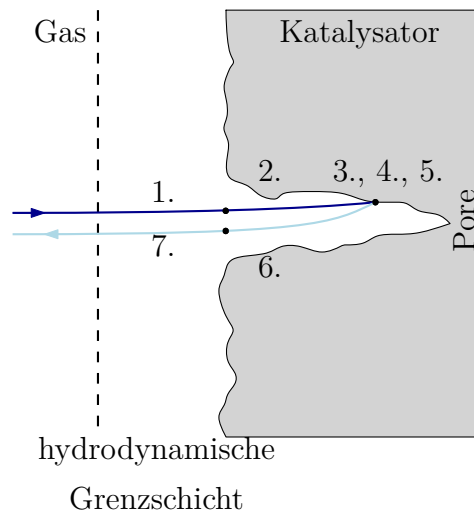


Abbildung 2.2: Ablauf einer heterogen katalysierten Reaktion eines Gases an einem porösen Katalysator nach [5].

entstehende Wärme einer Physisorption meist im Bereich der Verdampfungswärmen (5 kJ/mol bis 50 kJ/mol) der adsorbierten Gasmoleküle (Adsorbate). Findet eine Chemisorption statt, wirken zwischen den Molekülen und der Oberfläche des Katalysators Valenzkräfte in Form kovalenter oder ionischer Bindungen. Da hier die Bindung an die Oberfläche stärker ist als bei der Physisorption, liegt die Adsorptionswärme im Bereich von Reaktionswärmen bei ($>80 \text{ kJ/mol}$).

Die Ausbildung chemischer Bindungen an der Oberfläche schwächt oder bricht die Molekülbindungen auf und erhöht die Reaktivität der Adsorbate. Beide Adsorptionsarten treten an der Oberfläche eines Katalysators auf. Während eine Physisorption überall auf der Oberfläche eines Katalysators stattfinden kann und es oft auch zu Mehrschichtadsorption kommt, werden Moleküle nur als Monoschicht chemisorbiert. Insbesondere findet eine Chemisorption, und damit die Katalyse, an sogenannten aktiven Zentren des Katalysators statt. Das Herabsetzen der Aktivierungsenergie der Adsorbate durch die chemische Reaktion mit der Oberfläche ist eine notwendige Bedingung für den Ablauf heterogen katalysierter Reaktionen. [2][6][7]

Der Bedeckungsgrad des Katalysators mit chemisorbierten Molekülen hängt zum einen von den Eigenschaften der Katalysatoroberfläche und zum anderen von den Molekülen ab, die an der Reaktion beteiligt sind.

Da es sich bei heterogen katalysierten Reaktionen meist um bimolekulare Reaktionen handelt, muss mindestens einer der zwei Reaktanden auf der Oberfläche

chemisorbiert sein. Für die Beschreibung der Chemisorption auf der Katalysatoroberfläche wird zwischen zwei Mechanismen unterschieden, die für eine Betrachtung herangezogen werden: der Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus und der Eley-Ridley-Mechanismus.

Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus

Eine Reaktion nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus erfolgt, wenn für die Reaktion beide Reaktionspartner auf der Oberfläche adsorbieren (Abbildung 2.3). Ein Beispiel für den Langmuir-Hinshelwood Mechanismus ist die Reaktion von Kohlenstoffmonoxid (CO) mit Sauerstoff (O₂) zu Kohlenstoffdioxid (CO₂) auf einer Platinoberfläche [5]. Die Reaktion findet dann zwischen benachbarten Molekülen statt:



wobei A_G und B_G die Reaktanden in Gasphase sind und A^* und B^* die Reaktanden in adsorbiertem Zustand. Die gleiche Notation gilt für das Produkt P .

Falls nicht die Desorption des Reaktionsproduktes, sondern die Reaktion zwischen den beiden adsorbierten Reaktanden geschwindigkeitsbestimmend ist, ergibt sich die Reaktionsgeschwindigkeit r aus dem Produkt der Geschwindigkeits-

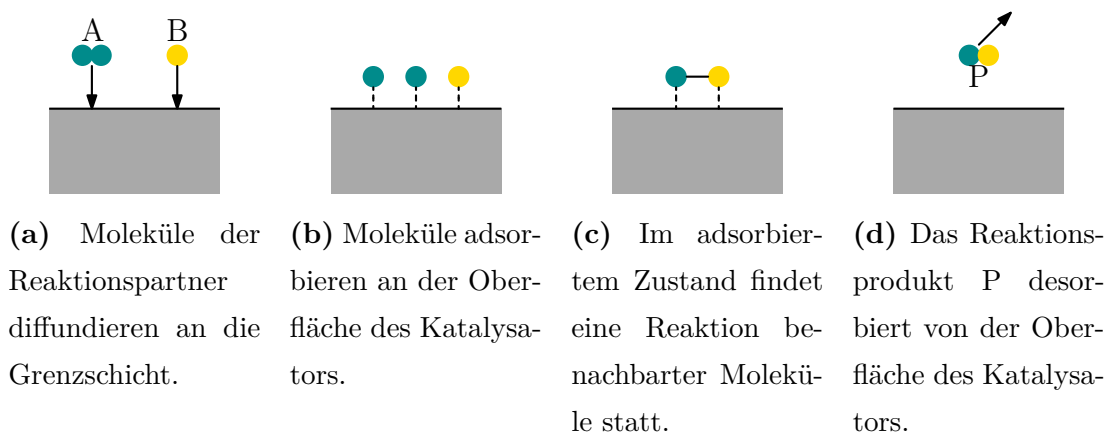


Abbildung 2.3: Ablauf des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus an der Oberfläche eines Katalysators (nach [3]).

konstante k mit den Bedeckungsgraden beider Reaktionspartner θ_A und θ_B :

$$r = k \cdot \theta_A \cdot \theta_B. \quad (2.6)$$

Der Bedeckungsgrad θ_i eines Stoffes i wird durch

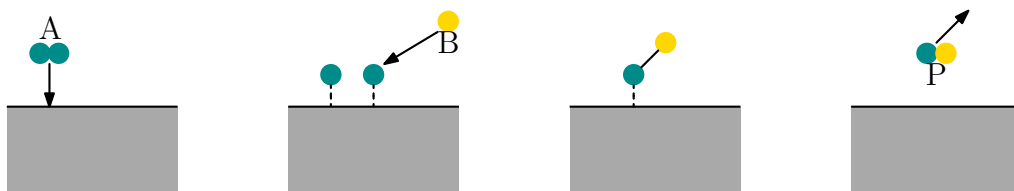
$$\theta_i = \frac{K_i \cdot p_i}{1 + K_i \cdot p_i + K_j \cdot p_j} \quad (2.7)$$

berechnet. Hierbei sind K_i und K_j die Adsorptionsgleichgewichtskonstanten der Reaktanden i und j sowie p_i und p_j die Partialdrücke der Reaktanden [8]. Durch Einsetzen von Gleichung 2.7 in 2.6 ergibt sich für eine Reaktion zwischen den Stoffen A und B die Reaktionsgeschwindigkeit

$$r = k \cdot \frac{K_A \cdot p_A \cdot K_B \cdot p_B}{(1 + K_A \cdot p_A + K_B \cdot p_B)^2}. \quad (2.8)$$

Eley-Rideal-Mechanismus

Im Unterschied zum Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus erfolgt eine Reaktion nach dem Eley-Rideal-Mechanismus derart, dass nur eine Reaktionskomponente chemisorbiert wird (Abbildung 2.4). Die Reaktion findet demzufolge zwischen einem adsorbiertem Molekül und einem Reaktanden in Gasphase statt:



- (a) Molekül diffundiert an die Grenzschicht und adsorbiert an Katalysatoroberfläche. (b) Reaktionspartner diffundiert zum adsorbierten Molekül. (c) Reaktion zwischen freiem und adsorbiertem Molekül erfolgt. (d) Das Reaktionsprodukt P desorbiert von der Oberfläche des Katalysators.

Abbildung 2.4: Ablauf des Eley-Rideal-Mechanismus an der Oberfläche eines Katalysators (nach [3]).

Der Eley-Rideal-Mechanismus ist beispielsweise bei der Reaktion von Kohlenstoffdioxid mit Wasserstoff zu Wasser und Kohlenstoffmonoxid zu beobachten [5].

Da der Reaktionspartner B nicht an der Katalysatoroberfläche adsorbiert wird, ist bei der Betrachtung der Reaktionsgeschwindigkeit r lediglich der Bedeckungsgrad θ_A des Reaktanden A und der Partialdruck p_B des sich in der Gasphase befindlichen Reaktanden B relevant [5]:

$$r = k \cdot \theta_A \cdot p_B. \quad (2.12)$$

Mit dem Zusammenhang aus Gleichung 2.7 ergibt sich

$$r = k \cdot \frac{K_A \cdot p_A \cdot p_B}{1 + K_A \cdot p_A}. \quad (2.13)$$

Es kann ebenfalls vorkommen, dass bei der gleichen Bruttogleichung beide Mechanismen als Reaktionsweg auftreten. So kann zum Beispiel bei der Reaktion von Sauerstoff mit Kohlenstoffmonoxid das CO-Molekül entweder ebenfalls chemisorbiert sein (Langmuir-Hinshelwood) oder sich in der Gasphase befinden (Eley-Rideal). Dafür ausschlaggebend, welcher Mechanismus bei Reaktionen an der Oberfläche abläuft, ist das Katalysatormaterial [2].

2.2 Katalysatorcharakterisierung

Soll ein Katalysator für eine Anwendung charakterisiert werden, wird er nach folgenden Kriterien beurteilt [2]:

- Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit (Katalysatoraktivität)
- Einfluss des Katalysators auf den Reaktionsablauf (Katalysatorselektivität)
- Langzeitverhalten bei Nutzung des Katalysators (Katalysatorstandzeit)

Im Folgenden werden die einzelnen Kriterien zur Beurteilung der Leistung eines Katalysators erläutert.

2.2.1 Katalysatoraktivität

Die Katalysatoraktivität spezifiziert die Wirksamkeit eines Katalysators und gibt an, inwiefern sich die Umsetzung eines oder mehrerer Materialien durch den Ein-

satz des Katalysators beschleunigt hat. Hierbei kann die Aktivität in verschiedenen Formen angegeben werden. Eine übliche Darstellung ist die Reaktionsgeschwindigkeit r durch die Umsetzung einer Stoffmenge n_A des Reaktanden A pro Zeit t bezogen auf das Reaktionsvolumen V oder die Katalysatormasse M [5]:

$$r_V = -\frac{dn_A}{dt} \cdot \frac{1}{V} \quad \text{oder} \quad r_M = -\frac{dn_A}{dt} \cdot \frac{1}{M}. \quad (2.14)$$

Damit Katalysatoren miteinander verglichen werden können, liegt es nahe, eine spezifische Oberflächengröße S (Fläche des eingesetzten Katalysators bezogen auf die Masse) zu verwenden, sodass die spezifische Reaktionsgeschwindigkeit

$$r_S = -\frac{dn_A}{dt} \cdot \frac{1}{S} \quad (2.15)$$

definiert werden kann [2]. Dadurch ist es möglich, verschiedene Katalysatoren bei konstanter Temperatur und gleicher Konzentration c_A des Reaktanden im Hinblick auf ihre Aktivität zu vergleichen.

Die spezifische Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich ebenfalls durch die allgemeingültige Gleichung

$$r_S = k \cdot f(c_A) \quad (2.16)$$

beschreiben. Dabei ist k die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und $f(c_A)$ die Funktion, die den Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Konzentration des Reaktanden beschreibt. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k ist dabei temperaturabhängig, was beschrieben wird durch die Arrhenius-Gleichung

$$k(T) = k_0 \cdot e^{-\left(\frac{E_A}{R \cdot T}\right)} \quad (2.17)$$

mit k_0 als präexponentiellem Faktor, der Aktivierungsenergie E_A , der Temperatur T und der Gaskonstanten R . Daraus ist ersichtlich, dass die Katalysatoraktivität sowohl durch die Reaktionsgeschwindigkeit, die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, als auch die Aktivierungsenergie, bewertet werden kann. [5]

Eine weitere übliche Größe für die Bewertung der Aktivität eines Katalysators ist die Turnover Frequency (TOF), auch Umlauffrequenz genannt. Diese definiert die spezifische Aktivität eines katalytischen Zentrums für eine spezielle Reaktion bei konstanten Bedingungen durch die Anzahl der an einem katalytischen Zentrum ablaufenden Molekülreaktionen pro Zeiteinheit [9]. Für industrielle Anwendungen liegt der Wertebereich der TOF zwischen 10^{-2} s^{-1} und 10^2 s^{-1} [10].

2.2.2 Katalysatorselektivität

Die Katalysatorselektivität gibt an, inwieweit der Katalysator einzelne Reaktionen begünstigt. Hierbei sind zwei Fälle zu unterscheiden. Im ersten Fall ist ein Katalysator gegenüber einer bestimmten chemischen Verbindung hochreaktiv, während er gegenüber anderen Komponenten vergleichsweise inaktiv ist. Diese Selektivitätsform bezieht sich folglich auf die relativen Reaktionsraten der Reaktionen zweier verschiedener chemischer Komponenten am selben Katalysator. Im anderen Fall bezieht sich die Selektivität eines Katalysators darauf, dass die gleiche chemische Verbindung zu verschiedenen Produkten reagieren kann, während nur ein Reaktionsweg gewünscht ist und durch den Katalysator begünstigt wird. [11]

2.2.3 Katalysatorstandzeit

Die Standzeit eines Katalysators wird durch die Nutzungsdauer definiert, in der die vorgenannte Aktivität und Selektivität nicht unter ein vom Nutzer festgelegtes Limit fällt. Obgleich bei Betrachtung der Bruttogleichung 2.2 einer Reaktion an der Katalysatoroberfläche das Katalysatormaterial unverbraucht bleibt, ist über die Zeit ein Abfall der Katalysatorleistung zu beobachten, in dem sich die Aktivität und oft auch die Selektivität des Materials verschlechtert. Dies wird als Katalysatordeaktivierung bezeichnet. Die wichtigsten Ursachen für die Deaktivierung werden in Abbildung 2.5 dargestellt und im Folgenden kurz erläutert. [2]

Katalysatorvergiftung

Eine Art der Deaktivierung ist die Vergiftung des Katalysators. Dabei wird zwischen Selbst- und Fremdvergiftung unterschieden. Die Selbstvergiftung wird auch als Blockierung des Katalysators bezeichnet. Die Aktivität des Katalysators wird hierbei herabgesetzt, da Stoffgemische aus der Gasphase in Nebenreaktionen am Katalysator zu einem Produkt reagieren, welche die aktiven Zentren und die Poren der katalytischen Schicht besetzen und blockieren. Liegt eine Fremdvergiftung vor, sind für den Katalysator und dessen aktive Zentren Verunreinigungen aus der Gasphase chemische Wechselwirkungen mit der Katalysatoroberfläche eingegangen. Die Bindungen an den aktiven Oberflächen sind häufig irreversibel, sodass der Katalysator langfristig an Aktivität verliert. [13]

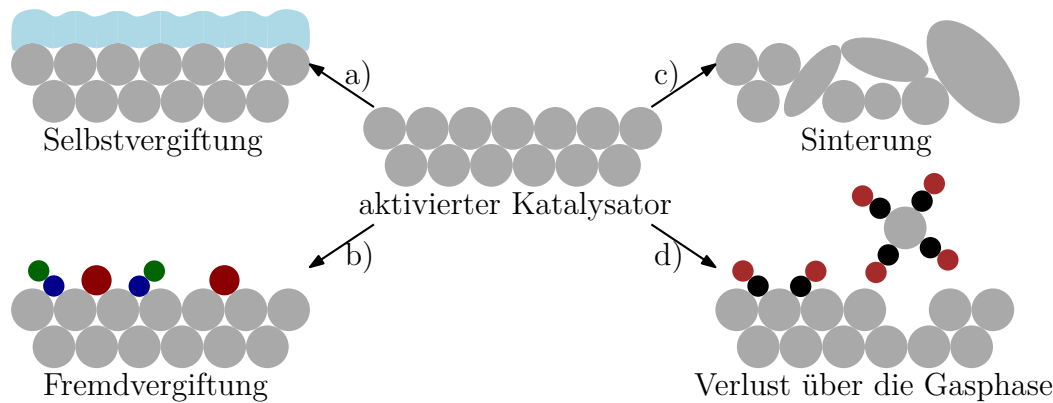


Abbildung 2.5: Arten der Katalysatordeaktivierung (nach [2] und [12]): Desaktivierung durch Selbstvergiftung beziehungsweise Blockierung des Katalysators a), Fremdvergiftung des Katalysators b), Sinterung des Katalysatormaterials c) und Verlust des Katalysators über die Gasphase d).

Sinterung

Eine thermische Ursache für den Verlust der Katalysatoraktivität ist auf Sinterprozesse im katalytischen Material zurückzuführen. Hierbei verringert sich die katalytisch wirkende Oberfläche durch Kristallwachstum aus dem Katalysatormaterial und senkt so die Dichte der aktiven Zentren. Außerdem kann es durch Sinterprozesse auch zu einem Verschluss von Poren kommen, sollte für eine maximierte Oberfläche der Katalysator porös gefertigt oder auf ein poröses Trägermaterial abgeschieden worden sein. [14]

Verlust über die Gasphase

Die direkte Verdampfung des Katalysatormaterials ist selten ein Risiko bei der Benutzung von Katalysatoren, da die Temperaturen gewöhnlich unterhalb des Siedepunktes des entsprechenden Materials liegen. Jedoch kann es indirekt zum Verlust von Katalysatormaterial kommen, indem das Material, meist Metall, mit anderen Stoffen flüchtige Verbindungen eingeht und durch die Gasphase abtransportiert wird. [12]

2.3 Thermokatalytische Sensoren

Thermokatalytische Sensoren sind physikalisch-chemische Sensoren, die mithilfe positiver Wärmetönung brennbare und explosive Gase detektieren können. Wärmetönung bezeichnet die Reaktionswärme oder auch Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$, die bei einer Reaktion frei oder aufgenommen wird. Sie wird nach dem Satz von Hess berechnet. Durch diesen wird die Reaktionsenthalpie $\Delta_R H_j$ der Reaktion j aus den molaren Bildungsenthalpien $\Delta_B H_i$ der Edukte und Produkte und dem stöchiometrischen Koeffizienten $\nu_{i,j}$ der chemischen Komponente A_i ermittelt [15]:

$$\Delta_R H_j = \sum_{i=0}^N \nu_{i,j} \cdot \Delta_B H_i. \quad (2.18)$$

Vereinfacht dargestellt ergibt dies die Differenz der Bildungsenthalpien der entstehenden Produkte $\sum \Delta_B H_{\text{Produkte},j}$ und der an der Reaktion j beteiligten Edukte $\sum \Delta_B H_{\text{Edukte},j}$, bezogen auf ihre molaren Anteile:

$$\Delta_R H_j = \sum \Delta_B H_{\text{Produkte},j} - \sum \Delta_B H_{\text{Edukte},j}. \quad (2.19)$$

Bei thermokatalytischen Sensoren werden Katalysatormaterialien verwendet, an denen Gase im Zuge eines Verbrennungsprozesses oxidieren. Es handelt sich um eine negative Reaktionsenthalpie einer exothermen Reaktion ($\Delta_R H_{\text{Oxidation}} < 0$). Die dabei entstehende Reaktionswärme verändert die Gesamttemperatur des Materials, was bei der Verwendung von elektrisch leitenden Materialien als Widerstandsänderung ausgelesen werden kann. Hierbei steht die zu messende Widerstandsdifferenz in unmittelbarem Zusammenhang mit der Konzentration der Reaktanden. [16]

Liegt wie zum Beispiel bei Platin ein im auftretenden Temperaturbereich nahezu linearer Temperaturkoeffizient vor, kann die Beziehung zwischen Temperatur und Widerstandsänderung durch

$$R(T) = R(T_0) \cdot (1 + \alpha_{T_0} \cdot (T - T_0)) \quad \text{äquivalent zu} \quad (2.20)$$

$$\Delta R = R(T) - R(T_0) = R(T_0) \cdot \alpha_{T_0} \cdot (T - T_0) \quad (2.21)$$

angenähert werden, wobei ΔR die Widerstandsänderung, $R(T)$ der Widerstand der aktuellen Temperatur T und $R(T_0)$ der Widerstand bei der Referenztemperatur T_0 ist. α_{T_0} beschreibt den Temperaturkoeffizienten bei der Referenztemperatur, englisch Temperature Coefficient of Resistance (TCR). Als Referenztemperatur wird in der Regel 20 °C gewählt. [17]

Da Platin katalytische Eigenschaften besitzt, reicht bereits ein durch Strom beheizter Platindraht, dessen Widerstand ausgelesen wird, um einen thermokatalytischen Sensor umzusetzen. Erste Sensoren zur Detektion der Reaktionswärme wurden deshalb mithilfe eines Drahtes aus Platin realisiert, der auf bis zu $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgeheizt wird. Die Temperaturänderung wird hierbei bei der Reaktion mit brennbaren Gasen mittels einer Messbrücke erfasst, da die Wärmezufuhr zu einer Widerstandsänderung und somit zu einer Verstimmung der Messbrücke führt. Als Messgröße kann eine Spannung ausgelesen werden, die proportional zur freigesetzten Wärme ist. Der Draht übernimmt die Funktion des Heizers, des Katalysators und des Temperatursensors [18]. Die hohe Temperatur, auf der der Heizer betrieben wird, ist durch die schlechte Eignung Platins als Katalysator für Kohlenwasserstoffgase, wie Methan (CH_4), bedingt. Neben der hohen Leistungsaufnahme ist dabei vor allem die Degeneration des Drahtes und die damit verbundene Erhöhung des Widerstandes bei diesen Temperaturen problematisch und spricht gegen einen langfristigen Betrieb des Sensors. Zusätzlich wird das Platin bei ca. $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ weich und somit mechanisch instabil. [19]

2.3.1 Klassischer Pellistor

Eine Weiterentwicklung des Wärmetönungssensors erfolgte 1963 durch Richard Alan Baker [20]. Der größte Unterschied besteht in der Trennung des Katalysators vom Heizdraht. Heizelement und Sensor werden allerdings nicht separiert. Der Aufbau wird dahingehend geändert, dass ein gewundener Heizdraht, beispielsweise aus Platin, in einer Sinterperle eingebettet wird (siehe Abbildung 2.6). Die Sinterperle besteht aus einem elektrisch isolierenden und zugleich porösen Material (z. B. γ -Aluminiumoxid). Die Oberfläche ist mit einem Katalysatormaterial, z. B. Palladium (Pd) oder Rhodium (Rh), beschichtet. Die poröse Umhüllung des Drahtes erhöht die aktive Oberfläche des Sensors um ein Vielfaches und somit auch die Zahl der exothermen Reaktionen mit dem Katalysator. Die separate Aufteilung von Heizdraht und Katalysator ermöglicht die Wahl eines geeigneteren Katalysatormaterials, welches bereits bei geringeren Temperaturen aktiver ist als Platin. Hierdurch kann mit niedrigen Heiztemperaturen gearbeitet und die Lebensdauer des Sensors verlängert werden. Durch den Aufbau des in einer Sinterperle, oder auch Pellet, eingelassenen Widerstandsheizdrahts hat sich der Name Pellistor durch die englische Bezeichnung „pellet-resistor“ durchgesetzt. [18]

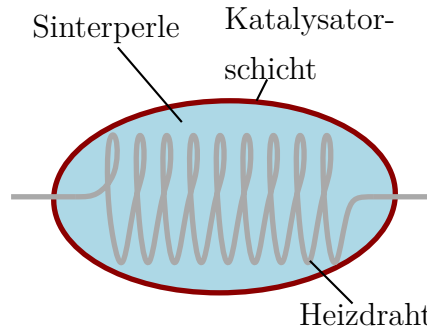


Abbildung 2.6: Aufbau eines klassischen Pellistors mit Heizwendel, poröser Trägerschicht in Form einer Sinterperle und einer Katalysatorschicht (nach [18]).

Um äußere Einflüsse wie die Änderung der Umgebungstemperatur oder Luftfeuchtigkeit zu kompensieren, wird der Pellistor in einer Wheatstonebrücke betrieben. Dazu wird neben dem aktiven Sensorelement ein Referenzelement gefertigt. Dieses ist identisch zum aktiven Sensorelement mit dem Unterschied, dass sich keine Katalysatorschicht auf der Trägerschicht befindet oder diese durch gezielte Vergiftung deaktiviert wurde. Beide Elemente werden mit dem gleichen Strom betrieben, sodass sich bei einer Oxidation von brennbarem Gas am aktiven Element eine Brückenverstimmung einstellt, die über die Diagonalspannung, oder auch Brückenspannung

$$U_B = U_{\text{in}} \cdot \left(\frac{R_1}{R_1 + R_2} - \frac{R_{\text{Pellistor}}}{R_{\text{Pellistor}} + R_{\text{Referenz}}} \right) \quad (2.22)$$

der Wheatstonebrücke ausgelesen werden kann. U_{in} ist die Betriebsspannung der Brücke, R_1 und R_2 Widerstände der einen Halbbrücke, $R_{\text{Pellistor}}$ der Widerstand des Pellistors und R_{Referenz} der Widerstand des Referenzelementes, siehe Abbildung 2.7. [21][22]

Für den Betrieb werden aktives Element und Referenzsensor zwischen Kontaktstäben freischwebend aufgehängt und mit diesen elektrisch kontaktiert. Hierdurch wird eine thermische Isolation sichergestellt und die Wärmeabfuhr in andere Materialien gering gehalten, siehe Abbildung 2.8. Die Sensoren werden im Normalfall so ausgelegt, dass die Sensitivität für das Kalibriergas im Bereich von 0 % bis 100 % der Unteren Explosionsgrenze (UEG), englisch Lower Explosion Level (LEL), liegt. Ein erster Alarm wird meist bereits ab 10 % bis 20 % der UEG ausgelöst.

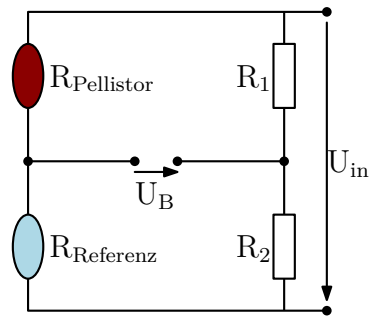


Abbildung 2.7: ESB für den Betrieb eines Pellistors mit Referenzelement in einer Wheatstoneschen Messbrücke. Verstimmung der Brücke durch Oxidation von brennbaren Gasen am aktiven Sensorelement erhöht dessen Widerstand und verstimmt die Brücke in Form einer Spannung $U_B \neq 0$.

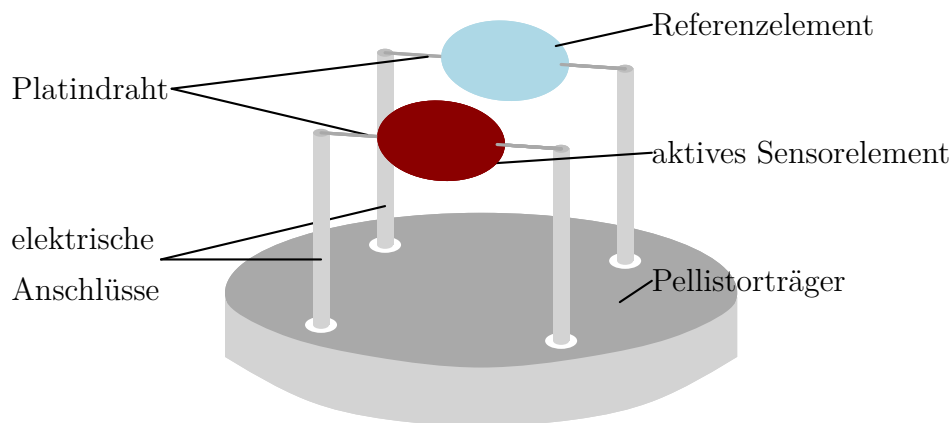


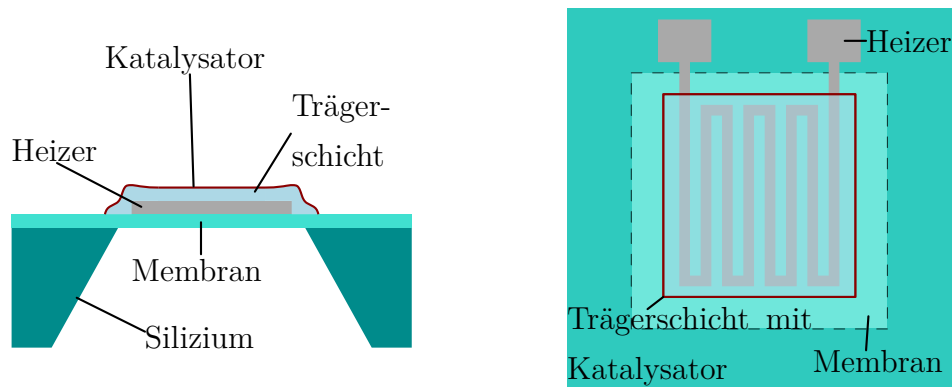
Abbildung 2.8: Aufhängung des aktiven Sensorelements und des Referenzelements an elektrischen Anschlüssen für thermische Entkopplung zum Pellistorträger.

2.3.2 Mikropellistoren

Mikropellistoren werden auch Si-Planar-Pellistoren genannt. Sie bestehen wie der klassische Pellistor aus einem Heizelement, einer porösen Einkapselung und einer Katalysatorschicht. Da der Sensor als Mikroelektromechanisches System (MEMS) aber auf Siliziumsubstrat aufgebaut wird, findet eine Beschichtung mit poröser Schicht und Katalysator üblicherweise nur auf der Oberseite statt. Während der klassische Pellistor seine thermische Entkopplung durch eine Aufhängung an den Drahtenden der Heizwendel erhält, werden Mikropellistoren auf einer Membran aus Siliziumdioxid (SiO_2) oder Siliziumnitrid (Si_3N_4) prozessiert. Hierzu wird das Silizium unterhalb des Membranmaterials hochselektiv und anisotrop

durch Ätzlösungen wie Kaliumhydroxid (KOH) oder Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) entfernt (siehe Abbildung 2.9). Alternativ wird der Ätzabtrag durch einen ebenfalls anisotropen, jedoch weniger selektiven Trockenätzprozess mit zeitlichem Ätzstopp auf dem Membranmaterial erzielt. Optional kann zusätzlich zur elektrischen Isolation zwischen Trägerschicht und Heizer eine weitere Schicht zur Isolation zum Katalysatormaterial aus SiO_2 oder Si_3N_4 abgeschieden werden. [23]

Für die Prozessierung eines katalytischen Gassensorelements wurde bereits 1996 ein Patent eingereicht [24]. Hier wird ein Sensor beschrieben, bei dem eine Membran aus Siliziumkarbid (SiC), SiO_2 oder Si_3N_4 gefertigt wird. Aus einem Siliziumblock wird durch elektrochemische Behandlung eine poröse Schicht erzeugt, die mittels Atomlagenabscheidung mit einem Katalysator aus einem Edelmetall beschichtet wird. Ein Heizer und optional eine separate Widerstandsstruktur, die die Temperatur misst, werden auf der thermisch isolierenden Membran prozessiert.



(a) Querschnitt eines Mikropellistors. (b) Draufsicht eines Mikropellistors.

Abbildung 2.9: Schematischer Aufbau eines Mikropellistors im Querschnitt und in der Draufsicht gefertigt auf einer Membran mit Heizer, Trägerschicht und Katalysator.

Für die poröse Schicht der Mikropellistoren werden häufig Beschichtungen bestehend aus Gelen oder Tinten mit darin enthaltenem Trägermaterial aufgebracht und ausgeheizt oder getrocknet [25]. Alternativ können Schichten für das Trägermaterial durch physikalische Gasphasenabscheidung, englisch Physical Vapor Deposition (PVD), oder chemische Gasphasenabscheidung, eng-

lisch Chemical Vapor Deposition (CVD) abgeschieden werden. Durch chemische Nachbehandlung ist es auch hier möglich, poröse Schichten zu erhalten [26]. Falls das Katalysatormaterial nicht schon in den Tinten enthalten ist, wird in einem weiteren Schritt die aus dem Trägermaterial erzeugte Schicht mit dem Katalysator beschichtet. Aufgrund des schichtweisen Aufbaus des Mikropellistors ist es außerdem möglich, den Heizer, der gleichzeitig auch Sensorelement für die Temperatur ist, entsprechend aufzutrennen. Heizung und Temperaturmessung werden dann durch zwei getrennte Strukturen realisiert [16].

Kapitel 3

Stand der Technik und Forschung

In diesem Kapitel wird der Stand der Technik und der Forschung von Pellistoren als thermokatalytische Sensoren dargestellt. Hierbei wird zwischen den klassischen Pellistoren und den Mikropellistoren unterschieden, die als Alternative zu den meist von Hand gefertigten klassischen Pellistoren mittels mikrosystemtechnischer Prozesse in großer Stückzahl gefertigt werden können. Zur Motivation der vorliegenden Arbeit werden im Rahmen dieses Kapitels Nanopellistoren als Forschungslücke herausgearbeitet.

3.1 Klassische Pellistoren

Seit der Patentanmeldung 1963 wurde der Pellistor durch Variation der Katalysatormaterialien und Trägerschichten weiterentwickelt und optimiert. Kommerziell werden Pellistoren inzwischen von verschiedenen Firmen angeboten. Große Anbieter sind beispielsweise die Schweizer Firma SGX Sensortech, die japanische Firma Nemoto Sensor Engineering Co. und City Technology aus England. Ebenso vertreiben Firmen wie Dräger und Figaro klassische Pellistoren.

Vergleicht man die Datenblätter der Gassensoren untereinander, kann nach verschiedenen Angaben priorisiert und verglichen werden. Beispiele hierfür sind:

- maximale Leistungsaufnahme des Sensors
- minimale Sensitivität des Sensors für ein definiertes Normgas
- Nullpunktdrift des Sensors über die Zeit

- maximale Ansprechzeit des Sensors auf die Anwesenheit eines brennbaren Gases

Die hier betrachteten Pellistoren werden im Anhang in Tabelle A.1 in einer Übersicht dargestellt und die untersuchten Kriterien aufgeführt.

Aus Perspektive eines tragbaren Gaswarngerätes ist die Betrachtung der Leistungsaufnahme ausschlaggebend. Einen Sensor mit vergleichsweise geringer maximaler Betriebsleistung ist der CMP200-D von City Technology mit 243 mW. Hierbei ist der Sensor auf Methan genormt, mit einer Sensitivität von mindestens von 25 mV/Vol.-% Methan (minimale Sensitivität) und einer Ansprechzeit von <15 s für 90 % des Signalanstiegs. Ein weiterer Sensor mit geringer Leistungsaufnahme ist der MICROpeL 75 ebenfalls von City Technology, bei dem es sich trotz der Bezeichnung um einen klassischen Pellistor handelt, der in seinen Abmessungen minimiert wurde. Die maximale Betriebsleistung beträgt hier 295 mW. Die Sensitivität ist mit 26 mV/Vol.-% Methan vergleichbar mit dem zuvor genannten Modell. Allerdings fällt durch die kleinere Masse des Sensorelements die Ansprechzeit von <5 s für 90 % des Signalanstiegs ebenfalls um ein Dreifaches geringer aus. Die hier genannten Parameter werden neben weiteren exemplarischen Sensormodellen im Anhang in Tabelle A.1 dargestellt. Pellistoren von Nemoto werden ebenfalls mit einer vergleichsweise geringen Leistungsaufnahme betrieben. Während der NAP-66A auf Butan (C_4H_{10}) genormt ist und mit maximal 320 mW betrieben wird, ist der NCP-180-A bei gleicher maximaler Leistung auf Ethin eingestellt. Während der NAP-66A mit einer minimalen Sensitivität von 16 mV/Vol.-% Butan und einer Ansprechzeit von <10 s arbeitet, kann bei dem NCP-180-A laut Datenblatt eine Sensitivität von 8 mV/Vol.-% Ethin und eine Ansprechzeit von <8 s erwartet werden.

Ein weiterer wichtiger Parameter von Pellistoren ist die Sensitivität. In Datenblättern wird dazu angegeben, wie viel Spannungssignal pro einem Prozent Gas zu erwarten ist, auf den der Sensor genormt ist (mV/%). Im häufigsten Fall ist dies Methan. Je größer die Sensitivität ist, desto genauer kann die zu analysierende Gaskonzentration bestimmt werden. Eine der höchsten minimalen Sensitivitäten ist bei dem Modell NCP-170S-H von Nemoto mit einer Sensitivität von 50 mV/Vol.-% Methan zu erwarten. Der 4P50 CiTipeL von City Technology ist das Modell mit der größten minimalen Sensitivität von 30 mV/Vol.-% Methan. Dieser wird mit einer maximalen Leistung von 276 mW betrieben, während

der NCP-170S-H eine maximale Leistung von 380 mW benötigt. SGX Sensortech vertreibt ebenfalls Sensoren, die eine hohe minimale Sensitivität aufweisen. Das Modell VQ25 hat beispielsweise bei einer Normung auf n-Butan eine minimale Sensitivität von 25 mV/Vol.-% n-Butan. Das Modell VQ3, ebenfalls von SGX Sensortech, erreicht eine minimale Sensitivität von 25 mV/Vol.-% Methan. Bei beiden Sensoren ist die maximale Betriebsleistung im Vergleich zu bereits erwähnten Sensoren mit 750 mW beziehungsweise 825 mW relativ hoch, während die Ansprechzeit <3s oder sogar <2s beträgt und somit sehr gering ist.

Was für den langfristigen Betrieb der Pellistoren ebenfalls ins Gewicht fällt, ist die Nullpunktdrift des Signals über die Zeit. Diese sollte so klein wie möglich sein. Ein geringer Wert ist beim bereits genannten NCP-180-A von Nemoto zu finden, der auf Ethin genormt ist. Hier liegt die Nullpunktdrift bei unter 0,01 mV/Monat. Bei Betrachtung der Sensoren von Nemoto, die auf Methan genormt sind, hat unter anderem das Modell NAP-50A die geringste Drift von <0,17 mV/Monat mit einer minimalen Sensitivität von 37 mV/Vol.-% Methan. Im Vergleich ist der Pellistor VQ3 von SGX Sensortech unter den angebotenen Modellen der Firma der Sensor mit der geringsten Drift von <0,5 mV/Monat. City Technology bietet lediglich den 300PZ mit einer Drift von <3,3 mV/Monat an.

Im Allgemeinen bringen klassische Pellistoren aufgrund ihrer Bauweise jedoch einige zu optimierende Nachteile mit sich. Allein die Herstellung besteht aus kritischen Prozessen, die einen hohen Kostenaufwand bedeuten. So ist zum Beispiel die Fertigung der Platinwendel durch den geringen Durchmesser von durchschnittlich ca. 20 µm Schwankungen in den Widerstandswerten unterlegen. Hierdurch muss je nach Impedanz der Platinwendel ein passendes Referenzelement für die Wheatstonebrücke gefunden werden. Ebenfalls handelt es sich beim Wickeln der Platindrähte um einen empfindlichen Prozess. Hinzu kommt das Erzeugen der Sinterperle aus Keramik, die die Platinwendel komplett bedecken soll und die gleichzeitig als Träger- und Isolationsschicht dient. Auch ist diese teilweise nur bis zu 500 µm lang und schlecht reproduzierbar in Länge und Umfang herzustellen. Damit die Leistungsaufnahme des Pellistors nicht zu hoch ist, büßt der Pellistor ebenfalls an mechanischer Stabilität ein, indem die umschlossene Platinwendel zwischen zwei Stiften freischwebend aufgehängt und befestigt wird. Vibrationen und Erschütterungen können Brüche und Schäden am Platindraht verursachen und die Sensoren dauerhaft beschädigen. [21]

3.2 Mikropellistoren

Aufgrund der zuvor erläuterten negativen Aspekte bei klassischen Pellistoren gibt es bereits kommerziell angebotene Mikropellistoren sowie weiterhin Bestrebungen im Bereich der Forschung, das Konzept der Pellistoren durch Fertigung auf Si-Substrat zu optimieren. Im Folgenden werden zunächst kommerziell vertriebene Mikropellistoren und deren Kennwerte vorgestellt. Nachfolgend wird ein Überblick über die Entwicklungen im Bereich der Forschung gegeben und ausgewählte Beispiele aufgeführt.

3.2.1 Kommerziell angebotene Mikropellistoren

Auch Mikropellistoren können im Hinblick auf die in Abschnitt 3.1 genannten Bewertungskriterien beurteilt werden. Die hier erwähnten Gassensoren werden zusätzlich in Tabelle A.2 dargestellt.

Der Markt von Mikropellistoren ist gegenüber den klassischen Pellistoren um einiges kleiner. Die maximale Betriebsleistung sämtlicher MEMS-Sensoren liegt jedoch unter der maximalen Leistungsaufnahme der klassischen Bauweise. Der Sensor KHS-200 der Firma Kebabli stellt hierbei das Minimum mit einer maximalen Betriebsleistung von 30 mW dar. Der Mikropellistor ist auf Wasserstoff genormt und weist eine Sensitivität von 0,2 mV/Vol.-% Wasserstoff auf. Die Ansprechzeit liegt bei etwa 1 s. SGX Sensortech bietet als einziges größeres Unternehmen neben klassischen Pellistoren ebenfalls Mikropellistoren an. Dessen Sensoren mit dem geringsten maximalen Leistungsverbrauch von 127,1 mW sind die Modelle MP7227-DA und VQ548MP2-DA, welche beide auf Methan normiert sind. Beide haben eine minimale Sensitivität von 8 mV/Vol.-% Methan und eine Ansprechzeit von <12 s. Während es keine Angaben bezüglich der Nullpunktdrift beim Sensor von Kebabli gibt, wird bei allen Mikropellistoren von SGX Sensortech eine Nullpunktdrift von <1 mV/Monat aufgeführt.

3.2.2 Forschungsstand bezüglich Mikropellistoren

Bereits vor dem Patent von Beguin [24], das 1996 eingereicht wurde, gab es Bemühungen, das Prinzip eines Pellistors auf Siliziumsubstrat zu übertragen.

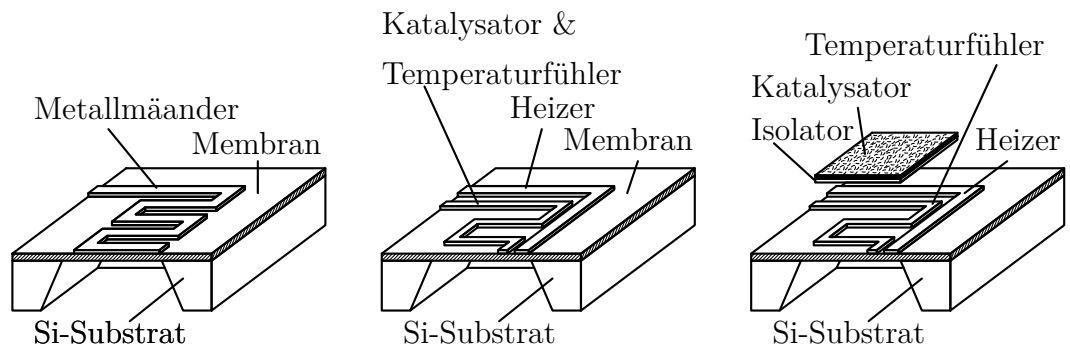
Die ersten Arbeiten, die sich mit der Umsetzung eines katalytischen Gassensors auf Siliziumsubstrat beschäftigt haben, sind am Lehrstuhl für Technische

Elektronik an der Technischen Universität München auszumachen. Hier wurde bereits vor 1991 an dem Thema eines Si-Planar-Pellistors geforscht. Begonnen wurde durch Gall [16], der in seiner Dissertation einen katalytischen Gassensor auf einer Si_3N_4 -Membran gefertigt hat. Es werden drei Ansätze zur Umsetzung vorgestellt:

- ein direkt geheizter Sensor, bei dem Heizer, Temperatursensor und Katalysator durch eine Struktur umgesetzt sind
- eine indirekt geheizte Version, bei dem Temperatursensor und Katalysator vom Heizer getrennt sind
- ein Aufbau, in dem Heizer, Temperatursensor und Katalysator jeweils als einzelne Elemente umgesetzt sind

Alle drei Varianten sind in Abbildung 3.1 dargestellt. Durch inhomogene Temperaturverteilungen und daraus resultierenden Instabilitäten von Heizer- und Sensor/Katalysatorstruktur wurden vor allem Gasmessungen mit der direkt geheizten Version durchgeführt. Der Mäander der vermessenen Version besteht aus einem Schichtstapel aus Chrom und Platin und weist beispielsweise für Methanol eine Sensitivität von $0,56 \text{ mW/Vol.-% Methanol}$ auf. Die Leistung des Si-Planar-Pellistors liegt durchschnittlich bei 50 mW [27]. Durch die Verwendung von KOH statt TMAH zum anisotropen Ätzen der Membran ist es nicht möglich, eine integrierte Schaltung (Complementary Metal-Oxide-Semiconductor (CMOS)) monolithisch neben den Sensor zu integrieren. Die enthaltenen Kaliumionen können durch das Substrat und in die integrierten Schaltungen diffundieren und so die Schwellenspannungen von Transistoren verschieben. Damit wäre eine integrierte Ausleseschaltung defekt.

1993 wurden Galls Arbeiten von Scheller, ebenfalls im Zuge einer Dissertation, fortgeführt [28]. Hier wird das Konzept aufgegriffen und durch die Trennung von Heizerelement, das auch als Temperatursensor fungiert, und porösem Katalysator an den Aufbau eines klassischen Pellistors angeglichen (siehe Abbildung 2.9). Der Ansatz soll den planaren Gassensor hinsichtlich der Empfindlichkeit optimieren. Das Heizermaterial bleibt hierbei Platin mit Chrom als Haftvermittlerschicht, während als Katalysatorschicht poröse Schichten aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) und Pt beziehungsweise Pd gewählt werden. Je nach Design des Heizers bewegt sich



(a) Thermokatalytischer Sensor, bei dem Temperatursensor, Heizer und Katalysator durch einen Metallmäander umgesetzt ist. (b) Indirekt geheizte Variante, bei der der Heizer vom Temperaturfühler und Katalysator getrennt ist. (c) Indirekt geheizte Variante, bei der Heizer, Katalysator und Temperaturfühler jeweils einzelne Elemente sind.

Abbildung 3.1: Übersicht über verschiedene Sensorvarianten von Si-Planar-Pellistoren (nach [16]).

der Leistungsbedarf zwischen 50 mW bis 90 mW. Neben der Verwendung von KOH zum Membranenätzen macht auch die hohe Temperatur von 700 °C, bei der die porösen Schichten gesintert werden, die Integration von CMOS-Schaltungen auf demselben Substrat unmöglich. Durch die Angabe der Sensitivität in mW/Vol.-% sind betroffene Forschungsergebnisse nicht mit anderen Angaben in mV/Vol.-% vergleichbar. Bei der Verwendung einer schlingenförmigen Heizerstruktur und Pd als Katalysator ergibt sich eine Verzehnfachung der Sensitivität des Sensors zu 5,6 mW/Vol.-% Methan gegenüber der Messungen von Gall.

Weitere Arbeiten am selben Lehrstuhl fanden durch Aigner um 1996 statt [29]. Für eine längere Lebensdauer des Sensors und eine ebenfalls homogene Wärmeverteilung wird eine Spiralstruktur verwendet. Bei der Prozessierung werden Heizer, Temperatursensor und Katalysator jeweils einzeln und übereinander gefertigt (siehe Abbildung 3.2). Als Katalysator- und Heizermaterial wurde Platin verwendet und eine Leistung von 100 mW für den Betrieb einer Halbbrücke (zwei Sensoren in Reihe geschaltet) benötigt. Als Sensitivität wurde beispielhaft 10 mW/Vol.-% Methanol genannt (Gall: 2,5 mW/Vol.-% Methanol [16]; Scheller: 5,2 mW/Vol.-% Methanol [28]). In allen drei Arbeiten wird Mustererkennung als Mittel eingeführt, um eine Selektivität zwischen verschiedenen Gasen erfolgreich herzustellen.

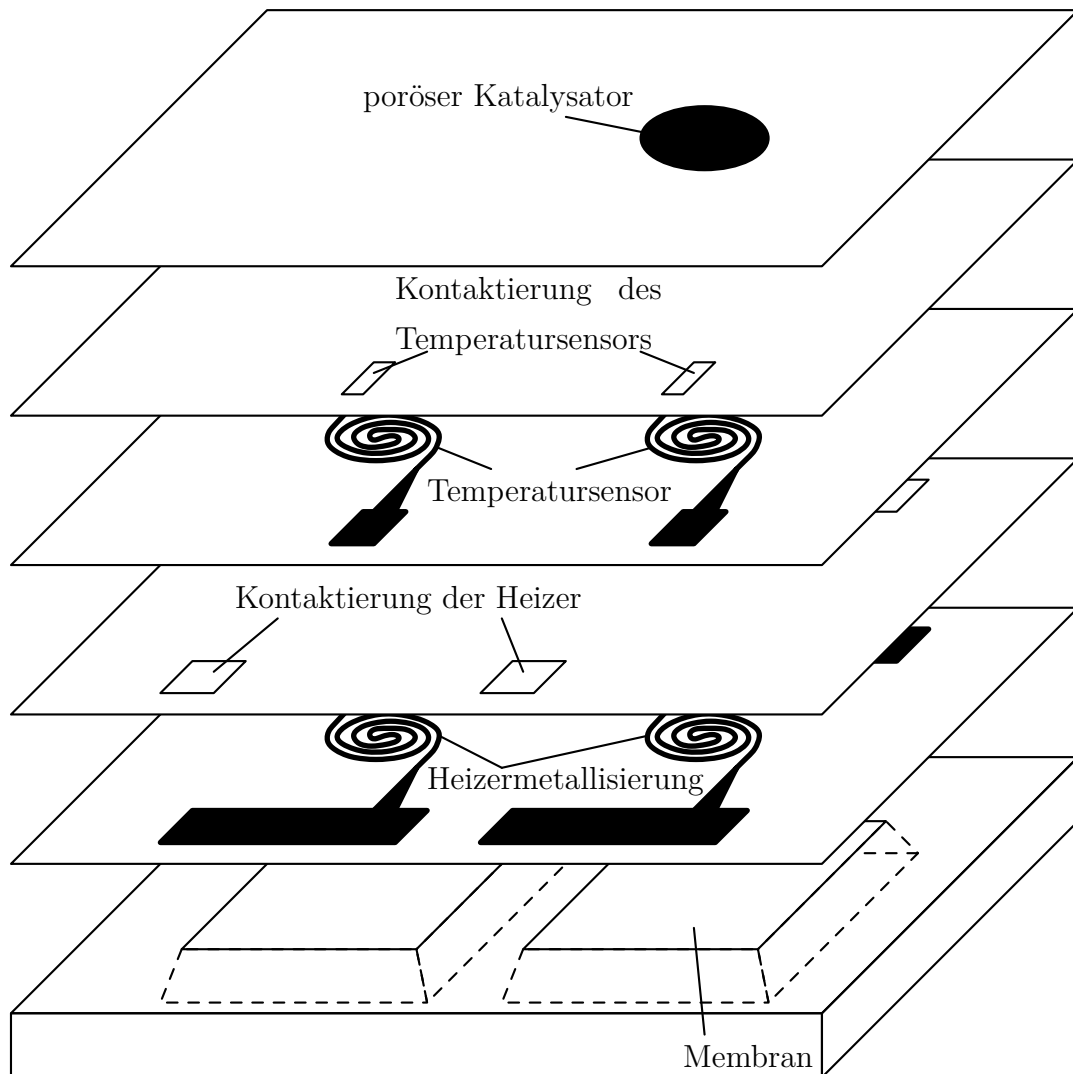


Abbildung 3.2: Pellistoraufbau in Schichtenansicht nach [29] mit Trennung von Heizer, Temperatursensor und Katalysator.

Nachfolgende Herstellungsarten von Mikropellistoren verwenden meist einen an Scheller und Aigner orientierten Aufbau. Die vereinfachte Version, bei der der Heizer zugleich auch Katalysator und Temperatursensor ist, wird nicht weiterverfolgt. Hingegen werden die Eigenschaften der Heizerdimensionierung und Struktur, die thermische Entkopplung zum Substrat sowie die Erzeugung der katalytischen Schicht in den hier genannten Arbeiten variiert.

Grundsätzlich ist also zwischen den Sensoren zu unterscheiden, die nur den temperaturmessenden Heizer vom Katalysator trennen [28][23][30][31][32][25][21][33][34][35][26] und den Sensoren, die zusätzlich zum Heizer auch ein weiteres

Element für die Temperaturmessung aufweisen [29][36][37][38]. In Tabelle A.3 wird eine Übersicht bezüglich der hier genannten Veröffentlichungen gegeben.

In einem Großteil der Realisierungen von Mikropellistoren ist weiterhin zu sehen, dass die thermische Entkopplung vom Substrat durch das Ätzen einer Membran oder freistehender Strukturen mittels KOH umgesetzt wird. Dabei unterscheidet sich jedoch, ob das dabei geätzte Silizium von der Unterseite des Substrates aus entfernt wird [23], oder ob durch eine Behandlung der Oberseite nur eine Wanne entsteht, in der die Sensorstruktur freistehend aufgehängt ist [25]. Neben KOH wird als nasschemische, anisotrope Alternative auch zum Teil eine CMOS-kompatible Ätzlösung mit TMAH verwendet [34]. Es besteht aber auch die Möglichkeit, die thermische Entkopplung durch das Substratätzen mittels Trockenätzprozessen zu realisieren [39]. Werden die Heizer ohne geschlossene Membran und freistehend prozessiert, ist es notwendig, sowohl auf der Unterseite als auch auf der Oberseite zu ätzen [40]. Es können hierbei auch Trockenätzprozesse für die Oberseite mit Nassätzprozessen für das Substratätzen an der Rückseite kombiniert werden [37]. Während bei den restlichen Ansätzen das Substrat grundsätzlich unterhalb des Heizers entfernt wird, bieten Qingyong et al. einen anderen Ansatz [33]. Eine Aluminiumschicht wird mithilfe von Oxalsäure zu nanoporösem Aluminiumoxid anodisiert. Diese poröse Schicht wird auf der Oberseite poliert und als Trägerschicht für den Heizer genutzt. In die Porenöffnungen auf der Rückseite wird dagegen das Katalysatormaterial abgeschieden. Eine Übersicht über die Prozesstechniken zur thermischen Isolation des Heizers der hier vorgestellten Sensoren ist in Tabelle A.4 zu sehen.

Als Katalysatormaterial werden in den veröffentlichten Mikropellistorrealisierungen meist Platin [25] oder Palladium [30] genutzt, teilweise die Kombination beider Materialien [34]. Eine Besonderheit stellen Bársony et al. dar [32]. Hier werden beispielsweise die Kombinationen aus Titandioxid (TiO_2) als Trägermaterial und Rutheniumdioxid (RuO_2) als Katalysator respektive Al_2O_3 und Rhodium verwendet. Messungen bei einer Betriebsleistung von nur 18 mW ergeben Sensitivitäten für Butan von 1,06 mV/Vol.-% Butan (mit $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$) bis 94,7 mV/Vol.-% Butan (mit $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Rh}$).

Die Gassensoren können ebenfalls anhand der verwendeten Prüfgase sowie der ermittelten Sensitivitäten verglichen werden. Neben Butan, wie oben genannt, werden außerdem auch oft Gase wie Wasserstoff oder Methan genutzt, aber auch

Dämpfe aus Aceton oder Ethanol. Die größte Sensitivität für Wasserstoff weist der Mikropellistor von Brauns et al. auf [39]. Unter Verwendung von Platin als Katalysator und Titanwolfram (TiW) als Heizmaterial zeigt der Sensor eine Sensitivität von 160 mV/Vol.-% Wasserstoff. Den größten Spannungshub für Methan zeigt der Sensor von Bíró et al. [40] mit 45 mV/Vol.-% Methan, wobei dieser Platin sowohl als Katalysator- als auch Heizmaterial verwendet.

Nemirovsky et al. weichen von einem passiven Bauteil zur Temperaturmessung ab und nutzen einen CMOS-Transistor als Messelement, welcher für eine hohe Temperatursensitivität im Unterschwellenspannungsbereich betrieben wird [38]. Als Heizmaterial wird Wolfram (W) verwendet und als Katalysator wahlweise Platin oder Palladium. Für Aceton ist ein Spannungshub von 12,5 V/Vol.-% Aceton und für Ethanol 4,82 V/Vol.-% Ethanol messbar.

3.3 Forschungslücke

Aus den oben vorgestellten Veröffentlichungen ist ersichtlich, dass das Prinzip von thermokatalytischen Sensoren noch immer Gegenstand der Forschung ist. Der Fokus liegt hierbei teils auf einem möglichst leistungsarmen oder stabilen Aufbau und teils auf der Untersuchung neuer Katalysatoren zur Detektion brennbarer Gase.

Außer in Qingyong et al. [33] kommt es bei der Herstellung des Sensorelements zu einem Abtrag des Substrates unterhalb des Sensorelementes. Durch die Nutzung von Membranen und Kavitäten zum Freistellen und zur thermischen Entkopplung der Heizer vom umliegenden Wafermaterial wird eine große Chipfläche verbraucht, die für eine monolithische Integration einer Ausleseschaltung nicht zur Verfügung steht.

Nicht genutzte Chipfläche ist in der Mikroelektronik ein nicht zu vernachlässigender Kostenfaktor. Hinzu kommt, dass viele der vorgestellten Prozessierungsverfahren nicht mit integrierten CMOS-Schaltungen kompatibel sind, da das Temperaturbudget überschritten oder Materialien verwendet werden, die eine Kontamination für die elektrischen Schaltungen bedeuten würden. Hierdurch ist oftmals die Lösung, Schaltung und Sensor nicht monolithisch, also als System on Chip (SoC), aufzubauen, sondern auf zwei separaten Chips als System in Package (SiP), die dann in einem Träger miteinander kontaktiert werden.

Soll ein thermokatalytischer Sensor mit Ausleseschaltung als SoC gefertigt werden, ist also zum einen bei der Materialwahl, als auch bei der Temperatur der gewählten Prozesse auf die CMOS-Kompatibilität zu achten. Zum anderen ist der Fokus darauf zu legen, dass nur eine geringe Chipfläche während der Schaltungsprozessierung dem Sensor vorbehalten wird. Dies kann sowohl durch die Größe des Sensors als auch durch die alternative Prozessierung des Sensors über der Schaltung realisiert werden. Eine solche Umsetzung ist während der Sichtung des Stands der Technik und Forschung nicht ausgemacht worden, sodass hierin die Forschungslücke für die vorliegende Dissertation besteht.

Die in dieser Arbeit vorgestellten thermokatalytischen Sensorelemente, auch als Nanopellistor bezeichnet, werden daher so mit mikrosystemtechnischen Verfahren hergestellt, dass sie in einem post-CMOS-Prozess direkt über einer Schaltung gefertigt werden können. Die Dimensionen der Nanopellistoren liegen dabei noch deutlich unter den Abmessungen, die für Mikropellistoren üblich sind, und haben hierdurch das Potential, die benötigte Betriebsleistung nochmals zu senken.

Kapitel 4

Modellierung der Heizerperformance

Für ein möglichst optimal ausgelegtes Layout zur Herstellung der Nanopellistoren werden zunächst Simulationen durchgeführt. Eine analytische Betrachtung der Wärmeverteilung auf den Heizerstrukturen wird aufgrund der Komplexität der betrachteten Sensorstrukturen nicht durchgeführt. Stattdessen wird die Finite Elemente Methode (FEM) genutzt, um die verschiedenen Heizerstrukturen zu simulieren, welche in fortgeschrittenen Betrachtungen unter anderem um eine Einkapselung ergänzt und erweitert werden.

In den Simulationen wird der Fokus auf die möglichst homogene Wärmeverteilung auf den Heizern, die Begrenzung der Stromdichte in den Zuleitungen und Säulen sowie eine möglichst geringe Wärmeabgabe an das Substrat gelegt. Hierzu werden sowohl verschiedene Heizerstrukturen untersucht als auch der Aufbau der gesamten Sensorstruktur variiert. Ebenso wird die Form der Säulen, die den Sensor halten, verändert.

Zusätzlich wird nach Aufbau einer optimierten Sensorstruktur betrachtet, wie groß der Einfluss einer Reaktion auf der aktiven Oberfläche sein kann. Dazu wird zuvor die entstehende chemische Leistung bei der Verbrennung von beispielsweise CH_4 in theoretischen Vorbetrachtungen abgeschätzt und als Wärmequelle in die Simulationen integriert.

Für die Durchführung der Simulationen wird die Simulationssoftware COMSOL MultiphysicsTM verwendet. Diese FEM-Software kann ausgewählte physikalische Phänomene und Effekte an komplexen Geometrien berechnen. Hierzu kann

je nach Problemstellung aus verschiedenen Physikmodulen (*Physics Interfaces*) gewählt und als Multiphysikmodell (*Multiphysics Coupling*) aufgebaut werden.

4.1 Theoretische Vorbetrachtung zur Abschätzung der chemischen Leistung

Um die Widerstandserhöhung des Heizers bei einer chemischen Reaktion zu simulieren, muss zunächst abgeschätzt werden, welche chemische Leistung am Katalysator auftritt und zu welcher Wärmemenge diese führt. Hierzu wird zunächst ein Ansatz zur Berechnung und Abschätzung der chemischen Leistung vorgestellt, damit diese flächenbezogen als externe Wärmequelle am Katalysator in die Simulationen eingebunden werden kann.

Für die Berechnung der chemischen Leistung P_{chem} wird der Ansatz von Aigner [29] genutzt und im Folgenden zusammengefasst. Hier ergibt sich die chemische Leistung aus der Reaktionsenthalpie $\Delta_{\text{R}}H$ und dem molaren Teilchenstrom J_{D} :

$$P_{\text{chem}} = -\Delta_{\text{R}}H \cdot J_{\text{D}} \quad (4.1)$$

Die Verbrennungsreaktion an einem Katalysator lässt sich mit einem ESB beschreiben. Hierbei ist der molare Teilchenstrom J_{D} analog zum elektrischen Strom zu sehen. Der Diffusionswiderstand R_{diff} und der Reaktionswiderstand R_{reak} lassen sich als serielle Widerstände darstellen, während in dieser Analogie die Konzentration im Gasraum K_{gas} als Spannungsquelle visualisiert werden kann (siehe Abbildung 4.1). Daraus ergibt sich entsprechend dem Ohm'schen Gesetz

$$J_{\text{D}} = \frac{K_{\text{gas}}}{R_{\text{diff}} + R_{\text{reak}}}. \quad (4.2)$$

Über Einsetzen von

$$R_{\text{diff}} = \frac{K_{\text{gas}} - K_{\text{kat}}}{J_{\text{D}}} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot r_{\text{i}} \cdot D}, \quad (4.3)$$

mit K_{kat} als Konzentration am Katalysator, r_{i} als Ersatzradius für den Katalysatorbereich und D als Diffusionskonstante, und

$$R_{\text{reak}} = \frac{K_{\text{kat}}}{r \cdot 2 \cdot \pi \cdot r_{\text{i}}^2} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot r_{\text{i}}^2 \cdot k(T)}, \quad (4.4)$$

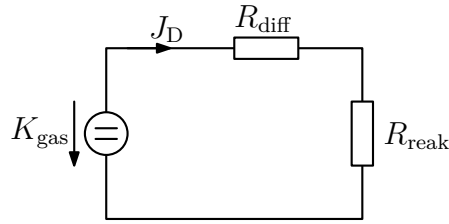


Abbildung 4.1: ESB für die Reaktion und dem Stofftransport brennbarer Gase an einem Katalysator (nach [29]).

mit r der Reaktionsgeschwindigkeit und $k(T)$ der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, in Gleichung 4.2 resultiert

$$J_D = \frac{K_{\text{gas}}}{\frac{1}{2 \cdot \pi \cdot r_i \cdot D} + \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot r_i^2 \cdot k(T)}}. \quad (4.5)$$

Es wird in [29] eine gasdurchströmte Halbkugeloberfläche über dem Katalysator angenommen. Man erhält weiterhin unter Verwendung von Gleichung 2.17 die chemische Leistung

$$P_{\text{chem}} = -\Delta_R H \cdot \frac{K_{\text{gas}}}{\frac{1}{2 \cdot \pi \cdot r_i \cdot D} + \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot r_i^2 \cdot k_0} \cdot e^{\left(\frac{E_A}{R \cdot T_k}\right)}}, \quad (4.6)$$

wobei die Temperatur aus der Arrhenius-Gleichung der Temperatur des Katalysators T_k entspricht.

Ausgehend von dieser Gleichung werden Abschätzungen für die Simulationen getroffen. Hierzu werden zum großen Teil Werte aus der Literatur herangezogen. K_{gas} wird für die eingesetzten Gase beispielhaft für eine Konzentration von 1 Vol.-% der angegebenen Gase aufgeführt. Als T_k wird im späteren Verlauf die durchschnittliche am Katalysator herrschende Temperatur gewählt. Der Ersatzradius r_i ist in [29] auf einen kreisförmig abgeschiedenen Katalysator ausgelegt. Da in diesem Kapitel vor allem mit rechteckigen Flächen von Katalysatoren simuliert wird, ist der Ersatzradius anzunähern. Dies passiert über die Berechnung der Katalysatorfläche, die dann als Kreisfläche angenommen wird, sodass daraus ein der Fläche äquivalenter Ersatzradius $r_{i,\text{äq}}$ berechnet werden kann (siehe Gleichung 4.7), mit der Länge l_{kat} und Breite b_{kat} der rechteckigen Katalysatorfläche.

$$r_{i,\text{äq}} = \sqrt{\frac{l_{\text{kat}} \cdot b_{\text{kat}}}{\pi}} \quad (4.7)$$

Tabelle 4.1: Ru-Parameter

Parameter	Formelzeichen	Wert	Quelle
Relative Permittivität	ϵ_r	82	[41]
Wärmeleitfähigkeit	κ	117 W/(m K)	[42]
Dichte	ρ	12 100 kg/m ³	[42]
Wärmekapazität bei konstantem Druck	C_p	238 J/kg/K	[42]
Referenzwiderstand	ρ_0	$3 \cdot 10^{-7} \Omega \text{ m}$	-
Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstands	α_{T_0}	$2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	-
Referenztemperatur	T_0	293,15 K	-

4.2 Aufbau der Simulationen

Vor der Durchführung der Simulationen müssen die benötigten Physikmodule ausgewählt und konfiguriert werden. Da Ruthenium nicht als Materialkarte hinterlegt ist, wird diese in der Software angelegt.

4.2.1 Parameter zur Materialerstellung

Ruthenium ist ein Übergangsmetall, das in den Simulationen als auch bei der Herstellung der Sensorstrukturen als Heizer- und Katalysatormaterial eingesetzt wird. In COMSOL MultiphysicsTM ist keine Materialkarte für Ruthenium vorhanden, sodass stattdessen ein neues Material (*blank material*) definiert wird. Die hierfür gewählten Parameter sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Fehlt in der Simulationssoftware ein Material, kann dieses neu erstellt werden. Je nach hinzugefügten Physikmodulen werden verschiedene Parameter benötigt. Die hier angegebenen Parameter sind zu großen Teilen aus verschiedenen Literaturquellen bezogen, zum Teil aber auch anhand eigener Messungen an dafür abgeschiedenen Schichten gemessen worden.

4.2.2 Physics Interface: Electric Currents

Das Modul *Electric Currents* erlaubt es, an erstellten Modellen elektrische Ströme, Spannungen oder Leistungen mithilfe von beispielsweise *Terminals* sowohl an Punkten (*Edges*), Flächen (*Faces*) oder ganzen Volumenkörpern (*Domains*) anzulegen. Durch die Auswahl von *Ground* lässt sich dazu eine Masse definieren.

Über den Knoten (*Node*) *Current Conservation* wird die Kontinuitätsgleichung für das elektrische Potential hinzugefügt und bindet die relative Permittivität ϵ_r zur Berechnung des Verschiebungsstromes und des elektrischen Feldes ein. Es gibt unter anderem die Möglichkeit, die elektrische Leitfähigkeit entweder durch Parameterangabe in der Materialkarte für die gesamte Simulation festzulegen oder diese beispielsweise zu linearisieren, sodass ein temperaturabhängiger Widerstand mit linearem TCR angenommen wird (*Linearized resistivity*). Hierzu müssen entsprechend die Referenztemperatur T_0 , der spezifische Widerstand ρ_0 und der TCR α_{T_0} in der Materialkarte enthalten sein.

Electric Insulation definiert die Randbedingung, dass kein Strom an den Grenzflächen der ausgewählten *Domains* fließt. *Initial Values* hingegen gibt ein initiales elektrisches Potential an, welches an die ausgewählten *Domains* angelegt ist. Dieses ist standardmäßig auf 0 V gesetzt.

4.2.3 Physics Interface: Heat Transfer in Solids

Das Modul *Heat Transfer in Solids* ermöglicht die Berechnung des Wärmetransports in Materialien. Dabei werden Wärmeleitung, -konvektion und -abstrahlung berücksichtigt. Standardmäßig sind die Knoten *Solid*, *Thermal Insulation* und *Initial Values* vordefiniert. *Solid* bindet eine Wärmegleichung, um den Wärmetransport in Festkörpern zu ermitteln. Liegen im Modell auch *Domains* vor, die fluidischer Natur sind (beispielsweise Luft) kann das *Interface* um den Knoten *Fluid* ergänzt werden. Analog zu *Electric Currents* legt das *Initial Values* in *Heat Transfer in Solids* den anfänglichen Wert der Temperatur fest. Dieser ist standardmäßig auf Raumtemperatur gesetzt, also 293,15 K. *Thermal Insulation* setzt den Wärmetransport an den Grenzflächen der ausgewählten *Domains* auf Null. Randbedingungen wie die Temperatur an Flächen können über *Temperature* gesetzt werden.

4.2.4 Multiphysics: Electromagnetic Heating

Das Kopplungs-*Interface Electromagnetic Heating* verbindet die beiden Physiken miteinander und bindet den Effekt der Widerstandsheizung in die Wärmeleichung ein. Bei zusätzlich ausgewähltem linearisierten Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur wird außerdem auch die Änderung des Widerstands bei veränderter Temperatur berücksichtigt.

4.3 Durchführung der Simulationen

Im Folgenden werden die durchgeführten Simulationen und die dazu gewählten Konfigurationen vorgestellt.

4.3.1 Vergleich der Konfigurationen bei der Heizeraufhängung

Zunächst wird eine Heizerstruktur, hier ein Mäander mit abgerundeten Ecken, direkt auf Säulen aufgestellt, um eine freitragende Struktur zu erzeugen. Um Simulationen verschiedener Heizeraufhängungen und Heizerstrukturen miteinander

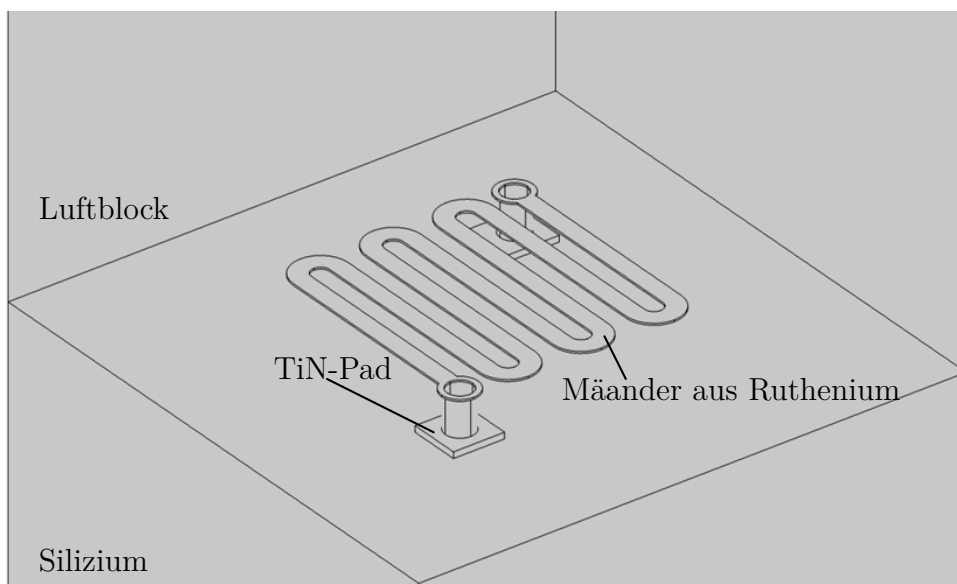


Abbildung 4.2: Simulationsstruktur eines Mäanderheizer direkt auf 1 μm hohen Säulen aufgebaut, die eine Wanddicke von 50 nm und einen äußeren Durchmesser von 800 nm besitzen.

Tabelle 4.2: Vergleich verschiedener Heizeraufbauten mit der durchschnittlichen Temperatur T_{avg} und der maximalen und minimalen Temperatur auf dem Heizer (T_{max} und T_{min}), der Temperaturdifferenz ΔT , der Spannung U , dem Strom I und der resultierenden Leistung P .

Heizeraufbau	$T_{\text{avg}}/$ °C	$T_{\text{max}}/$ °C	$T_{\text{min}}/$ °C	$\Delta T/$ °C	U/V	I/mA	$P/$ mW
direkt auf Säulen	337	450	33	417	1,06	1,13	1,19
mit Aufhängung	395	451	248	203	1,28	1,07	1,37

vergleichen zu können, wird jeweils eine Spannung gewählt, bei der die maximale Temperatur auf dem Heizer in etwa 450 °C erreicht. Der Mäander wird für die erste Simulation auf 1 μm hohe Säulen platziert, die eine Wanddicke von 50 nm und einen äußeren Durchmesser von 800 nm besitzen. Die Säulen fußen auf TiN-Pads, welche eine Dicke von 170 nm haben. Unter den Pads wird ein Si-Block erstellt, der nicht in die elektrischen Simulationen miteinbezogen wird, und ein Block aus Luft direkt über dem Silizium platziert, sodass dieser den gesamten Heizer umgibt (siehe Abbildung 4.2). An der Oberseite des Luftblocks und der Unterseite des Si-Blocks wird durch einen *Temperature-Node* definiert, dass dort als Randbedingung Raumtemperatur herrscht. Jeweils ein TiN-Pad wird als *Ground* und das andere Pad als *Terminal* definiert.

Die Simulation zeigt deutlich einen großen Abfall der Temperatur von 418 °C auf dem Heizer, der durch eine Wärmesenke in Form der Säulen verursacht wird. Soll also eine möglichst große Fläche eine Verteilung mit geringem Temperaturabfall aufweisen, ist der Aufbau zu überarbeiten.

Dazu wird der Mäander nicht direkt auf Säulen aufgestellt, sondern zwischen zwei Halterungen aufgehängt (siehe Abbildung 4.3). Werden nun die Simulationen wiederholt, um den Heizer auf 450 °C Maximaltemperatur zu heizen, ist über dem Heizer selbst ein deutlich geringerer Temperaturabfall zu beobachten (siehe Abbildung 4.4). Die Kennwerte der beiden Varianten sind in Tabelle 4.2 aufgeführt. Dennoch ist die Temperaturdifferenz ΔT auf dem Heizer selbst mit 203 °C noch so groß, dass es durch die Variation der Heizerverform verringert werden soll.

4.3.2 Simulation verschiedener Heizerstrukturen

In nachfolgenden Simulationen wird die Form des Heizers variiert. Für den Vergleich der verschiedenen Heizerstrukturen werden alle simulierten Heizer zwischen zwei Halterungen aufgehängt. Auch hier werden die angelegten Spannungen so angepasst, dass die maximal auftretende Temperatur auf dem Heizerelement in etwa 450°C beträgt. Ebenfalls werden erneut alle Heizer mit $1\ \mu\text{m}$ hohen Säulen mit einer Wandstärke von $50\ \text{nm}$ und einem Außendurchmesser von $800\ \text{nm}$ genutzt, um die Heizer über einem Siliziumsubstrat aufzustellen. Da ein Ziel dieser Dissertation ist, einen möglichst platzsparenden und kleinen Sensor zu entwickeln, richten sich die Dimensionen der hier verglichenen Heizer nach der Auflösungsgrenze der zur Verfügung stehenden Lithographie (minimal $400\ \text{nm}$).

Der Mäander wird mit einem Spiralmäander, einer Spirale und einem Gitterheizer verglichen (siehe Abbildung 4.5). Während verschiedene Formen von Mäandern und Spiralen übliche Heizerstrukturen sind, ist die Gitterstruktur eine bisher nur theoretisch betrachtete Heizerstruktur, deren Form in einer möglichst hohen Temperaturuniformität resultieren soll [43]. Die Simulationen der Temperaturverteilung auf den Heizern sind in Abbildung 4.6 dargestellt. Wie in Tabelle 4.3 aufgeführt, stellt sich der Gitterheizer als die Heizerform heraus, die die geringste Temperaturdifferenz ΔT von 26°C auf dem Heizer selbst aufweist.

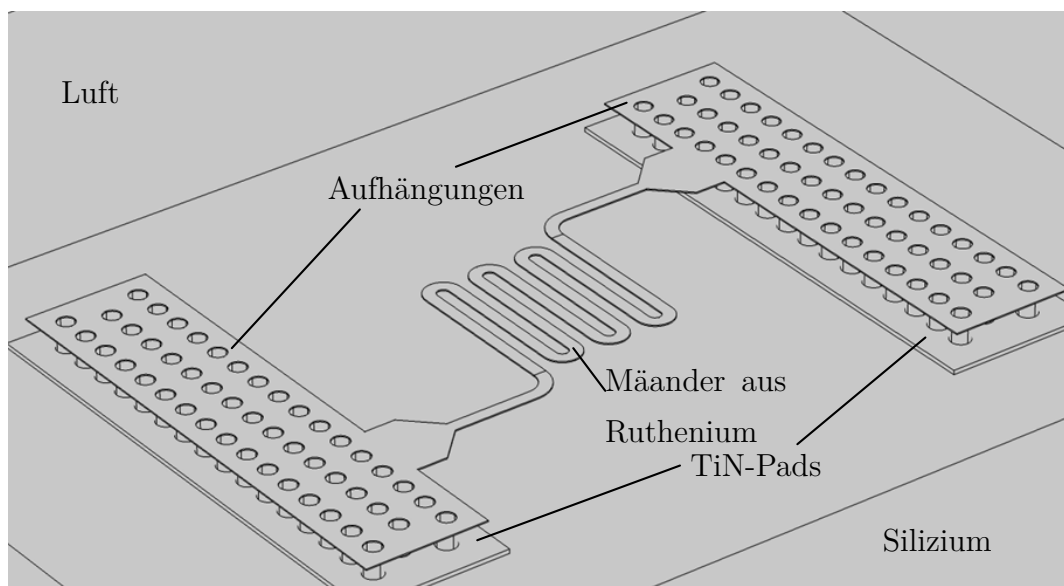
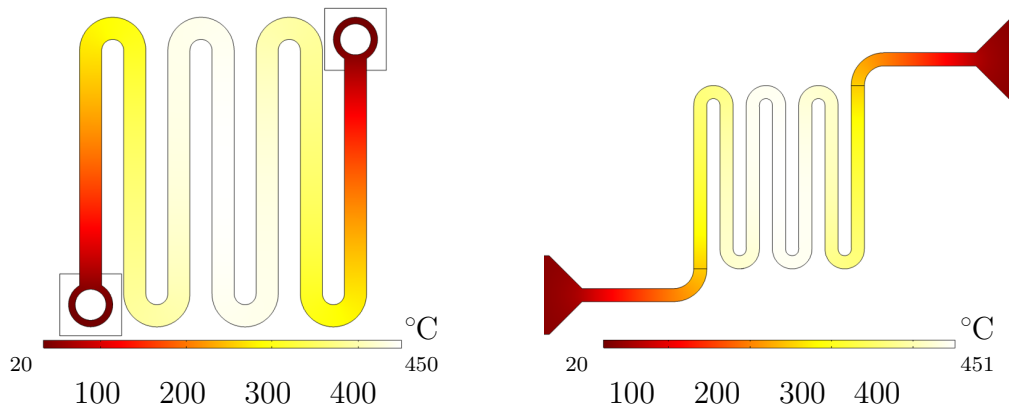


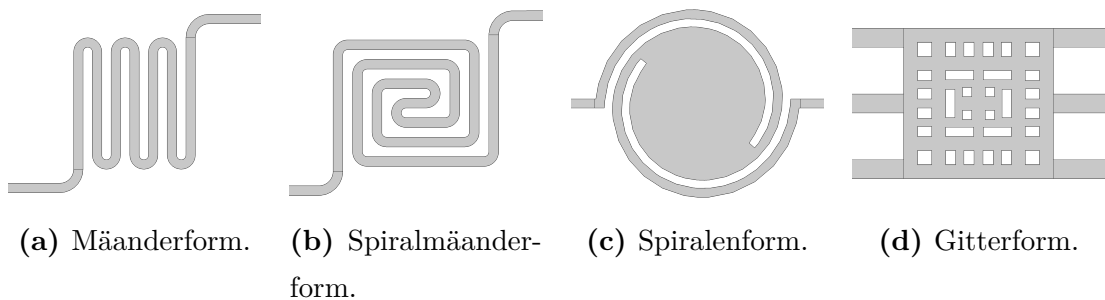
Abbildung 4.3: Mäanderheizer, der zwischen Aufhängungen aufgespannt wird.



(a) Mäanderheizer direkt auf Säulen aufgestellt.

(b) Mäander zwischen zwei Aufhängungen gehalten.

Abbildung 4.4: Vergleich der Temperaturverteilung zwischen zwei Aufbauvarianten der Mäanderheizer. In (b) ist eine verbesserte Homogenität des Heizerelements zu erkennen.



(a) Mäanderform.

(b) Spiralmäanderform.

(c) Spiralenform.

(d) Gitterform.

Abbildung 4.5: Übersicht über die zum Vergleich verwendeten Heizerformen.

Somit ist diese Struktur mutmaßlich die Geeignetesten, um die aktive Fläche eines Nanopellistors auf einem gleichmäßigem Temperaturniveau zu betreiben. Die Temperaturdifferenzen der anderen Heizerformen liegen hingegen bei ≥ 200 °C. Zwar besitzt die Gitterstruktur die homogenste Wärmeverteilung, die benötigte Leistung von 6,10 mW ist jedoch gegenüber den anderen Strukturen am Größten. Der Leistungsverbrauch des Mäanders ist mit 1,37 mW der Geringste.

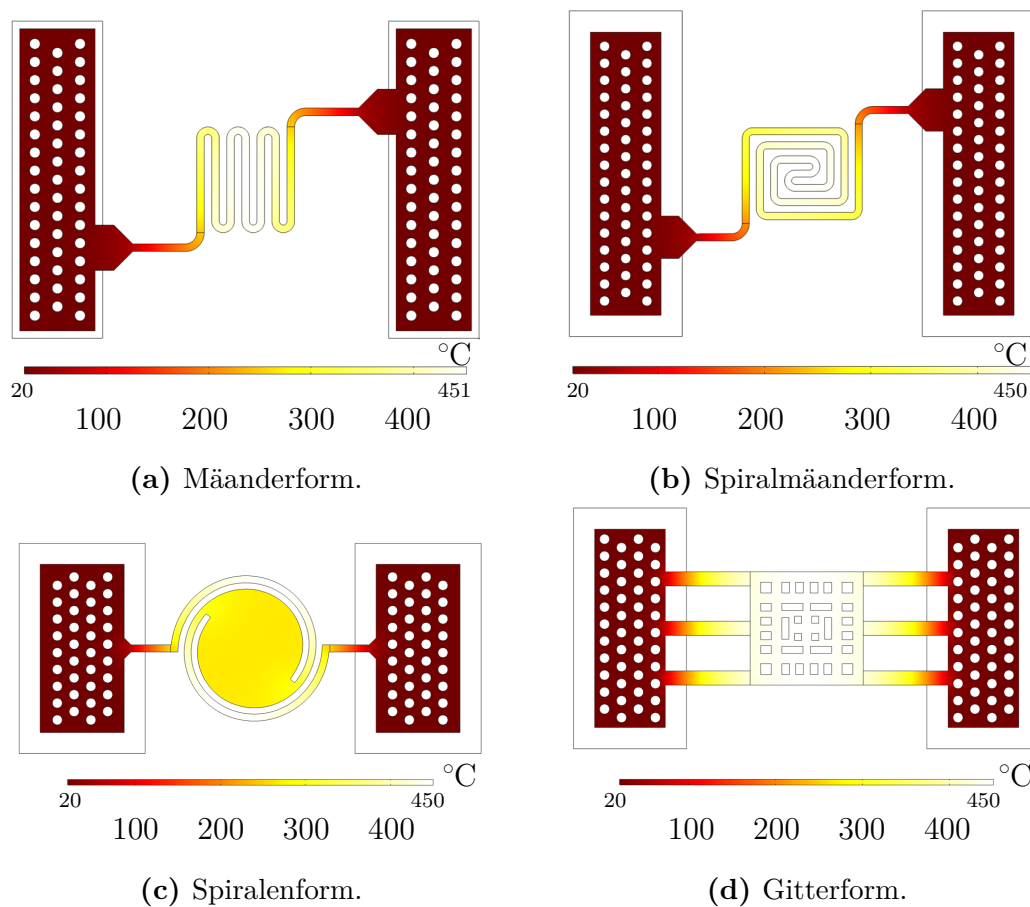


Abbildung 4.6: Vergleich der Temperaturverteilungen verschiedener Heizerstrukturen. Gitterstruktur in (d) weist homogenste Wärmeverteilung auf.

4.3.3 Betrachtung der Säulenform zur Begrenzung der Stromdichte

Für weitere Betrachtungen wird die Konfiguration der Gitterstruktur im aufgehängten Aufbau verwendet. Vor allem bei dieser Heizerform konnte zuvor ein vergleichsweise großer Strom ermittelt werden. Da die Säulen im realen Bauteil durch die Schichtdicke der Heizerschicht begrenzt sind, welche hier 50 nm entspricht, kann sich die Stromdichte in den Säulen als kritisch erweisen und zu Elektromigration führen. Tatsächlich liegt die maximale Stromdichte in den runden Säulen bei $8,58 \cdot 10^{10} \text{ A/m}^2$. Untersuchungen von Wen et al. [44] haben ergeben, dass 10 nm ALD-abgeschiedenes Ruthenium bei langer Belastung mindestens einer Stromdichte von $5 \cdot 10^{10} \text{ A/m}^2$ standhält, ohne Elektromigrationseffekte aufzuweisen.

Tabelle 4.3: Übersicht über die verglichenen Heizerstrukturen mit der durchschnittlichen Temperatur T_{avg} und der maximalen und minimalen Temperatur auf dem Heizer (T_{max} und T_{min}), der Temperaturdifferenz ΔT , der Spannung U , dem Strom I und der resultierenden Leistung P .

Heizerstruktur	$T_{\text{avg}}/$ °C	$T_{\text{max}}/$ °C	$T_{\text{min}}/$ °C	$\Delta T/$ °C	U/V	I/mA	P/ mW
Mäander	395	451	248	203	1,28	1,07	1,37
Spiralmäander	379	450	208	242	1,40	1,03	1,45
Spirale	305	450	250	200	1,33	1,46	1,95
Gitter	442	450	424	26	0,60	10,10	6,10

Um also eine möglichst lange Lebensdauer des Sensors zu gewährleisten, ist es notwendig, die Stromdichte durch Modifikation des Säulenlayouts zu senken. Hierbei ist lediglich die Form der Säulen veränderbar, da die Schichtdicke der Rutheniumschicht durch die Dicke des Heizers festgelegt ist (vgl. Prozessablauf in Kapitel 5.2). Ansatz zur Optimierung der in den runden Säulen fließenden Ströme ist demnach die Auslegung der Säulenform dahingehend, dass der Strom sich gleichmäßig verteilt. Das wird durch einen angepassten Aufbau der Säulen an den zuleitenden Aufhängungen der Heizer realisiert. Hierbei wird der Abstand zur Zuleitung äquidistant gehalten, was in ellipsenförmigen Stützen statt runden Säulen resultiert. Wie in Abbildung 4.7 zu sehen, können in den Simulationen auch für die $8\ \mu\text{m} \times 8\ \mu\text{m}$ große Gitterheizervariante mit geraden Zuleitungen elliptische Säulen umgesetzt werden. Jedoch sind für die reale Umsetzung der Sensoren die Auflösungsgrenzen der Lithographie zu beachten, sodass im Layout die Abmessungen entsprechend angepasst werden müssen (siehe Abschnitt 4.5). Um dennoch eine Gitterheizervariante mit den Abmessungen $8\ \mu\text{m} \times 8\ \mu\text{m}$ mit optimaler Säulenform und ohne Konflikt mit den Auflösungsgrenzen bei der Prozessierung der Sensoren zu erhalten, wird zusätzlich ein Aufbau mit diagonalen Zuleitungen untersucht (siehe Abbildung 4.8).

Es stellt sich heraus, dass die Variante mit geraden Zuleitungen die Stromdichte zumindest auf $4,90 \cdot 10^{10}\ \text{A}/\text{m}^2$ senkt, während der Aufbau mit diagonalen Zuleitungen sogar die maximale Stromdichte in den Säulen auf $1,66 \cdot 10^{10}\ \text{A}/\text{m}^2$

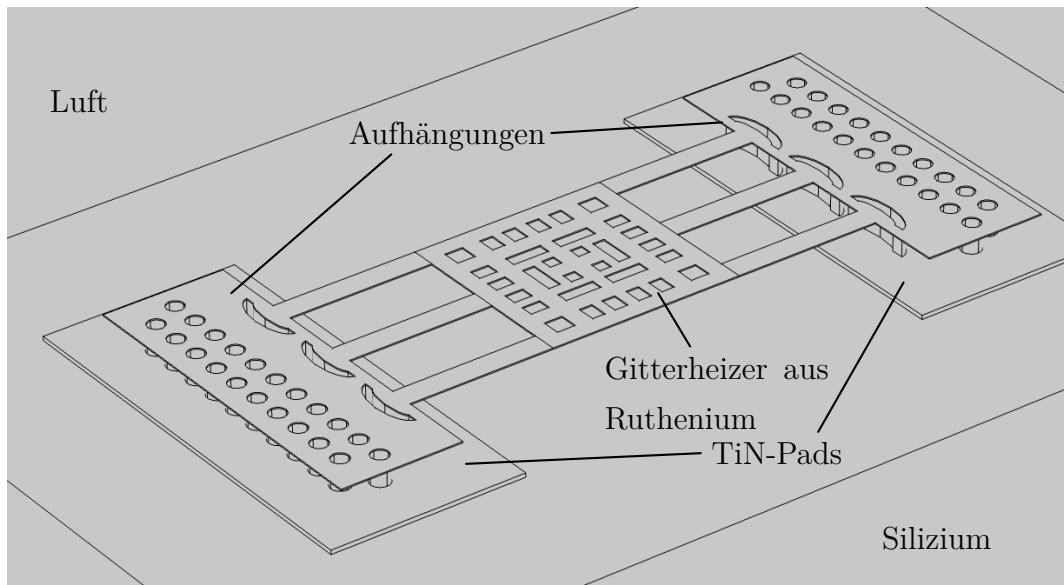


Abbildung 4.7: Gitterheizer mit elliptischen Säulen zur Reduzierung der Stromdichte.

begrenzt. Dieser Aufbau sorgt also für eine ausreichende Senkung der Stromdichte bis unterhalb des in [44] angegebenen Richtwerts von $5 \cdot 10^{10} \text{ A/m}^2$.

4.3.4 Einkapselung des aufgehängten Heizers

Da die Nanopellistoren in finaler Form nicht nur aus Rutheniumheizern bestehen, sondern auch eine Einkapselung aus Aluminiumoxid und eine weitere Rutheniumschicht als Katalysator besitzen, wird im nächsten Schritt der Einfluss der Einkapselung auf die Temperaturverteilung untersucht. Es werden eingekapselte Versionen mit und ohne Katalysatorschicht betrachtet, damit Unterschiede zwischen aktivem Sensorelement und passivem Referenzelement sichtbar werden.

Für den Vergleich werden die Ströme wieder so eingestellt, dass die Maximaltemperatur auf dem Gitterheizer bei etwa $450 \text{ }^\circ\text{C}$ liegt. Die Temperaturverteilung des in Abbildung 4.8 diagonal angeschlossenen, uneingekapselten Gitterheizers ist ähnlich wie bei dem Aufbau mit geradem Heizeranschluss, mit einer Temperaturdifferenz ΔT von $20 \text{ }^\circ\text{C}$ und einer durchschnittlichen Heizertemperatur T_{avg} von $445 \text{ }^\circ\text{C}$ (siehe Abbildung 4.9 (a)). Folglich verbessert sich das ΔT um $6 \text{ }^\circ\text{C}$.

Wird der Heizer mittels Al_2O_3 eingekapselt, sind zwei Aspekte zu beachten. Zum einen werden bei der eingekapselten Variante Löcher und Gräben gleicher

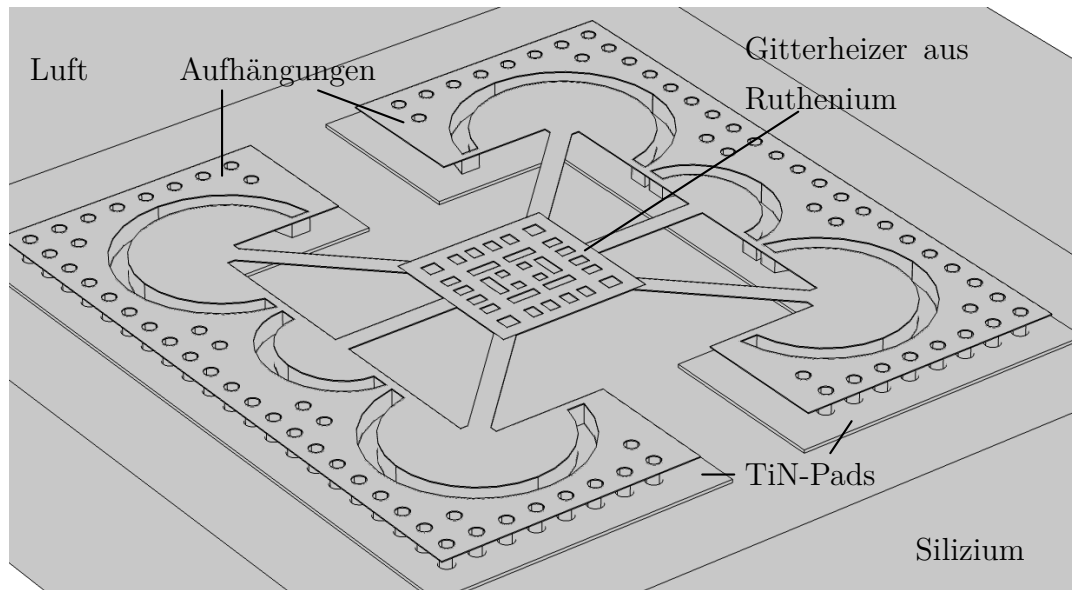
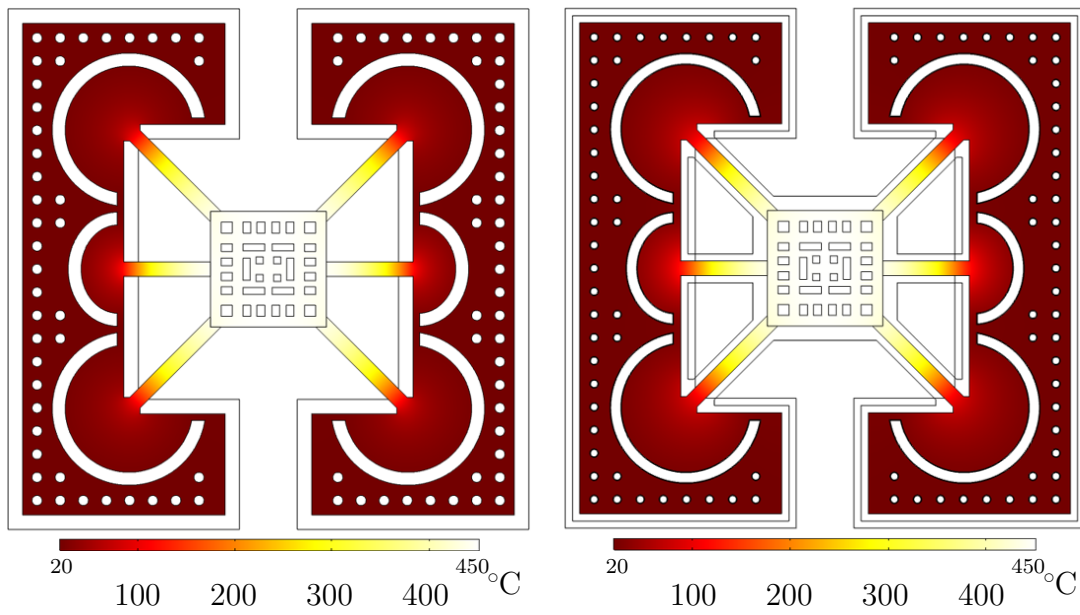


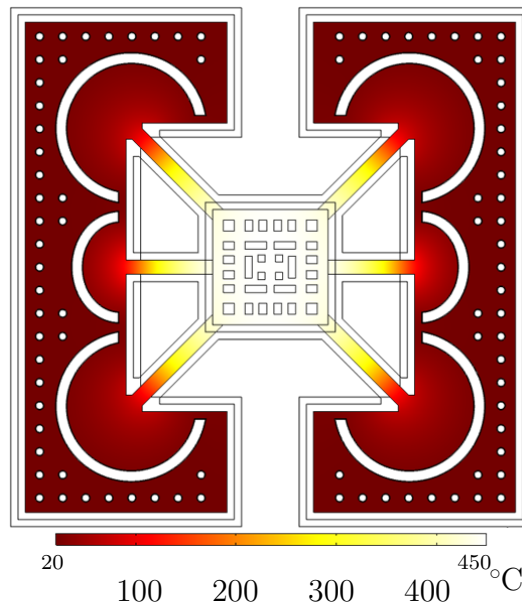
Abbildung 4.8: Gitterheizer diagonal aufgespannt mit elliptischen Säulen zur Reduzierung der Stromdichte.

Breite geätzt. Da aber die äußerste Schicht aus Al_2O_3 von etwa 50 nm Dicke besteht, verkleinert sich die Breite bzw. der Durchmesser der Heizersäulen an allen Seiten um entsprechende 50 nm, sodass die Grundfläche der Säulen aus Ruthenium geringfügig sinkt. Die leicht veränderte Säulengeometrie kann sich auf den Strom auswirken, der benötigt wird, um den Heizer auf 450°C zu erwärmen. Zum anderen handelt es sich bei Al_2O_3 um einen Isolator mit vergleichsweise hoher Wärmeleitfähigkeit. Es ist folglich zu erwarten, dass die Wärme gegenüber der uneingekapselten Variante verstärkt abgeleitet und ein höherer Strom zum Erreichen der gleichen Temperatur benötigt wird. Die in Abbildung 4.9 (b) dargestellte Temperaturverteilung eines von Al_2O_3 umhüllten Heizers wird mithilfe von 12,90 mA erreicht, statt im uneingekapselten Zustand mit 9,44 mA. Der Temperaturabfall auf dem Heizer steigt bei der eingekapselten Version ebenfalls von 20°C auf 29°C . Die Platzierung eines Katalysators von 5 nm Dicke auf der Einkapselung beeinflusst die Temperaturverteilung sowie den benötigten Strom hingegen nur sehr geringfügig (siehe Abbildung 4.9 (c)). Die resultierende Leistung eingekapselter Heizer liegt pro Heizerelement bei 11,28 mW. Gegenüber dem uneingekapselten Heizerelement (6,1 mW pro Heizerelement) verdoppelt sich die benötigte Leistung nahezu.



(a) Diagonal aufgespannter Gitterheizer ohne Einkapselung.

(b) Diagonal aufgespannter Gitterheizer mit Einkapselung.



(c) Diagonal aufgespannter Gitterheizer mit Einkapselung und Katalysator.

Abbildung 4.9: Temperaturverteilung eines diagonal aufgespannten Gitterheizers mit elliptischen Säulen.

4.3.5 Einfluss chemischer Reaktionen an der Sensoroberfläche

Mithilfe der in Abschnitt 4.1 beschriebenen Abschätzung kann außerdem die bei einer Verbrennung entstehende chemische Leistung berechnet und somit auch der Effekt auf den Widerstand, beziehungsweise die Brückenspannung, ermittelt werden. Dazu wird die Hälfte einer Brückenschaltung aufgebaut, die aus dem entsprechend der Abbildung 2.7 in Kapitel 2.3.1 gezeigten aktiven und passiven Element besteht (linker Zweig). Da die Alarmschwelle von Pellistoren oftmals bereits bei 10 % der UEG brennbarer Gase liegt, werden die Konzentrationen K_{CH_4} für Methan und $K_{\text{C}_4\text{H}_{10}}$ für Butan entsprechend zu 0,44 Vol.-% $\hat{=}$ 0,183 mol/m³ respektive 0,16 Vol.-% $\hat{=}$ 0,0686 mol/m³ gewählt. Die Werte aus Tabelle 4.4 werden in Gleichung 4.6 eingefügt, sodass sich für 10 % des UEG von Methan und Butan je

$$P_{\text{chem,CH}_4} = 6,53 \cdot 10^{-5} \text{ W} \quad (4.8)$$

$$P_{\text{chem,C}_4\text{H}_{10}} = 9,44 \cdot 10^{-7} \text{ W} \quad (4.9)$$

ergibt. Da die Leistung für einen 8 µm x 8 µm Heizer berechnet wurde, wird durch diese Fläche geteilt, um eine Wärmequelle Q in der Einheit W/m² in die Simulation einspeisen zu können.

Die halbe Messbrücke wird je ohne Wärmequelle auf dem aktiven Element und im folgenden Schritt mit Wärmequelle simuliert (siehe Abbildung 4.10). Die in einer Wheatstoneschen Messbrücke auslesbare Brückenspannung entspricht dann der Differenz der Spannungen zwischen den simulierten Elementen bei aktivierter und deaktivierter Wärmequelle.

So ergibt sich eine Brückenspannung von 2,01 mV bei 10 % der UEG von Methan und von 0,029 mV der UEG von Butan. In Tabelle 4.5 sind die ermittelten Brückenspannungen für diese und andere Konzentrationen von Methan und Butan sowie die Widerstandsänderung aufgeführt.

Wie aus Tabelle 4.5 zu entnehmen, sind die zu erwartenden Temperaturänderungen und Brückenspannungen bei Butan geringer als von Methan. Verglichen mit [29] ist ein gegenteiliger Effekt zu erwarten. Diese Diskrepanz lässt sich jedoch durch die in der Literatur verwendeten Methoden erklären. Die theoretisch berechnete chemische Leistung ergibt sich aus Literaturwerten, die unterschiedlichen Quellen entnommen wurden, sodass die Leistung hier nur grob abgeschätzt

Tabelle 4.4: Übersicht über die Parameter zur Berechnung der chemischen Leistung P_{chem} für Methan und Butan (je 10 % der UEGs). Bei aus der Literatur entnommenen Werten jeweils die Quellen angegeben.

Parameter	Formelzeichen	Einheit	CH ₄	C ₄ H ₁₀
Reaktionsenthalpie	$\Delta_{\text{R}}H$	kJ/mol	-890,8 [42]	-2877,6 [42]
Aktivierungsenergie	E_{A}	kJ/mol	35,6 [45]	47,28 [46]
Häufigkeitskonstante	k_0	1/s	$4 \cdot 10^3$ [29]	$1 \cdot 10^2$ [29]
Diffusionskonstante	D	m ² /s	$2 \cdot 10^{-5}$ [29]	$8 \cdot 10^{-6}$ [29]
Universelle Gaskonstante	R	J/mol K	8,31 [42]	8,31 [42]
Ersatzradius	r_i	m	$4,51 \cdot 10^{-6}$	$4,51 \cdot 10^{-6}$
Konzentration im Gasraum	K_{gas}	mol/m ³	0,183	0,0686
Katalysatortemperatur	T_{k}	K	723	723
Chemische Leistung	P_{chem}	W	$6,53 \cdot 10^{-5}$	$9,44 \cdot 10^{-7}$
Wärmequelle	Q	W/m ²	$1,02 \cdot 10^6$	$14,75 \cdot 10^3$

werden kann. Beispielsweise wurden die Aktivierungsenergien von Methan und Butan aus zwei verschiedenen Quellen entnommen, in welchen nicht identische Rutheniumschichten untersucht werden. Somit können hier unter anderem Unterschiede in der Kristallinität und Anzahl der aktiven Zentren der Schicht einen Einfluss auf die Messung der Aktivierungsenergie haben und diese bei Butan entsprechend größer ausgefallen ist als bei Methan.

Insgesamt zeigen die Simulationen mit einem aktiven Sensorelement bei Gaskonzentrationen im Bereich von 10 % der UEGs nur sehr geringe Spannungen, die je nach vorhandener Auslese- und Verstärkerschaltung nicht ausreichen könnten, um ein eindeutiges Signal zur Gasdetektion zu erhalten. Es ergeben sich Sensitivitäten von 4,55 mV/Vol.-% Methan und 0,183 mV/Vol.-% Butan. Werden diese Ergebnisse mit den Sensoren aus Kapitel 3 verglichen, zeigen die Nanopellistoren gegenüber klassischen Pellistoren mit Sensitivitäten von bis zu 50 mV/Vol.-% Methan und 0,183 mV/Vol.-% Butan eine schlechtere Performanz. Gleiches gilt für

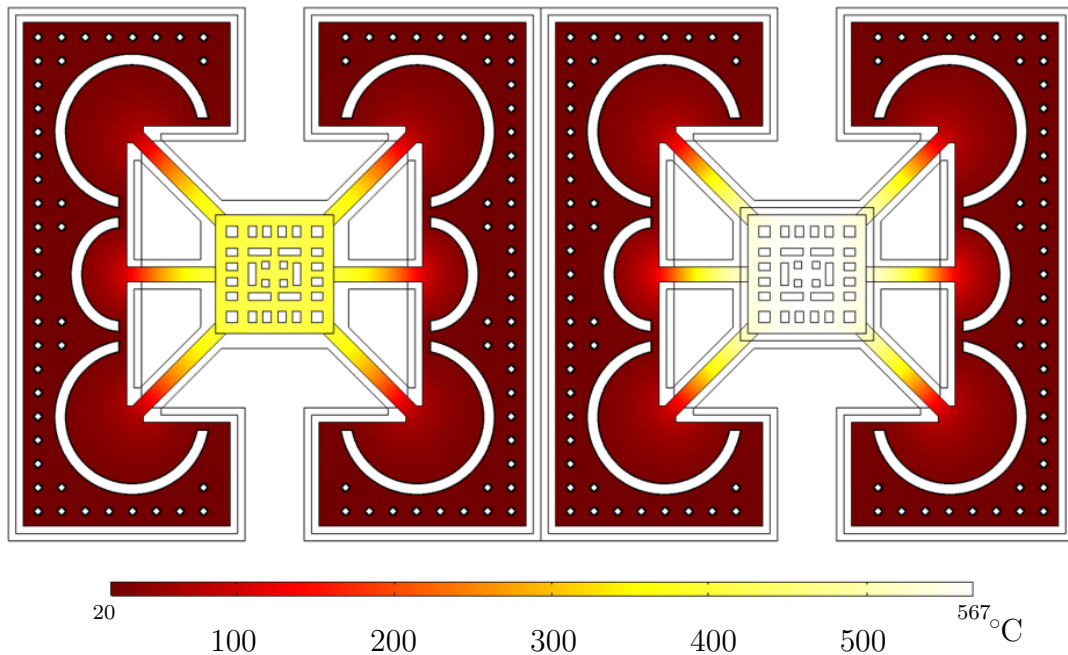


Abbildung 4.10: Halbe Messbrücke mit aktivierter Wärmequelle für 10 Vol.-% Methan am rechten, aktiven Heizelement.

die Mikropellistoren mit Sensitivitäten von bis zu 12 mV/Vol.-% Methan. Eine Angabe für Butan ist bei den betrachteten Mikropellistoren nicht vorhanden.

Allerdings bietet der geringe Platz- und Leistungsbedarf eines einzelnen Sensorelements die Möglichkeit mehrere Elemente in Reihe zusammenzuschalten. Werden beispielsweise je drei Elemente für den aktiven und passiven Anteil der Brückenschaltung eingesetzt, kann eine Sensitivität von 13,65 mV/Vol.-% Methan erreicht werden und übertrifft somit sogar die Sensitivität der Mikropellistoren. Der Betrieb der halben Messbrücke durch insgesamt sechs Elemente benötigt eine Leistung von 67,68 mW. Das Element für den aktiven Sensorteil liegt mit einer Leistung von 33,84 mW bei fast einem Viertel der für den Mikropellistor benötigten Leistung von 130,20 mW.

Tabelle 4.5: Übersicht der simulierten Brückenspannung bei eingepprägter Wärmequelle für verschiedene Konzentrationen sowie die zugehörigen maximalen Temperaturen am aktiven Element $T_{\max,a}$, am passiven Element $T_{\max,p}$ und der maximalen Temperatur am Katalysator $T_{\max,Kat}$.

Gas	$K_{\text{gas}}/$ Vol.-%	$T_{\max,a}/$ °C	$T_{\max,p}/$ °C	$T_{\max,Kat}/$ °C	U_B/mV
CH ₄	0	448	450	448	0
	0,44	453	448	453	2,01
	1	460	447	460	4,55
	10	567	419	567	45,57
C ₄ H ₁₀	0	448	450	448	0
	0,16	448	450	448	0,029
	1	448	449	448	0,183
	10	453	448	453	1,823

4.4 Abschätzung der thermischen Zeitkonstante der Sensorstrukturen

Neben der Bestimmung des Sensitivität wird die thermische Zeitkonstante τ_{th} abgeschätzt. Diese stellt einen Indikator dafür dar, wie schnell der Sensor auf Temperaturänderungen reagieren kann. Die thermische Zeitkonstante berechnet sich über

$$\tau_{\text{th}} = C \cdot R_{\text{th}} \quad (4.10)$$

aus der Wärmekapazität C des Sensors und des Wärmewiderstands R_{th} der Zuleitungen der Sensorstruktur [47]. Sie beschreibt die Dauer, in welcher der Sensor bei einer Temperaturänderung $1-e^{-1} \approx 63,2\%$ der Gesamtänderung erreicht hat. Somit stellt sie ein Maß für das Ansprechverhalten des Sensors dar.

Für einen uneingekapselten Gitterheizer der Maße $8 \mu\text{m} \times 8 \mu\text{m}$ wird eine Obergrenze der thermischen Zeitkonstante abgeschätzt, indem angenommen wird, dass die Wärme vor allem über die Aufhängungen und die inneren Wände der Säulen zum Substrat abfließt. Es werden somit die Aufhängungen (zwei diagonale

Tabelle 4.6: Al₂O₃-Parameter

Parameter	Formelzeichen	Wert
Wärmeleitfähigkeit	κ	35 W/(m K)
Dichte	ρ	3965 kg/m ³
Wärmekapazität bei konstantem Druck	C_p	730 J/kg/K

Anschlüsse und ein gerader Anschluss des Heizers) sowie die inneren Wände der drei elliptischen Säulen auf jeder Seite des Heizers für die Berechnung des Wärmewiderstandes berücksichtigt. Als Grundlage der Berechnung dienen die in den Simulationen verwendeten Materialeigenschaften vom Ruthenium (siehe Tabelle 4.1). Für den uneingekapselten Heizer ergibt sich eine abgeschätzte Obergrenze der thermischen Zeitkonstante von etwa $\tau_{th} < 2 \mu s$.

Die Abschätzung einer Obergrenze für einen eingekapselten 8 μm x 8 μm Gitterheizer ergibt etwa $\tau_{th} < 3,9 \mu s$. Hierbei werden zusätzlich zum Rutheniumheizer die obere und untere Einkapselung aus Al₂O₃ berücksichtigt. Die Einkapselung aus Al₂O₃ wird als thermischer Widerstand angenommen, der parallel zum Heizer geschaltet ist. Auch hier werden die Materialeigenschaften aus den Simulationen genutzt. Die verwendeten Parameter aus COMSOL MultiphysicsTM für das Al₂O₃ sind in Tabelle 4.6 aufgeführt.

Während hier nur eine theoretische Betrachtung der Zeitkonstante von Nanopellistoren vorgenommen wird, geben kommerziell erhältliche Sensoren meist vor allem die Ansprechzeit t_{90} als Maßstab an. Diese gibt an, nach welcher Zeit bei Anwesenheit eines brennbaren Gases 90% des Vollausschlags der Brückenspannung erreicht sind. Zwar sind die beiden Parameter nicht direkt miteinander vergleichbar, jedoch lässt die Gegenüberstellung der Ansprechzeit der schnellsten Mikropellistoren von mehreren Sekunden, minimal 1 s (siehe Tabelle A.2), und der Zeitkonstante der Nanopellistoren von 2 μs bis 3,9 μs vermuten, dass auch die Ansprechzeit der Nanopellistoren deutlich unterhalb der Werte der kommerziellen Mikropellistoren liegt. Neben der geringen Wärmekapazität und dem hohen thermischen Widerstand durch die Aufhängung über dem Substrat ist zu beachten, dass bei den betrachteten Nanopellistoren keine poröse Schicht integriert ist. Die kommerziell vertriebenen Mikropellistoren hingegen besitzen mit Katalysa-

tor impägnierte poröse Schichten auf den Heizern. Diese vergrößert zum einen die Wärmekapazität des Sensors und sorgt zudem durch einen diffusionslimitierten, verlangsamten Gasaustausch am Sensor für eine wachsende Ansprechzeit.

4.5 Resultierende Layoutvarianten

Durch die Simulation verschiedener Heizertypen konnte die Gitterstruktur als die Form mit der homogensten Temperaturverteilung identifiziert werden. Folglich ist diese Struktur zu großem Anteil im Layout wiederzufinden. Um die Simulationsergebnisse umfänglicher vergleichen zu können, werden außerdem der Spiralmäander und die Spirale in das Layout mit aufgenommen. Im Folgenden wird zunächst eine Übersicht über den gesamten Aufbau des Layouts gegeben. Im Einzelnen werden dann kurz ausgewählte Sensorstrukturen sowie Teststrukturen vorgestellt, die auf dem Maskensatz vorhanden sind.

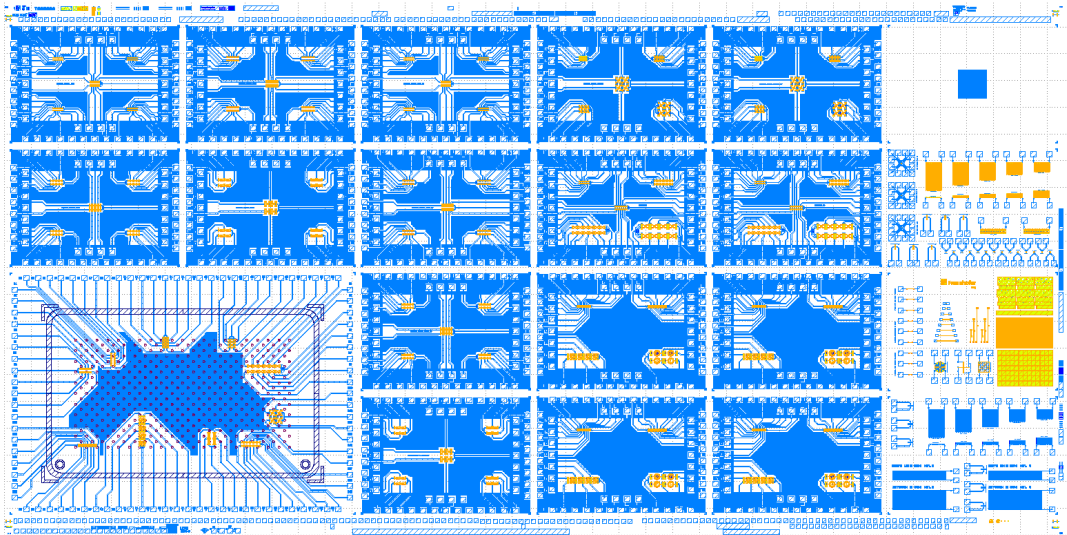
4.5.1 Layoutübersicht

Die gewählte Chipgröße beträgt inklusive der Scribeline $19\,804\ \mu\text{m} \times 9\,902\ \mu\text{m}$. Der gesamte Chip ist in insgesamt 21 Subchips aufgeteilt, wovon 20 Subchips die Größe $3\,173\ \mu\text{m} \times 2\,196,86\ \mu\text{m}$ besitzen und der einzelne Subchip $6\,456\ \mu\text{m} \times 4\,511,86\ \mu\text{m}$ misst. Für die Sägestraßen wurde in senkrechter Richtung $110\ \mu\text{m}$ und für die waagerechten Sägestraßen $118,14\ \mu\text{m}$ Platz gelassen.

Die Aufteilung des Layouts in Subchips ist in Abbildung 4.11 dargestellt. Da die Gitterstruktur bezüglich der Temperaturuniformität die besten Ergebnisse erzielt hat, ist diese Heizerstruktur im Layout in der Mehrzahl der Subchips vertreten. Der jeweilige Aufbau der Heizeraufhängungen sowie die verwendeten Säulen werden für einen späteren Vergleich der mechanischen und elektrischen Stabilität variiert.

Insgesamt zehn Subchips beinhalten im Layout die Gitterheizer mit verschiedenen Größen und Zuleitungen. Zwei Subchips enthalten Spiralmäander und auf vier Subchips sind Heizer in Spiralform platziert (siehe Kapitel 4.5.2). Drei Subchips beinhalten verschiedene Teststrukturen für die jeweiligen Metallagen, um eine Abschätzung der Schichtwiderstände und Kontaktwiderstände oder Widerstände der Säulen auf den prozessierten Chips zu erhalten (siehe Kapitel 4.5.3). Der einzelne große Subchip ist für die Integration eines aufgebondeten Flammschutzde-

ckels vorgesehen, sodass der Subchip aus Herstellungsgründen größer ausgefallen ist. Hier wird im Detail nicht näher auf das Layout für das Bonden des Flamm- schutzes eingegangen, sondern sich auf die für die vorliegende Arbeit relevanten Strukturen beschränkt.



(a) Übersicht über das Chiplayout mit den relevanten Ebenen.

Gitter $8\ \mu\text{m} \times 8\ \mu\text{m}$	Gitter $12\ \mu\text{m} \times 12\ \mu\text{m}$	Gitter $8\ \mu\text{m} \times 8\ \mu\text{m}$	Gitter Spiderstruktur versch. Größen	Gitter Spiderstruktur versch. Größen	Alignment- marke
Gitter $16\ \mu\text{m} \times 16\ \mu\text{m}$	Gitter $32\ \mu\text{m} \times 32\ \mu\text{m}$	Gitter $12\ \mu\text{m} \times 12\ \mu\text{m}$	Spiral- mäander versch. Größen	Spiral- mäander versch. Größen	Teststruk- turen 1
großer Subchip mit äußeren Padkranz für Versuche zur Integration eines Flammenschutzdeckels und versch. Heizerformen und -größen	Gitter $16\ \mu\text{m} \times 16\ \mu\text{m}$	Spirale versch. Größen	Spirale versch. Größen	Teststruk- turen 2	
	Gitter $32\ \mu\text{m} \times 32\ \mu\text{m}$	Spirale versch. Größen	Spirale versch. Größen	Teststruk- turen 3	

(b) Schematische Übersicht über den Aufbau des Layouts.

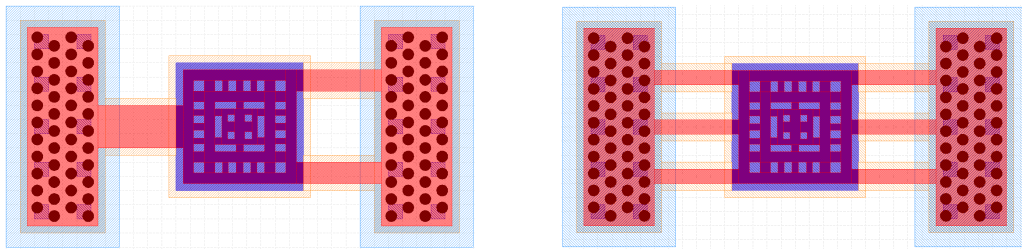
Abbildung 4.11: Übersicht und Schema über das Layout zur Herstellung der Nanopellistoren.

4.5.2 Sensorstrukturen

Die in Abbildung 4.11 (b) mit „Gitter“ bezifferten Subchips enthalten jeweils fünf verschiedene Konfigurationen des Gitterheizers in einer Größe. Die hier angegebenen Größen beziehen sich auf die Länge und Breite des Gitterheizers selbst. Wie am Beispiel der $8\ \mu\text{m}$ -Heizer zu sehen (siehe Abbildung B.1 im Anhang), sind je Konfiguration mehrere Heizer in Reihe geschaltet, wobei die jeweils obere Reihe der Heizer im eingekapselten Zustand eine Katalysatorfläche besitzt, so dass durch das Layout eine Halbbrücke mit aktivem Sensorelement und passivem Referenzelement erzeugt werden kann. Durch die in Reihe verschalteten Elemente kann die Sensitivität der Sensoren erhöht werden, wie in Abschnitt 4.3.5 angeschnitten wurde. Die elektrischen Anschlüsse an Bondpads, die als Padkranz um den Subchip angeordnet worden sind, ermöglichen bei Betrieb einen Abgriff von Strom und Spannung an einzelnen Sensorelementen. Oben links auf den „Gitter“-Subchip sind Gitterheizer, die durch runde Säulen aufgestellt und über insgesamt drei Zuleitungen aufgehängt werden, platziert (siehe Abbildung 4.12 (a)). Oben rechts ist der Gitterheizer durch sechs Zuleitungen aufgehängt und ebenfalls auf runden Säulen aufgestellt (Abbildung 4.12 (b)). Die unteren Gitterheizer sind analog mit je drei und sechs Zuleitungen aufgebaut, mit dem Unterschied, dass die Säulen hier eine elliptische Form haben (Abbildung 4.12 (c) und (d)). Die Heizerkonfigurationen mit der Aufhängung über ausschließlich runde Säulen sind im Layout enthalten, um am realen Sensorelement prüfen zu können, ob im Vergleich die Heizer mit elliptischen Säulen höherer Belastung standhalten als die Versionen mit runden Säulen.

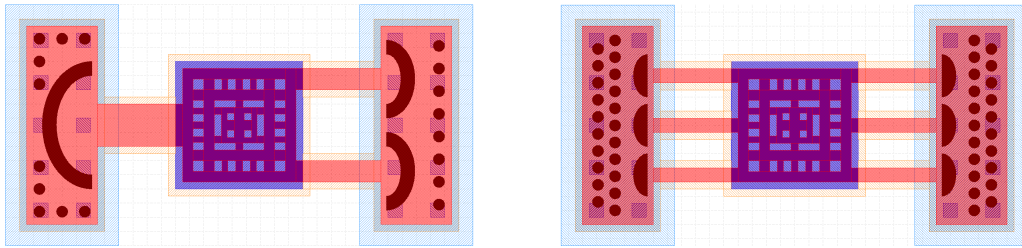
Die Version mit sechs Zuleitungen und elliptischen Säulen wurde entsprechend der Auflösungsgrenze der Lithographie angepasst, sodass bei der kleinsten Gittergröße als Säulenquerschnitt nur die Grundfläche einer halben Ellipse vorliegt, ohne hier eine Äquidistanz zu den Zuleitungen herstellen zu können. In der Mitte des Subchips befinden sich Gitterheizer mit diagonalen Anschlüssen und ebenfalls elliptischen Säulen (Abbildung 4.12 (e)).

Desweiteren wurden basierend auf Arbeiten von Naumann et al. [48] Gitterstrukturen in das Layout integriert, deren Zuleitungen auf möglichst große mechanische Stabilität bei höheren Temperaturen ausgelegt sind. Diese sind in den Subchips mit dem Verweis Spiderstruktur platziert und liegen in den Größen $8\ \mu\text{m} \times 8\ \mu\text{m}$ bis $32\ \mu\text{m} \times 32\ \mu\text{m}$ vor (siehe Abbildung B.2).



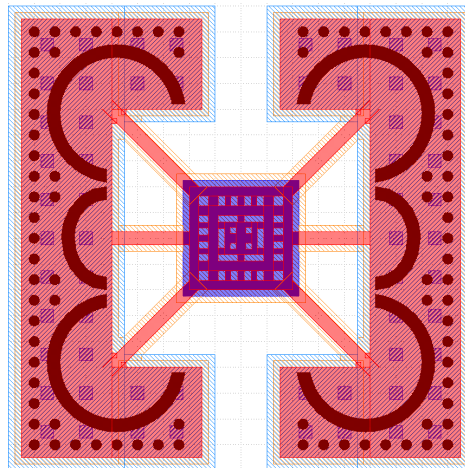
(a) Heizer mit drei Anschlüssen aufgehängt mit runden Säulen.

(b) Heizer mit sechs Anschlüssen aufgehängt mit runden Säulen.



(c) Heizer mit drei Anschlüssen aufgehängt mit elliptischen Säulen.

(d) Heizer mit sechs Anschlüssen aufgehängt mit elliptischen Säulen.



(e) Diagonal aufgehängter Heizer mit elliptischen Säulen.

Abbildung 4.12: Konfigurationsvarianten der Gitter-Subchips.

Wie bereits zuvor erwähnt, sind auch der Spiralmäander- und der Spiralheizer im Layout vertreten, um die Performance bezüglich Sensitivität und Leistungsaufnahme mit der des Gitterheizers vergleichen zu können. Bei beiden Heizerformen werden je unterschiedliche Größen für die Realisierung gewählt, die auf dem Layout vertreten sind (siehe Tabelle 4.7).

Tabelle 4.7: Übersicht über die verschiedenen Spiralmäanderversionen (a) und die Spiralheizerversionen (b) mit Leitungsbreite (LB), Leitungsabstand (LA) und Anzahl der Windungen n.

(a) Versionen der Spiralmäänderform

Version	LB/ μm	LA/ μm	n
1	0,5	0,5	2
2	1,0	0,5	2
3	2,0	0,5	2
4	4,0	0,5	2
5	0,5	0,5	4

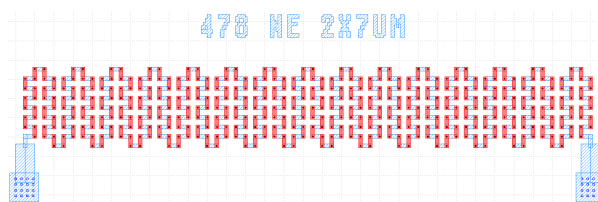
(b) Versionen der Spiralform

Version	LB/ μm	n
1	0,5	0,75
2	1,0	1,25
3	2,5	1,25
4	5,0	1,25

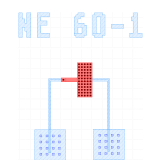
4.5.3 Teststrukturen

Auf den drei Subchips mit Teststrukturen befinden sich außerdem Layouts von Mäanderstrukturen für verschiedene Metalllagen (MTL4: Zuleitungen und Bondpads aus Aluminium, MTL5: Kontaktpads aus TiN und MTL6: Ruthenium für die Säulen und freistehenden Strukturen). Diese reichen über Fingerstrukturen zur Messung von Leckströmen zu Widerstandsketten, Brückenwiderständen und Vierpunktmesstrukturen zur Bestimmung von Schicht- und Säulenwiderständen (siehe Abbildung 4.13).

Für die Untersuchung der Löcher- und Gräbenätzungen gibt es zudem Anordnungen, die als Bruchstrukturen für Analysen am Rasterelektronenmikroskop (REM) dienen. Desweiteren ermöglichen Box-in-Box- und artverwandte Strukturen die Einstellung der optimalen Lithographieparameter und die Kontrolle der Ausrichtung zwischen den verschiedenen Lithographieebenen.



(a) Widerstandskette.



(b) Widerstandsbrücke.

Abbildung 4.13: Ausgewählte Teststrukturen auf dem Maskenlayout in Form einer Widerstandskette am Beispiel von 478 KE der Größe $2\ \mu\text{m} \times 7\ \mu\text{m}$, abwechselnd auf MTL5 und MTL6 über Säulen verbunden (a), und einer Widerstandsbrücke, die über verschieden viele Säulen auf den jeweiligen Seiten kontaktiert ist (b), hier von einer Säule auf 60 Säulen.

Kapitel 5

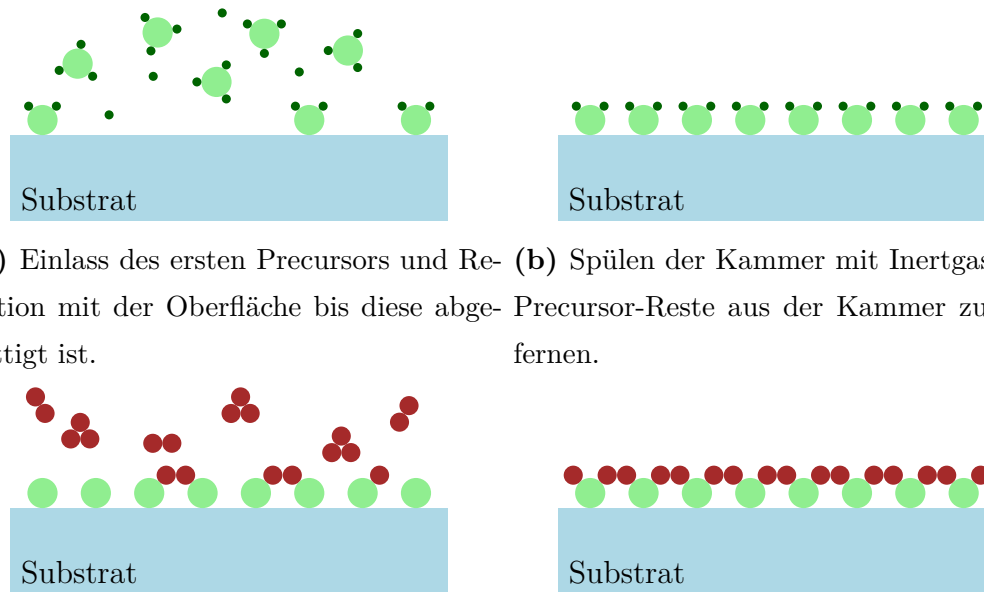
Technologische Realisierung der Sensoren

Ein zentraler Prozess zur Herstellung der Nanopellistoren ist die Atomlagenabscheidung, englisch Atomic Layer Deposition (ALD). Im Folgenden wird dieser Prozess zunächst vorgestellt und nachfolgend auf den gesamten Prozessablauf eingegangen, um verschiedene Versionen des Nanopellistors zu fertigen.

5.1 Atomlagenabscheidung

ALD wurde zunächst als Atomic Layer Epitaxy (ALE) von Suntola und Antson entwickelt und 1977 das Patent erteilt [49]. Es handelt sich um einen CVD Prozess, der nicht mit einer Reaktion in der Gasphase abläuft, sondern mit zwei oder mehr zyklischen Oberflächenreaktionen. Hierdurch entstehen Schichten mit einer hohen Konformität auch auf Strukturen mit großen Aspektverhältnissen, sowie mit einer sehr genau einstellbaren Schichtdicke [50].

Der Abscheideprozess besteht aus einer abwechselnden Folge von Teilreaktionen und mindestens vier Teilschritten. Zur Abscheidung eines gewünschten Stoffes ist als Grundlage ein Substrat zu wählen, welches mit dem dem ersten Reaktanden, auch Precursor genannt, reagieren kann. Im ersten Schritt wird besagter Precursor in den Rezipienten eingelassen, sodass dieser vollständig mit der Oberfläche des Substrates reagieren kann. Bereits jetzt zeigt sich die selbstlimitierende Abscheidung, da sich ausschließlich eine Monolage des Reaktanden auf der Oberfläche ablegt. Das restliche Prozessgas und eventuelle Reaktionsprodukte werden



(a) Einlass des ersten Precursors und Reaktion mit der Oberfläche bis diese abgesättigt ist. (b) Spülen der Kammer mit Inertgas, um Precursor-Reste aus der Kammer zu entfernen.

(c) Einlass des zweiten Reaktanden und selbstlimitierende Reaktion bis die Oberfläche aus erstem Precursor abgesättigt ist. (d) Entfernen der Restprecursor und ungewollter Reaktionsprodukte aus dem Rezipienten durch weiteres Spülen mit Inertgas. Für dickere Schicht Zyklus erneut ab (a) beginnen.

Abbildung 5.1: Darstellung eines Zyklus bei der ALD-Abscheidung nach [51]. Der Vorgang kann bis zur gewünschten Schichtdicke wiederholt werden. Bei jedem Zyklus wird eine Monolage abgeschieden.

in einem Spülschritt mittels eines Inertgases aus dem Rezipienten entfernt. Als nächstes wird der zweite Precursor eingelassen, der mit dem ersten Reaktanden reagiert, bis auch hier die gesamte Oberfläche bedeckt ist und die beiden Reaktanden zu der gewünschten Schicht reagiert sind. Nachfolgend wird die Kammer wieder mit einem Inertgas gespült, sodass kein Precursor oder Reaktionsprodukt darin verbleiben. Der Vorgang der abwechselnden Oberflächenreaktion mit den beiden Precursoren und den eingefügten Spülschritten kann wiederholt werden, bis die gewünschte Schichtdicke erreicht wird. Der Ablauf eines ALD-Zyklus wird in Abbildung 5.1 dargestellt. Der Vorteil ist hierbei, dass bei jedem Zyklus genau eine Atomlage des gewünschten Stoffes konform abgeschieden wird, sodass die genaue Einstellung der Schichtdicke über die Zyklenzahl gut umsetzbar ist. Die Temperaturen liegen bei ALD-Prozessen in der Regel unter 350 °C und sind somit auch für post-CMOS Prozesse geeignet. [52]

Es ist zu beachten, dass zu Beginn einer Abscheidung oft keine ganze Monolage beim ersten Zyklus entsteht. Stattdessen bilden sich zunächst Keime auf der Probenoberfläche, die dann bei weiteren Zyklen zu einer geschlossenen Schicht zusammenwachsen. Erst, wenn die erste Atomlage vollständig abgeschieden ist, stellt sich ein homogenes Schichtwachstum ein und es wird eine Monolage pro weiteren Zyklus abgeschieden. Das anfänglich langsame Schichtwachstum hängt mit den chemischen Eigenschaften der Substratoberfläche zusammen. Diese unterscheidet sich oft zu stark von den Eigenschaften der im Wechsel aufgetragenen Precursor, sodass es länger dauert bis die gesamte Oberfläche bedeckt ist und alle Bindungen abgesättigt sind. [53]

Es existieren mehrere Prozessparameter, die direkte Auswirkungen auf das Schichtwachstum beim ALD-Prozess haben. Die relevantesten Einflüsse stellen die gewählte Zykluszeit und die Prozesstemperatur dar.

Beim Einstellen der Zykluszeiten ist vor allem auf die Topologie der Probenoberfläche zu achten, damit die Precursor Zeit haben, um überall hinzugelangen. Bei Strukturen mit großem Aspektverhältnis ist die Zykluszeit länger zu wählen als bei einer nahezu planaren Oberfläche. Die längere Zeit pro Zyklus ermöglicht, dass der Precursor auch in Strukturen wie Löcher oder Gräben gelangt und die Oberfläche vollständig mit den Reaktanden abgesättigt werden kann. Das Schichtwachstum kann auf diese Weise weiterhin hoch konform ablaufen. Werden die Zeiten nicht entsprechend angepasst, hat dies eine geringere Beschichtung innerhalb von Löchern und Ähnlichem zur Folge [52]. Da jedoch in vielen Fällen die Absättigung der letzten 10% der Oberfläche sehr viel länger dauert als der Großteil der Probenoberfläche, ist abzuwägen, ob die Zykluszeiten darauf ausgelegt werden sollen, nur 90% der Oberfläche mit Reaktanden zu bedecken [53].

Bei der Prozesstemperatur ist darauf zu achten, dass die Abscheidung weder bei zu hohen noch bei zu niedrigen Temperaturen abläuft. Der Bereich, in dem sich die Temperaturen befinden müssen, wird ALD-Fenster genannt. Werden Temperaturen außerhalb dieses Fensters genutzt, kann es bei zu geringen Temperaturen zu einer Kondensation der Precursor auf der Probenoberfläche kommen. Dies sorgt zwar für eine erhöhte Abscheiderate, entspricht aber nicht der gewünschten Abscheidung, bei der die Precursor von der Oberfläche adsorbiert werden sollen. Des Weiteren kann die Reaktivität der Precursor durch eine zu geringe Temperatur so stark gesenkt werden, dass die Abscheiderate zu niedrig

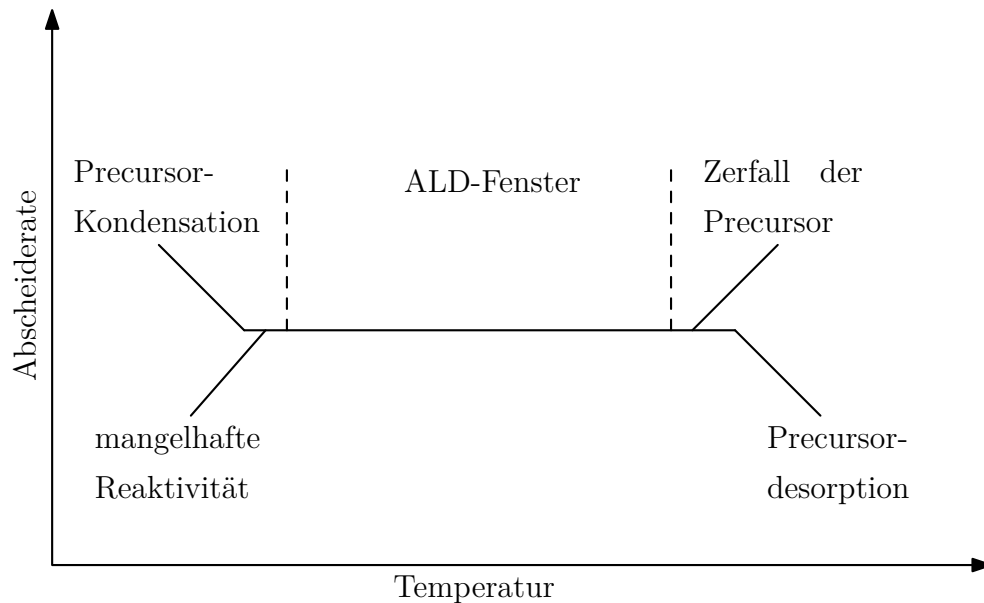
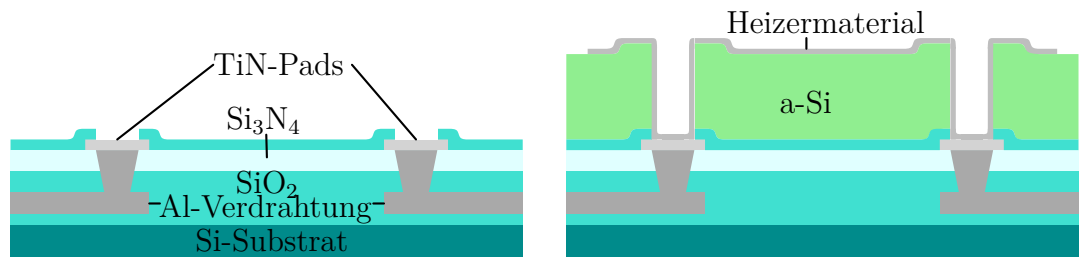


Abbildung 5.2: Temperaturfenster für ALD-Prozesse nach [54]. Je nach Temperatur kann es zu ungewollten Abscheidungen durch Precursorkondensation oder Zerfall der Precursor oder Verringerung der Abscheiderate durch Desorption oder unzureichende Reaktivität der Precursor kommen.

wird, indem nicht genügend Precursor die Substratoberfläche absättigen. Befindet man sich über dem Temperaturbudget des ALD-Fensters, kann es wiederum vermehrt zu einer unerwünschten Desorption der Precursor kommen, indem durch die Wärme ausreichend Energie zugeführt wird, sodass bereits vorhandene Bindungen mit der Oberfläche gelöst werden können. Bei zu hohen Temperaturen kann der Precursor selbst einem Zerfallprozess unterworfen sein, da auch hier ausreichend thermische Energie zugeführt werden kann, um Bindungen des Precursors aufzuspalten [54]. Das ALD-Fenster ist in Abbildung 5.2 schematisch dargestellt und zeigt ebenfalls den potentiellen Einfluss der Temperatur auf die Abscheiderate.

5.2 Fertigung der Heizer

Zur Fertigung der in Kapitel 4 gezeigten, freistehenden Sensorstrukturen wird ein Opferschichtprozess genutzt. Dieser wird im Folgenden zunächst anhand der Prozessfolge zur Herstellung freistehender, uneingekapselter Rutheniumheizer beschrieben (siehe Abbildung 5.3).



(a) Ätzen des Oxids auf den TiN-Pads für elektrischen Kontakt zu Al-Verdrahtung.

(b) Abscheiden der Opferschicht aus a-Si, Strukturierung der Löcher und Deposition und Strukturierung der Heizerschicht.



(c) Freistellen des Heizers durch isotropes, selektives Ätzen der a-Si-Schicht.

Abbildung 5.3: Prozessablauf zur Fertigung eines uneingekapselten Nanopellistors.

Als Basis werden Wafer verwendet, die im CMOS-Reinraum des Fraunhofer IMS vorprozessiert wurden. Auf den Wafern befinden sich zwei Verdrahtungsebenen. Zur Kontaktierung dienen Pads aus Aluminium (Al), auf denen für eine Integration in ein Package gebondet werden kann. Die Prozessierung der Sensorelemente erfolgt auf Pads aus Titannitrid (TiN), die zu Beginn der Sensorprozessierung von Siliziumdioxid (SiO₂) geschützt werden. Al- und TiN-Pads sind durch sogenannte Vias zwischen den beiden Metallebenen elektrisch miteinander verbunden.

Die Fertigung der Heizer auf den verdrahteten Wafern besteht grundsätzlich aus folgenden Schritten:

1. Freiätzen der mit SiO₂-Schicht bedeckten TiN-Pads
2. Abscheiden von a-Si als Opferschicht
3. Strukturierung der Löcher und Gräben in der Opferschicht mit Ätzstopp auf den TiN-Pads

4. ALD-Abscheidung des Heizermaterials
5. Strukturierung der Heizer
6. Sägen der Chips
7. Release der Heizerstrukturen durch Entfernen der Opferschicht

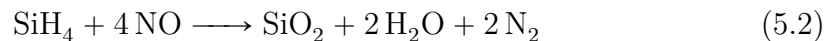
Das Freiätzen der TiN-Pads ist notwendig, um die Sensoren elektrisch kontaktieren zu können. Hierzu wird ein Lithographieschritt mit einem Positivlack genutzt. Für die Belichtung wird ein *PAS 5500/200B RMS*-Stepper von ASML verwendet. Die gleiche Anlage sowie Lacksorte werden ebenfalls bei nachfolgend erwähnten Lithographieschritten verwendet. Die Belichtungs-dosis wird so gewählt, dass größere Löcher freientwickelt und geätzt werden, als nachher bei der Strukturierung der Opferschicht. Dies verhindert eine fehlerhafte Kontaktierung der Sensorelemente, sollten durch folgende, geringfügig versetzte Lithographien die Löcher im Oxid nicht exakt mittig getroffen werden.

Mittels reaktivem Ionenätzen, englisch Reactive Ion Etching (RIE), wird nachfolgend das Oxid mit Stopp auf dem TiN-Pad geätzt. RIE ist ein Trockenätzverfahren, bei dem der physikalische und chemische Ätzanteil variabel eingestellt werden kann. Die Anteile der Ätzkomponenten bestimmen über die Isotropie und Selektivität des Prozesses. Eine RIE-Anlage besteht aus einem Plattenreaktor. Die Substrate befinden sich auf der Platte, die an einer hochfrequenten (HF) Spannungsquelle angeschlossen ist. Die Quelle ist über einen Kondensator von der Platte entkoppelt. Die andere Platte liegt auf Masse. Die Beschaltung des Plattenkondensators sorgt durch einen Ionenbeschuss der Probe für den physikalischen Ätzanteil des Prozesses, wodurch die zu ätzende Schicht anisotrop und nicht selektiv abgetragen wird [55]. Beteiligte Reaktionsgase liefern den chemischen Ätzanteil, indem eingelassene Gase an der Substratoberfläche reagieren und die Schicht selektiv und isotrop ätzen. Für den Ätzprozess wird die Anlage *Precision 5000[®] Mark II* der Firma Applied Materials unter Verwendung von Chlor-Chemie genutzt.

Die Abscheidung der Opferschicht aus a-Si erfolgt über eine plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung, englisch Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD). Gegenüber anderen CVD-Prozessen liegen hier

die Prozesstemperaturen mit typischerweise 250 °C bis 350 °C niedriger [56], so dass eine Abscheidung von Oxiden auf Wafern mit Metallisierung oder CMOS-Schaltungen ohne Beschädigung dieser möglich ist. Eine PECVD-Anlage ist ähnlich wie eine RIE-Anlage aufgebaut, mit dem Unterschied, dass der Substrathalter hier auf Masse gelegt ist und die HF-Quelle mit Kondensator an der gegenüberliegenden Elektrode angeschlossen ist. Auf diese Weise wird ein Plasma erzeugt, durch das die Gase zur Reaktion angeregt werden und somit auf eine höhere Temperatur zur Steigerung der Reaktivität verzichtet werden kann.

Das a-Si wird als 1 µm dicke Opferschicht abgeschieden. Durch die Wahl anderer Schichtdicken kann die Höhe der freistehenden Sensoren eingestellt werden. Für die Schichterzeugung des amorphen Siliziums wird lediglich Silan (SiH₄) verwendet (Gleichung 5.1), während bei der Erzeugung von SiO₂ in einem späteren Prozessschritt Stickstoffmonoxid (NO) als Reaktionspartner hinzugegeben wird (Gleichung 5.2).



Die Strukturierung der Löcher und Gräben erfolgt durch einen reaktiven Tiefenätzprozess, englisch Deep Reactive Ion Etching (DRIE), was eine Erweiterung von RIE ist. DRIE ist als „Bosch“-Prozess bekannt geworden und wurde 1996 patentiert [57]. Der Ätzprozess läuft klassischerweise iterativ in zwei Schritten ab [58]: Passivierung der Seiten des geätzten Loches mithilfe von Octafluorocyclobutan (C₄F₈), Freilegen des zu ätzenden Materials durch SF₆-Ionen (Schwefelhexafluorid) und isotropes Ätzen des Siliziums mit SF₆ mit chemischen und physikalischem Anteil. Diese Schritte werden wiederholt, bis die gewünschte Tiefe erreicht ist. Der Prozess ermöglicht es Löcher und Gräben mit hohem Aspektverhältnis zu ätzen. Durch zu langes isotropes Ätzen mit SF₆ kann es zu Überätzungen an den senkrechten Kanten kommen, die als Scallops bezeichnet werden. Der Ätzprozess kann in Abbildung B im Anhang nachvollzogen werden.

Für die Ätzung der 1 µm tiefen Löcher und Gräben mit Stopp auf den TiN-Pads wird ein Rezept verwendet, welches auf dem „Bosch“-Prozess basiert und auf kleine Scallops optimiert ist (siehe Abbildung 5.4).

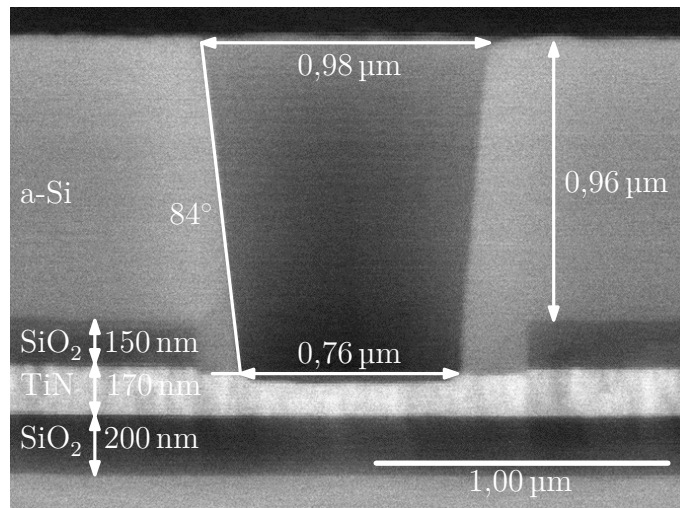
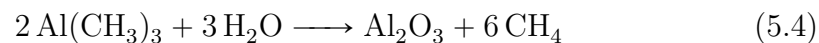
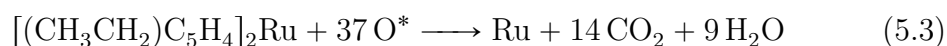


Abbildung 5.4: Strukturierung eines Lochs im a-Si durch DRIE.

Die ALD-Abscheidung des Heizermaterials erfolgt als nächster Schritt. Es wird eine etwa 50 nm dicke Schicht aus Ruthenium (Ru) konform auf der Waferoberfläche sowie in den Löchern und Gräben abgeschieden. Das Material ist in diesem Aufbau Heizer und Katalysator zugleich. Als Precursoren werden die Materialien Bis(ethylcyclopentadienyl)ruthenium(II) ($[(\text{CH}_3\text{CH}_2)\text{C}_5\text{H}_4]_2\text{Ru}$, auch als $\text{Ru}(\text{EtCp})_2$ bezeichnet) und O_2 verwendet (siehe Gleichung 5.3 nach [59]). Für später erwähnte Al_2O_3 -Abscheidungen werden die Precursorenmaterialien Trimethylaluminium (TMA), also $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, und H_2O verwendet (siehe Gleichung 5.4 nach [53]). Sowohl die Abscheidung der Rutheniumschicht als auch der Al_2O_3 -Schicht findet bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ statt.

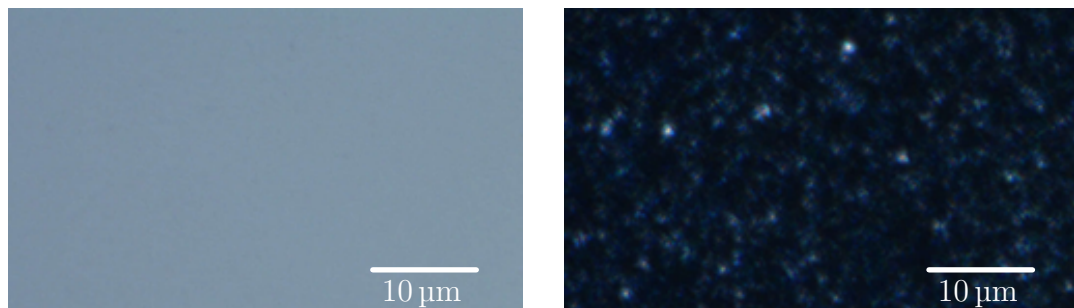


Werden Querschnitte der abgeschiedenen Schicht sowie spätere freistehende Strukturen aus Ruthenium betrachtet, fallen große Blasen in der Rutheniumschicht auf (siehe Abbildung 5.5 (a) und (b)). Nach [60] spielen bei der Blasenbildung zwei Faktoren eine Rolle:

1. Neben Ruthenium kann bei der Abscheidung auch Rutheniumdioxid (RuO_2) entstehen, was zwischen Ruthenium und dessen Oxid Schichtenspannungen verursacht.

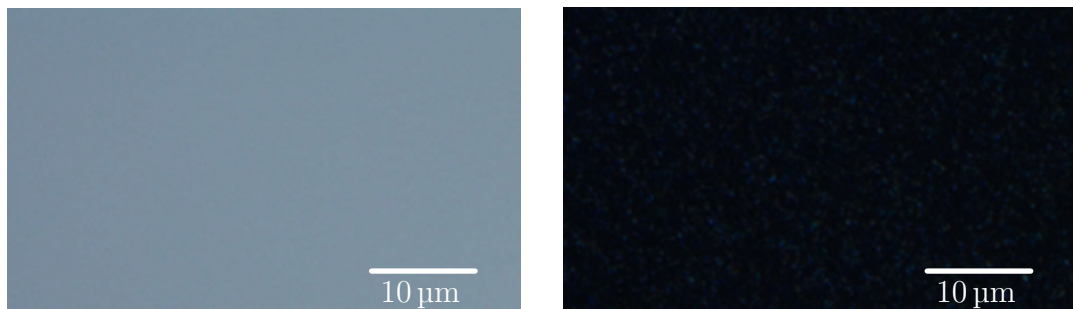
2. Die Haftung von Ruthenium auf dem Substrat kann nicht ausreichend sein, um entstehende Blasen durch Schichtenspannungen zu verhindern.

Als Haftschrift wird vor der Rutheniumabscheidung zum Teil eine dünne Schicht von etwa 10 nm TiN mittels des PVD-Prozesses der Kathodenzerstäubung, auch Sputtern genannt, abgeschieden. Dazu werden Argonionen auf ein *Target* beschleunigt. Das Material des *Targets* wird durch die Einschläge zerstäubt und geht in die Gasphase über. Entweder wird das Material in dieser Form auf dem Wafer deponiert oder zuvor durch Zugabe von Reaktanden zu einer anderen Verbindung reagiert. In diesem Fall wird ein *Target* aus Titan verwendet und unter Zugabe von Stickstoff TiN erzeugt und abgeschieden. Wie in Abbildung 5.5



(a) Hellfeld-Mikroskopaufnahme einer Rutheniumschicht, die mit 800 Zyklen auf a-Si aufgewachsen worden ist.

(b) Dunkelfeld-Mikroskopaufnahme einer Rutheniumschicht, die mit 800 Zyklen auf a-Si aufgewachsen worden ist.



(c) Hellfeld-Mikroskopaufnahme einer Rutheniumschicht, die mit 800 Zyklen auf einer dünnen TiN-Schicht aufgewachsen worden ist.

(d) Dunkelfeld-Mikroskopaufnahme einer Rutheniumschicht, die mit 800 Zyklen auf einer dünnen TiN-Schicht aufgewachsen worden ist.

Abbildung 5.5: Hell- und Dunkelfeld-Mikroskopaufnahmen von Rutheniumschichten (800 Zyklen) auf unterschiedlichen Substraten mit Fokus auf Blasenbildung.

(c) und (d) zu erkennen, nimmt durch die dünne Haftschrift die Ausprägung der Blasen sichtbar ab. Da sich durch die Haftschrift allerdings das elektrische und thermische Verhalten der zu prozessierenden Heizer verändern kann, werden für einen späteren Vergleich Versionen mit und ohne Haftschrift gefertigt.

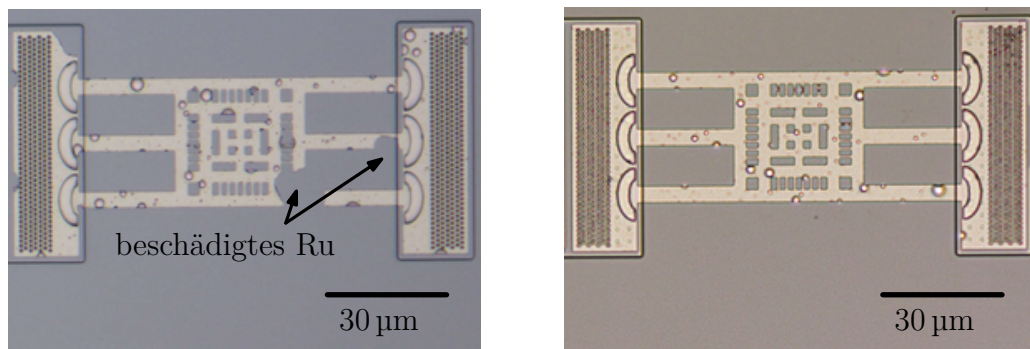
Zur Strukturierung der Heizer wird auf dem Heizermaterial zunächst eine SiO_2 -Schicht mittels CVD abgeschieden. Sie dient als Hartmaske und Schutzschicht während des Ätz- und Lackstripprozesses. Versuche ohne entsprechende Hartmaske zeigen, dass eine Strukturierung nur mittels einer Lackschicht zu einer starken Anätzung des Rutheniums führen, sodass die Heizerschicht nahezu porös wird.

Auf dem Oxid wird eine Lithographie durchgeführt und zunächst die Hartmaske mittels RIE geöffnet und nachfolgend in einer induktiv gekoppelten Plasmaanlage, englisch Inductively Coupled Plasma (ICP), unter Nutzung derselben Lackmaske das Ruthenium strukturiert. Bei einem ICP-Ätzprozess wird das Plasma sowie die darin enthaltenen reaktiven Ionen durch eine HF-Anregung, die induktiv gekoppelt wird, erzeugt. Im Gegensatz zum RIE-Verfahren geht eine hohe Ionendichte hier nicht zwangsweise mit einer hohen Teilchenenergie einher. Die Teilchenenergie lässt sich stattdessen separat über eine weitere HF-Quelle an der Substratelektrode einstellen. [56]

Das verbliebene SiO_2 wird dann durch einen isotropen, rein chemischen Trockenätzschritt mittels Flusssäure (HF) entfernt. Um Polymere, die bei dem Ätzvorgang entstehen, zu entfernen, wird der Wafer nach dem Ätzen bei $200\text{ }^\circ\text{C}$ ausgeheizt und im Anschluss gereinigt. Von einer EKC-Reinigung ist abzusehen, da bei dieser das Ru angegriffen wird.

Das Sägen der Wafer erfolgt als nächster Schritt, da freistehende Strukturen beim Sägen des Wafers beschädigt würden. Da festgestellt wurde, dass die Blasen im Ruthenium bei Standardsägeeinstellungen dazu neigen beschädigt zu werden und aufzuplatzen, werden für das Sägen der Wafer „sanfte“ Sägeeinstellungen gewählt. Hierdurch werden die Beschädigungen der Ru-Schicht deutlich verringert (siehe Abbildung 5.6).

Der Release der Heizerstrukturen erfolgt durch einen isotropen, rein chemischen Trockenätzprozess mit Xenondifluorid (XeF_2). Ein Plasma wird für die-

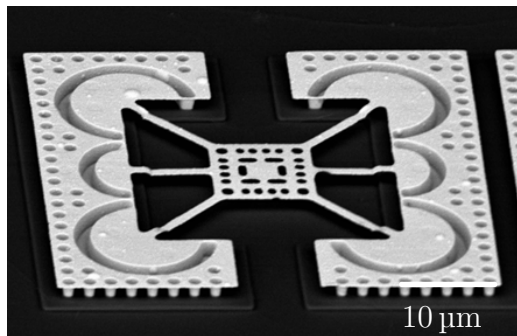


(a) Mikroskopaufnahme eines strukturierten Ru-Heizers auf einem Chip, der ohne „sanfte“ Sägeeinstellungen vereinzelt wurde. Die Heizerstruktur wird während des Sägeprozesses stark beschädigt.

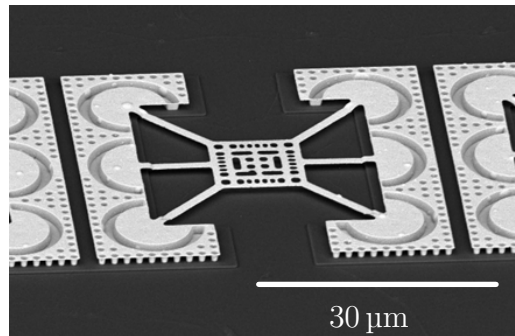
(b) Mikroskopaufnahme eines strukturierten Ru-Heizers auf einem Chip, der mit „sanften“ Sägeeinstellungen vereinzelt wurde. Die Beschädigung an der Heizerstruktur wird gegenüber dem Standardsägeprozess stark reduziert.

Abbildung 5.6: Einfluss der Sägeeinstellungen auf Rutheniumschicht am Beispiel einer Heizerstruktur, bei der die Blasen im Ruthenium empfindlich auf einen Standardsägeprozess reagieren.

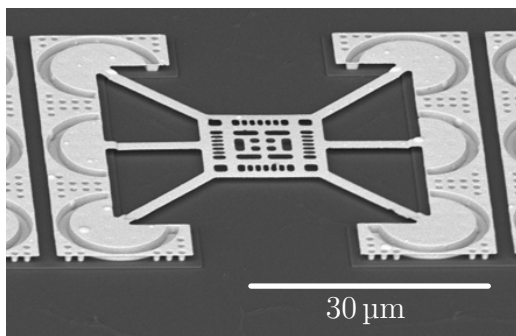
sen Ätzschritt nicht benötigt, sodass ein physikalischer Anteil gänzlich entfällt. In Abbildung 5.7 sind freistehende Heizerstrukturen nach dem Release dargestellt.



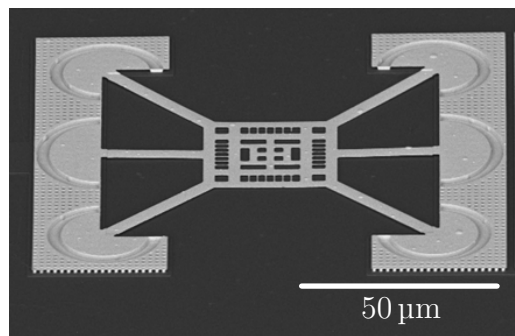
(a) 8 μm großer freistehender Gitterheizer.



(b) 12 μm großer freistehender Gitterheizer.



(c) 16 μm großer freistehender Gitterheizer.



(d) 32 μm großer freistehender Gitterheizer.

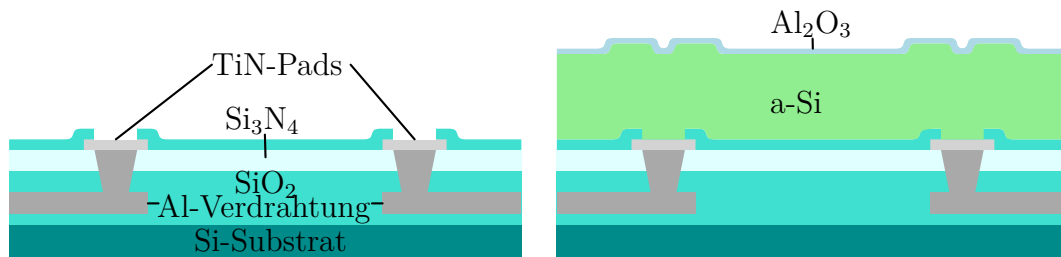
Abbildung 5.7: Schrägansicht der freigestellten, diagonal angeschlossenen Gitter-Heizerstrukturen verschiedener Größen nach Release mittels REM-Aufnahme. Die Größen 8 μm bis 16 μm ergeben freistehende Strukturen, die über dem Substrat aufgehängt sind. Die 32 μm-Heizer liegen hingegen auf dem Substrat auf.

5.3 Vollständige Einkapselung des Heizers

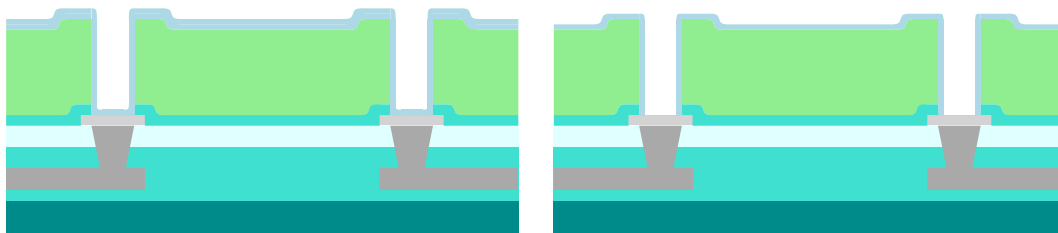
Um einen thermokatalytischen Sensor nach dem Prinzip eines Pellistors zu fertigen, wird der Heizer in Al_2O_3 eingekapselt. Die zuvor vorgestellten Schritte werden dazu um Weitere ergänzt: Es werden wie zuvor die Schritte 1. bis 2. prozessiert. Bevor wie in 3. die Löcher und Gräben geätzt werden, werden ca. 45 nm Al_2O_3 auf dem a-Si abgeschieden. Mit der oben erläuterten Lithographie wird zunächst die Al_2O_3 -Schicht und nachfolgend die Löcher und Gräben in der Opferschicht in zwei aufeinanderfolgenden Ätzprozessen strukturiert (siehe Abbildung 5.8).

Eine zweite Al_2O_3 -Schicht wird dann mit ca. 23 nm Dicke konform auf der Oberfläche und in den Gräben abgeschieden. Ein anisotroper Ätzschritt mittels RIE-Prozess, bei dem der physikalische Abtrag dominant ist, entfernt die etwa 23 nm dicke Schicht Al_2O_3 auf der Oberfläche und am Boden der Gräben. Die Beschichtung an den Wänden wird hierbei nicht abgetragen, sodass die Säulen, die den Sensor halten, ebenfalls eingekapselt sind.

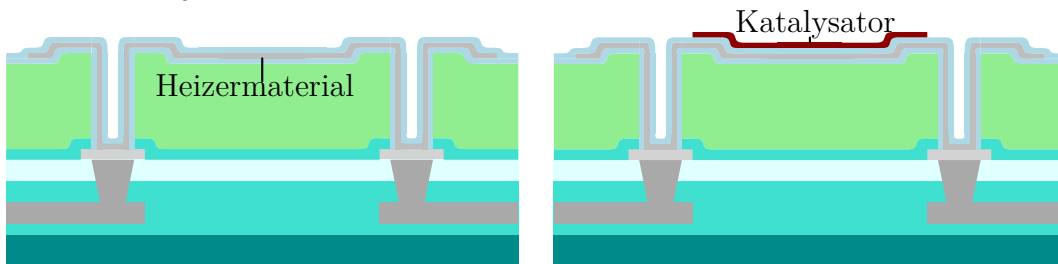
Es folgen die zuvor beschriebenen Schritte 4. und 5., in denen das Heizermaterial abgeschieden wird und dessen Strukturierung erfolgt. Für die obere Einkapselung der Heizer wird eine weitere Al_2O_3 -Schicht mit ca. 45 nm Dicke abgeschieden. Direkt im Anschluss wird eine katalytische Schicht aus Ru mit etwa 5 nm Dicke deponiert. Diese wird wie die Heizerstruktur mit einer Hartmaske strukturiert. Erst hiernach werden die untere sowie obere Al_2O_3 -Schicht im gleichen Lithographieschritt mittels ICP strukturiert. Nachfolgend wird die Hartmaske auf dem Rutheniumkatalysator mit HF entfernt, sodass das Ruthenium auch während des Ätzprozesses vom Al_2O_3 zusätzlich geschützt ist. Zuletzt werden die Schritte 6. und 7. durchgeführt und der Sensor fertiggestellt.



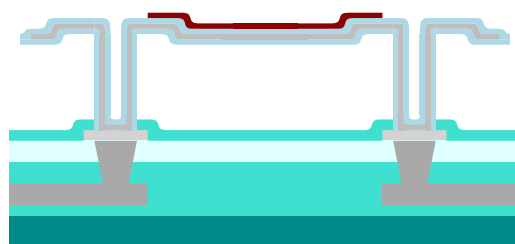
(a) Ätzen des Oxids auf den TiN-Pads für elektrischen Kontakt zur Al-Verdrahtung. (b) Abscheiden der Opferschicht aus a-Si und der unteren Al_2O_3 -Schicht.



(c) Ätzen der Löcher und Abscheiden einer weiteren Al_2O_3 -Schicht. (d) Ganzflächiges Ätzen der Al_2O_3 -Schicht für freie Kontaktlöcher.



(e) Abscheiden und Strukturieren des Heizmaterials und der oberen Einkapselung. (f) Abscheidung und Strukturierung des Katalysators.



(g) Release des Nanopellistors durch isotropes Ätzen der a-Si-Schicht.

Abbildung 5.8: Darstellung des Prozessablaufs zur Fertigung eines vollständig eingekapselten Nanopellistors.

5.4 Teilweise Einkapselung des Heizers

Eine alternative Prozessvariante zur vollständigen Einkapselung eines thermokatalytischen Sensors nach Prinzip eines Pellistors ist die teilweise Einkapselung der Sensorelemente, ohne dabei die Säulen mit Al_2O_3 einzuschließen. Wie zuvor in den durchgeführten Simulationen gezeigt, sind die Temperaturen an den Säulen bereits niedrig genug, um eine Einkapselung verzichtbar zu machen. Durch die geringen Temperaturen an den Säulen oxidiert das Ruthenium mit einer geringeren Wahrscheinlichkeit und verhindert außerdem ungewollte, katalytische Reaktionen am freiliegenden Ruthenium. Die Prozessvariante bietet den Vorteil, dass eine zweite ALD-Abscheidung für die untere Einkapselung der Heizer sowie der flächige, anisotrope Ätzschritt entfällt. Die restlichen Prozessschritte bleiben identisch zur vollständig eingekapselten Variante. Es findet somit keine potentielle Überätzung in das TiN sowie kein Anrauchen der unteren Einkapselung durch einen flächigen Ätzschritt statt.

Kapitel 6

Vergrößerung der aktiven Oberfläche mittels poröser Schichten

Die in Kapitel 4.5 vorgestellten Nanopellistorlayouts zeigen, dass die einzelnen Sensorelemente sehr geringe Dimensionen besitzen, folglich aber auch eine geringe aktive Fläche aufweisen. Aus diesem Grund werden parallel zur Herstellung der Nanopellistoren mit glatt abgeschiedenen Katalysator Untersuchungen zur Oberflächenmaximierung der aktiven Oberfläche durchgeführt.

Hierzu wird im Folgenden auf die Erzeugung poröser Schichten aus Al_2O_3 und deren Eigenschaften eingegangen. Im Weiteren wird eine ALD-Abscheidung eines Katalysators in die poröse Schicht vorgestellt und eine Möglichkeit aufgezeigt, die Oberflächenmaximierung des Katalysators in den Prozessablauf des Nanopellistors einzubinden.

6.1 Erzeugung poröser Schichten

Wie in Abschnitt 3.2.2 dargestellt, werden poröse Schichten häufig durch Tinten, Pasten oder Anodisierungsprozesse realisiert. Durch den Anspruch einen CMOS-kompatiblen und möglichst kleinen Gassensor zu prozessieren, entfallen viele dieser Möglichkeiten durch kontaminierende Materialien, das vorgegebene Temperaturbudget und die kleinen, empfindlichen Flächen, auf die die porösen Schichten mit Katalysatoren nach einer Freistellung aufgebracht werden müssten.

Zur Erzeugung poröser Schichten wurden verschiedene Ansätze evaluiert:

- Strukturieren von ALD-Mischschichten aus Zinkoxid (ZnO) und Al_2O_3 [61]
- Behandlung von Aluminium mittels 68 %iger Salpetersäure (HNO_3) [62]
- Behandlung von (ALD-) Al_2O_3 -Schichten in geheiztem deionisiertem Wasser (DI-Wasser) [63]

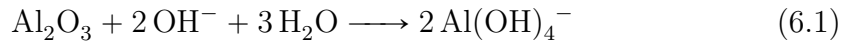
Basierend auf der Auswahl dieser Prozesse hat sich die Behandlung von ALD-abgeschiedenen Al_2O_3 -Schichten in geheiztem DI-Wasser zur Herstellung von porösem Trägermaterial als vielversprechendster Prozess herausgestellt. Im Folgenden werden zunächst die chemischen Vorgänge, die zur Formierung einer porösen Schicht führen, präsentiert und anschließend im Speziellen auf Forschungsarbeiten, die ALD- Al_2O_3 als Grundlage für poröse Schichten gewählt haben, eingegangen. Anschließend werden die am Fraunhofer IMS durchgeführte Versuche vorgestellt und die dort entstandenen porösen Schichten charakterisiert.

6.1.1 Chemische Prozesse zur Bildung poröser Schichten aus Al_2O_3

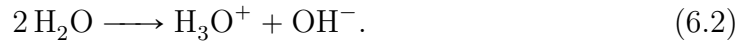
Welche chemischen Prozesse ablaufen, wenn Al_2O_3 zu einer porösen Schicht aufwächst, wurde bereits in verschiedenen Zusammenhängen betrachtet. Teils handelt es sich um einen unerwünschten Effekt, der auf Al-Pads auftritt, indem das native Oxid Wasser ausgesetzt ist [64]. In anderen Veröffentlichungen wird die Entstehung der porösen Schichten zum Einsatz als antireflektive Schicht [63] oder beispielsweise als Katalysatorträger [65] näher untersucht.

Bei einer Immersion von Al_2O_3 in DI-Wasser erfolgt eine Hydratisierung des Oberflächenmaterials. Hierbei bilden sich wasserlösliche Anteile, die zum Teil mit dem DI-Wasser in Lösung bleiben und sich zum anderen Teil wieder als Aluminiumoxidhydroxid ($\text{AlO}(\text{OH})_x$) auf der Probe niederschlagen. Der Niederschlag läuft zunächst als Keimbildungsmechanismus auf dem Substrat ab und setzt als Wachstumsmechanismus von $\text{AlO}(\text{OH})_x$ -Kristallen fort. Durch eine größtenteils amorphe Ausgangsschicht aus Al_2O_3 tritt die Keimbildung bevorzugt an Stellen mit entsprechender Kristallrichtung auf. Das Kristallwachstum erfolgt hier also hoch anisotrop, sodass eine poröse Schicht statt einer homogen geschlossenen Lage aufwächst. [66]

Nach [67] reagiert das Al_2O_3 durch die Hydrolyse mit Hydroxid-Ionen (OH^-) und Wasser über



zu wasserlöslichen Tetrahydroxoaluminat-Ionen ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$). Die OH^- -Ionen treten im DI-Wasser bereits durch Autoprotolyse auf, indem ein Wassermolekül ein Wasserstoffatom an ein anderes H_2O -Molekül abgibt [68], sodass sich neben OH^- auch Hydronium (H_3O^+) bildet:



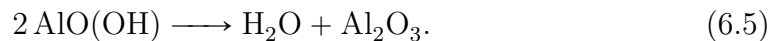
Nach [69] können aber auch OH^- -Ionen durch einen Wechsel des pH-Wertes der Lösung entstehen, indem Wassermoleküle mit gelöstem Sauerstoff reagieren



oder unter Zugabe von Elektronen in Wasserstoff (H_2) und OH^- aufgespalten werden



Entsteht durch die Behandlung von amorphen Al_2O_3 -Schichten in DI-Wasser $\text{AlO}(\text{OH})$, spricht man von Pseudoböhmit [66]. Um dieses wieder zu Al_2O_3 zu dehydrieren, kann die poröse $\text{AlO}(\text{OH})$ -Schicht bei hohen Temperaturen ausgeheizt werden, sodass Wasser aus den Verbindungen ausgetrieben wird [65]:



In [65] wird ersichtlich, dass durch das Ausheizen des $\text{AlO}(\text{OH})_x$ bei erhöhten Temperaturen und unter Vakuum der Anteil des Wassers stark reduziert werden kann. Ab etwa 400°C ist der minimale Wasseranteil erreicht und sinkt auch bei höherer Temperatur kaum noch ab. Hingegen wird in [70] von mindestens 450°C gesprochen, die benötigt sind, um Aluminiumoxidhydroxid zu Al_2O_3 umzuwandeln.

Während die Immersion von Al_2O_3 in DI-Wasser ein zuverlässiges Verfahren ist, um poröses Aluminiumoxidhydroxid herzustellen, ist beispielsweise Wasserdampf hierfür viel weniger geeignet, da die Lösung des $\text{AlO}(\text{OH})_x$ darin schlechter möglich ist [66].

6.1.2 Poröse Schichten aus ALD-Material

Der oben beschriebene Ablauf der Bildung poröser Schichten aus amorphem Al_2O_3 lässt sich ebenfalls mit ALD-erzeugten Schichten realisieren. Dies haben bereits Isakov [63] und Kauppinen [71] in ihren Arbeiten gezeigt. Dabei war das Ziel nicht die Schicht als oberflächenvergrößernde Trägerschicht zu nutzen, sondern eine antireflektive Schicht für optische beziehungsweise optoelektronische Anwendungen zu erzeugen. Dazu werden als Precursoren TMA und H_2O verwendet. Die in etwa 28 nm dicke Al_2O_3 -Schicht wird unter anderem bei 120°C abgeschieden, was in diesem Prozess 313 Zyklen entspricht. Die vergleichsweise niedrige Temperatur des Prozesses zielt auf ein möglichst amorphes Material ab, was die Erzeugung der porösen Schicht begünstigen soll.

Die Behandlung der Schichten in DI-Wasser erfolgt mit einer Dauer von 30 min bei verschiedenen Temperaturen, um das Schichtwachstum in Abhängigkeit von der Temperatur zu ermitteln, das bei der Erzeugung der porösen Schicht mit einer Erhöhung der Gesamtschichtdicke einhergeht. Es wird ein großer Anstieg des Schichtwachstums um 50°C beobachtet, siehe Abbildung 6.1. Die Temperatur, bei der die Wachstumsrate der Schicht stark steigt und der Brechungsindex sinkt, ist laut [63] abhängig von der Immersionszeit und dem gewählten ALD-Prozess. Die entstandene poröse Schicht wird in [71] als eine grasähnliche Schicht beschrieben, die für eine Senkung des Brechungsindex sorgt.

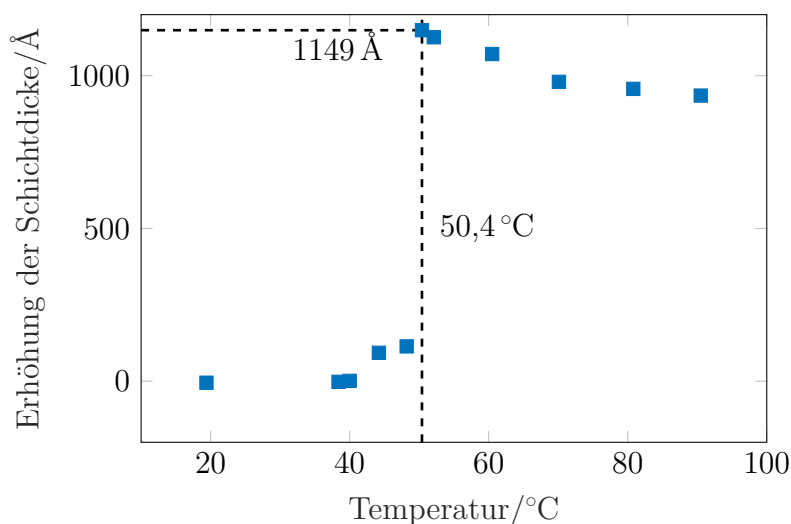


Abbildung 6.1: Zuwachs der Schichtdicke durch Formierung der porösen Schicht aus Al_2O_3 nach [63].

Die grasähnliche Schicht kombiniert mit verschiedenen Beschichtungen (hydrophobe oder antireflektive Eigenschaften) wurde im Zuge dieser Ergebnisse bereits zum Patent veröffentlicht. [72]

6.1.3 Aufbau zur Herstellung poröser Schichten

Für die Funktionalisierung poröser Schichten zur Oberflächenmaximierung wird der von Kauppinen et al. [71] vorgestellte Prozess zunächst in eigenen Versuchen auf seine Eignung untersucht.

Hierzu wird der Standardprozess zur Al_2O_3 -Abscheidung genutzt, der bis auf die Anzahl der Zyklen mit dem Prozess zur Herstellung der Einkapselung des Sensors aus Kapitel 5.2 übereinstimmt. Je nach Versuch variiert die Schichtdicke und damit die Zyklenzahl.

Zur Behandlung der Schichten in DI-Wasser steht eine Heizplatte zur Verfügung, auf die ein Becherglas, gefüllt mit DI-Wasser, gestellt wird. Ein Thermometer, das mit der Heizplatte verbunden ist, wird in dem Bad positioniert, sodass die Temperatur des DI-Wassers geregelt werden kann. Das Becherglas hat eine ausreichende Größe, sodass entweder mehrere Chips oder ein einzelner 8"-Wafer hineinpassen (siehe Abbildung 6.2).

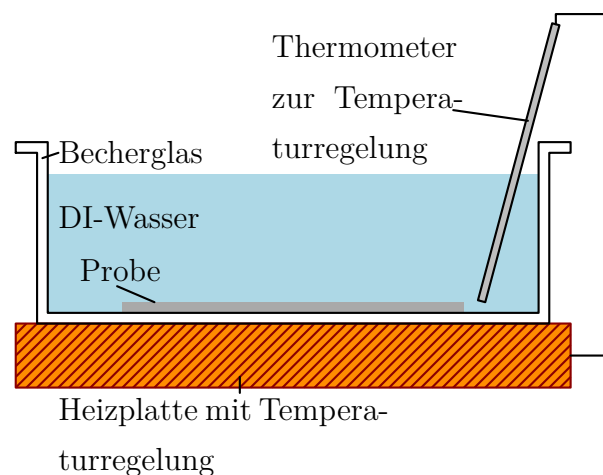


Abbildung 6.2: Aufbau zur Herstellung poröser Schichten bestehend aus einer temperaturgeregelten Heizplatte, einem Becherglas und einem Thermometer.

6.1.4 Charakterisierung der hergestellten Schichten

Nach der Herstellung der porösen Schichten werden diese im Folgenden unter verschiedenen Gesichtspunkten auf ihre Eigenschaften und ihre Eignung als oberflächenvergrößernde Schicht für einen Katalysator untersucht.

Oberflächenanalyse

Um zu bestätigen, dass sich die Oberfläche der Al_2O_3 -Schicht bei der Behandlung in DI-Wasser verändert und porös wird, erfolgen zunächst Untersuchungen unter einem Rasterkraftmikroskop, englisch Atomic Force Microscope (AFM). Bei einem AFM werden die atomaren Kräfte gemessen, die zwischen der zu untersuchenden Probe und der verwendeten Messspitze wechselwirken (Van-der-Waals: anziehend, Pauli: abstoßend). Hierzu ist die Messspitze an einer Art Biegefeder befestigt, dessen Auslenkung optisch ausgelesen wird. Die Nadel wird für die Messung bis auf wenige Nanometer an die Probe angenähert. Die Genauigkeit der Messung liegt im sub-Nanometerbereich. [73]

Es fällt auf, dass sich die Oberfläche des Al_2O_3 bereits bei Raumtemperatur verändert, sobald sie sich für längere Zeit in Immersion mit DI-Wasser befindet (siehe Abbildung 6.3). Für die Untersuchungen werden Proben mit einer 30 nm dicken Schicht Al_2O_3 verwendet.

Werden Proben 30 min lang bei verschiedenen Temperaturen in DI-Wasser behandelt, ist nach dieser Dauer bereits ab 40 °C eine strukturelle Veränderung der Oberfläche erkennbar. Diese wird bei steigender Temperatur immer ausgeprägter. Bei der höchsten verwendeten Temperatur von 90 °C liegt die Höhendifferenz auf der untersuchten Probe bei etwa 300 nm (siehe Abbildung 6.4).

Die Aufnahmen einer porösen Schicht im REM, die 30 min bei 90 °C in DI-Wasser behandelt worden ist, bestätigen den erfolgreichen Prozess zur Herstellung poröser Schichten und den Eindruck aus [71] einer grasähnlichen Schicht (siehe Abbildung 6.5).

Schichtwachstum der porösen Schicht

Damit die porösen Schichten aus ALD- Al_2O_3 in den Prozess zur Herstellung eines Nanopellistors integriert werden können, wird das Wachstumsverhalten bestimmt. Hierzu wird zum einen die Schichtdicke des porös aufgewachsenen Al_2O_3

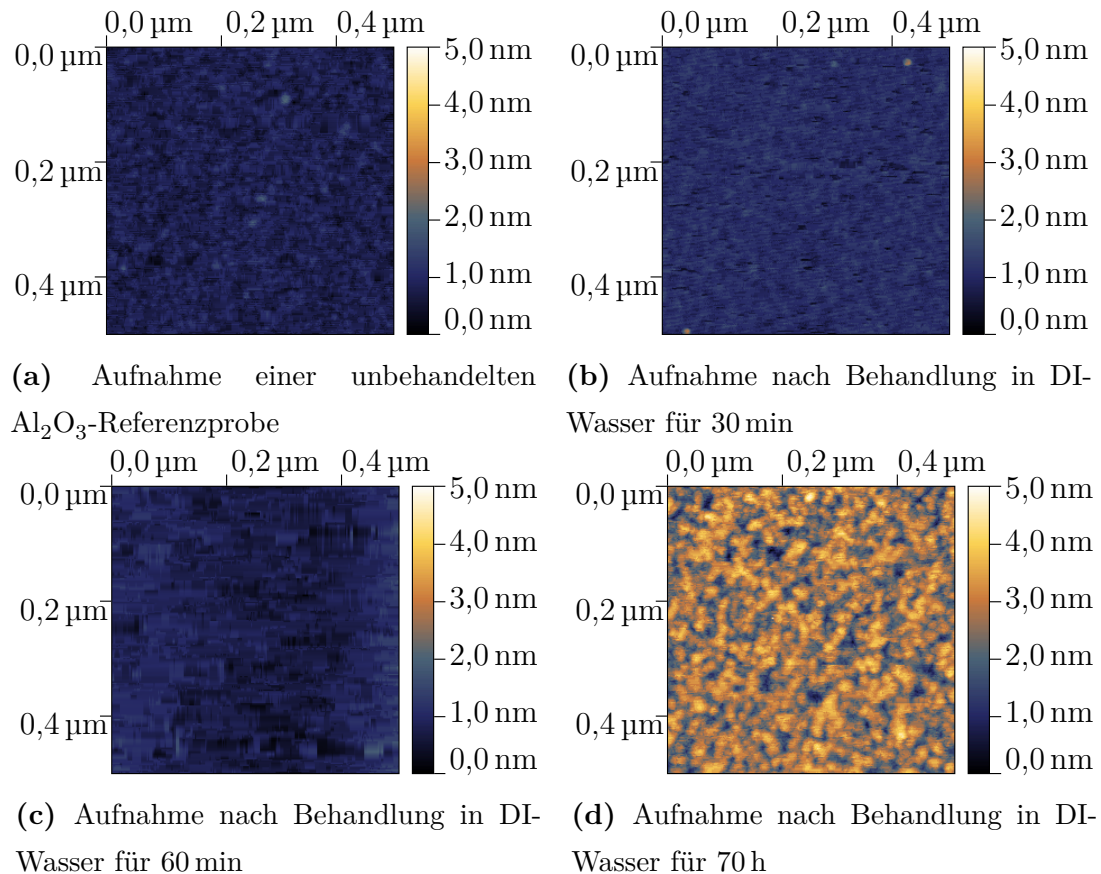


Abbildung 6.3: AFM-Bilder von Al_2O_3 -Proben nach Behandlung in DI-Wasser bei Raumtemperatur zu unterschiedlichen Zeiten.

bei konstanter Zeit und unterschiedlichen Temperaturen und zum anderen bei gleicher Temperatur nach verschiedenen Zeiten ermittelt.

Im ersten Schritt wird das Wachstum der porösen Schicht auf Grundlage einer 100 nm dicken Al_2O_3 -Schicht untersucht. Die Proben werden 20 min im DI-Wasser behandelt und die Dicke der porösen Schicht mittels REM-Querschnitte bestimmt. Abbildung 6.6 zeigt, dass ein schnelleres Schichtwachstum erst ab 50°C einsetzt, während bei 70°C die maximale Schichtdicke von 483 nm erreicht wird.

Aufgrund des maximalen Schichtwachstums bei 70°C wird die Wachstumsrate der porösen Schicht mit dieser Temperatur in Abhängigkeit von der Zeit untersucht. Hierbei tritt im Bereich von etwa 5 min bis 15 min ein großer Anstieg der Schichtdicke auf. Nachfolgend fällt die Wachstumsrate, bis die Schichtdicke ab etwa 30 min zu sinken beginnt (siehe Abbildung 6.7 (a)). Wird in verschiedenen Zeitabständen die verbliebene Al_2O_3 -Schicht ermittelt, die noch nicht mit dem

DI-Wasser reagiert hat, ist bereits nach 20 min die 100 nm dicke Schicht aufgebraucht (siehe Abbildung 6.7 (b)). Somit findet auch nach Aufbrauchen der ursprünglichen Al_2O_3 -Schicht noch eine strukturelle Veränderung der porösen Schicht statt.

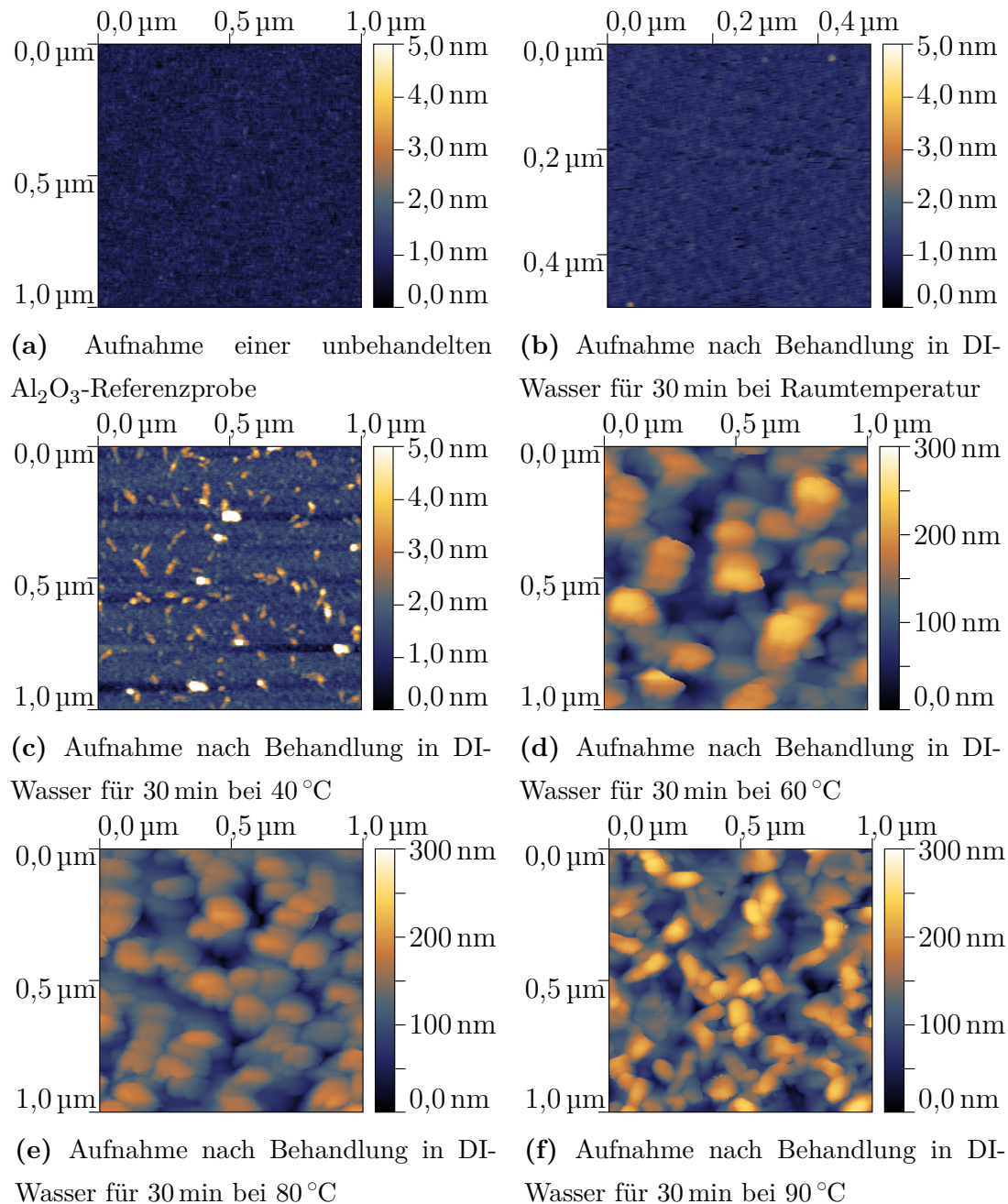
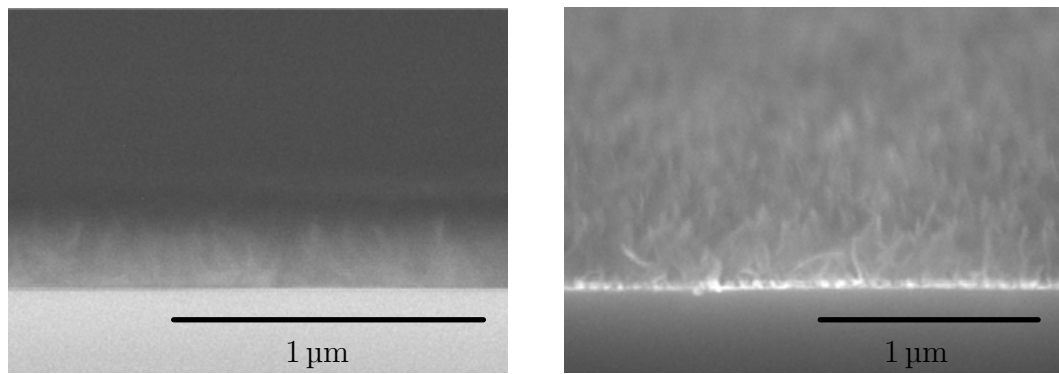


Abbildung 6.4: AFM-Bilder von Al_2O_3 -Proben nach 30 min langer Behandlung in DI-Wasser bei verschiedenen Temperaturen.



(a) Querschnitt der porösen Schicht mit einer Höhe von 300 nm. (b) Schrägansicht der porösen, grassähnlichen Schicht.

Abbildung 6.5: REM-Aufnahme einer porösen Schicht aus einer 30 nm dicken Al_2O_3 -Schicht bei 30 min und 90°C aufgewachsen im Querschnitt und in Schrägansicht.

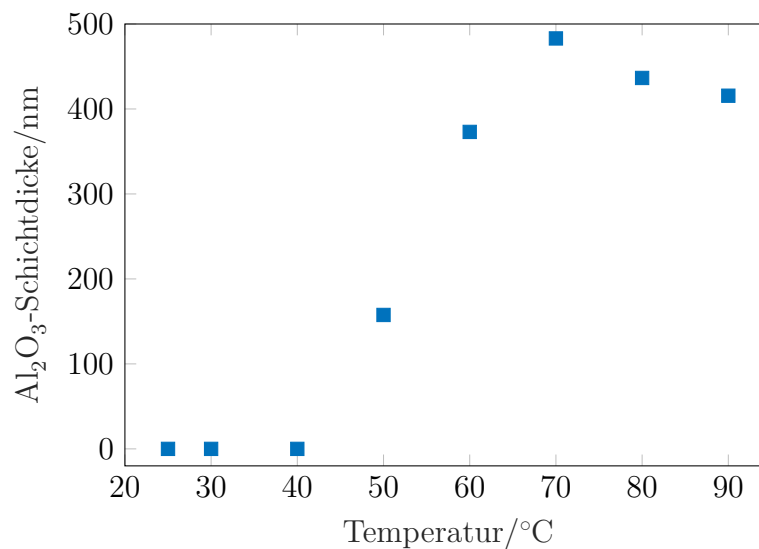
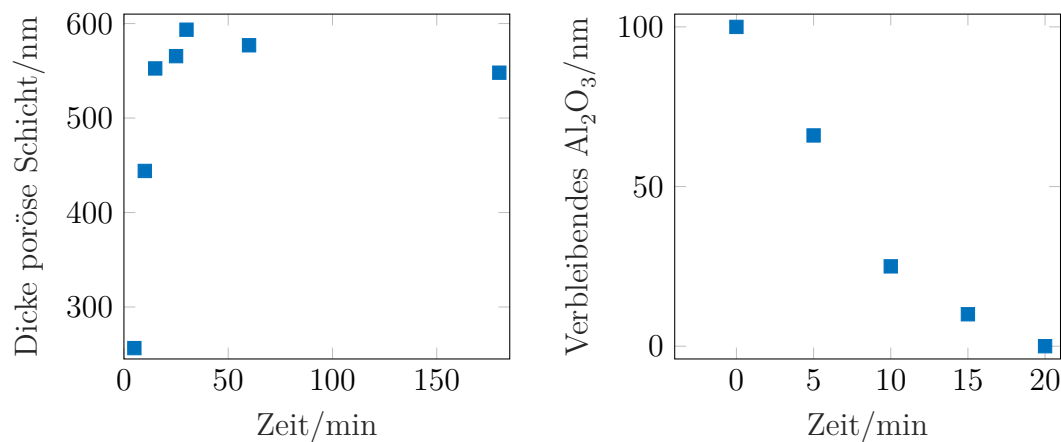


Abbildung 6.6: Schichtdicke der porösen Schicht in Abhängigkeit der Temperatur für die 20-minütige Behandlung in DI-Wasser.

Eignung der Schicht für Katalysatorimprägnierung

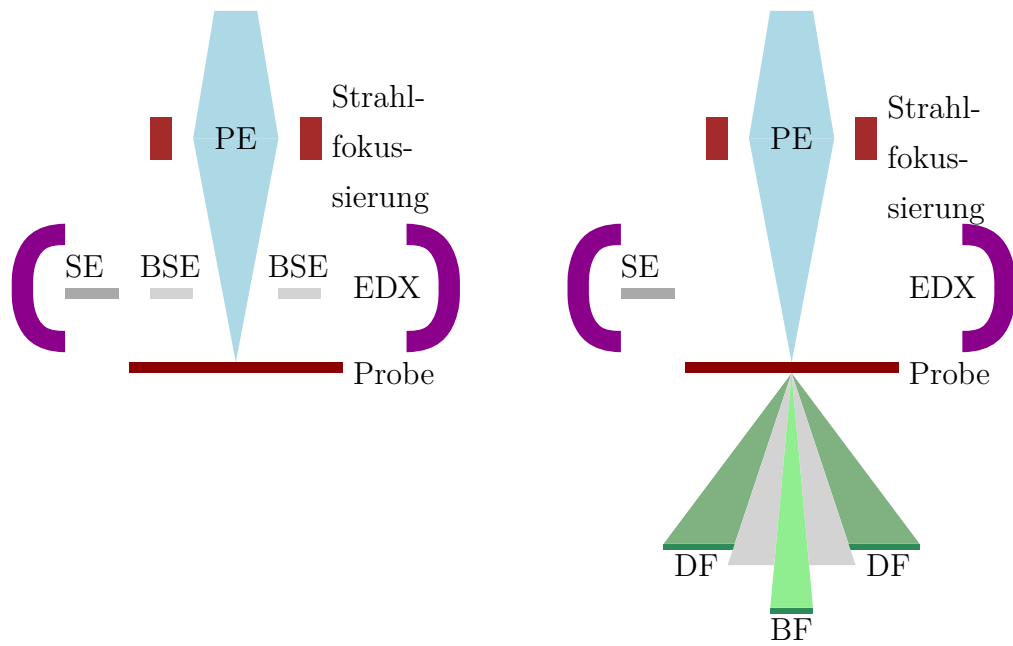
Für eine detaillierte Aufnahme der porösen Oberfläche wird eine Probe, die sich bei 90°C 30 min lang in Immersion befand, im Sekundärelektronen-Modus (SE-Modus) unter einem Rastertransmissionselektronenmikroskop, englisch Scanning Transmission Electron Microscope (STEM), untersucht.



(a) Dicke der porösen Schicht in Abhängigkeit der Zeit. (b) Dicke der verbliebenen Al₂O₃-Schicht in Abhängigkeit der Zeit.

Abbildung 6.7: Dicke der porösen Schicht (a) und Dicke der Al₂O₃-Schicht in Abhängigkeit der Zeit bei einer Behandlung der Proben in DI-Wasser bei 70 °C.

Das STEM ist ähnlich wie ein REM aufgebaut. Die Probe wird ebenfalls mit einem Elektronenstrahl aus Primärelektronen (PE) beschossen, welcher vorher durch Kondensorlinsen und magnetischen Objektivlinsen fokussiert wird. Das STEM rastert durch die Ablenkung des Strahls die Probe ab und die wechselwirkenden Elektronen werden durch verschiedene Detektoren aufgefangen. Während das REM nur Detektoren über der Probe besitzt (für Topographie ein Detektor für SE und für Materialkontrast ein Detektor für rückgestreute Elektronen, englisch Back Scattered Electrons (BSE)), befinden sich beim STEM auch unterhalb der Probe Detektoren, sodass auch transmittierte Elektronen aufgefangen werden. Zum einen ist ein Hellfelddetektor zur Detektion wenig gestreuter Elektronen direkt mittig unter der Probe positioniert und zum anderen ein ringförmigen Dunkelfelddetektor zur Messung stärker gestreuter Elektronen weiter außen, englisch Dark Field (DF) und Bright Field (BF). Durch die Detektion der Sekundärelektronen werden vor allem Kanteninformationen der untersuchten Schicht sichtbar. Die Aufnahme mittels DF-Detektor zeigt wiederum vor allem einen Materialkontrast, was durch die Beugung der Elektronen in Abhängigkeit der Kernladungszahlen der untersuchten Atome bedingt ist. Die Nutzung des BF-Detektors hingegen kontrastiert die Phase der gebeugten Elektronen an der Schicht und gibt Auskunft über die Dichte des Materials. [74]



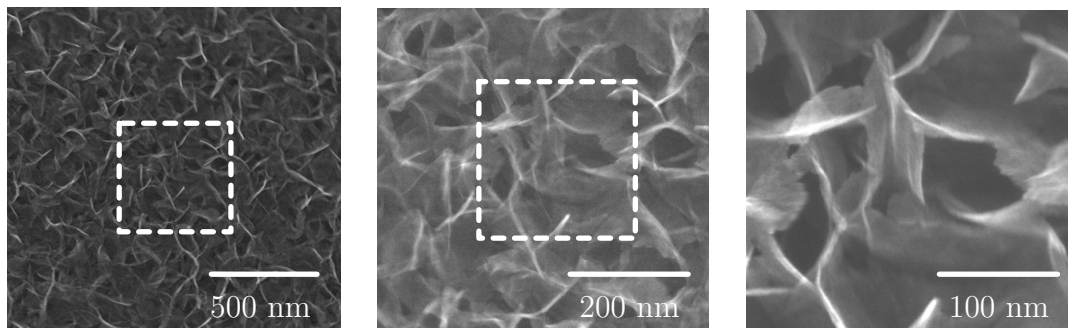
(a) REM-Aufbau mit SE- und BSE-Detektor.

(b) Aufbau eines STEM mit DF- und BF-Detektoren unterhalb der Probe.

Abbildung 6.8: Vergleich der Platzierung der Detektoren zwischen REM und STEM.

Damit Signale an den Detektoren unterhalb der Probe messbar sind, müssen hierzu die Proben dünn genug sein [75]. Oft erfolgt vor der Untersuchung eine Präparation der Proben zu Lamellen, was durch einen fokussierten Ionenstrahl, englisch Focused Ion Beam (FIB), realisiert wird. In Abbildung 6.8 ist der Vergleich der Detektoren zwischen REM und STEM dargestellt. In STEMs kann weiterhin wie beim REM auch ein SE-Detektor oberhalb der Probe verbaut sein. Dieser ermöglicht zusätzlich die Aufnahme hochauflösender REM-Bilder [76]. Häufig werden sowohl REM als auch STEM um einen Detektor für energiedispersive Röntgenspektroskopie, englisch Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX), ergänzt, mit dem die materialspezifisch emittierte Röntgenstrahlung gemessen werden kann.

Wird die Schicht in Draufsicht mithilfe eines hoherauflösenden SE-Detektors in einem STEM aufgenommen, ist bei höheren Vergrößerungen zu erkennen, dass die Schicht aus aufgewachsenen Plättchen besteht (siehe Abbildung 6.9). Diese haben eine Dicke von wenigen Nanometern und es sind Poren variierender Größe im sub-

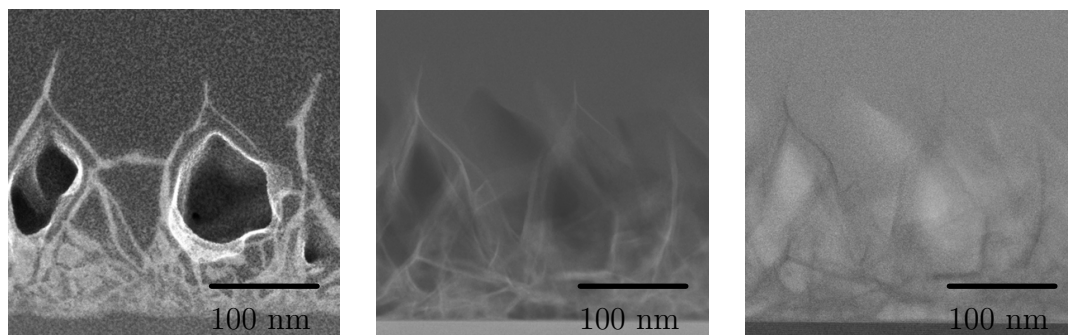


(a) 9000-fache Vergrößerung der porösen Schicht. (b) 40000-fache Vergrößerung der porösen Schicht. (c) 80000-fache Vergrößerung der porösen Schicht.

Abbildung 6.9: Draufsicht der porösen Schicht im STEM im SE-Modus in verschiedenen Vergrößerungen.

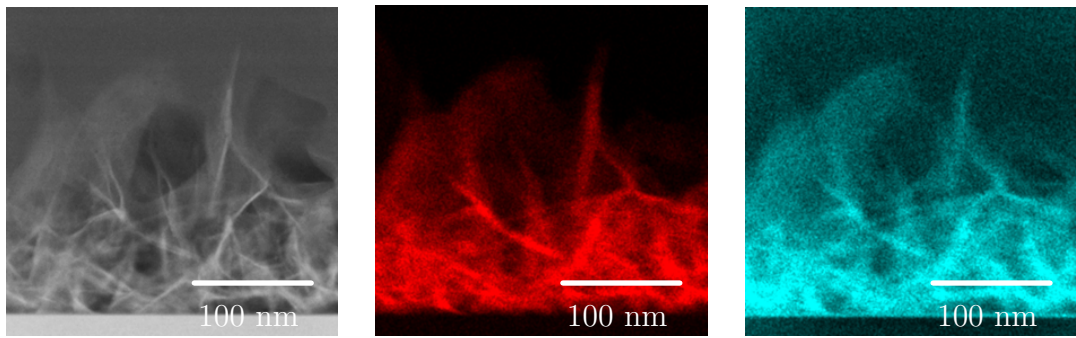
Mikrometerbereich zu erkennen. Sollte ein wenige Nanometer dicker Katalysator in die poröse Schicht abgeschieden werden, ist eine Vergrößerung der Oberfläche zu erwarten.

Für die Untersuchung der Tiefe der Poren werden die porösen Schichten im Querschnitt betrachtet. Dazu wird mittels FIB Kohlenstoff auf der Probe abgeschieden und eine Lamelle ausgeschnitten, die ≤ 100 nm dünn ist. Es werden Aufnahmen der porösen Schicht mittels SE-, DF- und BF-Detektor erzeugt (siehe Abbildung 6.10). Im SE-Bild ist deutlich zu sehen, dass innerhalb der Schicht Ka-

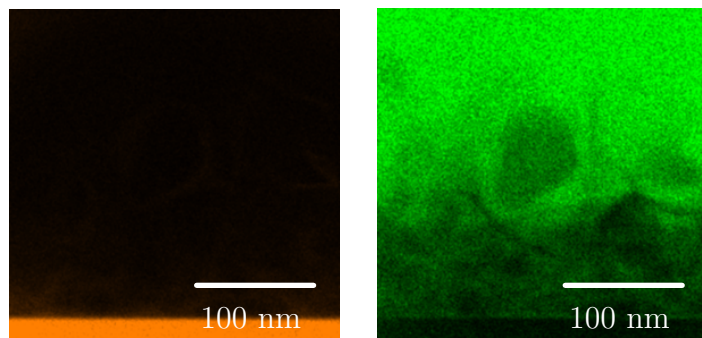


(a) SE-Bild der porösen Schicht für Kanteninformationen. (b) DF-Bild der porösen Schicht für Materialkontrast. (c) BF-Bild der porösen Schicht für die Dichte des Materials.

Abbildung 6.10: Querschnittsaufnahme im STEM mit SE-, DF- und BF-Detektor.



(a) DF-Aufnahme eines Querschnitts der porösen Schicht. (b) EDX-Aufnahme eingefärbt für Aluminium. (c) EDX-Aufnahme eingefärbt für Sauerstoff.



(d) EDX-Aufnahme eingefärbt für Silizium. (e) EDX-Aufnahme eingefärbt für Kohlenstoff.

Abbildung 6.11: EDX-Aufnahme eines Querschnitts der porösen Schicht im STEM mit Einfärbungen für Aluminium (rot), Sauerstoff (blau), Silizium (orange) und Kohlenstoff (grün).

vitäten vorhanden sind, die die Oberfläche der Schicht vergrößern. Die in Transmission aufgenommenen Beugungsbilder zeigen eine weniger dichte Schicht und eine verästelte Struktur aus dem gleichen Material.

Es werden außerdem Untersuchungen im Querschnitt mittels EDX durchgeführt. Die Signalauswertung wird mithilfe verschiedener Einfärbungen der gleichen Aufnahme je nach Element visualisiert (siehe Abbildung 6.11). Es ist erkennbar, dass die aufgewachsene poröse Schicht Aluminium (rot) und Sauerstoff (blau) enthält, was die Bildung der Schicht aus Al_2O_3 bestätigt. Wasserstoff kann durch EDX nicht detektiert werden, sodass nicht bestimmt werden kann, ob ausschließlich Al_2O_3 vorliegt oder $\text{AlO}(\text{OH})_x$. Das Si-Substrat (orange) ist eine unverändert glatte Schicht geblieben und es ist lediglich in Kombination mit Sauerstoff eine

native Oxidschicht zu sehen. Der Kohlenstoff (grün), der während der Probenpräparation abgeschieden worden ist, wird in der gesamten Schichthöhe detektiert. Hierdurch liegt der Schluss nahe, dass eine konforme Abscheidung eines Katalysators ebenfalls bis tief in die poröse Schicht gelangt und die Oberflächenvergrößerung maximal wird.

Die hochaufgelösten Oberflächenaufnahmen und die Analyse des Schichtquerschnitts ergeben eine hohe Eignung für die Imprägnierung der porösen Schicht mit einem Katalysator, der mittels ALD abgeschieden wird. Die Porengröße reicht aus, um nicht durch eine wenige Nanometer dünne Schicht bereits an der Oberfläche verschlossen zu werden.

6.2 Imprägnierung der porösen Schichten mit Ruthenium

Um zu ermitteln wie sich ein ALD-Katalysator in die poröse Schicht abscheiden lässt und welche Zyklenzahl notwendig ist, um eine geschlossene Schicht zu erhalten, wird Ruthenium auf poröse Proben abgeschieden. Da verhindert werden soll, dass entstandenes $\text{AlO}(\text{OH})_x$ während des ALD-Prozesses bei $\geq 300^\circ\text{C}$ durch das damit verbundene Ausheizen der Probe ausdampft und austretende Stoffe die Abscheidung beeinflussen, werden die Proben zuvor bei 400°C unter Stickstoffatmosphäre ausgeheizt, sodass ein Ausgasen schon zuvor erfolgt.

6.2.1 Variation der Zyklenzahl

Als erster Schritt wird, wie auch für den Heizer, eine in etwa 50 nm ($\hat{=}$ 1200 Zyklen) dicke Rutheniumschicht abgeschieden, um zu prüfen, wie tief das Material bei der Abscheidung in die poröse Schicht dringt. Da die Poren wie in Kapitel 6.1.4 gezeigt im Bereich von ≤ 100 nm liegen, ist davon auszugehen, dass bei diesem Versuch viele der Poren verschlossen werden und die Oberflächenvergrößerung nicht maximal wird.

Basierend auf diesen Ergebnissen wird eine Abscheidung vorgenommen, bei der in etwa 5 nm Ruthenium in die Schicht durch 160 Zyklen deponiert werden soll. Zur Eingrenzung einer geeigneten Zyklenzahl folgen weiterhin Abscheidungen mit 480 Zyklen und 320 Zyklen.

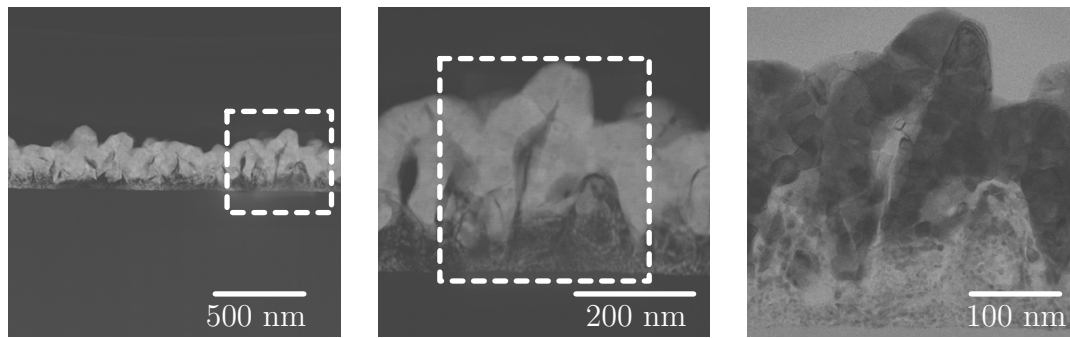
6.2.2 Struktur des abgeschiedenen Rutheniums

Die porösen Schichten mit abgeschiedenen Rutheniumschichten unterschiedlicher Dicken werden ebenfalls via STEM im Querschnitt und in Draufsicht untersucht sowie eine Analyse mittels EDX durchgeführt.

Werden 1200 Zyklen Ruthenium abgeschieden bildet die Schicht näherungsweise die Struktur der porösen Schicht nach (siehe Abbildung 6.12 (a)-(c)). Es kann der Eindruck gewonnen werden, dass die Schicht Kuppeln über den Spitzen der porösen Schicht bildet, während an manchen Stellen die unbedeckten Spitzen der porösen Schicht aus der Rutheniumschicht heraustreten. Gegenüber einer glatten Rutheniumschicht ist in der Draufsicht zwar ein Gewinn an Oberfläche durch die Aneinanderreihung von Kuppeln festzustellen (siehe Abbildung 6.13 (a) und (b)), jedoch sind ein Großteil der Poren durch die dicke Rutheniumschicht bereits verschlossen worden, sodass das Material, das tiefer in der porösen Struktur deponiert wurde, nicht als aktive Oberfläche zum Tragen kommt. Die Abscheidung des Katalysators in tiefere Bereiche der porösen Schicht wird in den EDX-Aufnahmen deutlich (siehe Abbildung 6.14 (a) und (b) sowie Abbildung C.1 im Anhang). Es fallen einzelne körnerartige Rutheniumpartikel nahe des Si-Substrats auf. Eine geschlossene Schicht liegt lediglich weiter oben vor.

Eine Deposition einer Katalysatorschicht mit weniger Zyklen soll das Schließen der Poren verhindern und die aktive Oberfläche weiter vergrößern. Eine Abscheidung bei 160 Zyklen, mit dem Ziel in etwa 5 nm zu erhalten, stellt sich hier als ungeeignet heraus. Die Schicht ist selbst mithilfe von EDX nicht erkennbar und nur an wenigen Stellen nahe des Substrats ist deponiertes Ruthenium zu erkennen (siehe Abbildung C.2 im Anhang).

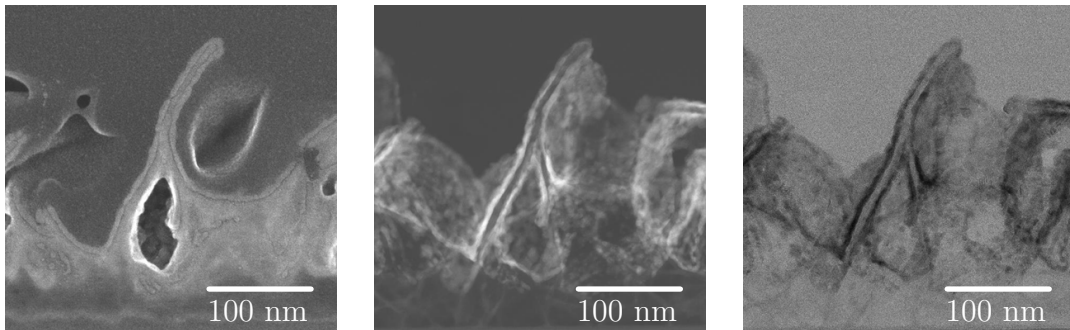
Die Abscheidung von insgesamt 480 Zyklen stellt sich hingegen als erfolgreicher heraus. Eine Schicht, die in etwa 15 nm dick ist, schließt sich um die porös aufgewachsenen Al_2O_3 -Strukturen und viele der Poren werden nicht direkt an der Oberfläche verschlossen, sodass ein Flächenzuwachs des Katalysators erfolgt (siehe Abbildung 6.14 (c) und (d) sowie Abbildung C.3 im Anhang). Dennoch ist zu beobachten, dass das Ruthenium tieferliegende Poren verschließt und nicht die volle Höhe der porösen Schicht auch für die Oberflächenmaximierung des Katalysators genutzt wird. Gegenüber der Oberfläche mit 50 nm ist in der Draufsicht der Rutheniumschicht aus 480 Zyklen ein deutlicher Gewinn an Oberfläche erkennbar (siehe Abbildung 6.13 (c) und (d)).



(a) Übersicht der mit 1200 Zyklen Ruthenium beschichteten porösen Schicht als DF-Aufnahme.

(b) Nähere Aufnahme der mit 1200 Zyklen Ruthenium beschichteten porösen Schicht im DF-Modus.

(c) Nähere Aufnahme der mit 1200 Zyklen Ruthenium beschichteten porösen Schicht im BF-Modus.



(d) Übersicht der mit 320 Zyklen Ruthenium beschichteten porösen Schicht als SE-Aufnahme.

(e) Aufnahme der mit 320 Zyklen Ruthenium beschichteten porösen Schicht im DF-Modus.

(f) Aufnahme der mit 320 Zyklen Ruthenium beschichteten porösen Schicht im BF-Modus.

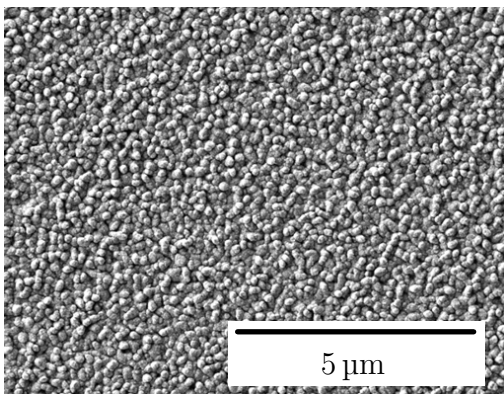
Abbildung 6.12: Querschnittsaufnahmen der porösen Schicht mit 1200 Zyklen und 320 Zyklen Ruthenium imprägniert im STEM in verschiedenen Vergrößerungen und mit DF- und BF-Detektor.

Da noch nicht die gewünschte Oberflächenvergrößerung erreicht ist, werden 320 Zyklen zur Katalysatorabscheidung gewählt. Verglichen mit den zuvor erfolgten Abscheidungen in die poröse Schicht stellt diese Zyklenzahl ein Optimum dar (siehe Abbildung 6.13 (e) und (f)). Es liegt eine Schicht mit einer Dicke von etwa 5 nm vor. Durch die Beschichtung mittels Kohlenstoff ist immer noch zu erkennen, dass tiefere Poren durch die Abscheidung des Rutheniums verschlossen wurden (siehe Abbildung 6.14 (e) und (f) sowie Abbildung C.4 im Anhang). Außerdem ist zu sehen, dass sich die Schicht gerade erst geschlossen hat. Im Querschnitt der

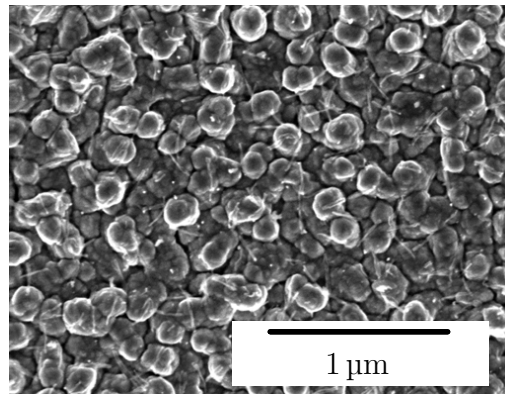
STEM-Aufnahme sind die Ausgangspunkte des Inselwachstums erkennbar (siehe Abbildung 6.12 (d)-(f)). Es ist eine polykristalline Rutheniumschicht zu sehen, welche aus verschiedenen Inseln zusammengewachsen ist. Damit eine Schicht mit dieser Dicke auch in tieferen Bereichen des porösen Al_2O_3 aufwachsen kann, ist voraussichtlich eine Erhöhung der Pulszeiten notwendig, sodass die Prekursoren ausreichend tief in die Schicht diffundieren und an den Oberflächen reagieren können. Das geht allerdings mit einer stark erhöhten Dauer des Prozesses sowie mit einem erhöhten Materialverbrauch einher, sodass hier davon abgesehen wird.

6.2.3 Mechanische Stabilität Ru-imprägnierter Schichten

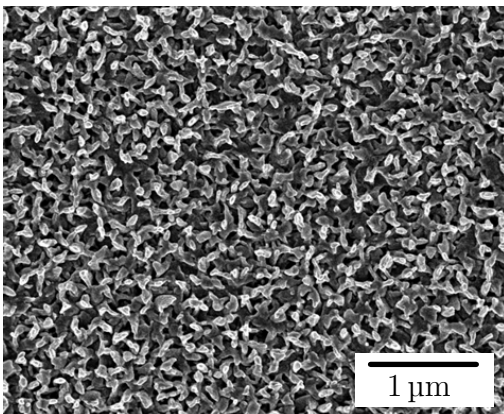
Im Folgenden wird die Vereinzelung von Chips untersucht, bei denen auf einer porösen Schicht, die aus einer 30 nm dicken Schicht Al_2O_3 erzeugt wurde (30 min bei 90°C), 320 Zyklen Ruthenium abgeschieden worden sind. Es wird eine Probe, die nicht mittels eines Sägeprozesses vereinzelt wurde, mit einer gesägten Probe am REM im Querschnitt und in einer Schrägansicht verglichen (siehe Abbildung C.5 im Anhang). Bei Betrachtung der beiden Proben ist keine strukturelle Veränderung nach dem Sägeprozess zu erkennen und noch immer liegt eine poröse Schicht vergleichbarer Höhe vor. Es sind keine Beschädigungen der Katalysatoroberfläche zu erkennen.



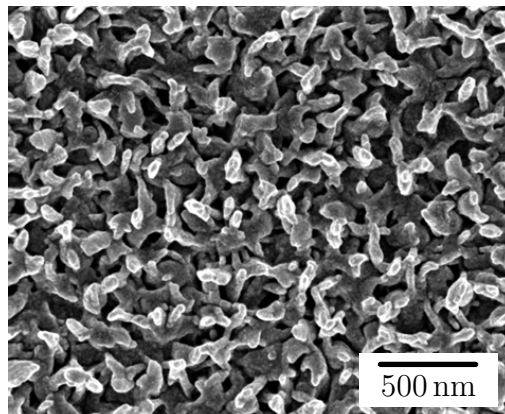
(a) Aufnahme der mit 1200 Zyklen Ruthenium beschichteten porösen Struktur.



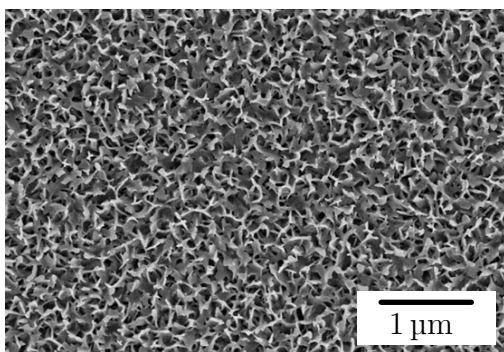
(b) Nähere Ansicht der mit 1200 Zyklen Ruthenium beschichteten porösen Struktur mit .



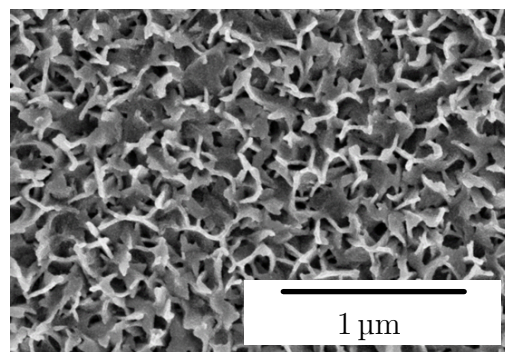
(c) Aufnahme der mit 480 Zyklen Ruthenium beschichteten porösen Struktur.



(d) Nähere Ansicht der mit 480 Zyklen Ruthenium beschichteten porösen Struktur.

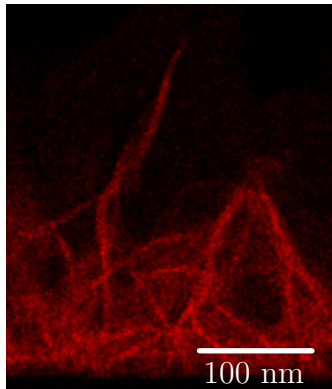


(e) Aufnahme der mit 320 Zyklen Ruthenium beschichteten porösen Struktur.

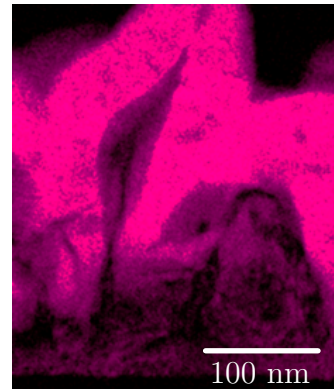


(f) Nähere Ansicht der mit 320 Zyklen Ruthenium beschichteten porösen Struktur.

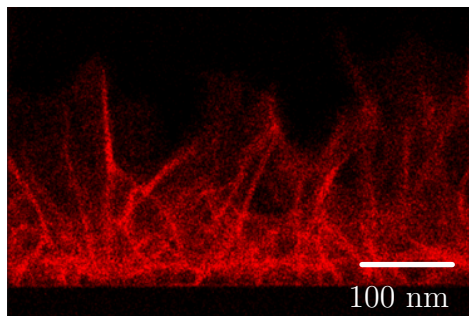
Abbildung 6.13: REM-Aufnahme der porösen Schicht mit unterschiedlichen Zyklen Ruthenium imprägniert in Draufsicht.



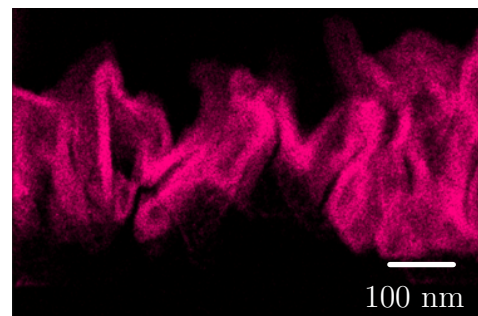
(a) EDX-Aufnahme eingefärbt für Aluminium mit 1200 Zyklen.



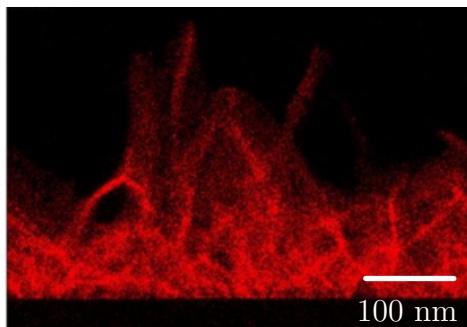
(b) EDX-Aufnahme eingefärbt für Ruthenium mit 1200 Zyklen.



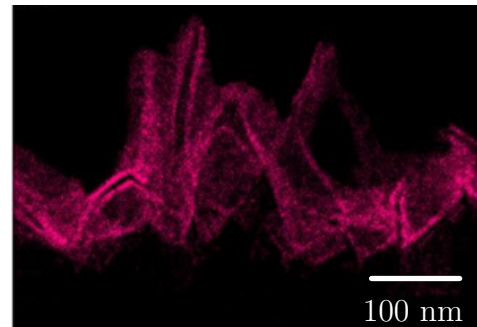
(c) EDX-Aufnahme eingefärbt für Aluminium mit 480 Zyklen.



(d) EDX-Aufnahme eingefärbt für Ruthenium mit 480 Zyklen.



(e) EDX-Aufnahme eingefärbt für Aluminium mit 320 Zyklen.



(f) EDX-Aufnahme eingefärbt für Ruthenium mit 320 Zyklen.

Abbildung 6.14: EDX-Aufnahme des Querschnitts der porösen Schicht mit verschiedener Anzahl Zyklen Ruthenium beschichtet mit Einfärbungen für Aluminium (rot) und Ruthenium (pink).

6.3 Integration in den Prozessablauf

Basierend auf den zuvor gezeigten Versuchsergebnissen kann ein Konzept zur Integration der porösen Schicht in den Nanopellistorprozess entwickelt werden. Hierzu wird die in Kapitel 5 vorgestellte Prozessabfolge ab dem Schritt in Abbildung 5.8 (e) modifiziert (siehe Abbildung 6.15):

Nach der Abscheidung der oberen Einkapselung aus Al_2O_3 wird eine Maske (beispielsweise aus SiO_2) auf der Al_2O_3 -Schicht abgeschieden und strukturiert. Anschließend wird die freiliegende Al_2O_3 -Schicht in DI-Wasser behandelt. Die Dauer der Behandlung sowie die verwendete Temperatur orientierten sich an den Ergebnissen aus Abbildung 6.7, sodass noch eine Restschicht aus Al_2O_3 verbleibt, die als obere Einkapselung abgeschieden wurde. Diese verhindert einen Kurzschluss zwischen dem Heizmaterial und dem nachfolgend abgeschiedenen Katalysatormaterial. Nach der Behandlung in DI-Wasser wird die Maske entfernt, die evaluierten 320 Zyklen Ruthenium deponiert, damit die entstandene poröse Schicht mit dem Katalysatormaterial imprägniert. Die darauffolgenden Schritte

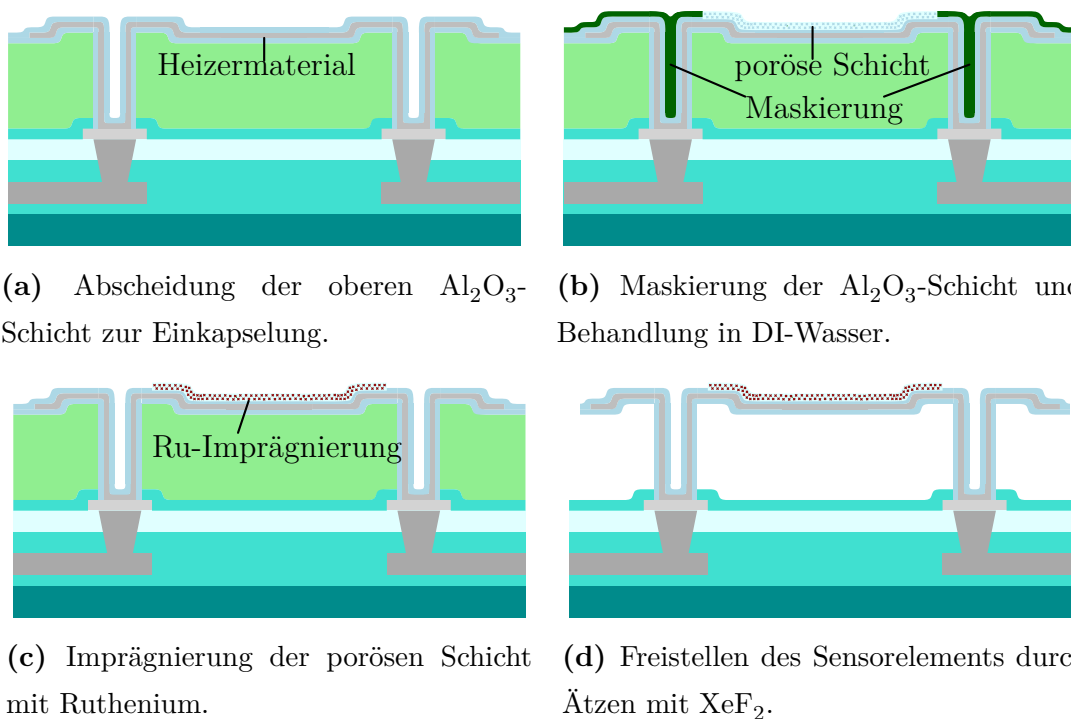


Abbildung 6.15: Angepasster Prozessablauf zur Integration poröser Schichten in den Aufbau eines Nanopellistors.

entsprechen wieder dem Prozessablauf ab Abbildung 5.8 (f), indem das Ruthenium nach Maskierung der imprägnierten, porösen Schicht strukturiert wird und die Sensorstruktur durch isotropes Ätzen mittels XeF_2 freigestellt wird.

6.4 Fazit

In diesem Kapitel wurde zunächst erläutert, wie poröse Schichten aus Al_2O_3 mittels einer Behandlung in DI-Wasser entstehen und die Forschungsergebnisse, die zur Herstellung poröser Schichten aus ALD- Al_2O_3 veröffentlicht wurden, kurz präsentiert. Basierend hierauf wurde anhand eigener Versuche die strukturelle Veränderung von ALD- Al_2O_3 -Schichten bei der Immersion in DI-Wasser unter den Aspekten der Oberflächenbeschaffenheit, des Aufwachsverhaltens und der Eignung als Trägerschicht für Katalysatoren betrachtet. Im Anschluss wurde die Katalysatorabscheidung in die poröse Schicht untersucht und eine ideale Zyklenzahl für eine möglichst große aktive Oberfläche evaluiert. Zum Abschluss wurden die Ergebnisse aufgegriffen und ein möglicher Weg zur Einbindung der porösen Schicht mit abgeschiedenem Katalysator in den Prozessablauf zur Herstellung der Nanopellistoren vorgestellt.

Soll das Aufwachsen von porösen Schichten aus Al_2O_3 für den Nanopellistor funktionalisiert werden, ist eine Temperatur des DI-Wassers zu wählen, die mit einer schnellen, stabilen Wachstumsrate der Schicht einhergeht. Es konnte gezeigt werden, dass Raumtemperatur hierfür nicht ausreichend ist und die Wachstumsrate um 50°C schnell ansteigt, jedoch bei kleinen Temperaturabweichungen keinen stabilen Prozess darstellen würde. Somit ist eine höhere Temperatur zu wählen. Eine Prozesstemperatur von 70°C hat sich als geeignet herausgestellt.

Die Untersuchung im Querschnitt der Probe zeigen eine Struktur, die mit einem Rasen vergleichbar ist. Eine Draufsicht einer porösen Probe zeigt wiederum eine Schicht bestehend aus Plättchen. Die Bildung dieser Plättchen, in [71] als Flakes bezeichnet, deckt sich mit der in Kapitel 6.1.1 beschriebenen Bildung von Kristallen aus dem im DI-Wasser gelösten $\text{AlO}(\text{OH})_x$. Die Porengröße von $\leq 100\text{ nm}$ ermöglicht es, dünne ALD-Schichten als Katalysator abzuscheiden und eine Oberflächenvergrößerung zu erzeugen. Durch das Vordringen des Kohlenstoffs bei der Probenpräparation bis zum Si-Substrat lässt sich auf eine ebenfalls tiefe Abscheidung des Katalysators schließen. Die mangelnde Stabilität der

Schicht beim Vereinzeln der Proben stellt einen kritischen Aspekt dar. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Schicht nach der Beschichtung mit Ruthenium an Stabilität dazugewinnt und beim Sägeprozess strukturell nicht merklich beeinflusst wird.

Die Beschichtung mit ALD-Ruthenium bestätigt die Deposition, die auch nahe am Si-Substrat stattfindet. Allerdings werden selbst bei 320 Zyklen Poren in der Schicht verschlossen, sodass nicht die volle Höhe der porösen Schicht für die Oberflächenvergrößerung zur Verfügung steht. Ein Ansatz zur Verbesserung des Abscheidungsverhaltens wäre die Erhöhung der Pulszeiten der beiden Precursoren, sodass über die Inselbildung hinaus auch eine geschlossene Schicht im unteren Bereich der porösen Schicht entstehen kann. Verglichen mit den anderen Zyklenzahlen stellt sich die Schicht aus 320 Zyklen als das Optimum heraus, sodass diese für weitere Versuche bezüglich der katalytischen Aktivität, siehe Kapitel 7, gewählt wird.

Wird eine Temperatur gewählt, die eine stabile Aufwachsrate zeigt, kann eine Al_2O_3 -Schicht nur zum Teil strukturell verändert werden, sodass bei der Integration in den Prozessablauf noch immer eine elektrische Isolation in Form der nicht vollständig korrodierten Al_2O_3 -Schicht zwischen Heizer und Katalysator besteht. Eine Maskierung der Al_2O_3 -Schicht mit beispielsweise SiO_2 eröffnet hierbei die Möglichkeit nur Teile des Al_2O_3 zu einer porösen Schicht aufwachsen zu lassen. Diese Befunde kombiniert mit den strukturellen Untersuchungen und der Stabilität der Ru-imprägnierten Schichten beim Vereinzeln ermöglichen eine Einbindung in den Nanopellistorprozess, welcher durch die vergrößerte Oberfläche des Katalysators eine gesteigerte Aktivität und somit eine höhere Sensitivität des Sensors verspricht.

Kapitel 7

Katalytische Aktivität von Ruthenium

Um zu bestimmen, welche Temperaturen für eine möglichst gute Umsetzung brennbarer Gase an der Rutheniumoberfläche notwendig sind, wird die katalytische Aktivität des Katalysatormaterials anhand von Butan und Methan untersucht. Es werden zunächst die Messmethoden vorgestellt, die zur Messung der Aktivität eingesetzt werden, und anschließend die Ergebnisse für eine glatte Rutheniumschicht sowie für in poröses Material abgeschiedenes Ruthenium präsentiert und miteinander verglichen.

7.1 Messmethode

Es werden Messungen mittels zwei verschiedener Messstände durchgeführt. Beim ersten Aufbau wird ein Plattenreaktor genutzt, in dem flache Proben mit Katalysatorbeschichtung eingebaut werden können. Während hier üblicherweise Keramikplatten der Größe 5 cm x 10 cm mit abgeflachten Ecken verwendet werden, werden bei diesen Versuchen 8"-Siliziumwafer mit Al_2O_3 und Ruthenium beschichtet und entsprechend auf die Größe vereinzelt (5 cm x 9,6 cm, da keine Kantenabflachung vorhanden ist). Der Plattenreaktor besteht aus zwei gefrästen Edelstahlblöcken. Der untere Block ist so bearbeitet, dass Gase über einen Einlass in den Reaktor fließen und dort in einer kleinen Kammer noch einmal miteinander vermischt werden. Hinter dieser Kammer befindet sich eine gerillte Fläche unmittelbar zwischen Gaseinlass und Probe, um das einströmende Gas

gleichmäßig über die Probe zu verteilen. Hinter den kleinen Kanälen zur Gasverteilung ist eine Kavität für Proben vorgesehen. Gewinde, die in beide Blöcke gefräst wurden, ermöglichen das Verschließen der Reaktorkammer, während eine Dichtung am Rand der Kammer dabei hilft, den Reaktor zu versiegeln (siehe Abbildung 7.1). Zum Heizen des Reaktors werden insgesamt sechs Heizelemente eingesetzt, die zur einen Hälfte im Deckelement und zu anderen Hälfte im unteren Block angeordnet sind. Als Gasmischung wird synthetische Luft zusammen mit einer einstellbaren Konzentration Butan vermischt und mit 80 mL/min durch den Reaktor geleitet. Der Gasauslass führt die ausströmende Gasmischung samt Reaktionsprodukten zu einem Quadrupol-Massenspektrometer (QMS), in dem die Gase analysiert und die Konzentrationen von verbliebenen Butan aber auch entstandenem CO_2 bestimmt werden. [77]

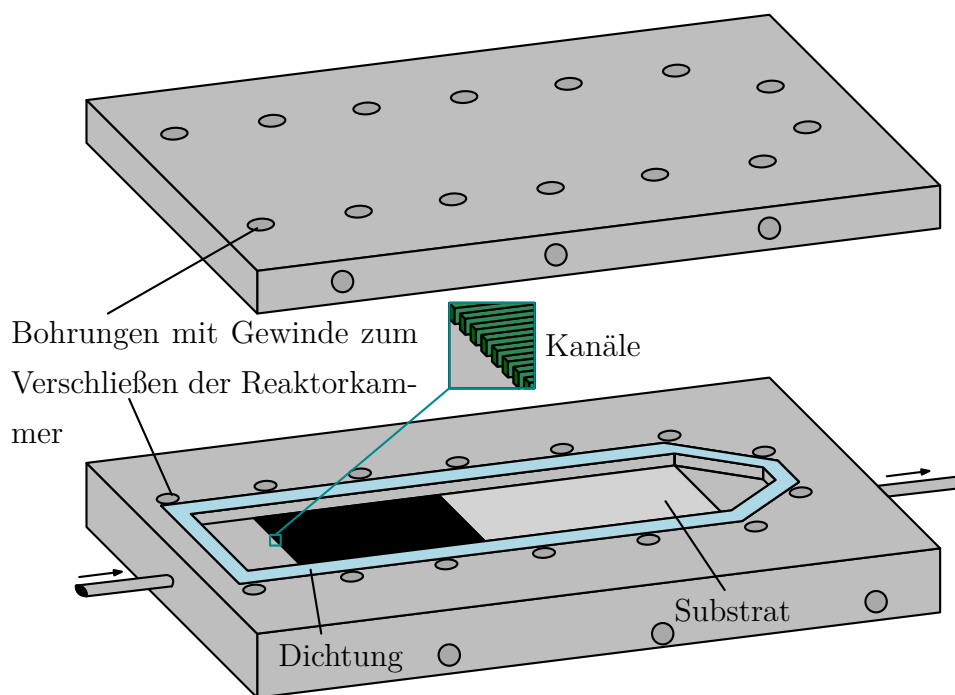


Abbildung 7.1: Aufbau des verwendeten Plattenreaktors zur Bestimmung der katalytischen Aktivität nach [77].

Die zweite Messmethode ist die Differenz-Thermoanalyse (DTA). Hierbei werden üblicherweise pulverförmige Katalysatoren in einen Tiegel gefüllt. In einer Testkammer wird dann unter eintrömender Gasmischung die Temperatur des Tiegelinhalts mit einem Thermoelement gemessen und mit der Temperatur eines Referenztiegels mit inertem Inhalt verglichen. Es wird die Differenz zwischen den

Thermoelementen am Proben Tiegel und Referenz Tiegel gebildet und auf die Masse des Katalysators bezogen, um mit anderen Katalysatoren vergleichen zu können. Die Temperaturdifferenz wird als Funktion der Temperatur in der Testkammer aufgetragen. [78]

Für Proben auf Si-Substrat wird kein Tiegel verwendet, sondern ein flacher Probenhalter aus Al_2O_3 , auf den Substrate der Größe 6 mm x 6 mm aufgebracht werden können. Da hier Voraussetzung ist, dass eine Temperatur an der Unterseite des Substrats gemessen werden kann, sind dünne Katalysatorschichten auf Si-Substrat nicht für DTA-Messungen geeignet. Der Katalysator müsste so aktiv sein, dass das Si-Substrat insgesamt mitgeheizt wird. Zusätzlich zu den Thermoelementen wird deshalb ein Massenspektrometer (MS) verwendet, das Gasproben aus der Testkammer entnimmt und diese auf CO_2 untersucht. Die Messungen erfolgen mithilfe von Methan in synthetischer Luft.

7.2 Glatte Rutheniumschicht

Zunächst wurden Messungen mit glatt abgeschiedener Rutheniumschicht durchgeführt. Es werden die Messungen mittels Plattenreaktor, QMS und Butan mit den Messungen mithilfe der DTA, MS und Methan verglichen.

7.2.1 Messungen mit Butan

Nachdem die Si-Platte mit der in etwa 5 nm dicken Beschichtung eingebaut wurde, ist von einer Messung unmittelbar nach Verschluss der Reaktorkammer abzusehen, da Rückstände von H_2O sowohl aus der Kammer als auch aus dem QMS erst durch eine längere Evakuierung der Kammer ausdiffundieren.

Für die erste Messung wird zunächst eine Gasmischung mit einer Butankonzentration von 300 ppm eingestellt. Messungen am QMS zeigen hier eine Einstellungsgenauigkeit der Massendurchflussregler, englisch Mass Flow Controller (MFC), so dass die tatsächliche Konzentration bei durchschnittlich 340 ppm liegt. Die Temperatur der Reaktorkammer wird von 40 °C bis 450 °C als Rampe mit 5 K/min hochgefahren und der Butan- und CO_2 -Anteil durch das QMS aufgenommen (siehe Abbildung 7.2). Hierbei ist bereits ab 185 °C der erste Umsatz zu erkennen. Nahezu der Vollumsatz mit einer Kohlenstoffbilanz von über 95 % erfolgt

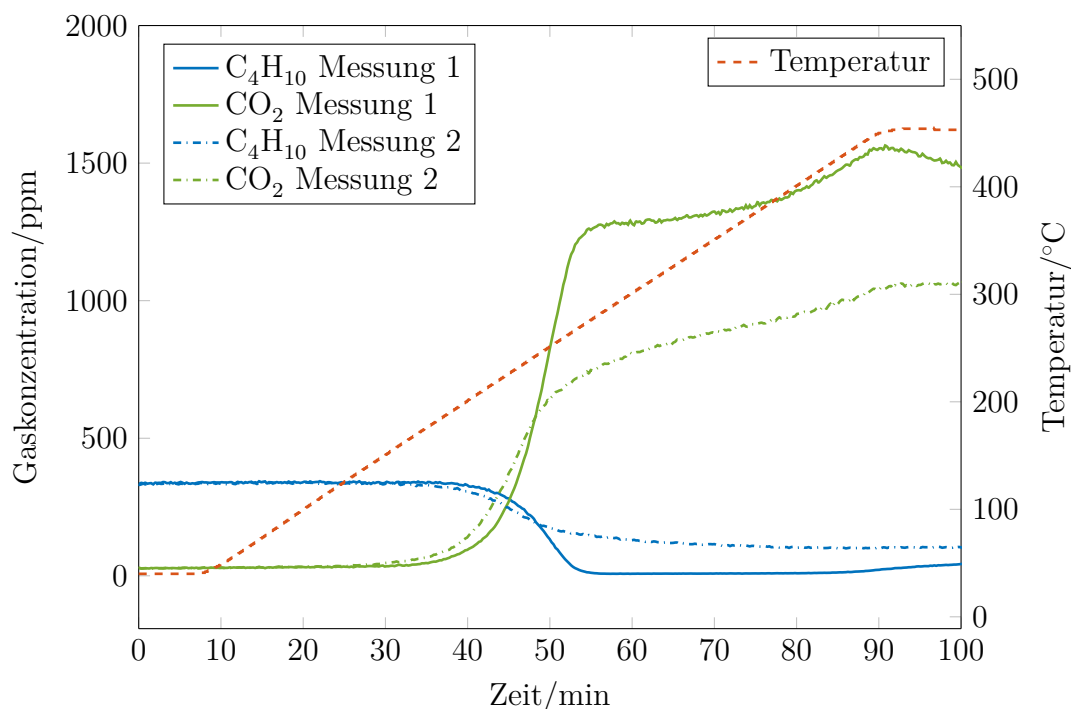


Abbildung 7.2: Zwei aufeinanderfolgende Messungen der Butan- und CO_2 -Konzentration bei Reaktion an glatter Rutheniumprobe bis 450°C .

bei 285°C . Auffällig ist der Anstieg des Butananteils ab 417°C , bei dem der CO_2 -Gehalt ebenfalls wieder zu sinken beginnt.

Um zu prüfen, ob die reduzierte Aktivität der Rutheniumschicht ein dauerhafter Effekt ist, wird eine weitere Messung mit derselben Probe durchgeführt. Unter Bedingungen der ersten Messung zeigt sich der erste Umsatz bereits ab 170°C , insgesamt steigt der Umsatz bis 450°C allerdings nur auf 70% an. Die nicht reversible, reduzierte Aktivität des Katalysators weist darauf hin, dass ab Erreichen der 417°C das Ruthenium entweder durch die hohe Temperatur zu stark oxidiert oder durch die Umsetzung des Butans Kohlenstoff anlagert. Bei Betrachtung der Probe nach einer Messung mit bis zu 450°C ist eine bräunliche Verfärbung der ursprünglich silbernen Rutheniumschicht auszumachen. Eine EDX-Analyse zeigt eine Erhöhung des Sauerstoffanteils an den verfärbten Bereichen der Proben gegenüber der ursprünglichen Proben. Somit findet eine starke Oxidation der Schicht statt, wenn diese bei 450°C Butan ausgesetzt ist.

Um eine Degeneration des Katalysatormaterials zu verhindern, werden weitere Messungen nur bis 300°C durchgeführt. Dazu wird eine neue Probe mit

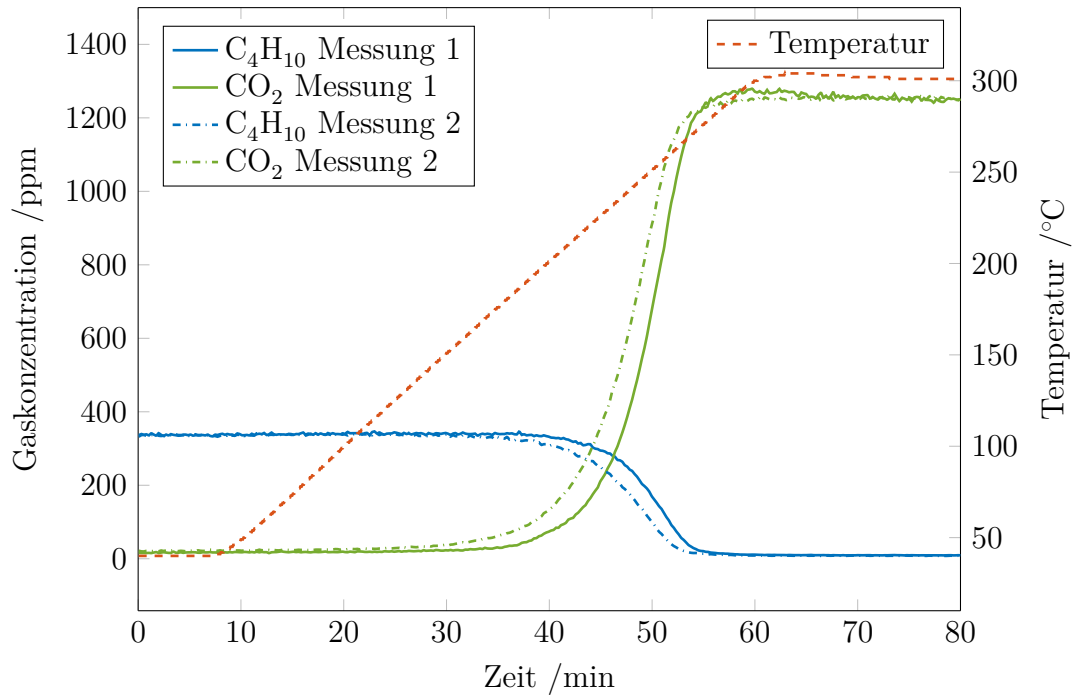


Abbildung 7.3: Zwei aufeinanderfolgende Messungen der Butan- und CO₂-Konzentration bei Reaktion an glatter Rutheniumprobe bis 300 °C.

glatter Rutheniumschicht verwendet und das Messprogramm zweimal hintereinander ausgeführt, um eine Senkung der katalytischen Aktivität ausschließen zu können. Wie in Abbildung 7.3 zu sehen, tritt der Effekt eines Wiederanstiegs der Butankonzentration bei keiner der Messungen auf. Der Katalysator ist also mit Butan bis 300 °C stabil betreibbar. Auffällig ist allerdings, dass die Aktivität bei der zweiten Messung sogar leicht gestiegen ist. Erstumsatz ist hier bei in etwa 176 °C, in der ersten Messung hingegen bei etwa 202 °C. Eine Vermutung, weshalb die katalytische Aktivität bei der zweiten Messung höher ausfällt, ist die Bildung einer dünnen RuO₂-Schicht auf dem Ruthenium, die die Oxidation von brennbaren Gasen durch eine höhere Reaktivität der Schicht begünstigt [79].

Um auch den Einfluss verschiedener Butankonzentrationen auf den prozentualen Umsatz am Rutheniumkatalysator zu untersuchen, werden neben den 300 ppm auch Messungen bis 300 °C mit eingestellten Butankonzentrationen von 100 ppm (laut QMS durchschnittlich 115 ppm) und 800 ppm (laut QMS durchschnittlich 850 ppm) durchgeführt. Es ist festzustellen, dass es bei allen Konzentrationen bei 300 °C nahezu zum Vollumsatz kommt (siehe Abbildung 7.4). Bei verschiedenen Konzentrationen unterscheidet sich allerdings der Zeitpunkt,

zu dem der Vollumsatz erreicht ist. Während für die geringe Konzentration von 100 ppm ein Vollumsatz bereits bei 246 °C erreicht ist, tritt er wie zuvor erwähnt bei 300 ppm erst ab etwa 285 °C auf. Ein Vollumsatz bei 800 ppm ist dagegen erst ab 300 °C gegeben.

7.2.2 Messungen mit Methan

Die DTA-Messungen mit Methan an 6 mm x 6 mm-Proben haben wie erwartet keine aussagekräftigen Signale in Form von messbaren Temperaturdifferenzen ergeben. Wird der Ionenstrom von CO₂ am MS betrachtet, können allerdings deutliche Anstiege im CO₂-Anteil beobachtet werden. Für die Messung wird die Kammertemperatur stufenweise von 250 °C in 50 °C-Schritten auf 450 °C erhöht. Jeweils 2400 s nach Erreichen der Temperatur wird für 2000 s 1 Vol.-% Methan in die Kammer geleitet. Das MS wird auf die Massenzahl 44 eingestellt, damit das Signal von CO₂ aufgenommen wird. Aufgrund der geringen Menge Gas, die für die Analyse zum MS geleitet wird, ist ein größerer Rauschanteil im Signal gegenüber den Messungen mit Butan zu sehen, sodass für eine rauschärmere Betrachtung

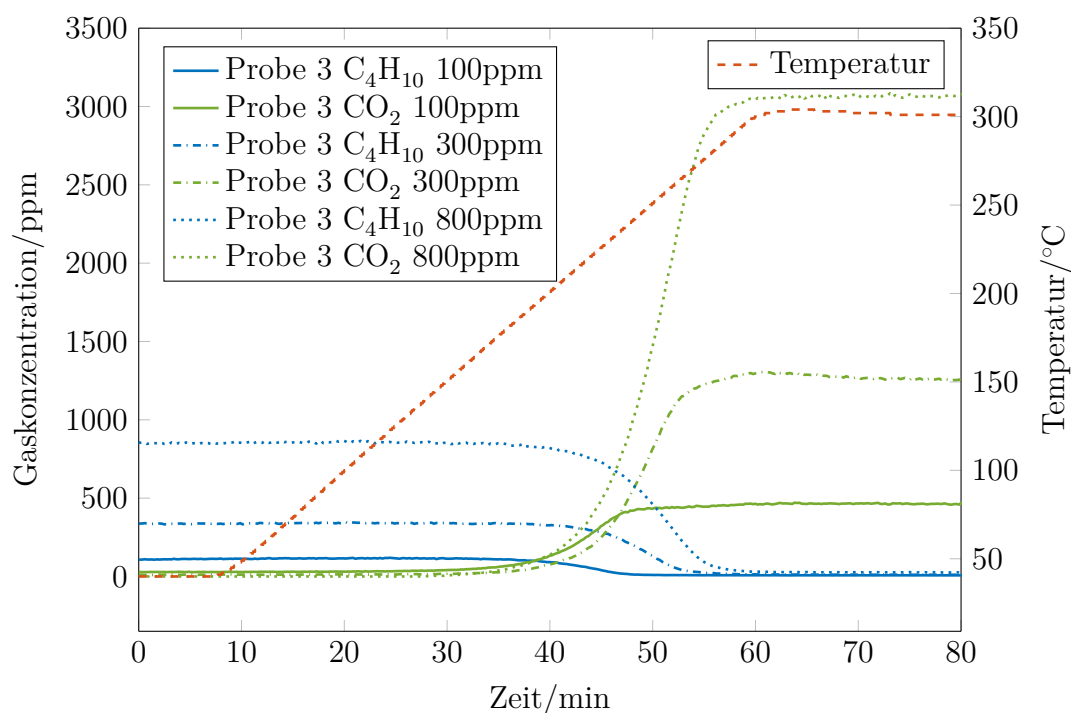


Abbildung 7.4: Messung der Butan- und CO₂-Konzentration bei verschiedenen Butankonzentrationen bis 300 °C auf glatter Rutheniumschicht.

des Ionenstroms die aufgenommenen Signale für die Darstellung geglättet werden. Da die gemessenen Werte auf die Anfangsbasislinie normiert sind, wird der Ionenstrom in arbitrary units (a.u.) dargestellt.

Es können eindeutige Anstiege des CO₂-Ionenstroms bei Anwesenheit von Methan in der Kammer detektiert werden, was eine Umsetzung am Katalysator-material bestätigt (siehe 7.5). Auch hier ist eine Abnahme der Aktivität beim Wiederholen der Messung mit den gleichen Proben zu beobachten, sofern die Temperaturrampe bis einschließlich 450 °C gefahren wird. Es ist bei den Messungen lediglich der Signalhub zu beachten, der beim Einlass des Methans zu gegebener Temperatur gegenüber der Basislinie auftritt. Die Basislinie steigt während der Messreihe hingegen stetig an, was auf eine Anreicherung der Kammer mit Methan zurückzuführen ist, sodass auch ohne weiteren Einlass von Methan Restgase am Katalysator reagieren und die CO₂-Konzentration über der ursprünglichen Basislinie gehalten wird. Ebenfalls ist eine Verfärbung der Proben zu erkennen. Ähnlich zu den Messungen mit Butan wird die Temperatur im nächsten Schritt nur bis 350 °C erhöht, sodass die Aktivität der Rutheniumschichten nachweislich stabil bleibt. Bei Variation des Flusses des Gasgemisches durch die Kammer ist keine große Änderung in den Messungen zu erkennen.

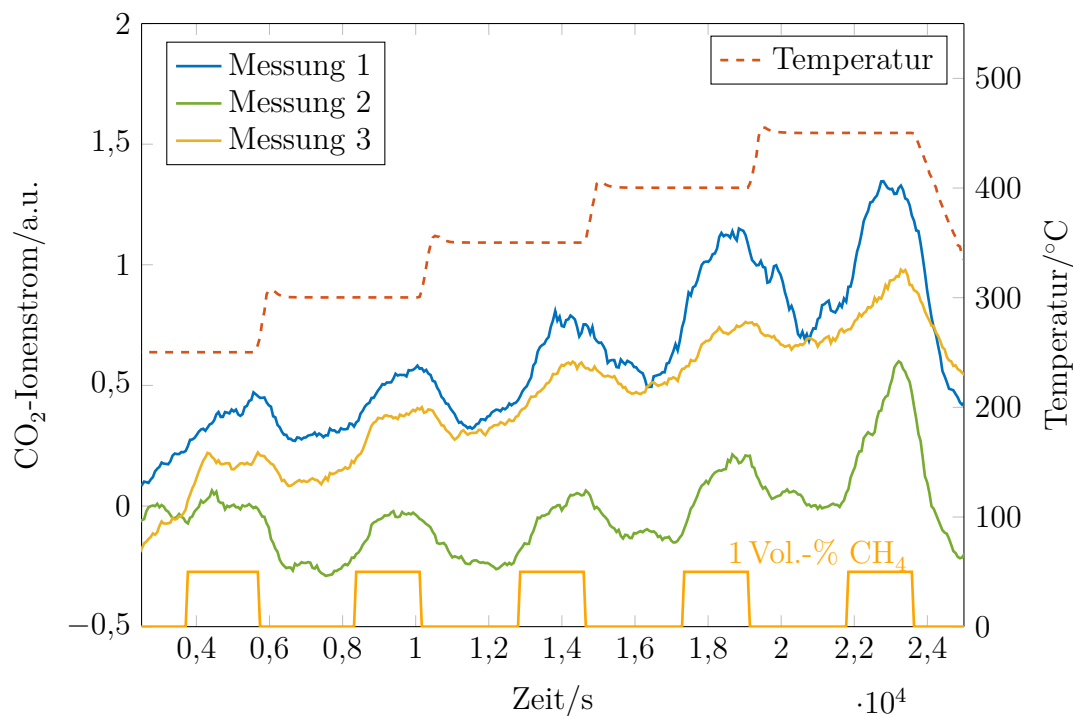


Abbildung 7.5: CO_2 -Ionenstrom durch Umsatz von 1 Vol.-% Methan an glattem Ruthenium bei verschiedenen Temperaturen und drei aufeinanderfolgenden Messungen an einer Probe.

7.3 Ruthenium auf poröser Schicht

In weiteren Untersuchungen werden Proben für die Messungen verwendet, bei denen mit ALD 320 Zyklen Ruthenium in porösen Schichten abgeschieden worden ist. Es soll gezeigt werden, dass die vergrößerte Oberfläche bei gleicher Temperatur einen höheren Umsatz erzielt als eine glatte Schicht.

7.3.1 Messungen mit Butan

Identisch zu den Messungen mit glatter Rutheniumschicht wird die poröse Probe zuerst bei Temperaturen von 40°C bis 300°C und einer Butankonzentration von 300 ppm vermessen. Gasfluss und der zeitliche Temperaturverlauf sind ebenfalls identisch zu den Messungen mit glatter Schicht. Für einen Vergleich des anteiligen Umsatzes beider Probenarten bei gleicher Temperatur werden die Resultate der zwei Messungen in einem Diagramm aufgetragen (siehe Abbildung 7.6). Im Vergleich zur glatten Rutheniumschicht ist deutlich ersichtlich, dass die Ruthe-

niumschicht auf poröser Oberfläche ab in etwa 150 °C bei gleicher Temperatur einen höheren Umsatz aufweist. Ein maximaler Unterschied des Umsatzes liegt bei 225 °C mit einer Differenz von 700 ppm der CO₂-Stoffmengenanteile. Der Vollumsatz auf der porösen Schicht wird früher, also bei einer geringeren Temperatur mit 250 °C, erreicht als auf der glatten Schicht mit 270 °C. Es ist hier nicht von einer erhöhten Katalysatoraktivität zu sprechen. Die Vergrößerung der Katalysatoroberfläche sorgt für eine Erhöhung der Anzahl der aktiven Zentren, sodass der Umsatz des Testgases ebenfalls steigt, während die materialspezifische katalytische Aktivität unter ansonsten identischen Prozessbedingungen gleich bleibt.

Wie auch mit der glatten Schicht werden weiterhin Messungen mit variierten Butankonzentrationen (100 ppm und 800 ppm) durchgeführt und in einem Diagramm gegeneinander aufgetragen (siehe Abbildung 7.7). Da entsprechend die katalytische Aktivität geringer ausfällt je niedriger die Temperaturen sind, kommt es wie auch bei den Messungen an der glatten Rutheniumschicht bei höheren Butankonzentrationen erst bei größeren Temperaturen zum Vollumsatz.

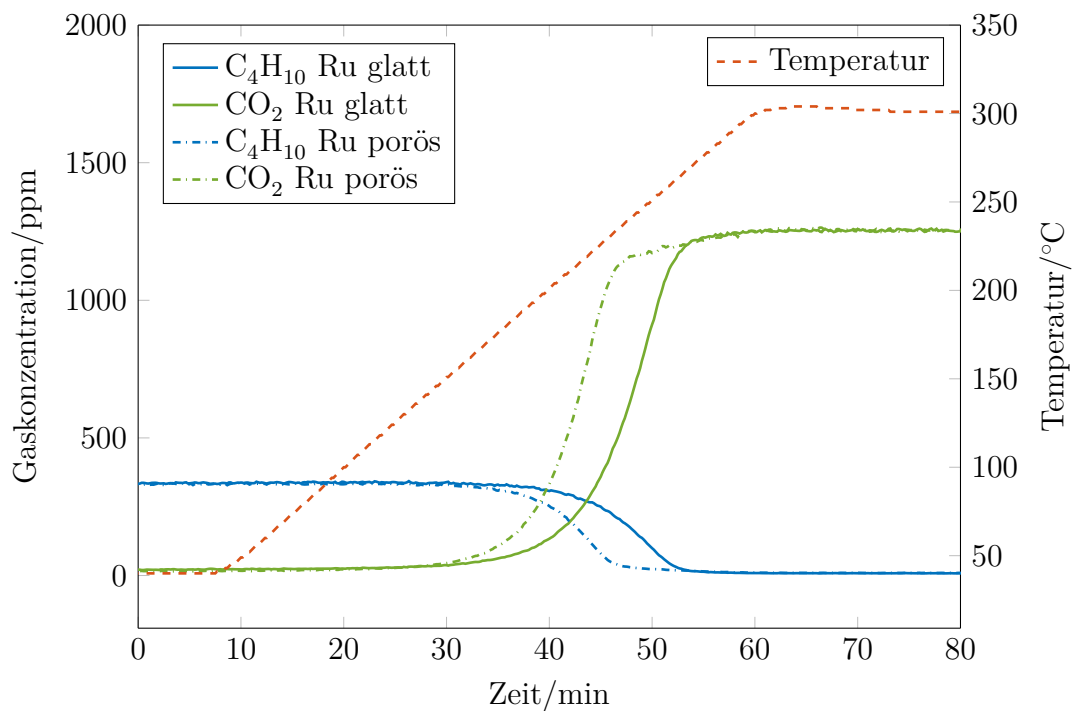


Abbildung 7.6: Vergleich des Butanumsatzes und der CO₂-Konzentration an glatter und poröser Rutheniumschicht mit eingestellter Konzentration von 300 ppm Butan bis 300 °C.

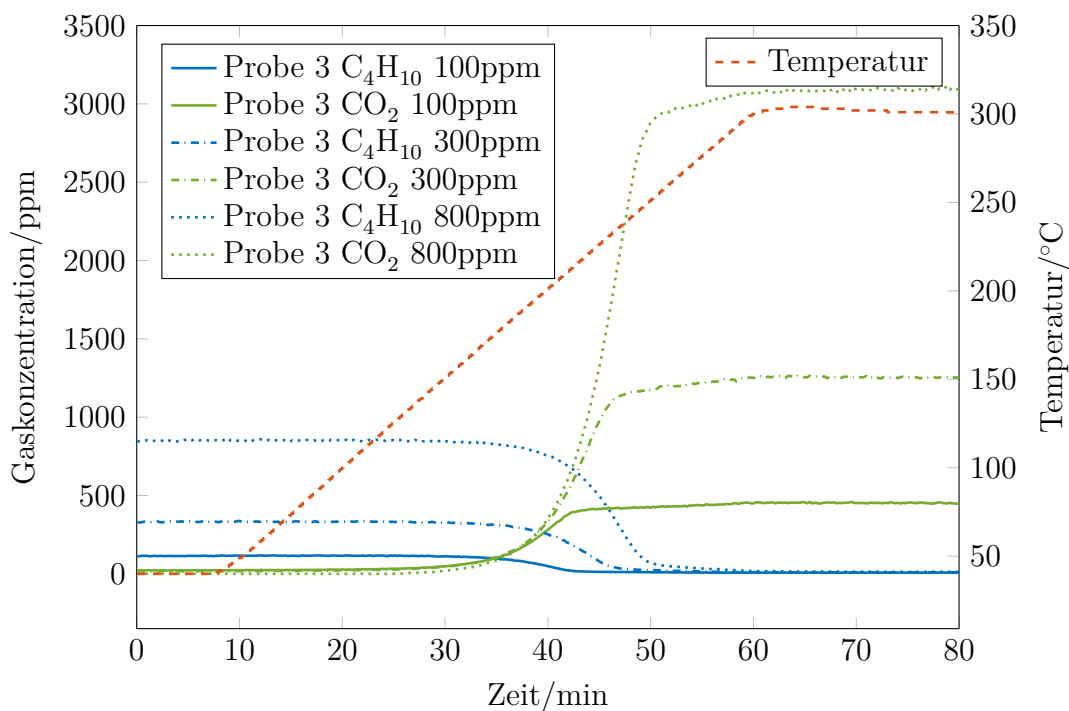


Abbildung 7.7: Messung der Butan- und CO₂-Konzentration bei verschiedenen Butankonzentrationen bis 300 °C auf poröser Rutheniumschicht.

7.3.2 Messungen mit Methan

Die Untersuchungen mit Methan bestätigen erneut die Befunde der Messungen mit Butan. Werden glatte Rutheniumschichten mit porösen Katalysatorschichten verglichen, kann ebenfalls ein höherer Umsatz von Methan auf der porösen Schicht festgestellt werden (siehe Abbildung 7.8). Bei den Katalysatorschichten handelt es sich um 5 nm bis 10 nm dicke Schichten. Werden diese mit einer aus einer Tinte hergestellten, mehrere μm dicken porösen Schicht mit Kobaltoxid (Co₃O₄) als Katalysator verglichen, ist sogar bei der glatt abgeschiedenen Schicht Ruthenium eine vergleichbarer Signallhub ab 350 °C zu sehen, sodass das Katalysatormaterial keinerlei Nachteil durch die geringe Schichtdicke zu haben scheint (siehe Abbildung 7.9).

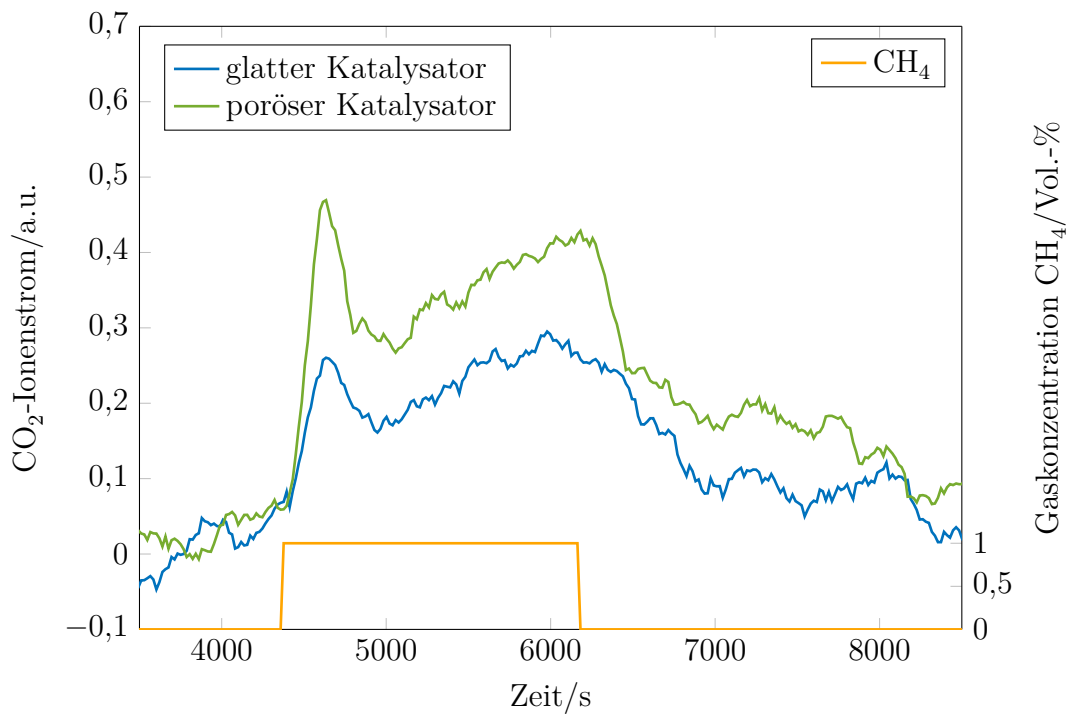


Abbildung 7.8: Vergleich des Umsatzes von Methan an glattem und porösem Katalysator mit 1 Vol.-% Methan bei 350 °C.

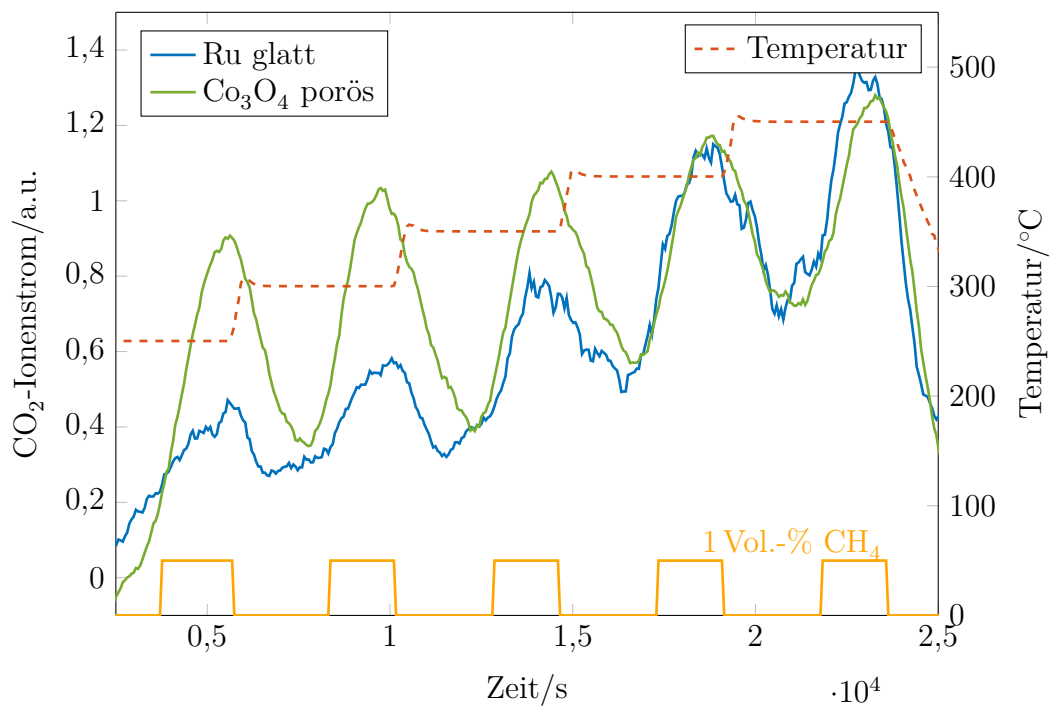


Abbildung 7.9: Vergleich des Umsatzes zwischen poröser Co_3O_4 -Schicht und glattem Ruthenium bei 1 Vol.-% Methan.

7.4 Fazit

Durch die Untersuchungen an ALD-abgeschiedenen Rutheniumschichten konnte gezeigt werden, dass das Material katalytisch aktiv ist. Der Vergleich der glatt abgeschiedenen Rutheniumschicht gegenüber einer porösen Schicht mit imprägniertem Ruthenium bestätigt zudem die Erwartung eines höheren Umsatzes bei gleicher Temperatur, was durch die zugewonnene Fläche des Katalysators bedingt ist. Somit stellt diese Form der Prozessierung einer aktiven Sensorfläche einen vielversprechenden Weg dar die Sensitivität eines Nanopellistors zu vergrößern. Der Vergleich zwischen einer glatten Rutheniumschicht mit einer porösen Schicht mit Co_3O_4 zeigt außerdem, dass ab 400 °C ein ähnlicher Umsatz erreicht wird, sodass Ruthenium als hoch aktiver Katalysator auszumachen ist.

Bei der Auswertung der Messungen mit Butan als auch mit Methan ist jedoch festzustellen, dass die Nanopellistoren bei Verwendung von Ruthenium als Katalysator die durchschnittliche Betriebstemperatur von 300 °C nicht überschreiten sollten. Bei höheren Temperaturen ist mit einem starken Aktivitätsverlust durch Oxidation des Katalysatormaterials zu rechnen.

Kapitel 8

Charakterisierung der Nanopellistoren

Nach der Fertigstellung der Sensorelemente werden diese im Weiteren mittels verschiedener Methoden charakterisiert. Zunächst wird die elektrische Vermessbarkeit untersucht sowie das temperaturabhängige Widerstandsverhalten betrachtet. Im Anschluss werden die Sensorelemente mittels eines Gasmessstandes auf ihre Funktionsfähigkeit geprüft und das Ansprechverhalten analysiert.

8.1 Elektrische Messungen

Für die erste Vermessung der Chips werden die in Kapitel 4.5.3 gezeigten Teststrukturen verwendet, die im Layout implementiert sind. Um die Auswirkung der TiN-Schicht als Haftschrift unter dem Ruthenium zu ermitteln, werden sowohl Chips mit dieser Haftschrift (Version 1; V1) als auch ohne die Haftschrift (Version 2; V2) untersucht.

8.1.1 Messaufbau

Für die Messungen der Teststrukturen und Sensorelemente werden Spitzenmessplätze verwendet. Dazu werden die Kontaktpads aus Aluminium auf den Chips mit Mikronadeln kontaktiert. Über Triaxialkabel sind die Messspitzen mit einem Parameter Analyzer verbunden. Im Gegensatz zu Koaxialkabeln besitzen Triaxialkabel drei statt zwei konzentrische Leiter. Der zusätzliche Schirmleiter ermöglicht rauschärmere Messungen geringer Ströme, indem der innere Schirmleiter auf

dem nahezu gleichem Potential gehalten wird wie der Innenleiter. Die Leckströme werden so zwischen diesen beiden Leitern reduziert, sodass die Messung am Innenleiter nur sehr geringfügig beeinflusst wird und die Auflösungsgrenze der elektrischen Messungen sinkt.

Zur elektrischen Vermessung werden sogenannte Source Measure Units (SMUs) verwendet, die als Einheiten am Parameter Analyzer vorhanden sind. Bestehend aus einem Labornetzteil zur Versorgung der Probe, das wahlweise Strom oder Spannung regeln kann, und einem Multimeter zur elektrischen Messung der Ströme und Spannungen können hierdurch gewünschte Arbeitspunkte an den Strukturen eingestellt und die Strukturen zeitgleich vermessen werden. Optional kann der Chuck, auf dem die zu vermessenden Chips für die Kontaktierung platziert werden, bis 300 °C erwärmt werden, sodass Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen möglich sind.

8.1.2 Teststrukturen

Zunächst werden Widerstandsketten mit unterschiedlicher Anzahl seriell verschalteter Elemente untersucht. Ein KE entspricht dabei je einem Steg aus TiN auf dem Substrat oder einem freistehenden Steg aus Ruthenium und einer Säule aus Ruthenium (siehe Abbildung 8.1). Der Gesamtwiderstand ergibt sich hier also aus der Summe der Zuleitungswiderstände R_L und der Kettenelemente $n \cdot R_{KE}$, wobei n die Anzahl der Kettenelemente ist. Die hohe Anzahl der in Reihe geschalteten Kettenelemente sorgt für einen dominanten Anteil im Gesamtwiderstand R_{ges} , sodass der Widerstand der Zuleitungen als vernachlässigbar anzunehmen ist. Folglich kann im linearen Bereich der Messungen der Widerstand eines einzelnen Kettenelements R_{KE} über

$$R_{KE} = \frac{R_{ges}}{n} \quad (8.1)$$

berechnet werden. Die Trennung zwischen Säulenwiderstand und Widerstand der freistehenden Ru-Stege ist hierbei nicht möglich. Die Vermessung gibt dennoch einen Hinweis darauf, ob die einzelnen Kettenelementen durch die Prozessierung großen Schwankungen unterworfen sind.

Als weitere Teststruktur werden Widerstandsbrücken, die jeweils an zwei Seiten auf Säulen aufgestellt sind, vermessen. Dabei variiert die Anzahl der Säulen n von Seite I zu Seite II, wobei auch $n_I \neq n_{II}$ gelten kann. Wie in Abbildung 8.2

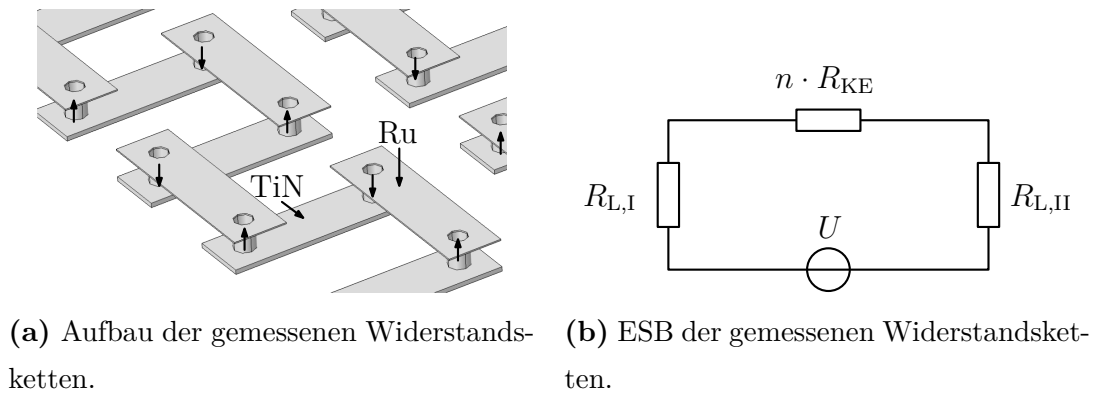


Abbildung 8.1: Aufbau und ESB der gemessenen Widerstandsketten.

dargestellt, ergibt sich ein ESB, bei dem die Zuleitungen zur Teststruktur R_L , die Säulen R_S und die freistehende Brücke R_B den Gesamtwiderstand R_{ges} ergeben.

Messungen an den Widerstandsketten

Werden die Widerstandsketten von -1 V bis 1 V betrieben, weisen alle Varianten ein Ohm'sches Verhalten auf (siehe Abbildung 8.3 und Abbildung 8.4).

Mithilfe der gezeigten Strom-Spannungskennlinien kann der durchschnittliche Widerstand eines einzelnen Kettenelements nach Gleichung 8.1 bestimmt werden. Dazu wird der Gesamtwiderstand der Widerstandsketten in Abhängigkeit der Anzahl der Kettenelemente aufgetragen und die Steigung bestimmt (siehe Abbildung 8.5). Für V1 mit TiN-Haftschiicht ergibt sich ein Widerstand von $71,61\text{ k}\Omega$ und für V2 ohne Haftschiicht ein Widerstand von $12,83\text{ M}\Omega$. Die Konfiguration mit Verwendung einer Haftschiicht senkt den durchschnittlichen Wider-

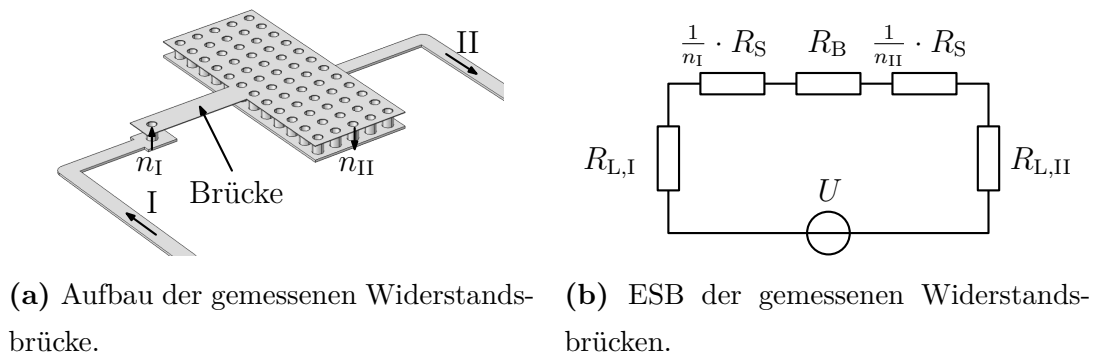


Abbildung 8.2: Aufbau und ESB der gemessenen Widerstandsbrücken.

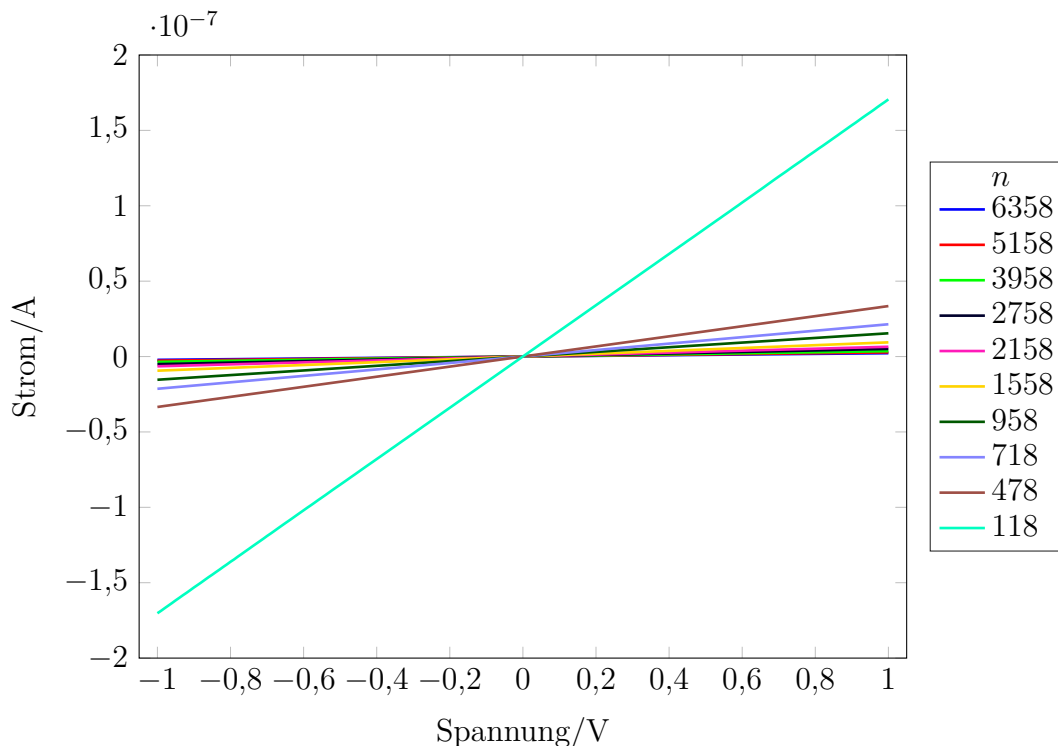


Abbildung 8.3: Strom-Spannungskennlinie im Bereich -1 V bis 1 V von Widerstandsketten verschiedener Anzahl von Kettenelementen n mit TiN als Haftschicht (V1).

stand der Kettenelemente folglich um mehr als Faktor 100. Ein Grund hierfür ist die zusätzliche TiN-Schicht unterhalb des Rutheniumsteges, die als zum Rutheniumsteg parallel geschalteter Widerstand den Gesamtwiderstand des Steges senkt. Eine andere Ursache kann die leicht abweichende Behandlung der Wafer vor der Rutheniumabscheidung sein. Während in V1 die TiN-Haftschicht für ein ausreichendes Aufwachsen der Rutheniumschicht sorgt, werden vor der Rutheniumabscheidung für V2 10 Zyklen Al_2O_3 abgeschieden, um das Schichtwachstum auf der a-Si-Schicht zu verbessern. Das zusätzliche Isolationsmaterial aus Al_2O_3 an der Kontaktstelle zwischen TiN und Ruthenium kann den Kontaktwiderstand erhöhen.

Die Stege der untersuchten Strukturen haben die Abmessungen $2\ \mu\text{m} \times 7\ \mu\text{m}$ und sind über Säulen mit einem äußeren Durchmesser von $800\ \text{nm}$ und einer Höhe von $1\ \mu\text{m}$ verbunden. Bei Verwendung des spezifischen Widerstands von Ruthenium aus Tabelle 4.1 und dem spezifischen Widerstand von TiN $\rho = 2,21 \cdot 10^{-6}\ \Omega\ \text{m}$ ergibt sich bei theoretischer Betrachtung beispielhaft ein Gesamtwiderstand von

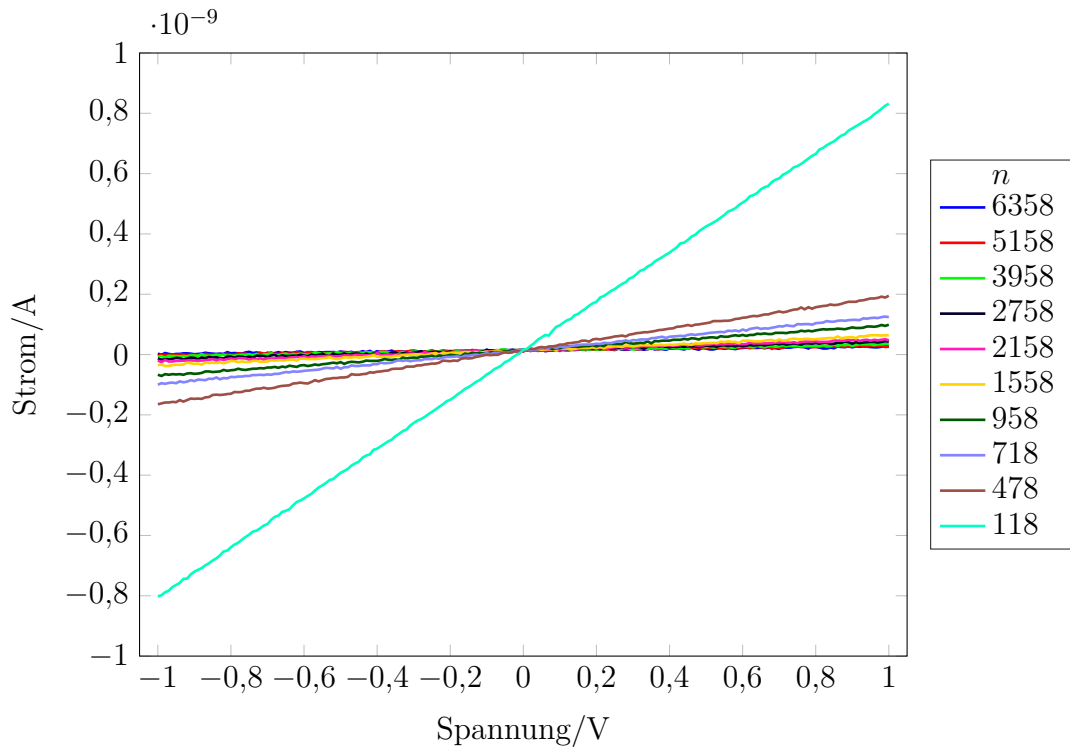
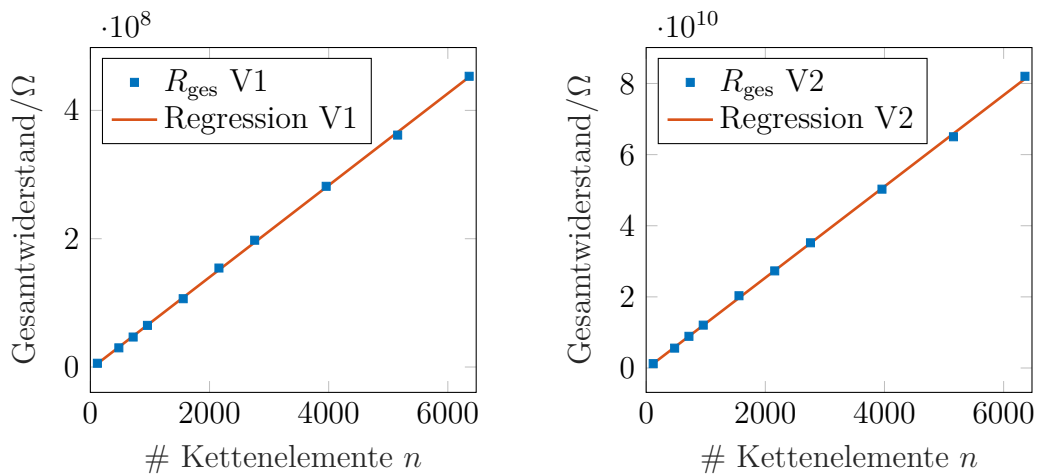


Abbildung 8.4: Strom-Spannungskennlinie im Bereich -1 V bis 1 V von Widerstandsketten verschiedener Anzahl von Kettenelementen n mit TiN ohne Haftschiicht (V2).



(a) Version 1 mit TiN-Haftschiicht.

(b) Version 2 ohne Haftschiicht.

Abbildung 8.5: Gesamtwiderstand der Widerstandsketten in Abhängigkeit der Anzahl der Kettenelemente n mit Regressionsgeraden für V1 und V2.

4191,7 Ω für V1 und 4224,4 Ω für V2 bei 118 KE. Daraus folgt ein Widerstand von 35,5 Ω /KE für V1 und 35,8 Ω /KE für V2. Die gemessenen Widerstandswerte liegen um mehrere Größenordnungen höher als die theoretisch berechneten Widerstände. Sowohl bei V1 als auch bei V2 scheint folglich der Kontaktwiderstand einen dominanten Anteil auszumachen.

Werden die hier gezeigten Messungen mit Ergebnissen von Allani [80] verglichen, kann ein großer Anstieg des Gesamtwiderstands eines Kettenelementes festgestellt werden. Die von Allani [80] untersuchten Widerstandsketten haben Stege der Abmessungen 1 μm x 3,4 μm , die durch Säulen mit einem äußeren Durchmesser von 460 nm und einer Höhe von 2 μm verbunden werden. Bei der Herstellung der Teststrukturen in [80] wurde von einer Haftschrift aus TiN abgesehen, sodass die Herstellung dem Materialaufbau von V2 entspricht. Durch die geringere Breite der Stege und des kleineren Durchmessers der Säulen ist von einem größeren Widerstand auszugehen. Jedoch ergibt sich aus diesen Messungen ein durchschnittlicher Widerstand einzelner Kettenelemente von 3,76 k Ω . Dieser Widerstand entspricht lediglich ca. 5 % des für V1 gemessenen Widerstands von 71,61 k Ω . Verglichen mit den berechneten Widerstandswerten sind auch die Strukturen in [80] Faktor 100 hochohmiger, sodass auch hier die Kontaktwiderstände einen Einfluss haben.

Um eine Ursache für den erhöhten Widerstand der Teststrukturen zu ermitteln, werden die Widerstandsketten der Version 1 im Querschnitt mittels STEM und EDX untersucht (siehe Abbildung D.1 im Anhang). Hier ist zu erkennen, dass zwischen den TiN-Pads und der Ru-Schicht eine Oxidschicht liegt. Diese kann entweder durch Prozesstemperaturen während der Herstellung oder durch eine unzureichende Entfernung des Oxids über den TiN-Pads bedingt sein. Eine Entstehung von Oxiden zwischen der Grenzfläche von Ruthenium und TiN wird auch in Yun et al. [81] beschrieben. Hierbei kann diese Schicht bei einer Kontaktgröße von 0,2 μm einen Kontaktwiderstand von bis zu 10 k Ω verursachen. Somit kann die Oxidschicht zwischen TiN-Pad und Ru-Schicht für den großen Anstieg des Widerstands verantwortlich sein.

Messungen an den Widerstandbrücken

Für die Charakterisierung der Widerstandsbrücken wird eine Stromrampe von 0 μA bis 100 μA gefahren und die Spannung gemessen. Sowohl bei den Messungen

an Brückenstrukturen von V1 als auch von V2 ist zu sehen, dass das Verhalten der untersuchten Strukturen nicht linear ist und somit auch kein rein Ohm'sches Verhalten vorliegt. Es ist weiterhin zu erkennen, dass der Anteil der Nichtlinearität steigt, je weniger Säulen am Stromtransport beteiligt sind (siehe Abbildung 8.6 und Abbildung 8.7 für die Fälle $n_I = n_{II}$). Des Weiteren tritt bei V2 eine höhere Nichtlinearität auf. Im Bereich von -1 V bis 1 V ist die Strom-Spannungskennlinie von V1 für 100 Säulen auf jeder Seite der Brücke nahezu linear. Ist die Anzahl der Säulen geringer, weist die Kennlinie einen zunehmend nichtlinearen Charakter auf. Bei V2 ist die Nichtlinearität bereits maßgeblich bei 100 Säulen auf jeder Seite der Brücke zu beobachten.

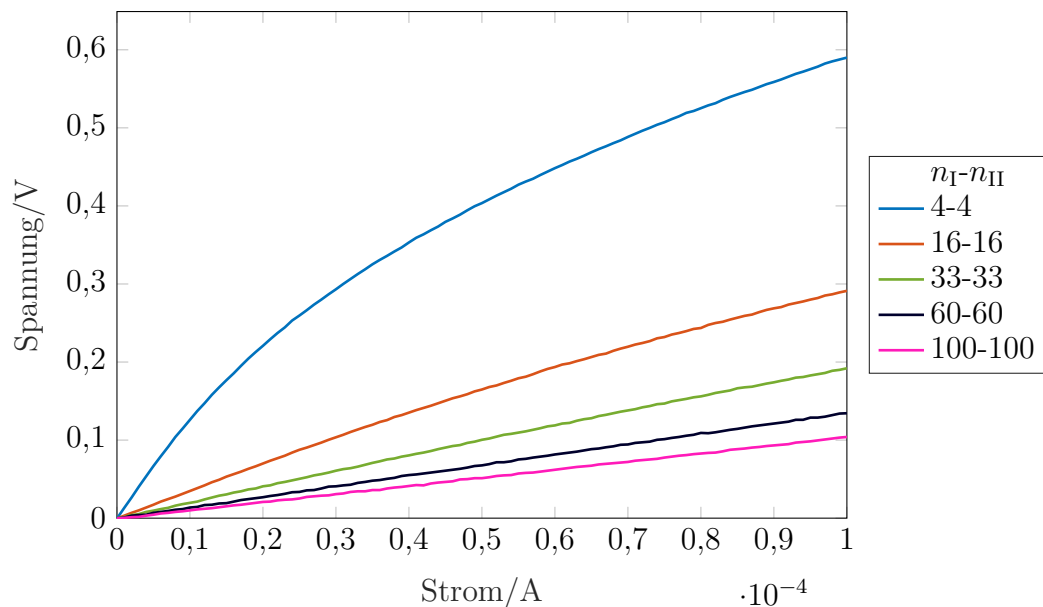


Abbildung 8.6: Spannung in Abhängigkeit des Stroms im Bereich von $0 \mu\text{A}$ bis $100 \mu\text{A}$ an Widerstandsbrücken mit verschiedener Anzahl Säulen mit TiN als Haftschrift (V1).

Die Abhängigkeit des Kennlinienverhaltens von der Anzahl der Säulen, die auf jeder Seite untereinander parallel geschaltet sind, deutet auf Nichtlinearitäten an den Kontaktflächen zwischen den TiN-Pads und den Säulen aus Ruthenium als Ursache hin. Liegen viele Säulen auf einer Seite vor, sinkt der Gesamtwiderstand des Kontaktes und wirkt sich anteilig weniger auf die Kennlinie aus, während der Einfluss wächst, je weniger Säulen vorhanden sind und somit der Kontaktwiderstandsanteil für die Kennlinie steigt. Gründe für das nichtlineare Verhalten

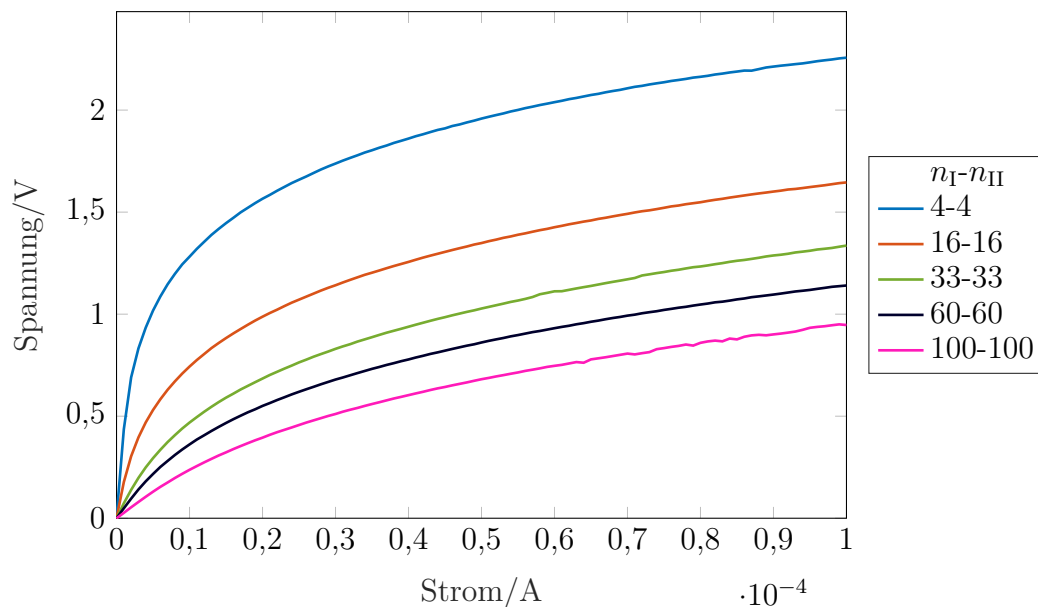


Abbildung 8.7: Spannung in Abhängigkeit des Stroms im Bereich von $0 \mu\text{A}$ bis $100 \mu\text{A}$ an Widerstandsbrücken mit verschiedener Anzahl Säulen ohne Haftschrift (V2).

können die Grenzflächen zwischen dem TiN und dem Ruthenium sein, zwischen denen nativ oder durch Prozesstemperaturen bedingt Oxide wie Titandioxid TiO_2 oder RuO_2 entstanden sein könnten. Die zuvor gezeigten EDX-Befunde für die Kontaktflächen der Widerstandsketten zwischen dem TiN und dem Ruthenium haben bereits die Anwesenheit eines Oxids bestätigt, welches dieses Verhalten verursachen kann. Ebenfalls könnte durch partielle Delamination der Schichten zueinander, Rauheiten der Schichten oder Anwesenheit von Fremdatomen (beispielsweise durch Polymerrückstände von Ätzschritten) das Verhalten bei Anlegen eines elektrischen Feldes beeinflusst werden.

Der scheinbar große Einfluss der Kontaktwiderstände auf die Messungen lässt den Schluss zu, dass das in Abbildung 8.2 dargestellte ESB um die Kontaktwiderstände erweitert werden muss. Für die isolierte Betrachtung der Kontaktwiderstände R_K und Säulenwiderstände R_S sowie des Widerstands der Brücke R_B ist es notwendig, den Widerstand der Zuleitungen zu subtrahieren. Dieser wird mittels einer Teststruktur in Form eines Mäanders aus dem verwendeten TiN definierter Länge und Breite durch den bei Raumtemperatur gemessenen spezifischen Widerstand von $1,378 \cdot 10^{-6} \Omega\text{m}$ auf $420,06 \Omega$ abgeschätzt. Werden die

Tabelle 8.1: Übersicht über die Widerstandskomponenten der Brückenstrukturen für V1 und V2.

	V1	V2
$2 \cdot (R_K + R_S)$	35 163,25 Ω	124 950,42 Ω
R_B	333,71 Ω	8519,99 Ω
$\frac{R_B}{2 \cdot (R_K + R_S)}$	0,95 %	6,81 %

Gesamtwiderstände, abzüglich der Zuleitungen, beispielhaft für 100 μA und die Fälle $n_I = n_{II}$ betrachtet, kann die Beziehung

$$R_{x-x} = R \left(\frac{1}{x} \right) = \frac{1}{x} \cdot 2 \cdot (R_K + R_S) + R_B, \quad (8.2)$$

als Geradengleichung mit R_B als y-Achsenabschnitt und $2 \cdot (R_K + R_S)$ als Steigung interpretiert werden. Die mittels linearer Regression angenäherten Werte für Raumtemperatur sind in Tabelle 8.1 aufgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass R_B nur einen geringen Anteil gegenüber dem Widerstand der Säulen und der Kontakte ausmacht. Dieser beträgt bei V1 0,95 % und bei V2 6,81 %. Grundsätzlich ist für die Messungen an den Heizern die günstigste Konfiguration, wenn der Heizer selbst den größten Anteil des Widerstandes ausmacht und der Kontaktwiderstand nur geringfügig die Messungen beeinflusst. Bei der Betrachtung der Widerstandsanteile der Brückenstrukturen zeigt V2 zwar absolut die größeren Widerstände, anteilig scheint die Brücke hier aber einen größeren Anteil im Gesamtwiderstand zu besitzen als V1, wodurch das Vermessen der Heizern mit brennbaren Gasen anhand von V2 zunächst naheliegt.

Da das Layout der Brückenstrukturen bekannt ist, kann näherungsweise der spezifische Widerstand des Rutheniums ρ_{Ru} ermittelt und hierdurch der Widerstand der Säulen R_S durch

$$\rho_{Ru} = R_B \cdot \frac{A}{l}, \quad (8.3)$$

mit A als Querschnittsfläche der Brücke und l als Länge der Brücke bestimmt werden. Durch Kenntnis von R_S lässt sich dann über

$$R_K = \frac{m_{\text{reg}}}{2} - R_S, \quad (8.4)$$

mit m_{reg} als die Steigung der Regressionsgerade der Kontakwiderstand berechnen. Werden im Folgenden die Brückenstrukturen auf verschiedene Temperaturen erwärmt, kann durch die oben genannten Rechnungen die Widerstandsänderung der einzelnen Widerstände abgeschätzt werden. Auch hier ist es notwendig, den Widerstand der Zuleitung herauszurechnen. Hierzu wird auch die zuvor genannte Mäanderstruktur bei verschiedenen Temperaturen vermessen. Die hieraus resultierenden spezifischen Widerstände bei den jeweiligen Temperaturen sind in Abbildung 8.8 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass das TiN ab 200 °C ein instabiles Verhalten ausweist, während bei geringeren Temperaturen ein positiver TCR vorliegt.

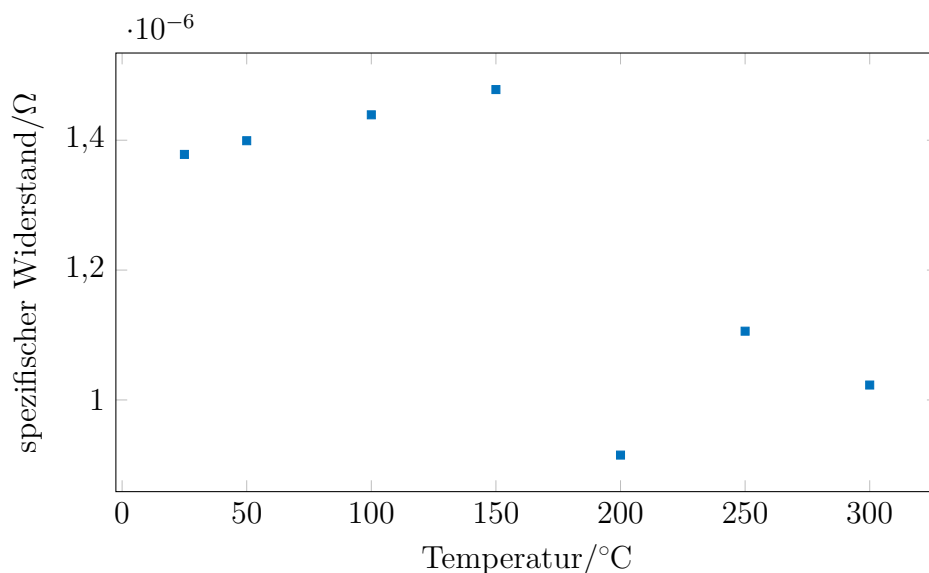
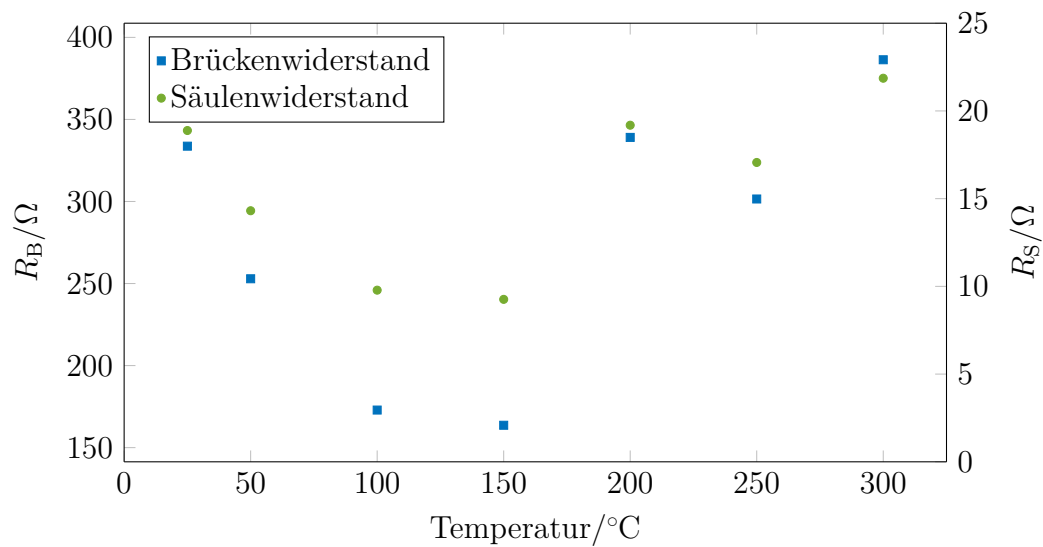
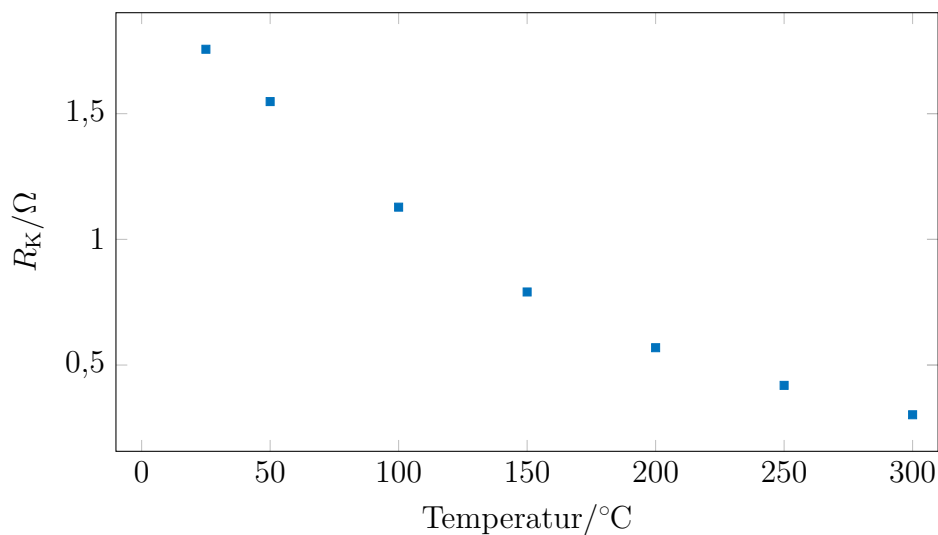


Abbildung 8.8: Spezifischer Widerstand vom TiN in Abhängigkeit der Temperatur.

Die daraus berechneten Zuleitungswiderstände werden von den Gesamtwiderständen bei $I=100\ \mu\text{A}$ abgezogen und die einzelnen Widerstandskomponenten der Widerstandsbrücken abgeschätzt. Für V1 zeigt sich ein instabiles Verhalten der Widerstände R_B und R_S , während sich aus den Kontaktwiderständen unterschiedlicher Temperatur ein negativer TCR von etwa $-3 \cdot 10^{-3}\ 1/\text{K}$ ergibt (siehe Abbildung 8.9). Bei der Bestimmung der einzelnen Widerstände ist zu beachten, dass bei V1 die TiN-Haftschrift unterhalb der Brückenstruktur nicht in den Berechnungen berücksichtigt wird. Zum einen kann diese das instabile Verhalten des Brückenwiderstands bedingen, zum anderen stellt es eine Fehlerquelle für die



(a) Brücken- und Säulenwiderstand in Abhängigkeit der Temperatur. $\cdot 10^4$



(b) Kontaktwiderstand in Abhängigkeit der Temperatur.

Abbildung 8.9: Abgeschätzte Widerstände R_B , R_S und R_K der Widerstandsbrücken von V1 in Abhängigkeit der Temperatur.

Abschätzung des Säulenwiderstandes dar. An den senkrechten Kanten der Säulen ist keine oder eine viel geringere Dicke der Haftschrift zu erwarten.

V2 hingegen ergibt ein instabiles Verhalten des Kontaktwiderstandes während die Widerstände R_B und R_S mit steigender Temperatur sinken (siehe Abbildung D.2 im Anhang). Das Verhalten von R_B und R_S entspricht nicht der Erwartung.

tung. Die Vermessung einer glatt abgeschiedenen, 50 nm dicken Rutheniumschicht bei verschiedenen Temperaturen hat einen für den Bereich 25 °C bis 450 °C stabilen, positiven TCR von etwa $2 \cdot 10^{-3} \text{ 1/K}$ ergeben. Dementsprechend ist für R_B und R_S ebenfalls ein steigender Widerstand bei erhöhter Temperatur zu erwarten. Das widersprüchliche Verhalten dieser Widerstände lässt vermuten, dass sich die einzelnen Widerstände nicht vollkommen voneinander trennen lassen und die Abschätzungen entsprechend zu fehlerbehaftet sind, um fundierte Aussagen über das Verhalten der einzelnen Widerstände in Abhängigkeit der Temperatur zu treffen. Nichtsdestotrotz lässt sich sowohl aus dem Gesamtwiderstand als auch aus den einzelnen Widerständen feststellen, dass es einen dominanten Teil im Gesamtwiderstand gibt, welcher in Summe das Verhalten eines negativen TCRs erzeugt.

Da durch die Messungen an den Teststrukturen gezeigt wurde, dass der Widerstandswert, und damit vor allem der Anteil des Kontaktwiderstandes, durch mehr Säulen zur Verbindung der Pads mit zu messenden, freistehenden Brücken verringert werden kann, werden im Folgenden vor allem die diagonal aufgehängten Heizerstrukturen untersucht. Diese sind mittels elliptischer Säulen aufgehängt und besitzen somit eine breitere Kontaktfläche, welche den Kontaktwiderstand erniedrigt.

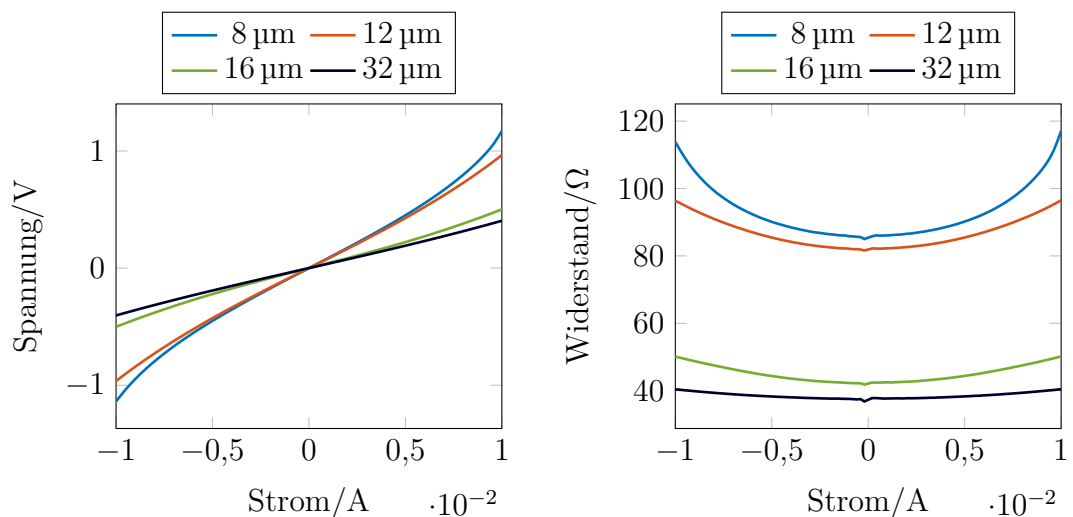
8.1.3 Messungen an uneingekapselten Heizerstrukturen

Bevor Messungen mit brennbaren Gasen durchgeführt werden, erfolgt zunächst eine elektrische Charakterisierung der zu untersuchenden Heizerstrukturen. Hierzu wird zuerst der Einfluss der Heizergrößen auf den Widerstand betrachtet und nachfolgend der Einfluss der Säulenform und Aufhängung ermittelt. Die Messungen werden hier ausschließlich an den Gitterstrukturen durchgeführt.

Anhand der Kontaktierung einzelner Heizer, verschiedener Größen mit diagonalem Anschluss, wird je eine Kennlinie von -10 mA bis 10 mA pro Heizergröße aufgenommen. Wie in Abbildung 8.10 und Abbildung 8.11 zu sehen, sinkt der Widerstand bei wachsender Heizergröße. Dieses Verhalten ist durch die größere Kontaktfläche der breiteren elliptischen Säulen bedingt sowie durch die steigende Breite der Zuleitungen und der Heizerstruktur selbst. Wie auch bei der Charakterisierung der Teststrukturen ist ein größerer Widerstand bei V2 zu beobachten, bei der die Haftsicht aus TiN fehlt.

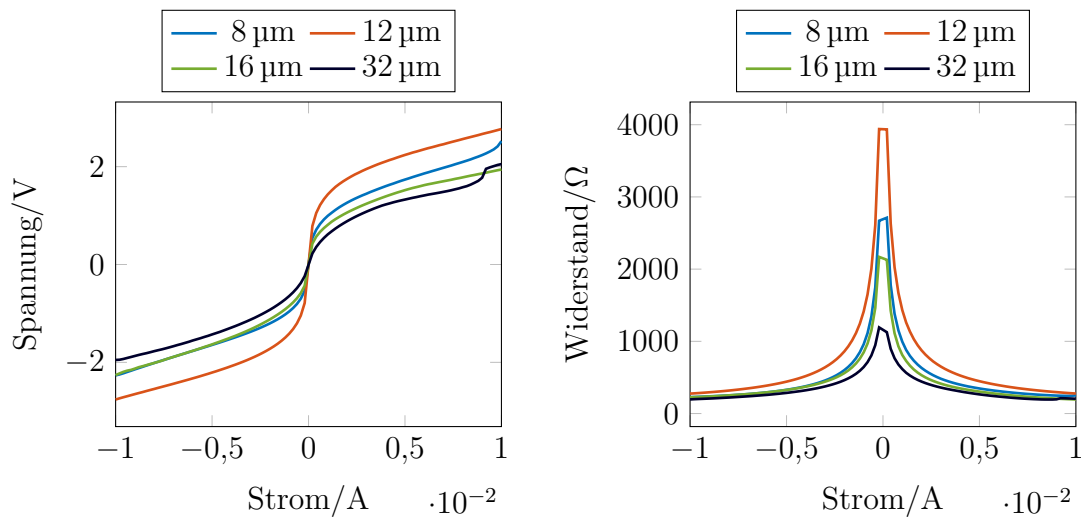
Dass die Säulenform und demnach die Fläche der Kontakte einen großen Einfluss auf den Gesamtwiderstand der Heizerstrukturen haben, zeigt auch die Messung an verschiedenen Säulenformen und Anschlüssen bei gleicher Heizergröße (siehe Abbildung 8.12, hier am Beispiel eines Heizers der Größe $12\ \mu\text{m}$) von V1. Die Verwendung ausschließlich runder Säulen weist einen Widerstand von $194,4\ \Omega$ bei einem Strom von $5\ \text{mA}$ auf. Die gerade und diagonal angeschlossenen Heizer mit elliptischen Säulen liegen hingegen mit Widerständen von $92,5\ \Omega$ respektive $85,5\ \Omega$, ebenfalls bei einem Strom von $5\ \text{mA}$, näher beieinander (vergleiche Layoutvarianten in Abbildung 4.12).

Wird weiterhin bei gleicher Heizergröße eine unterschiedliche Anzahl von Heizern in Reihe betrieben, ist zu sehen, dass sich der Widerstand bei V1 mit annähernd gleichem Offset erhöht und somit alle Heizer einen vergleichbaren Widerstand aufweisen (siehe Abbildung 8.13). Tabelle 8.2 zeigt die Widerstände der verschiedenen Heizeranzahlen bei $5\ \text{mA}$ und den jeweils berechneten Widerstand für einen einzelnen Heizer. Der Widerstandsunterschied des einzelnen Heizers zu den berechneten Werten aus der Messung mehrerer Heizer kann durch den Widerstand der Zuleitungen verursacht werden, welcher bei jeder Messung als Offset zu den Heizerwiderständen auftritt und somit bei einem einzelnen Heizer stärker ins



(a) Spannung in Abhängigkeit vom Strom. (b) Widerstand in Abhängigkeit vom Strom.

Abbildung 8.10: Kennlinien von diagonal angeschlossenen Gitterheizern in verschiedenen Größen von V1.



(a) Spannung in Abhängigkeit vom Strom. (b) Widerstand in Abhängigkeit vom Strom.

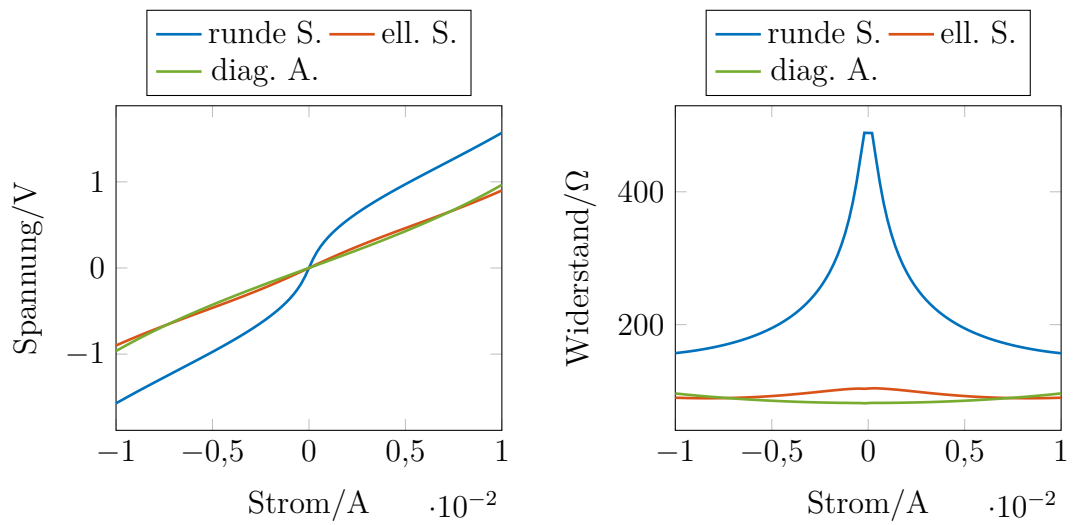
Abbildung 8.11: Kennlinien von diagonal angeschlossenen Gitterheizern in verschiedenen Größen von V2.

Gewicht fällt. Die Widerstände von V2 bezogen auf einzelne Heizer unterliegen größeren Schwankungen (siehe Abbildung 8.14).

Allgemein ist durch die oben gezeigten Messungen zu beobachten, dass die Heizer von V1 bei steigendem Strom sowohl eine Erhöhung des Widerstandes als auch der Spannung aufweisen. Heizer von V2 hingegen zeigen einen sinkenden Widerstand bei steigendem Strom, während die Spannung ansteigt. Das unterschiedliche Verhalten ist ein erneuter Hinweis darauf, dass der Einfluss des Kontaktwiderstandes bei den beiden Versionen jeweils anders gewichtet ist und somit unterschiedliche Kennlinien resultieren.

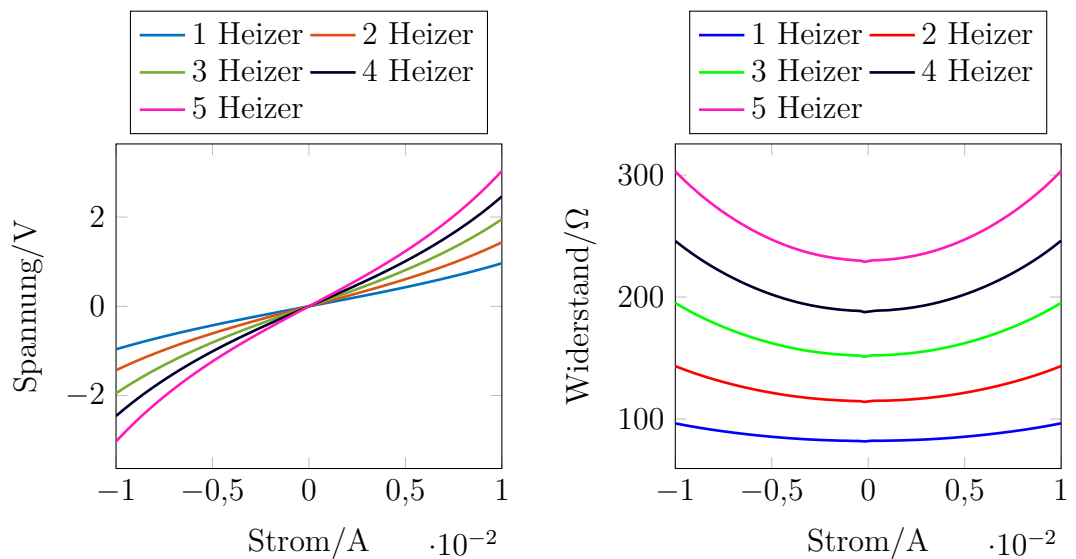
Da für die elliptischen Säulen keine Teststrukturen vorliegen, um ähnlich der Brückenstrukturen ebenfalls aus dem Gesamtwiderstand den Kontaktwiderstand vom Säulenwiderstand und Heizerwiderstand zu trennen und abzuschätzen, kann hier keine Aussage getroffen werden, zu welchem Anteil die Kontaktwiderstände in den Gesamtwiderstand eingehen.

Um allerdings das Widerstandsverhalten in Abhängigkeit der Temperatur und hinsichtlich des TCRs zu untersuchen, werden die Heizerstrukturen beider Versionen mithilfe des beheizbaren Chucks bei verschiedenen Temperaturen vermessen. Es werden hier zwei 12 μm -Heizer in Reihe mit einem Strom von -1 mA bis 1 mA



(a) Spannung in Abhängigkeit vom Strom. (b) Widerstand in Abhängigkeit vom Strom.

Abbildung 8.12: Kennlinien von Heizern der Größe $12\ \mu\text{m}$ mit runden Säulen, elliptischen Säulen und diagonalen Anschlüssen der V1.

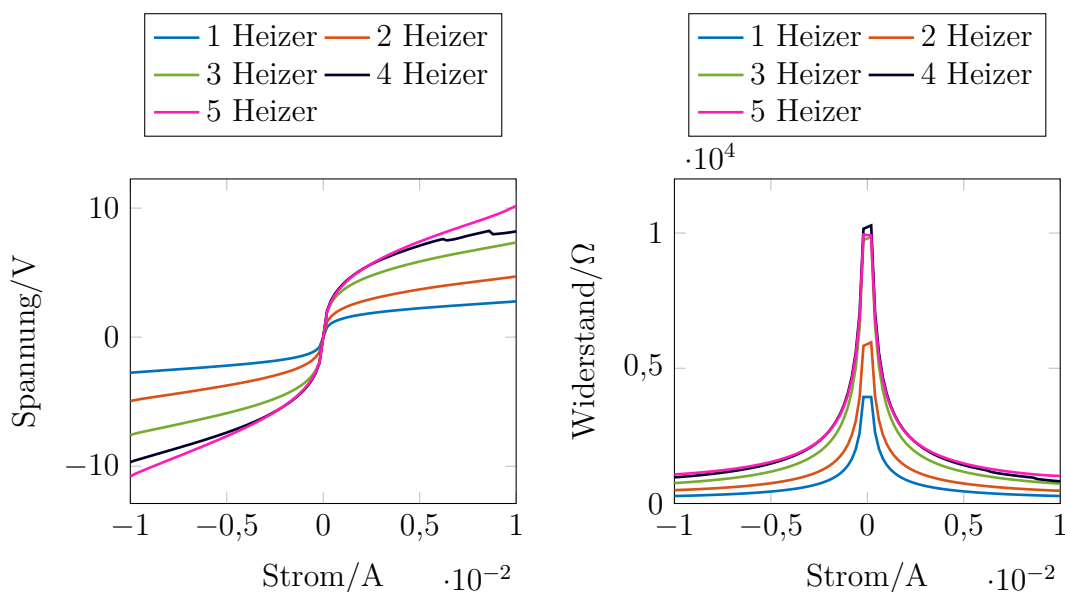


(a) Spannung in Abhängigkeit vom Strom. (b) Widerstand in Abhängigkeit vom Strom.

Abbildung 8.13: Strom-Spannungskennlinie für verschiedene Anzahlen $12\ \mu\text{m}$ -Heizer von V1.

betrieben (Widerstand in Abhängigkeit des Stromes bei verschiedenen Temperaturen in Abbildung D.3 für V1 und Abbildung D.4 für V2 im Anhang). Der Strom wird bewusst niedrig gewählt, damit die Heizer möglichst wenig zusätzlich durch den Strom geheizt werden. In Abbildung 8.15 ist der durchschnittliche Widerstand bei verschiedenen Temperaturen beim Aufheizen und Herunterkühlen aufgetragen sowie die dazugehörige Regressionsgerade. In Abbildung 8.15 (a) ist außerdem zum Vergleich die Gerade ausgehend vom am Ruthenium ermittelten TCR von $2 \cdot 10^{-3} \text{ 1/K}$ dargelegt. Für V1 ergibt sich ein positiver TCR von $1,15 \cdot 10^{-3} \text{ 1/K}$ und für V2 ein negativer TCR von $-1,43 \cdot 10^{-3} \text{ 1/K}$. Die Abweichungen der TCRs von dem der 50 nm dicken Rutheniumschicht sind basierend auf den Messungen an den Widerstandsbrücken durch den Einfluss der Kontaktflächen zwischen TiN-Pad und Ruthenium zu begründen.

Verglichen mit den Widerstandsbrücken hat der Kontaktwiderstand wie erwartet einen geringeren Einfluss auf den Gesamtwiderstand, indem hier eine größere Kontaktfläche vorliegt, die den Kontaktwiderstand senkt. Für V1 ist der Einfluss sogar so gering, dass sich beim Aufheizen der Chips ein positiver TCR zeigt. Bei



(a) Spannung in Abhängigkeit vom Strom. (b) Widerstand in Abhängigkeit vom Strom.

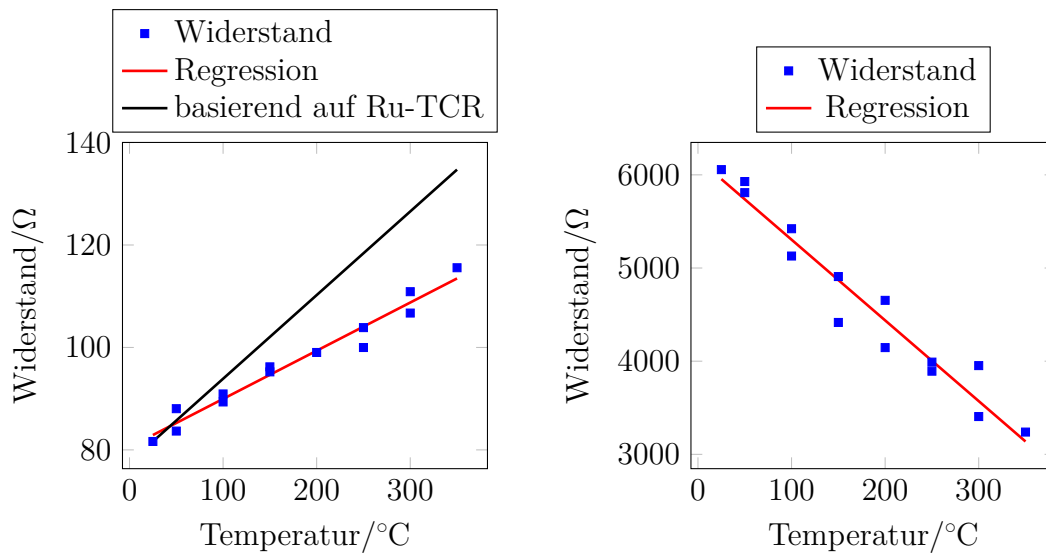
Abbildung 8.14: Strom-Spannungskennlinie für verschiedene Anzahlen 12 μm -Heizer von V2.

Tabelle 8.2: Widerstände in Abhängigkeit der Anzahl der Heizer für 12 μm -Heizer für V1 und V2.

Version	# Heizer	Gesamtwiderstand/ Ω	Widerstand einzelner Heizer/ Ω
V1	1	85,5	85,5
	2	121,5	60,75
	3	162,2	54,1
	4	202,1	50,5
	5	247,1	49,42
V2	1	447,9	447,9
	2	739,7	369,9
	3	1171,4	390,5
	4	1417,7	354,4
	5	1480,4	296,1

sämtlichen Strukturen von V2 zeigt sich wiederum ein negativer TCR, sodass hier ein größerer Anteil durch den Kontaktwiderstand anzunehmen ist. Während die Messungen an den Widerstandsbrücken die Annahme zugelassen haben, dass der Anteil des Brückenwiderstandes bei V2 größer ausfällt als bei V1, weisen die Messungen an den Heizern bei unterschiedlichen Temperaturen darauf hin, dass der Einfluss durch die Kontakte bei V1 deutlich stärker gesenkt wurde.

Da durch die Verwendung der Haftschrift bei V1 die Rutheniumschicht des Heizers, wie in Kapitel 5.2 beschrieben, weniger Blasen aufweisen und bei der Prozessierung außerdem auf die Abscheidung weniger Zyklen Al_2O_3 vor der Rutheniumabscheidung verzichtet wurde, wird V1 für die Messungen unter Gasbeaufschlagung favorisiert. Transiente Messungen an Heizern von V2 zeigen außerdem, dass es über die Zeit immer wieder zu Widerstandssprüngen kommt (siehe Abbildung 8.16). Damit verhalten sich die Heizer von V2 gegenüber den Sensoren von V1 elektrisch deutlich instabiler, was Gasmessungen erschwert.



(a) Widerstandswerte für V1.

(b) Widerstandswerte für V2.

Abbildung 8.15: Widerstände in Abhängigkeit von der Temperatur für zwei 12 μm -Heizer in Reihe von V1 und V2 mit Regressionsgerade zur Bestimmung des TCR.

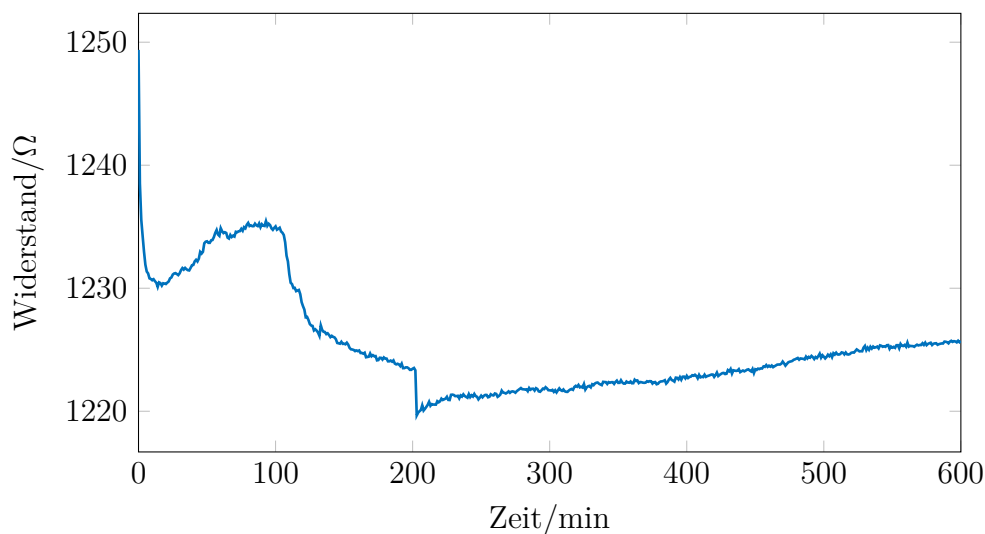


Abbildung 8.16: Transienter Widerstandsverlauf von acht uneingekapselten Heizen in Reihe von V2. Die Größe der Heizer beträgt 12 μm . Über die Messdauer von 600s stellt sich kein stabiler Widerstandswert ein, immer wieder treten Widerstandsänderungen und -sprünge auf.

8.2 Gasmessungen

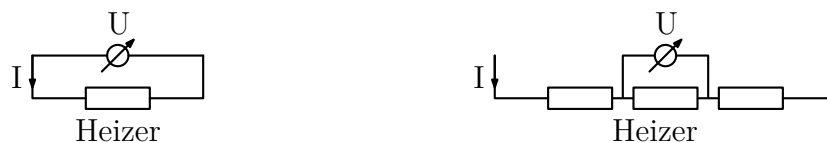
Nach der elektrischen Charakterisierung werden die uneingekapselten Heizer als thermokatalytische Sensoren unter Gasatmosphäre vermessen. Im Folgenden werden zunächst die verwendeten Messmethoden vorgestellt und daraufhin die Ergebnisse der Gasmessungen an den Sensoren mit TiN-Haftschrift (V1) präsentiert.

8.2.1 Messmethode

Erste Messungen werden mit einzelnen Chips am Spitzenmessplatz durchgeführt. Dazu wird die gewünschte Anzahl Heizer entweder für eine Zweileitermessung oder Vierleitermessung kontaktiert (siehe Abbildung 8.17). Alle Messungen werden mithilfe von SMUs eines Parameter Analyzers durchgeführt. Hierbei wird ein konstanter Strom in Abhängigkeit von der HeizergroÙe eingepreÙt und die Spannung in einer transienten Messung aufgenommen. Durch die Vierleitermessung wird der Einfluss der Zuleitungen vernachlässigbar klein, sodass in dieser Konfiguration lediglich der Widerstand des Heizers, der Säulen und die Kontaktwiderstände aufgenommen werden. Für Vierleitermessungen wird der Strom der SMUs zur Spannungsmessung auf Null gesetzt.

Um zu prüfen, ob eine Reaktion auf brennbare Gase erfolgt, wird die Probe sowohl mit brennbaren als auch inerten Gasen beaufschlagt.

Zusätzlich werden die Chips in ein Gehäuse, Dual in-line (DIL), gebondet und mittels eines Sockels in einer verschließbaren Box vermessen (siehe Abbildung 8.18). Durch elektrische Durchführungen können die Chips über SMUs angesteuert werden und Gase durch das Verschließen des Behältnisses am Sensor gehalten werden.



(a) Aufbau der Zweileitermessung an Heizer-elementen. (b) Aufbau der Vierleitermessung an Heizer-elementen.

Abbildung 8.17: Kontaktierung der Heizer am Spitzenmessplatz für eine Zweileitermessung und Vierleitermessung. Die Anzahl der vermessenen Heizer in Reihe kann individuell gewählt werden.

Für Messungen definierter Gaskonzentrationen können die gebondeten Chips außerdem in eine Messkammer verbaut werden. Über elektrische Durchführungen wird der Chip mittels eines Parameter Analyzers angesteuert. Über Zuleitungen mit Ventilen kann die Kammer zunächst evakuiert und nachfolgend ein Prüfgas in die Kammer geleitet werden (siehe Abbildung 8.19). Die Testkammer lässt sich des Weiteren über einen Deckel öffnen, sodass statt Prüfgas auch Umgebungsluft in die Kammer geleitet werden kann.

8.2.2 Ergebnisse

Messungen am Spitzenmessplatz

Für die Messungen am Spitzenmessplatz werden die Proben Isopropanol (IPA) und Butan ausgesetzt. Um die Reaktion der Sensoren bei Anwesenheit von brennbaren Gasen mit dem Einfluss von auf den Sensor strömender Luft zu vergleichen wird weiterhin trockene Luft über einen Schlauch auf die Probe geleitet. Der für die Messungen eingeprägte Strom orientiert sich an den Temperaturmessungen und dem daraus resultierenden TCR in Abbildung 8.15 (a) und wird annähernd so gewählt, dass die jeweiligen Heizer verschiedener Größen auf etwa 300 °C erwärmt werden. In Tabelle 8.3 ist eine Übersicht über die abgeschätzten Werte dargestellt.

Bei der Beaufschlagung der Proben mit Butan mittels GaslötKolben sowie mit IPA-Dampf ist ein Abfall des Widerstandes zu sehen. Ein gegenteiliger Effekt tritt bei der Nutzung von trockener Luft auf. Am Beispiel von vier 12 µm-Heizern in Reihe, die in einer Zweileitermessung mit einem konstanten Strom von 10 mA

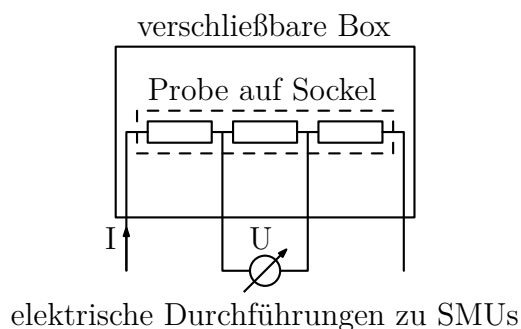


Abbildung 8.18: Messaufbau für aufgebaute Chips in DIL-Gehäuse mit elektrischen Durchführungen.

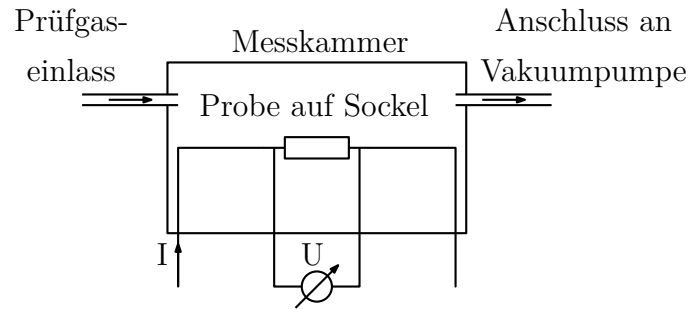


Abbildung 8.19: Messaufbau für die Durchführung von Gasmessungen am Beispiel einer Zweileitermessung.

betrieben werden, ist in Abbildung 8.20 ein Widerstandsabfall durch die Beaufschlagung mit Butan von bis zu $2,5 \Omega$ zu sehen. Für die Reaktion auf IPA-Dampf wird die Senkung des Widerstands um durchschnittlich $0,4 \Omega$ und durch den Einfluss von trockener Luft ein Widerstandsanstieg von etwa $0,4 \Omega$ beobachtet.

Der Widerstandsabfall als Reaktion auf die brennbaren Gase/Dämpfe entspricht nicht der simplifizierten Erwartung durch den TCR von Ruthenium. Durch die katalytisch unterstützte Oxidation der brennbaren Gase ist mit einer Erwärmung und somit bei einem positiven TCR von Ruthenium mit einer Erhöhung des Widerstands zu rechnen. Durch die Einwirkung der trockenen Luft kann eine abkühlende Wirkung und ein damit einhergehender Abfall des Widerstands erwartet werden. Die in Kapitel 8.1 gezeigten Ergebnisse lassen den Einfluss des negativen TCRs durch den Kontaktwiderstand als Ursache des Widerstandsverhaltens bei Anwesenheit brennbarer Gase vermuten.

Die Durchführung einer Vierleitermessung über drei $12 \mu\text{m}$ -Heizer in Reihe zeigt für die Anwesenheit von Butan und IPA ebenfalls einen Widerstandsabfall

Tabelle 8.3: Angelegte Ströme in Abhängigkeit der Heizergroße für V1 für eine Heizertemperatur von 300°C .

Heizergroße	Strom
$8 \mu\text{m}$	7,9 mA
$12 \mu\text{m}$	10 mA
$16 \mu\text{m}$	14 mA

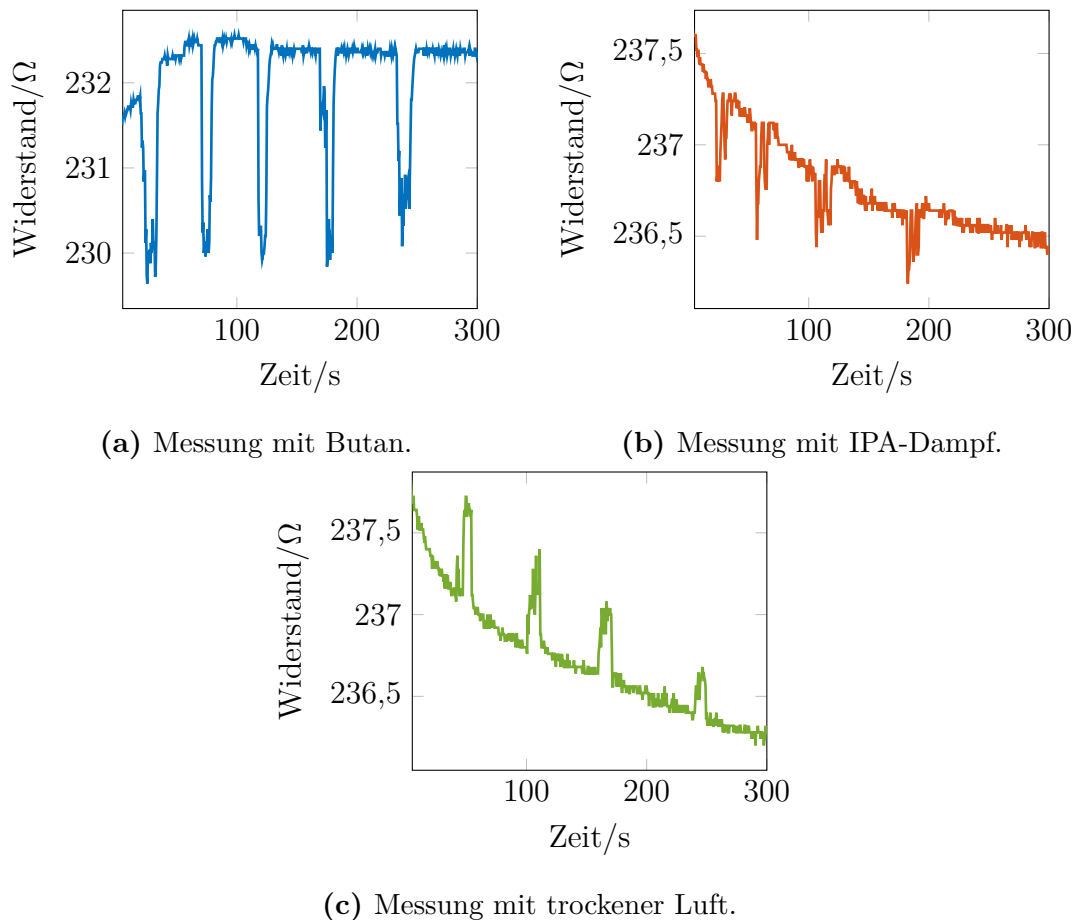


Abbildung 8.20: Zweileitermessung am Spitzenmessplatz mit vier $12\ \mu\text{m}$ -Heizern der V1 in Reihe und einem konstanten Strom von 10 mA.

(siehe Abbildung 8.21). Der Einfluss der trockenen Luft ist hingegen nicht deutlich erkennbar.

Aus Vergleichsmessungen mit Butan und Luft zwischen Heizern mit diagonalen Anschlüssen und elliptischen Säulen mit gerade angeschlossenen Heizer mit ausschließlich runden Säulen ist außerdem zu erkennen, dass die Widerstandsänderung mit dem Gesamtwiderstand der gemessenen Struktur skaliert. Die beaufschlagten Gase sind durch Nutzung eines Feuerzeugs bzw. eines Gaslötkolbens nicht genau in ihrer Konzentration einstellbar. Dennoch kann qualitativ festgestellt werden, dass die Heizervariante mit runden Säulen gegenüber der diagonal angeschlossenen Variante einen etwa dreimal so großen Gesamtwiderstand besitzt, während die Widerstandsdifferenz ebenfalls mit etwa Faktor drei skaliert wird (siehe Abbildung im Anhang D.5). Durch die runden Säulen resultiert ein

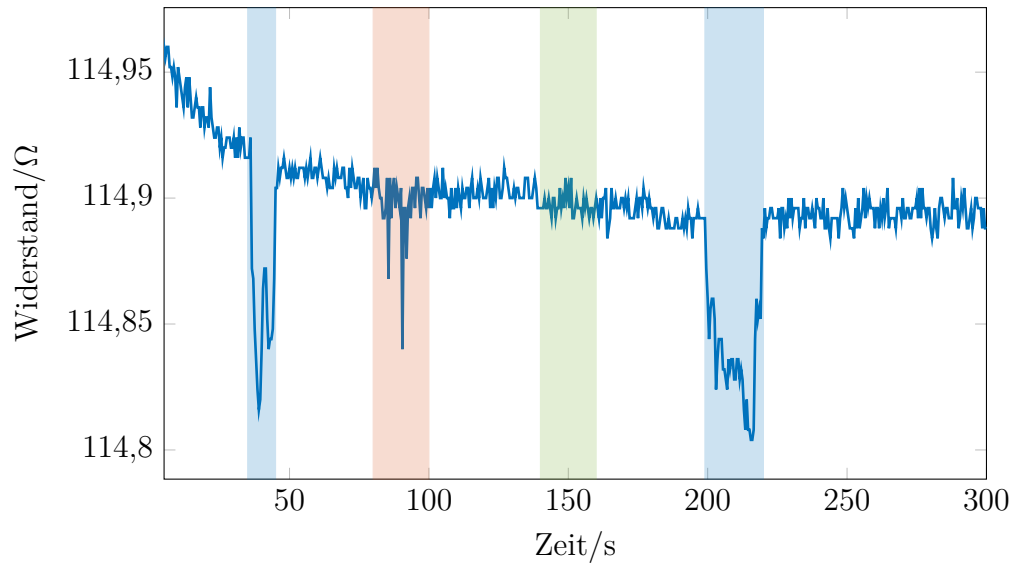


Abbildung 8.21: Vierleitermessung am Spitzenmessplatz mit $12\ \mu\text{m}$ -Heizern, einem konstanten Strom von $10\ \text{mA}$ über fünf Heizer und einer Spannungsmessung an den inneren drei Heizern. Die Begasung mit verschiedenen Stoffen ist farblich markiert (Butan: blau, IPA: rot, trockene Luft: grün).

größerer Kontaktwiderstand. Je mehr also der Kontaktwiderstand bei den Messungen dominiert, desto mehr beeinflusst der negative TCR der Kontaktwiderstände zwischen Ruthenium und TiN die Messung.

Messungen an aufgebauten Proben

Um auszuschließen, dass die gemessene Reaktion durch eine unbeabsichtigte Kühlung des Sensors mittels Dekompression des aus dem Gasbehälter tretenden Gases oder mittels einer erzeugten Gasströmung erzeugt wird, erfolgen weitere Messungen an aufgebauten Chips in einem verschließbaren Behältnis. Es werden hier ebenfalls transiente Vierleitermessungen durchgeführt, bei denen die Kammer im Wechsel mit Butan beziehungsweise IPA geflutet wird. Das Behältnis bleibt hier nach verschlossen und wird nach definierter Zeit wieder geöffnet. Sowohl beim Butan als auch beim IPA ergibt sich wieder ein Widerstandsabfall. Der Widerstand nimmt erst nach Öffnen der Kammer wieder seinen ursprünglichen Wert an (siehe Abbildung 8.22).

Weiterhin werden Messungen mittels des in Abbildung 8.19 beschriebenen Messaufbaus und einem Prüfgas bestehend aus synthetischer Luft und 1 Vol.-

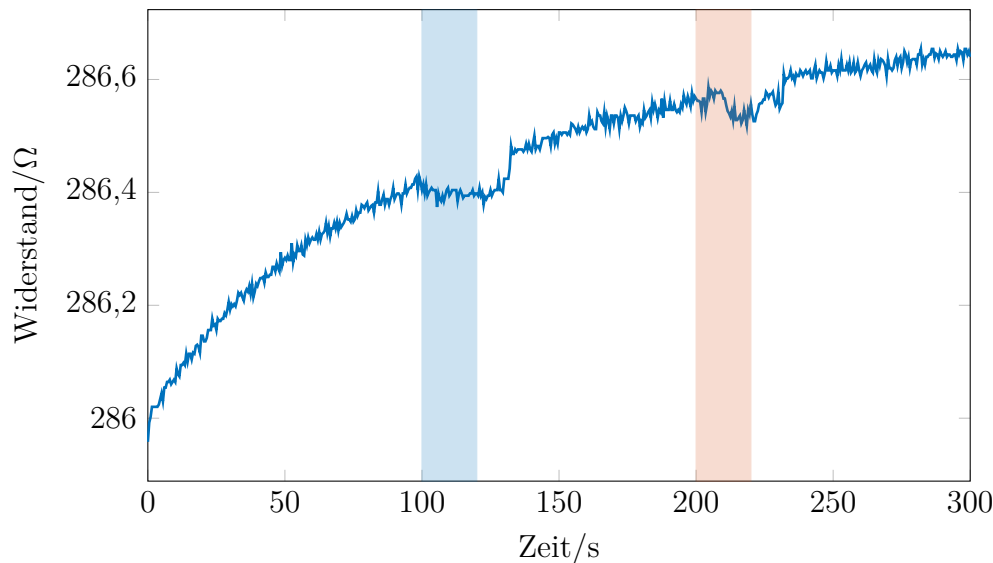


Abbildung 8.22: Vierleitermessung an aufgebautem Chip mit $16\ \mu\text{m}$ -Heizern, einem konstanten Strom von 10 mA über sieben Heizer und einer Spannungsmessung an den inneren fünf Heizern. Die Begasung mit verschiedenen Stoffen ist farblich markiert (Butan: blau, IPA: rot). Die Kammer wird bei 130 s und 230 s geöffnet.

% Methan durchgeführt. Um die Signale mit einem Zustand ohne Einfluss brennbarer Gase und Luftfeuchtigkeit gegenüber dem Prüfgas zu vergleichen, wird die Messkammer zunächst evakuiert und nachfolgend mit trockener Luft geflutet. Dazu wird die trockene Luft an den Einlass der Messkammer angeschlossen und das Gasauslassventil zum Spülen mit der trockenen Luft geöffnet. Damit in der Messkammer Atmosphärendruck herrscht, wird zunächst das Ventil am Gaseinlass verschlossen und nachfolgend das Ventil am Gasauslass. Die transiente Messung wird bei der mit trockener Luft gefüllten Messkammer und geschlossenen Ventilen gestartet. Bei 200 s wird die Messkammer bei geöffneten Ventilen mit dem Prüfgas durchflutet und die Ventile verschlossen. Bei $t=385\ \text{s}$ wird die Kammer erneut mit trockener Luft ohne Methan gefüllt. Bei Anwesenheit des Prüfgases ist ein Abfall des Widerstands sichtbar. Wird nachfolgend die Kammer erneut mit trockener Luft gefüllt, ist zunächst ein weiterer Abfall des Widerstands zu sehen, der durch den steigenden Druck beim Spülen der Kammer mit trockener Luft verursacht wird. Werden Einlassventil und Auslassventil wieder geschlossen, steigt der Widerstand auf den Ursprungswert bei Beginn der Messung.

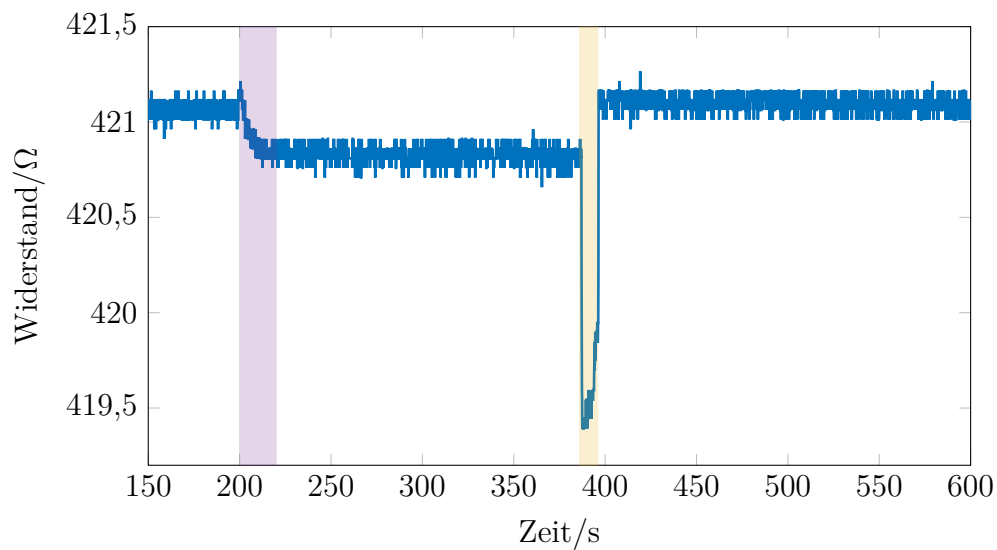


Abbildung 8.23: Zweileitermessung mit Prüfgas an $8\ \mu\text{m}$ -Heizern und einem konstanten Strom von $7,9\ \text{mA}$ über sieben Heizer in Reihe. Die Kammer wird bei $200\ \text{s}$ mit Prüfgas (lila) gefüllt und bei $385\ \text{s}$ mit trockener Luft (orange) durchflutet.

Eine Senkung des Widerstands bei Anwesenheit des brennbaren Gases deckt sich mit den vorherigen Messungen mit brennbaren Gasen und ist durch eine chemische Reaktion am Katalysator zu begründen. Da hier ein Prüfgas verwendet wird, kann aus der Messung eine Sensitivität bestimmt werden. Für die hier vermessenen sieben $8\ \mu\text{m}$ -Heizer kann aus dem sich ergebenden Spannungsabfall eine Sensitivität von ca. $1,8\ \text{mV}/\text{Vol.}\%$ Methan ermittelt werden. Pro Heizer ergibt dies eine Sensitivität von $0,26\ \text{mV}/\text{Vol.}\%$ Methan. Da die Signalausschläge dem prognostiziertem Verhalten aus den Simulationen entgegengesetzt sind, kann die Sensitivität nicht mit der abgeschätzten Sensorperformance verglichen werden. Dies ist erst möglich, wenn der Einfluss der Kontaktwiderstände auf das Sensorverhalten minimiert wurde und hierdurch eine Widerstandserhöhung bei Anwesenheit brennbarer Gase erkennbar ist.

Durch die hier präsentierten Messungen ist eine eindeutige Reaktion der uneingekapselten Sensorelemente auf brennbare Gase zu sehen, welche sich gegenüber eines kühlenden Luftstroms unterscheidet. Allein die Richtung der Widerstandsänderung ist entgegen der Erwartungen bei einem gemessenen positiven TCR der diagonal angeschlossenen Sensorelemente von V1. Hierbei ist allerdings zu

beachten, dass der TCR mittels eines Temperaturchucks ermittelt worden ist. Alle Komponenten der Sensorelemente, also Kontakte, Zuleitungen, Säulen und Heizer, befinden sich bei Messungen auf einem beheizten Chuck auf einer ähnlichen Temperatur. Wird allerdings ein Sensorelement ausschließlich elektrisch betrieben, ist vor allem mit einer Erwärmung des Heizers zu rechnen. Laut Simulationen kann davon ausgegangen werden, dass die thermische Entkopplung ausreicht, damit die Kontakte sich nahezu auf Substrattemperatur befinden. Da anhand verschiedener Messungen bereits gezeigt werden konnte, dass sich der TCR durch einen wachsenden Kontaktwiderstand ins Negative verschiebt, besitzt der Kontakt bei nahezu Raumtemperatur noch einen hohen Widerstand, der bei höheren Temperaturen drastisch gesunken wäre. Somit ist es möglich, dass sich die Gewichtungen zwischen Kontakten und Heizer durch die unterschiedlichen Temperaturen zugunsten des Kontaktwiderstandes verschieben. Erfolgt dann eine Reaktion von brennbaren Gasen am Heizer, sorgt die Erwärmung am Heizer für einen Widerstandsanstieg. Die viel geringere Temperaturdifferenz, die die Kontakte erreicht, verursacht hingegen durch den hier großen Widerstand eine absolut gesehen größere Widerstandsänderung, sodass in Summe eine Widerstandssenkung gemessen wird.

8.3 Fazit

Die elektrische Charakterisierung der hier untersuchten Teststrukturen zeigt einen großen Einfluss der Kontaktflächen zwischen TiN-Pads und dem Ruthenium auf den Gesamtwiderstand und das Linearitätsverhalten der Strukturen. Je größer die Kontaktfläche hierbei ist, desto geringer fällt der Anteil des Kontaktwiderstandes aus. Außerdem auffällig ist der bei Version 2 durchschnittlich größere Widerstand bei gleichen Strukturen gegenüber der Version 1 mit einer Haftschiicht aus TiN unter dem Ruthenium. Zwischen den Widerständen einzelner Kettenelemente der Widerstandsketten liegt nahezu ein Faktor von 180. Die Widerstandsbrücken von V2 zeigen neben einem absolut größeren Widerstand gegenüber V1 auch ein verstärktes nichtlineares Verhalten.

Die Charakterisierung der Heizer, hier im Speziellen der diagonal angeschlossenen Gitterheizer verschiedener Größen, bestätigt zum einen den größeren Widerstand der Strukturen von V2. Zum anderen lässt sich durch Messungen an den

Heizern bei verschiedenen eingestellten Temperaturen zeigen, dass bei den Proben der V1 ein positiver TCR vorliegt, während bei V2 ein negativer TCR messbar ist. Der positive TCR liegt jedoch unter dem, der an einer 50 nm-Schicht Ruthenium ermittelt wurde. Ursache dafür ist der Einfluss durch die Kontaktfläche.

Bei der nachfolgenden Messung mit brennbaren Gasen ist bei allen genutzten Messmethoden eine Reaktion auf Butan, IPA und Methan zu sehen. Da entweder kein Effekt oder ein gegenteiliges Verhalten des Widerstandes zu beobachten ist, sobald trockene Luft auf die Probe gegeben wird, ist die Signaländerung durch brennbare Gase einer katalytisch unterstützten Reaktion am Heizer zuzuordnen. Ein potentiell auftretender Kühlungseffekt durch Beaufschlagen der Sensoren mit brennbaren Gasen konnte durch Messungen an aufgebauten Chips in einer verschließbaren Kammer ausgeschlossen werden. Somit ist die grundsätzliche Funktionsfähigkeit der uneingekapselten Heizer als thermokatalytische Sensoren gegeben. Der Nachteil der Begasung mit Butan durch einen GaslötKolben oder ein Feuerzeug ist die undefinierte Gaskonzentration, die bei der Messung am Sensor vorliegt. Für die Bestimmung der Sensitivität des Sensors bezüglich bestimmter Gase sind Messungen mit definierten Gaskonzentrationen notwendig. Hierzu wurde Prüfgas bestehend aus synthetischer Luft und 1 Vol.-% Methan sowie eine evakuierbare Messkammer verwendet. Auch hier ist eine Reaktion der Sensoren auf das brennbare Gas in Form einer Widerstandssenkung zu erkennen und eine Sensitivität von etwa 0,26 mV/Vol.-% Methan pro 8 μ m-Heizer kann ermittelt werden. Diese lässt sich aufgrund des großen Einflusses der Kontaktwiderstände und des zu den Simulationen gegensätzlichen Verhaltens nicht mit den abgeschätzten Sensitivitäten vergleichen. Folglich ist eine Minimierung der Kontaktwiderstände notwendig, um den Einfluss dieser zu senken und einen mit den Simulationen vergleichbaren Zustand der Sensoren herzustellen.

Kapitel 9

Diskussion und Ausblick

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Entwicklung eines Sensors, der in Anlehnung thermokatalytischer Sensoren wie Pellistoren brennbare Gase detektieren kann. Hierzu wurden zunächst Layoutvarianten mittels Simulationen evaluiert und der Fokus auf eine Auslegung des Sensors gelegt, bei der kleine Abmessungen, eine reduzierte Leistungsaufnahme gegenüber kommerziell erhältlichen Pellistoren und eine optimierte Wärmeverteilung auf dem aktiven Bereich des Sensors priorisiert werden. Basierend auf den Vorüberlegungen wurden durch Fertigung und Untersuchung einer Sensorvariante sowie der Entwicklung einer Möglichkeit die aktive Sensorfläche zu erhöhen, das Potential der Nanopellistoren ermittelt.

Die durchgeführten Simulationen zeigen für die Verwendung eines Modells mit Gitterstruktur als Heizerdesign eine hohe Temperaturuniformität, welche bei verbreiteten Heizerlayouts wie Mäanderstrukturen oder Spiralen nicht in diesem Maße gegeben ist. Ausgehend von dieser Heizerstruktur zeigt eine Konfiguration, bei der der Heizer mit diagonalen Anschlüssen aufgehängt wird, die homogenste Wärmeverteilung mit einer Temperaturdifferenz von lediglich 20 °C auf dem Heizer. Statt der Verwendung von runden Säulen werden hier zur Minimierung der Stromdichte Säulen mit elliptischer Form eingesetzt. Durch eine Einkapselung des Heizers zur Trennung von Temperatursensor und Katalysator verschlechtert sich die Temperaturuniformität auf dem Heizer auf 29 °C. Die Abschätzung der anliegenden Wärmeleistung bei verschiedenen Konzentrationen von Methan und Butan ergibt eine Sensitivität von 13,65 mV/Vol.-% Methan, sofern je drei aktive und passive Elemente für eine halbe Wheatstone'sche Brücke verschaltet werden. Die hier erreichte Sensitivität ist mit kommerziell erhältlichen Mikropellistoren

vergleichbar. Die Leistung eines einzelnen Sensorelements beläuft sich auf etwa 11,28 mW, sodass die benötigte Gesamtleistung unterhalb der von Mikropellistoren benötigten Leistungsaufnahme liegt. Die hier durchgeführten theoretischen Untersuchungen zeigen folglich das Potential der Nanopellistoren als flexibel skalierbare Sensoren, die durch den Einsatz mehrerer in Reihe verschalteter Sensorelemente gegenüber Mikropellistoren konkurrenzfähig sein können.

Für die Fertigung verschiedener Varianten der Nanopellistoren wird ein Opferschichtverfahren eingesetzt, bei dem eine Kombination aus einem Tiefenätzverfahren und dem Einsatz von ALD-Materialien die Herstellung freistehender Strukturen ermöglicht. Anhand der Prozessierung uneingekapselter Heizer werden notwendige Optimierungen des Prozessablaufes erläutert und die resultierenden Strukturen am Beispiel freistehender, diagonal aufgehängter Gitterheizer verschiedener Größen veranschaulicht. Wie in den Simulationen wird als Heizer und Katalysatormaterial Ruthenium genutzt. Die notwendigen Prozessabwandlungen zur Herstellung vollständig eingekapselter Nanopellistoren sowie teilweise eingekapselter Nanopellistoren zur Trennung des Heizers vom Katalysator werden weiterhin vorgestellt. Dazu wird Al_2O_3 als ALD-Material genutzt. Der Vorteil aller verwendeten Prozesse zur Herstellung der Nanopellistorvarianten ist eine CMOS-Kompatibilität, wodurch die Fertigung der Sensorelemente über einer Ausleseschaltung in einem post-CMOS Prozess ermöglicht wird.

Zusätzlich zu den vorgestellten Prozessvarianten wird die Nutzbarkeit poröser Schichten zur Maximierung der aktiven Sensoroberfläche eruiert, die das Potential einer Sensitivitätssteigerung des Sensors bietet. Eine Behandlung ALD-abgeschiedener Al_2O_3 -Schichten in auf 70 °C geheiztem DI-Wasser resultiert in einer porösen Schicht, deren Wachstum über die Zeit kontrolliert werden kann, sodass weiterhin eine elektrische Isolation des Rutheniumheizers zum später deponierten Katalysator gegeben ist. REM- und STEM-Analysen weisen offene Poren mit einer Porengröße im Bereich von 100 nm in der vollen Tiefe nach. Die Beschichtung mit 320 Zyklen Ruthenium erzeugt eine dünne, geschlossene Katalysatorschicht, die eine Oberflächenvergrößerung gegenüber einer glatten Rutheniumschicht erzielt. Eine Abscheidung in voller Porentiefe wird durch eine zu kurz gewählte Zykluszeit verhindert, welche der Begrenzung des Prekursorverbrauchs geschuldet ist. Gleichzeitig schafft dieser Umstand eine weitere elektrische Isolation zwischen Heizer und Katalysator. Die Nutzung ausschließ-

lich CMOS-kompatibler Prozesse zur Herstellung der porösen Schichten inklusive Imprägnierung des Katalysators ermöglicht die Konzeptionierung einer Prozessabwandlung, in der die porösen Schichten in die Fertigung der Nanopellistoren integriert werden können.

Messungen zur katalytischen Aktivität weisen weiterhin die Eignung von Ruthenium als Katalysatormaterial für die brennbaren Gase Methan und Butan nach. Die Stabilität des Katalysators ist bis 300 °C gegeben. Bei Überschreiten dieser Temperatur tritt eine Oxidation des Rutheniums auf. Der Vergleich zwischen einer glatten Rutheniumschicht und einer mit Ruthenium imprägnierten porösen Schicht bestätigt die Annahme, dass eine Sensitivitätssteigerung durch die Vergrößerung der Oberfläche erzielt werden kann. Zwischen dem Erreichen eines Vollumsatzes von etwa 300 ppm Butan bei glatter Schicht und der mit Ruthenium imprägnierten porösen Schicht liegen 20 °C. Folglich ist eine Verbesserung der Sensorperformance bei Integration der porösen Schicht in den Gassensor zu erwarten.

Die gefertigten uneingekapselten, thermokatalytischen Sensoren wurden neben Teststrukturen zunächst elektrisch und nachfolgend unter Atmosphäre brennbarer Gase charakterisiert. Auffällig ist ein nichtlineares Verhalten der Teststrukturen, sobald die untersuchten Strukturen durch eine geringe Kontaktfläche elektrisch angebunden sind. Als Ursache des nichtlinearen Verhaltens konnten die Kontaktwiderstände an der Fläche zwischen TiN-Pad und Ruthenium identifiziert werden. Ein großer Kontaktwiderstand geht hier mit einem negativeren TCR der untersuchten Struktur einher. Bei Verwendung diagonal angeschlossener Heizer mit TiN-Haftschrift ist während Messungen mit verschiedenen Temperaturen ein Verhalten zu beobachten, welches auf einen positiven TCR schließen lässt. Messungen an 12 µm- und 16 µm-Heizern zeigen bei Anwesenheit brennbarer Gase allerdings einen Abfall des Widerstands und einen Anstieg bei Beaufschlagung der Proben mit trockener Luft. Die Messungen zur Bestimmung des TCRs wurden auf einem geheizten Chuck durchgeführt, sodass Kontakte und Heizer auf einer vergleichbaren Temperatur sind. Denkbar ist bei ausschließlich elektrischem Betrieb und ohne externe Heizung, dass durch den erwärmten Heizer und die Kontaktwiderständen nahe der Substrattemperatur, die Kontaktwiderstände den dominierenden Einfluss auf die Gesamtwiderstandsänderung haben. Somit kann eine katalytische Reaktion am Heizer zu einen Widerstandsabfall führen. Ein

Kühlungseffekt durch das Beaufschlagen des Heizers mit brennbaren Gasen kann durch die Vermessung gebondeter Chips in einer verschließbaren Kammer ausgeschlossen werden. Folglich ist die Richtung der Widerstandsänderungen durch das temperaturabhängige Widerstandsverhalten der verschiedenen Sensorbestandteile wie Kontakte, Säulen und Heizer bedingt. Die Anwesenheit brennbarer Gase kann grundsätzlich mittels der uneingekapselten Sensorelemente detektiert werden.

Zusammenfassend wurde im Rahmen dieser Dissertation folgende Untersuchungsergebnisse ermittelt:

- Gitterstruktur als Heizerlayout ist aufgrund der hohen simulierten Temperaturhomogenität zu favorisieren
- Aufhängung durch diagonale Anschlüsse und Säulen elliptischer Form sorgen für geringe Stromdichte und eine höhere Stabilität der Sensorelemente
- Nutzung je drei aktiver und passiver Sensorelemente in Reihe für den Aufbau einer halben Wheatstone'schen Brücke erzielen laut Simulationen eine mit Mikropellistoren vergleichbare Sensitivität für Methan bei geringerer Leistung
- Fertigungsablauf für die uneingekapselten Heizer resultiert in freistehenden Strukturen für Gitterstrukturen der Größen $8\ \mu\text{m} \times 8\ \mu\text{m}$ bis $16\ \mu\text{m} \times 16\ \mu\text{m}$
- Poröse Schichten durch Behandlung von Al_2O_3 in DI-Wasser bieten eine CMOS-kompatible Möglichkeit zur Vergrößerung der aktiven Oberfläche
- Umsatz brennbarer Gase an poröser, mit Ruthenium imprägnierter Schicht ist bei gleicher Temperatur höher als bei glatter Schicht, sodass bei einer integrierten porösen Schicht eine Sensitivitätssteigerung vorläge
- Kontaktwiderstand zwischen TiN-Pad und Ruthenium beeinflusst das Verhalten der Sensorelemente durch negativen TCR und sorgt für Senkung des Widerstands bei Anwesenheit brennbarer Gase
- Funktionalität der uneingekapselten Mikropellistoren wurde grundsätzlich anhand von Messungen an Inertgas sowie brennbaren Gasen demonstriert

Die oben aufgeführten Untersuchungsergebnisse lassen auf zukünftige Untersuchungen schließen. Für Messungen ausgehend von einer halben Wheatstone'schen Messbrücke, ist die Fertigstellung eingekapselter Versionen notwendig. Um außerdem den Einfluss der porösen Schichten auf die Sensitivität der Sensoren zu untersuchen, ist eine Sensorvariante mit einer katalytisch imprägnierten porösen Schicht zu fertigen. Basierend auf der elektrischen Charakterisierung der uneingekapselten Heizer ist prozesseitig eine Optimierung der Kontaktwiderstände zu erzielen. EDX-Untersuchungen haben Oxid zwischen TiN und Ruthenium aufgezeigt. Handelt es sich dabei um residuales Oxid, ist es in weiteren Fertigungsabläufen durch die Optimierung des Ätzprozesses zu reduzieren. Handelt es sich um thermisch entstandene oder native Oxide, ist bei der Fertigung auf Zeitbindungen zu achten und die Wahl der Prozesse bezüglich der genutzten Prozesstemperaturen zu betrachten. Beispielsweise wird Ruthenium bei hohen Temperaturen mit Sauerstoff als Prekursor deponiert, was eine potentielle Quelle einer Oxidschicht zwischen TiN und Ruthenium darstellt.

Weiterhin ist es möglich den Kontaktwiderstand zu verringern, indem alternative Materialien untersucht werden, die als Heizermaterial verwendet werden können. Zusätzlich kann durch die Überarbeitung des Layouts und Anpassung der Säulen die Kontaktfläche weiter vergrößert werden, sodass der Einfluss des Kontaktwiderstandes sinkt. Bei einer Überarbeitung des Layouts ist außerdem das Hinzufügen von Teststrukturen zu bedenken, welche es beispielsweise ermöglichen auch die Kontaktwiderstände der elliptischen Säulen zu bestimmen. Dabei ist außerdem zu beachten, dass die Teststrukturen so ausgelegt werden, dass Vierleitermessungen durchgeführt werden können, um so den Widerstand der Zuleitungen aus den Messungen zu eliminieren.

Messungen in der Atmosphäre brennbarer Gase mittels eines Prüfgases wurden durchgeführt. Eine hohe Druckabhängigkeit des gemessenen Widerstands zeigt sich aufgrund fehlender Druckminderer für Prüfgas und trockener Luft, sobald die trockene Luft in die Messkammer strömt. Folglich ist der genutzte Messaufbau anfällig gegenüber Umwelteinflüssen, sodass es notwendig ist, die Messreihen um eingekapselte Sensorvarianten zu erweitern, in welchen der Betrieb in einer Wheatstone'schen Messbrücke ermöglicht wird. Der Messaufbau als Brückenschaltung kompensiert durch Referenzelemente Änderungen der Umgebungstemperatur, des Drucks und der Luftfeuchtigkeit. Die Sensitivität der

untersuchten uneingekapselten Sensoren konnte mittels des Prüfgases bestimmt werden. Allerdings ist diese nicht mit den simulierten Sensoren vergleichbar, da durch den großen Einfluss der Kontaktwiderstände eine Widerstandssenkung statt eines Widerstandsanstiegs bei Anwesenheit brennbarer Gase auftritt. Somit ist die Sensitivität erneut zu bestimmen, sobald Sensorelemente gefertigt wurden, die einen minimierten Kontaktwiderstand besitzen. Unabhängig hiervon besteht weiterhin die Möglichkeit, die erreichbaren Temperaturen auf den verschiedenen Heizern mittels Lock-In-Thermographie zu ermitteln und ebenfalls mit den Simulationen abzugleichen.

Anhang A

Zusammenfassungen des Stands der Technik

Im Folgenden werden tabellarische Zusammenfassungen des Stands der Technik präsentiert, welche als Übersicht über die in Kapitel 3 erläuterten kommerziell erhältlichen Sensoren sowie in Forschungsarbeiten behandelten Mikropellistoren dienen.

Tabelle A.1 zeigt hierbei die erwähnten klassischen Pellistoren, die bereits käuflich zu erwerben sind, während Tabelle A.2 die kommerziell erhältlichen MEMS-Pellistoren zusammenfasst.

Eine chronologische Übersicht des Stands der Forschung wird in der Tabelle A.3 gegeben, indem die Heizer- und Katalysatormaterialien, die Sensitivität, die Leistung und die Vor- und Nachteile der verschiedenen Forschungsarbeiten einander gegenübergestellt werden. Tabelle A.4 hingegen zeigt, ebenfalls chronologisch, die verwendeten Prozesstechniken zur thermischen Isolation der Heizer auf.

Tabelle A.1: Aufstellung ausgewählter kommerzieller, klassischer Pellistoren in chronologischer Reihenfolge. Verglichen werden verschiedene Anbieter durch die Aufstellung der Betriebsspannung V , des Stromes I , der maximalen Leistung P_{\max} , der Sensitivität S_{\min} der Sensoren auf das Gas, auf den der Sensor genormt ist, der Ansprechzeit t_{90} sowie der Nullpunktdrift Drift_{NP} .

Anbieter	Typ	genormt auf	U/V	I/mA	P_{\max}/mW	Jahr	$S_{\min}/mV/Vol.\%$	t_{90}/s	$\text{Drift}_{\text{NP}}/mV/Monat$	Ref.
SGX Sensortechn	VQ25	n-Butan	2	375	750	2007	25	–	–	[82]
SGX Sensortechn	VQ3	Methan	2,5	330	825	2007	21	–	<0,5	[83]
Nemoto	NAP-66A	Butan	2	150	320	2015	0,36	<10	<5	[84]
Nemoto	NCP-180-A	Ethin	2	145	320	2015	32	<8	<0,01	[85]
City Technology	4P50 CiTipel	Methan	4,25	56	276	2016	30	<20	<9,68	[86]
City Technology	MICROpel 75	Methan	3,3	78	295	2017	26	<5	<7,92	[87]
City Technology	CMP200-D	Methan	3,3	68	243	2017	25	<15	<7,48	[88]
City Technology	300PZ	Methan	2	280	560	2017	11	<15	<3,3	[89]
Nemoto	NCP-170S-H	Methan	2	170	380	2019	50	<8	<1	[90]
Nemoto	NAP-50A	Methan	2,5	170	450	2019	37	<10	<0,17	[91]

Table A.2: Aufstellung ausgewählter kommerzieller Mikropellistoren in chronologischer Reihenfolge. Verglichen werden verschiedene Anbieter durch die Aufstellung der Betriebsspannung V , des Stromes I , der maximalen Leistung P_{\max} , der Sensitivität S_{\min} der Sensoren auf das Gas, auf den der Sensor genormt ist, der Ansprechzeit t_{90} sowie der Nullpunktdrift Drift_{NP} .

Anbieter	Typ	genormt auf	U/V	I/ mA	P_{\max} / mW	Jahr	S_{\min} / mV/Vol.-%	t_{90} / s	Drift_{NP} / mV/Monat	Ref.
SGX Sensortech	MP-7217-TC	Methan	3	40,5	130,2	2015	12	<12	<1	[92]
SGX Sensortech	VQ548MP	Methan	3	43	145,7	2016	12	<12	<1	[93]
SGX Sensortech	MP-7217	Methan	3	43	145,7	2016	12	<12	<1	[94]
SGX Sensortech	MP-7227-DA	Methan	3	39	127,1	2019	8	<12	<1	[95]
SGX Sensortech	VQ548MP2-DA	Methan	3	39	127,1	2019	8	<12	<1	[96]
Keballi	KHS-200	Wasserstoff	1,5	20	30	2020	0,2	1	-	[97]

Tabelle A.3: Übersicht der betrachteten Mikropellistoren mit Sensitivität S, Leistung P und Vor- und Nachteilen

Jahr	Heizer	Katalysator	S	P/ mW	Vor- und Nachteile	Quelle
1991, 1993	Pt	Pt	0,56 mW/Vol.-% Methan 2,5 mW/Vol.-% Methanol	–	+ erster planarer katalytischer Gassensor – keine Trennung von Katalysator und Heizer – nicht CMOS-kompatibel durch KOH	[16] [27]
1993	Pt	Pt/Pd	5,6 mW/Vol.-% Methan 5,2 mW/Vol.-% Methanol	50-90	+ Heizer bzgl. Wärmeverteilung optimiert + Katalysator von Heizer getrennt – Katalysator bei 700 °C gesintert – nicht CMOS-kompatibel durch KOH	[28]
1995	Pt	Pt/Pd	17 Ω/Vol.-% H ₂	130	+ Katalysator kann durch Sputtern und Tinten aufgebracht werden – nicht CMOS-kompatibel durch KOH	[23]
1996	Pt	Pt	10 mW/Vol.-% Methanol	100	+ Spiralstruktur für große Temperaturhomogenität + Trennung von Temperatursensor und Heizer – nicht CMOS-kompatibel durch KOH	[29]

Tabelle A.3: Übersicht der betrachteten Mikropellistoren mit Sensitivität S, Leistung P und Vor- und Nachteilen – *Fortsetzung*

Jahr	Heizer	Katalysator	S	P/ mW	Vor- und Nachteile	Quelle
2003	Pt	Pd	1,6 mV/Vol.-% Methanol	50	+ hexagonale, nanoporöse Pd-Schicht für Oberflächenvergrößerung – nicht CMOS-kompatibel durch KOH	[30]
2002, 2009	Pt	RuO ₂ /TiO ₂ Rh/Al ₂ O ₃	1,06 mV/Vol.-% Butan 94,7 mV/Vol.-% Butan	18	+ Ätzen der Membran durch Entfernen einer porösen a-Si-Schicht – Durch Unterätzen des Siliziums keine Schaltung darunter möglich	[31] [32]
2011	Pt	Pt	0,002-0,75 mV/Vol.-% H ₂	55,7	+ Überkreuzerschaltung von 4 Sensorelementen für größere Sensitivität – nicht CMOS-kompatibel durch KOH	[25]
2012	n. d.	n. d.	>5 mV/Vol.-% Methan	60	+ bessere mechanische Stabilität gegenüber klassischem Pellistor – nicht CMOS-kompatibel durch KOH	[21]

Tabelle A.3: Übersicht der betrachteten Mikropellistoren mit Sensitivität S, Leistung P und Vor- und Nachteilen – Fortsetzung

Jahr	Heizer	Katalysator	S	P/ mW	Vor- und Nachteile	Quelle
2012	Pt	Pd	>10 mV/Vol.-% Methan	50	+ nanoporöse, Al ₂ O ₃ -Schicht als Trägermaterial für Heizer und Katalysator - ggf. nicht CMOS-kompatibel durch CuCl ₂	[33]
2012	Pt	Pt & Pd	6,88 mV/Vol.-% Methan	24	+ CMOS-Kompatibilität durch Verwendung von TMAH - Sintern der porösen Schicht bei 600 °C	[34]
2012	TiW	Pt	160 mV/Vol.-% H ₂	20	+ Hohe Sensitivität für Wasserstoff - nicht CMOS-kompatibel durch Gold	[39]
2014	Pt	Pt	81,63 mV/Vol.-% Propan	24	+ CMOS-Kompatibilität durch Ätzen der Membran per RIE - durch volumenmikromechanische Bearbeitung keine Schaltung unter dem Sensor möglich	[26]

Tabelle A.3: Übersicht der betrachteten Mikropellistoren mit Sensitivität S, Leistung P und Vor- und Nachteilen – *Fortsetzung*

Jahr	Heizer	Katalysator	S	P/ mW	Vor- und Nachteile	Quelle
2015	Pt	Pt	17 mW/Vol.-% Methanol	–	+ Trennung von Temperatursensor und Heizer – nicht CMOS-kompatibel durch KOH	[37]
2017	Pt	Pt	45 mV/Vol.-% Methan	40	+ konforme ALD-Abscheidung von Pt in poröses Al ₂ O ₃ – durch volumenmikromechanische Bearbeitung keine Schaltung unter dem Sensor möglich	[40]
2018	Pt	Pt/Pd	12,5 V/Vol.-% Aceton 4,82 V/Vol.-% Ethanol	–	+ Betrieb im Unterschwellenspannungsbereich für große Temperatursensitivität – durch volumenmikromechanische Bearbeitung keine Schaltung unter dem Sensor möglich	[38]

Tabelle A.4: Übersicht über die Prozesstechniken zur thermischen Isolation des Heizers der hier vorgestellten Sensoren (Abkürzungen: KOH = Kaliumhydroxid, AOS = Anodisierung durch Oxalsäure, TMAH = Tetramethylammoniumhydroxid, TÄ = Trockenätzen, US = Unterseite, OS = Oberseite).

Autoren	Jahr	Quelle	Ätzprozess	Ätzangriff
Gall	1991	[16]	KOH	US
Scheller	1993	[28]	KOH	US
Gall	1993	[27]	KOH	US
Zanini et al.	1995	[23]	KOH	US
Aigner	1996	[29]	KOH	US
Fürjes et al.	2002	[31]	KOH	OS
Lee et al.	2003	[30]	KOH	US
Barsony et al.	2009	[32]	KOH	OS
Lee et al.	2011	[25]	KOH	OS
Trautweiler et al.	2012	[21]	KOH	US
Qingyong et al.	2012	[33]	AOS	US
Xu et al.	2012	[34]	TMAH	OS
Brauns et al.	2012	[39]	TÄ	US
Jang et al.	2013	[35]	KOH	US
Biro et al.	2014	[26]	TÄ	US
Maier et al.	2015	[37]	KOH & TÄ	US & OS
Biro et al.	2017	[40]	TÄ	US & OS
Nemirovsky et al.	2018	[38]	TÄ	US & OS

Anhang B

Ergänzung zu Prozessen und Layoutvarianten

Zusätzlich zu den gezeigten Strukturen des Layouts aus Kapitel 4.5 wird in Abbildung B.1 eine beispielhafte Übersicht über den Aufbau eines Subchips anhand der 8 μm -Gitterheizer gezeigt. In Abbildung B.2 wird weiterhin basierend auf Naumann et al. [48] eine alternative Aufhängung der Gitterstruktur gezeigt, die ebenfalls im Layout vorhanden ist und eine größere mechanische Stabilität aufweisen soll.

Als Ergänzung der in Kapitel 5.2 beschriebenen Prozesse zur Fertigung der freistehenden Sensorstrukturen sind in Abbildung B.3 die Schritte eines DRIE-Prozesses aufgezeigt, wodurch die Löcher in hohem Aspektverhältnis strukturiert werden können.

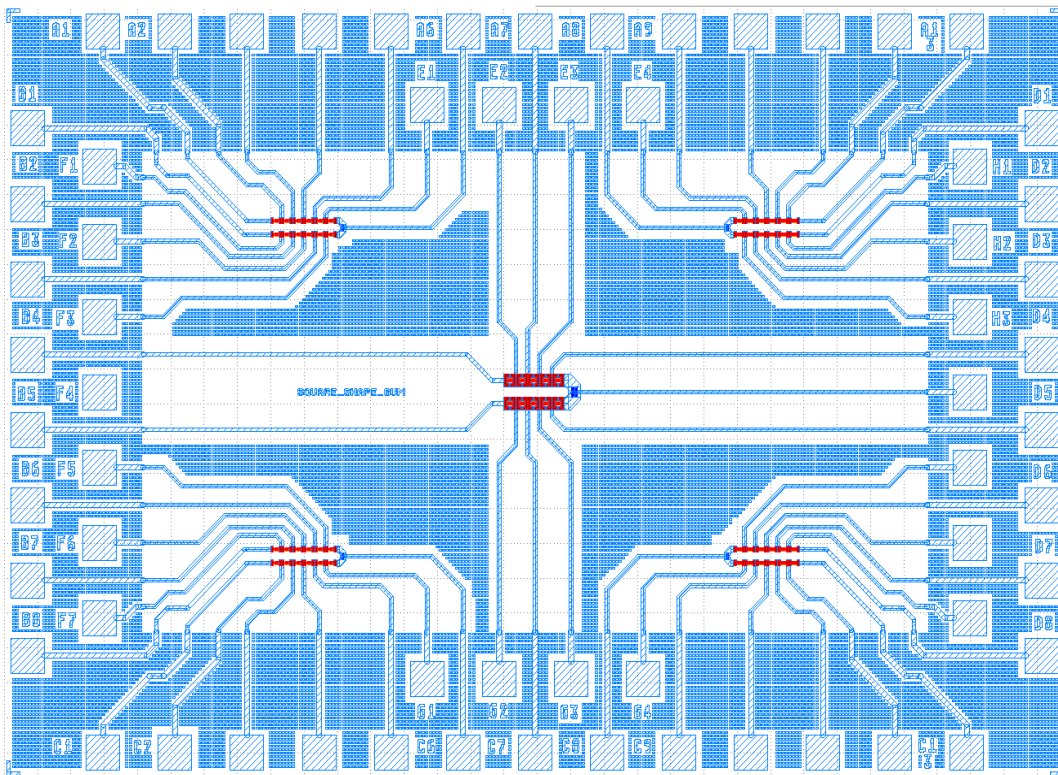


Abbildung B.1: Übersicht über den 8 μm -Gitterheizer Subchip mit diagonal aufgehängten Heizern und elliptischen Säulen in der Mitte, Heizern mit insgesamt drei geraden Aufhängungen (links) und insgesamt sechs geraden Aufhängungen (rechts) mit jeweils ausschließlich runden Säulen (oben) und elliptischen Säulen (unten).

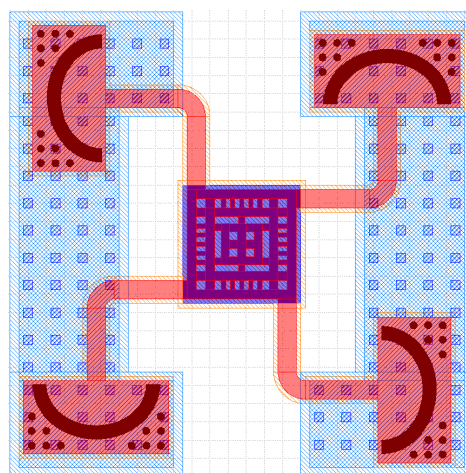
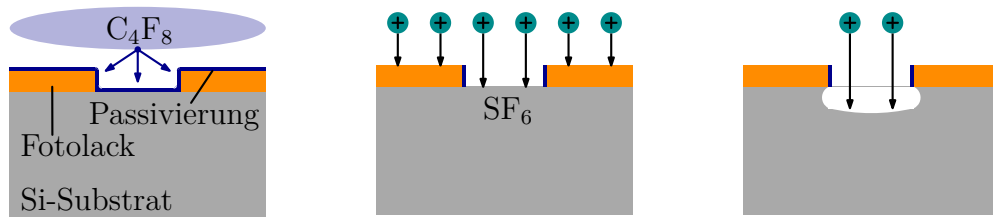
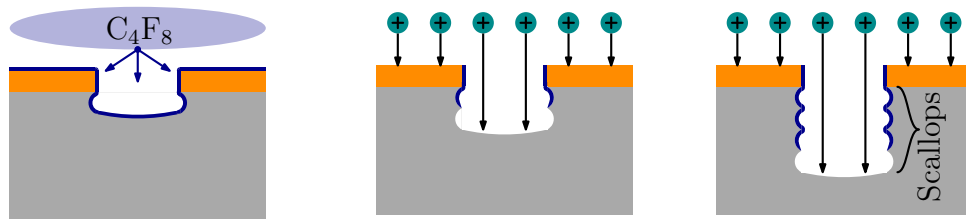


Abbildung B.2: Aufbau des mechanisch optimierten Heizers (Spider, nach [48]).



(a) Abscheidung einer Passivierungsschicht aus der Passivierungsschicht mittels Polymerketten mithilfe von C_4F_8 .
 (b) Anisotropes Abtragen der Passivierungsschicht durch positive Ionen mithilfe von SF_6 .
 (c) Isotropes Ätzen des Siliziums durch SF_6 mit chemischem und physikalischem Anteil.



(d) Weitere Abscheidung einer Passivierungsschicht durch Einlassen von C_4F_8 .
 (e) Anisotropes Ätzen der Polymerketten und isotropes Ätzen des Silizium per Ätzschritt ins Silizium.
 (f) Wiederholen des Ablaufs bis die gewünschte Tiefe in das Substrat erreicht ist.

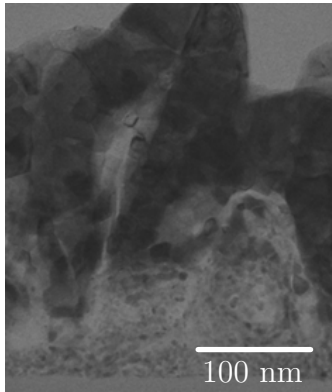
Abbildung B.3: Ablauf eines DRIE-Prozesses für das Strukturieren von Silizium für große Aspektverhältnisse. Ein isotroper Ätzschritt mit SF_6 sorgt für Überätzungen (Scallops) bei jedem Durchlauf.

Anhang C

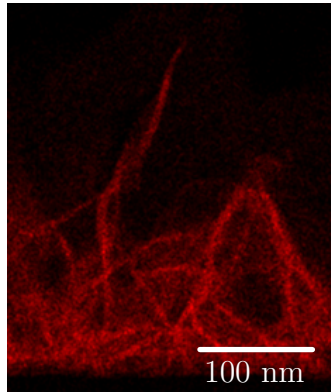
Zusätzliche Ergebnisse zu imprägnierten porösen Schichten

Im Folgenden sind ausführliche EDX-Aufnahmen und -Ergebnisse der mit Ruthenium imprägnierten, porösen Schichten dargestellt. Abbildung C.1 zeigt Ruthenium mit 1200 Zyklen, die in die poröse Schicht abgeschieden worden sind. Die EDX-Querschnittsanalysen stellen dabei die Materialverteilungen von Aluminium, Sauerstoff, Ruthenium, Silizium und Kohlenstoff dar. Für die gleichen Materialien werden außerdem die EDX-Analysen für die Imprägnierung der porösen Schichten mit je 160 Zyklen, 480 Zyklen und 320 Zyklen Ruthenium aufgezeigt (siehe Abbildung C.2 bis C.4).

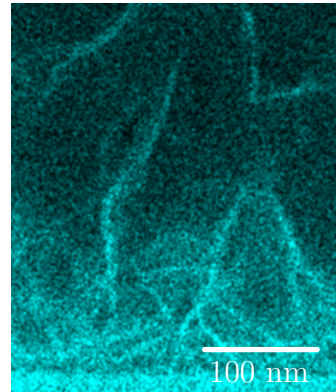
In Abbildung C.5 ist außerdem der Vergleich zwischen einer gebrochenen und einer gesägten Probe zu sehen. Beide Proben bestehen aus einer porösen Schicht, die mit 320 Zyklen Ruthenium beschichtet wurden. Es ist zu sehen, dass die Schicht einem Sägeprozess standhält und somit eine Integration der Oberflächenvergrößerung in den Sensoraufbau vor dem Sägen möglich ist.



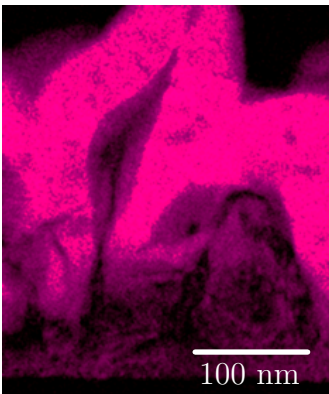
(a) DF-Aufnahme des Querschnitts.



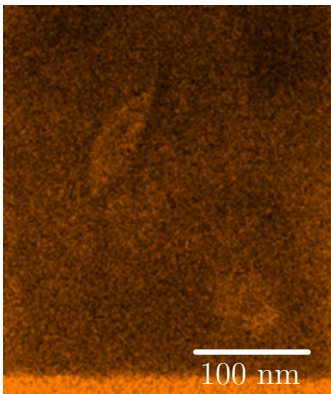
(b) EDX-Aufnahme eingefärbt für Aluminium.



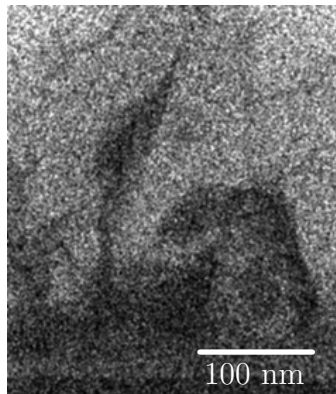
(c) EDX-Aufnahme eingefärbt für Sauerstoff.



(d) EDX-Aufnahme eingefärbt für Ruthenium.

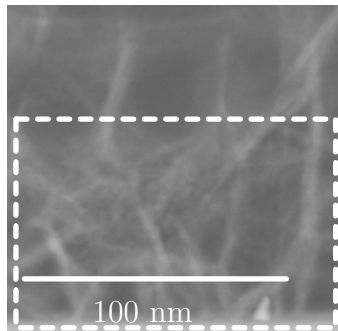


(e) EDX-Aufnahme eingefärbt für Silizium.

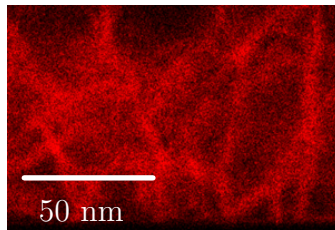


(f) EDX-Aufnahme eingefärbt für Kohlenstoff.

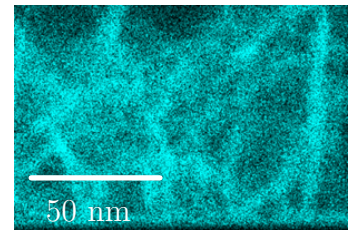
Abbildung C.1: EDX-Aufnahme des Querschnitts der porösen Schicht mit 1200 Zyklen Ruthenium beschichtet mit Einfärbungen für Aluminium (rot), Sauerstoff (blau), Ruthenium (pink), Silizium (orange) und Kohlenstoff (weiß).



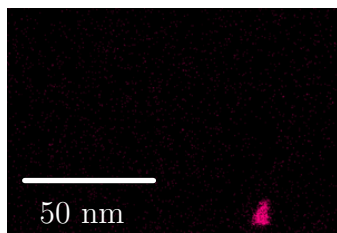
(a) DF-Aufnahme eines Querschnitts der mit Ru beschichteten porösen Schicht.



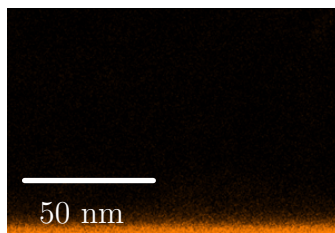
(b) EDX-Aufnahme eingefärbt für Aluminium.



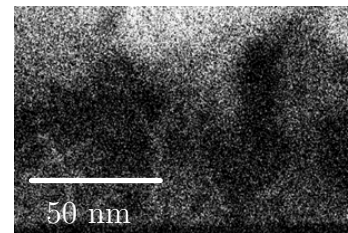
(c) EDX-Aufnahme eingefärbt für Sauerstoff.



(d) EDX-Aufnahme eingefärbt für Ruthenium.

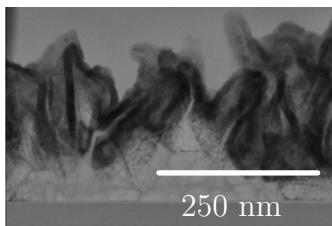


(e) EDX-Aufnahme eingefärbt für Silizium.

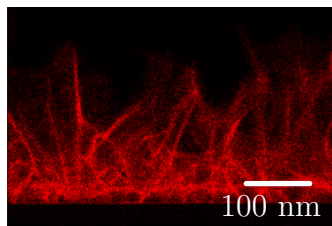


(f) EDX-Aufnahme eingefärbt für Kohlenstoff.

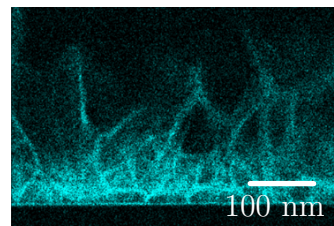
Abbildung C.2: EDX-Aufnahme eines Querschnitts der porösen Schicht mit 160 Zyklen Ruthenium beschichtet mit Einfärbungen für Aluminium (rot), Sauerstoff (blau), Ruthenium (pink), Silizium (orange) und Kohlenstoff (weiß).



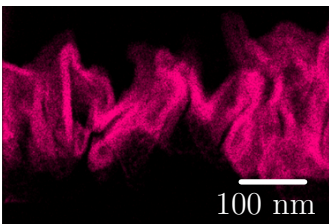
(a) BF-Aufnahme eines Querschnitts der mit Ru beschichteten porösen Schicht.



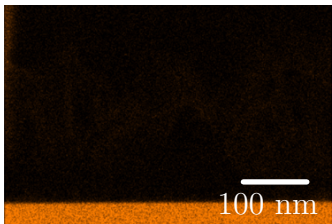
(b) EDX-Aufnahme eingefärbt für Aluminium.



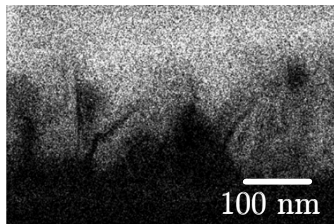
(c) EDX-Aufnahme eingefärbt für Sauerstoff.



(d) EDX-Aufnahme eingefärbt für Ruthenium.

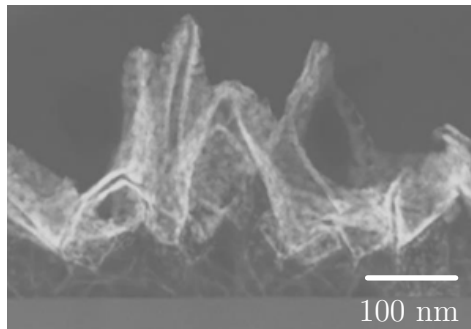


(e) EDX-Aufnahme eingefärbt für Silizium.

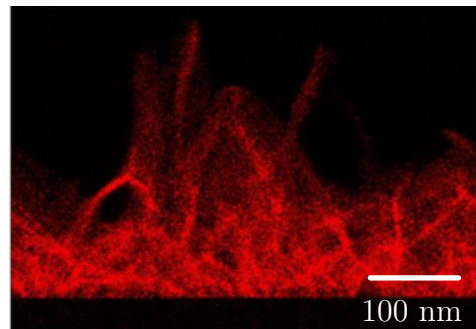


(f) EDX-Aufnahme eingefärbt für Kohlenstoff.

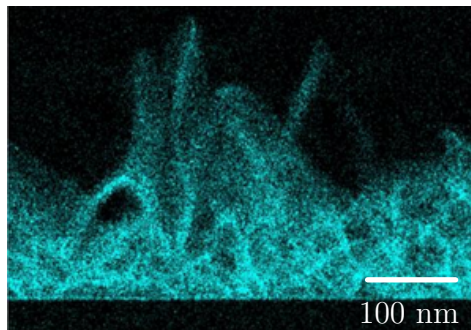
Abbildung C.3: EDX-Aufnahme eines Querschnitts der porösen Schicht mit 480 Zyklen Ruthenium beschichtet mit Einfärbungen für Aluminium (rot), Sauerstoff (blau), Ruthenium (pink), Silizium (orange) und Kohlenstoff (weiß).



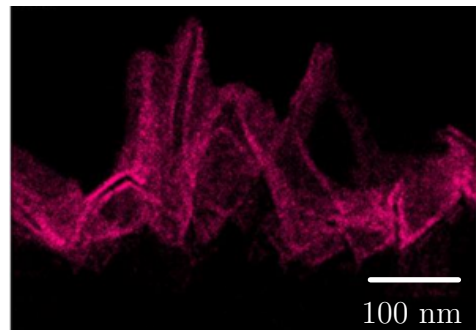
(a) BF-Aufnahme eines Querschnitts der mit Ru beschichteten porösen Schicht.



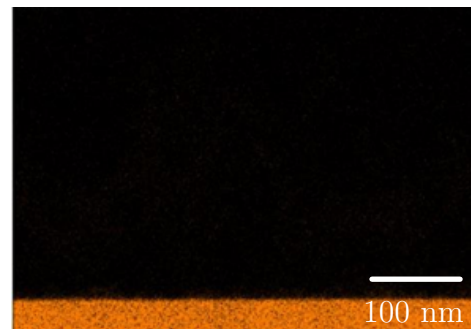
(b) EDX-Aufnahme eingefärbt für Aluminium.



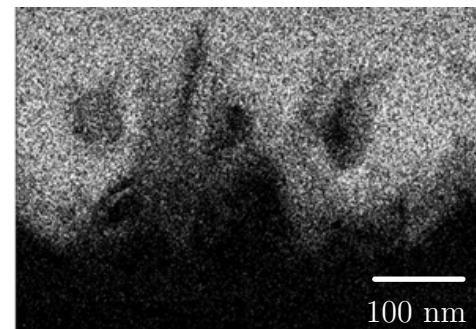
(c) EDX-Aufnahme eingefärbt für Sauerstoff.



(d) EDX-Aufnahme eingefärbt für Ruthenium.

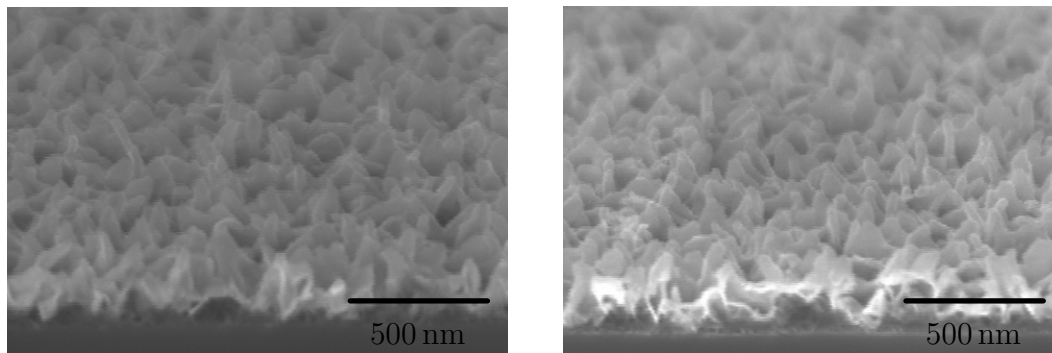


(e) EDX-Aufnahme eingefärbt für Silizium.



(f) EDX-Aufnahme eingefärbt für Kohlenstoff.

Abbildung C.4: EDX-Aufnahme eines Querschnitts der porösen Schicht mit 320 Zyklen Ruthenium beschichtet mit Einfärbungen für Aluminium (rot), Sauerstoff (blau), Ruthenium (pink), Silizium (orange) und Kohlenstoff (weiß).



(a) Schrägansicht der gebrochenen Probe mit 320 Zyklen Ru-Beschichtung.

(b) Schrägansicht der gesägten Probe mit 320 Zyklen Ru-Beschichtung.

Abbildung C.5: REM-Aufnahme der porösen Schicht mit 320 Zyklen Ruthenium imprägniert in Schrägansicht. Vergleich zwischen einer gebrochenen und gesägten Probe.

Anhang D

Zusätzliche Messergebnisse

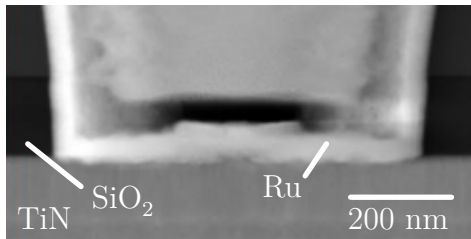
Ergänzend zu den in Kapitel 8 präsentierten Messergebnissen werden im Folgenden weitere Mess- und Analyseergebnisse aus der elektrischen Charakterisierung und den durchgeführten Gasmessungen aufgezeigt.

D.1 Elektrische Charakterisierung

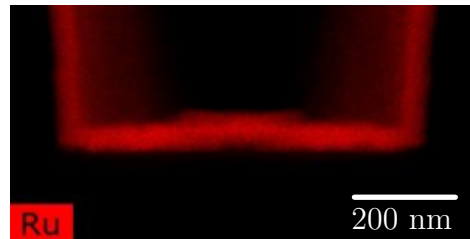
Das Oxid zwischen dem Ruthenium und dem TiN-Pad, welches einen hohen Kontaktwiderstand der untersuchten Strukturen in Kapitel 8.1 verursacht, wird in Abbildung D.1 durch EDX-Querschnittsanalysen nachgewiesen.

Des Weiteren werden in Abbildung D.2 die abgeschätzten Widerstände R_B , R_S und R_K für V2 der Widerstandsbrücken präsentiert.

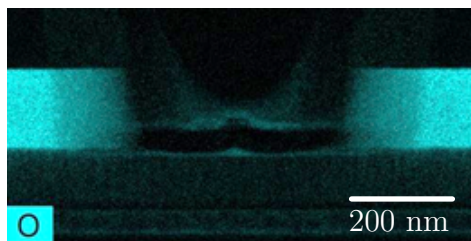
Als zusätzliche Kennlinien werden außerdem die Strom-Widerstandskennlinien von zwei 12 μm -Heizern von V1 und V2 bei verschiedenen Temperaturen aufgetragen (siehe Abbildung D.3 und Abbildung D.4). Aus diesen ergibt sich die Betrachtung des TCRs in Abbildung 8.15.



(a) DF-Aufnahme des Querschnitts.



(b) EDX-Aufnahme eingefärbt für Ruthenium.



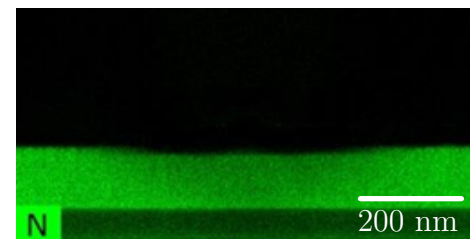
(c) EDX-Aufnahme eingefärbt für Sauerstoff.



(d) EDX-Aufnahme eingefärbt für Titan.

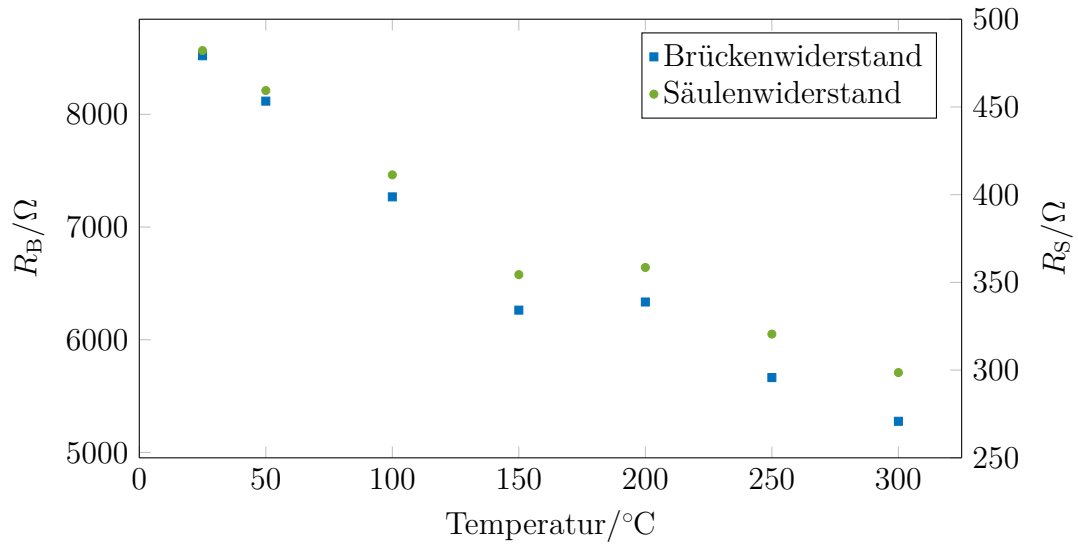


(e) EDX-Aufnahme eingefärbt für Silizium.

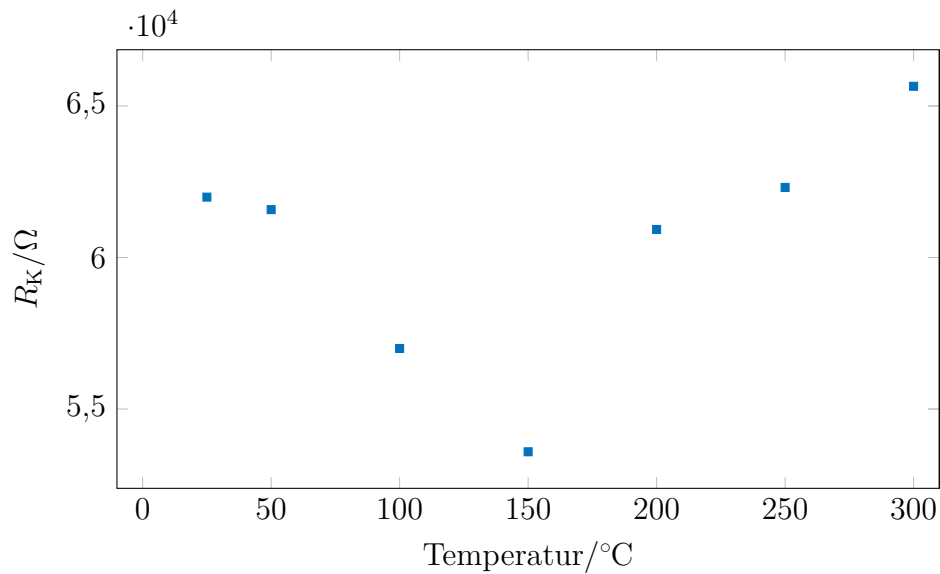


(f) EDX-Aufnahme eingefärbt für Stickstoff.

Abbildung D.1: EDX-Aufnahme des Querschnitts eines Kontaktbereichs der Widerstandsketten zwischen TiN-Pad und Ruthenium mit Einfärbungen für Ruthenium (rot), Sauerstoff (türkis), Titan (blau), Silizium (orange) und Stickstoff (grün).



(a) Brücken- und Säulenwiderstand in Abhängigkeit der Temperatur.



(b) Kontaktwiderstand in Abhängigkeit der Temperatur.

Abbildung D.2: Abgeschätzte Widerstände R_B , R_S und R_K der Widerstandsbrücken von V2 in Abhängigkeit der Temperatur.

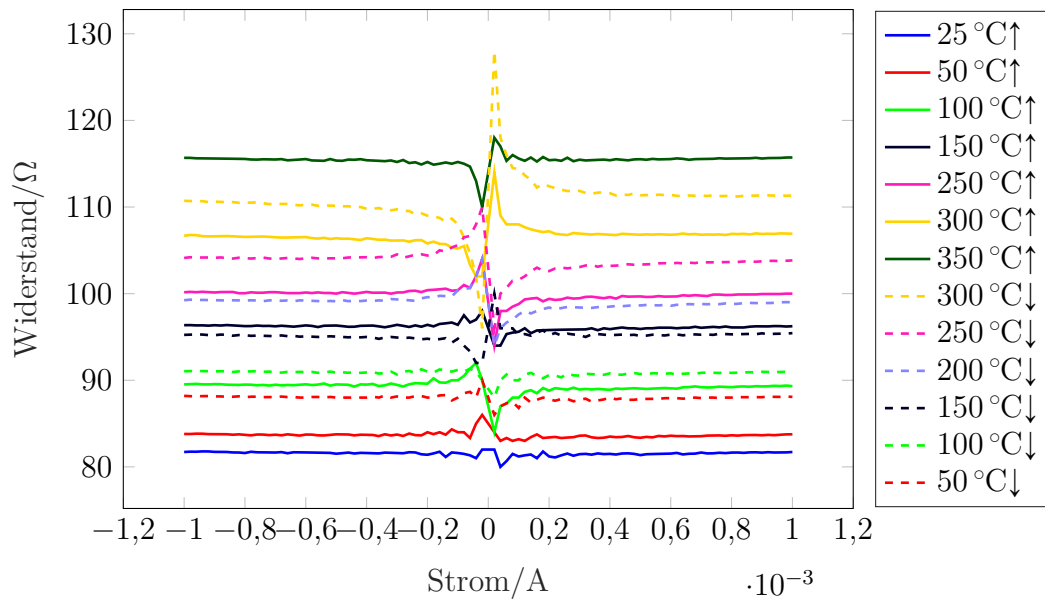


Abbildung D.3: Strom-Widerstandskennlinie bei verschiedenen Temperaturen für V1 von zwei 12 μm -Heizern.

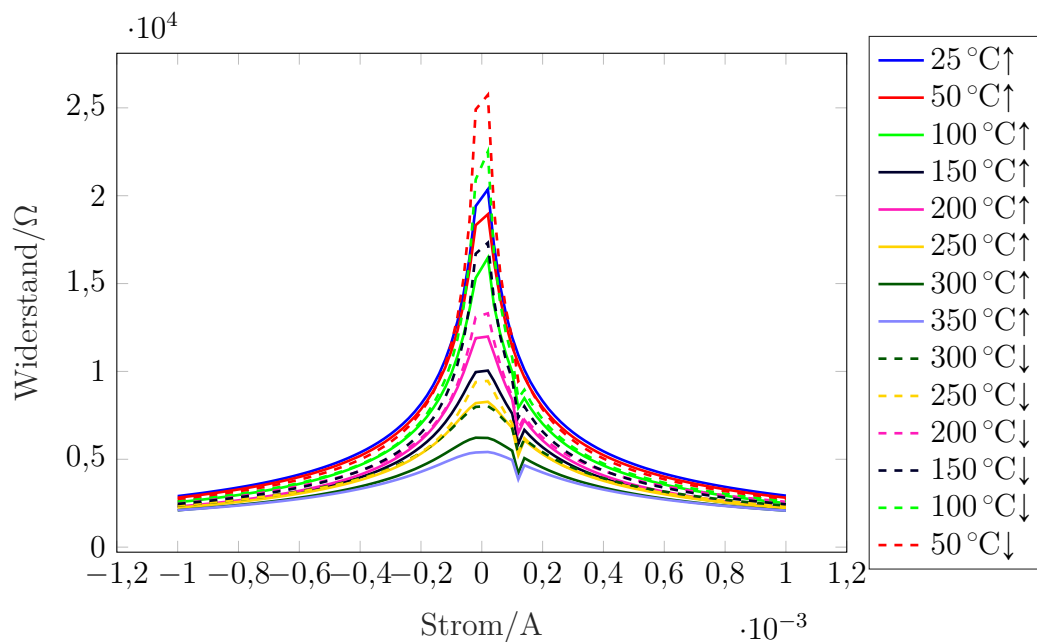
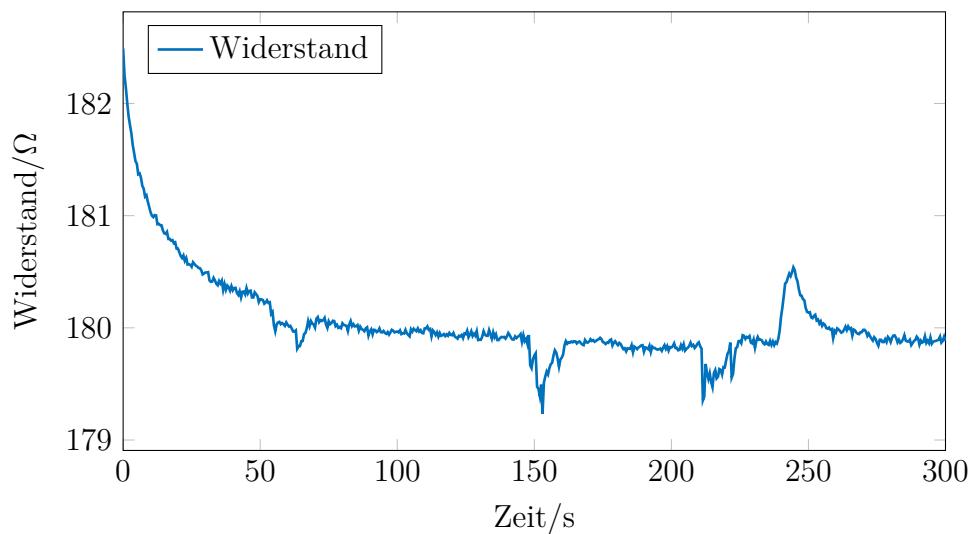


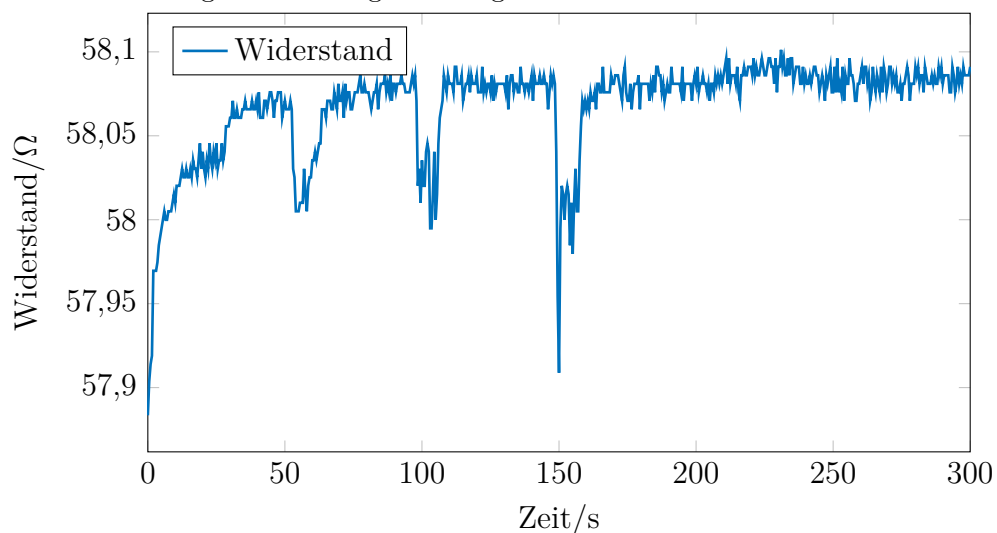
Abbildung D.4: Strom-Widerstandskennlinie bei verschiedenen Temperaturen für V2 von zwei 12 μm -Heizern.

D.2 Gasmessungen

Ergänzend zu den in Kapitel 8.2 durchgeführten Messungen, ist in Abbildung D.5 die Vergleichsmessung zwischen einem gerade aufgehängten $8\ \mu\text{m}$ -Heizer mit runden Säulen und einem diagonal angeschlossenen $8\ \mu\text{m}$ -Heizer mit elliptischen Säulen aufgetragen. Die Messung bestätigt noch einmal den großen Einfluss des Kontaktwiderstands auf das Messsignal.



(a) Vierleitermessung über einen gerade angeschlossenen Heizer mit runden Säulen.



(b) Vierleitermessung über einen diagonal angeschlossenen Heizer mit elliptischen Säulen.

Abbildung D.5: Vergleich der Widerstandsänderung von $8\ \mu\text{m}$ -Heizern von V1 mit runden Säulen und geradem Anschluss sowie elliptischen Säulen und diagonalem Anschluss. Beide Messungen erfolgten in Vierleitermessung mit der Spannungsmessung über einen Heizer. Die Heizer werden jeweils dreimal hintereinander mit Butan beaufschlagt und einmal mit Luft.

Literaturverzeichnis

- [1] BOGUE, Robert: Recent developments in MEMS sensors: a review of applications, markets and technologies. In: *Sensor Review* 33 (2013), Nr. 4, S. 300–304. <http://dx.doi.org/10.1108/SR-05-2013-678>. – DOI 10.1108/SR-05-2013-678
- [2] RESCHETIŁOWSKI, Wladimir: *Einführung in die Heterogene Katalyse*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2015. – ISBN 978-3-662-46983-5 978-3-662-46984-2. – OCLC: 915913543
- [3] JOB, Georg ; RÜFFLER, Regina: *Physikalische Chemie: eine Einführung nach neuem Konzept mit zahlreichen Experimenten*. 1. Aufl. Wiesbaden : Vieweg + Teubner, 2011 (Studium). – ISBN 978-3-8351-0040-4. – OCLC: 254694681
- [4] WEITKAMP, J.: Katalyse. In: *Chemie Ingenieur Technik* 75 (2003), Oktober, Nr. 10, 1529–1533. <http://dx.doi.org/10.1002/cite.200303304>. – DOI 10.1002/cite.200303304. – ISSN 0009-286X, 1522-2640
- [5] HAGEN, Jens: *Industrial catalysis: a practical approach*. 3rd completely revised and enlarged edition. Weinheim : Wiley-VCH, 2015. – ISBN 978-3-527-33165-9 978-3-527-68465-6 978-3-527-68464-9 978-3-527-68463-2 978-3-527-68462-5. – OCLC: 927170543
- [6] RUTHVEN, Douglas M.: Fundamentals of Adsorption Equilibrium and Kinetics in Microporous Solids. Version: 2008. http://dx.doi.org/10.1007/3829_007. In: KARGE, Hellmut G. (Hrsg.) ; WEITKAMP, Jens (Hrsg.): *Adsorption and Diffusion* Bd. 7. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2008. – DOI 10.1007/3829_007. – ISBN 978-3-540-73965-4 978-3-540-73966-1, 1-43

- [7] KOLASINSKI, Kurt W.: *Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience*. Chichester, UK : John Wiley & Sons, Ltd, 2012. <http://dx.doi.org/10.1002/9781119941798>. <http://dx.doi.org/10.1002/9781119941798>. – ISBN 978-1-119-94179-8 978-1-119-99035-2
- [8] CHORKENDORFF, Ib ; NIEMANTSVERDRIET, Johannes W.: *Concepts of modern catalysis and kinetics*. Third, completely revised and enlarged edition. Weinheim : Wiley-VCH, 2017. – ISBN 978-3-527-33268-7 978-3-527-69128-9 978-3-527-69130-2 978-3-527-69129-6. – OCLC: 949779101
- [9] ERTL, Gerhard: *Reactions at Solid Surfaces: Reactions at Solid Surfaces*. Hoboken, NJ, USA : John Wiley & Sons, Inc., 2009. <http://dx.doi.org/10.1002/9780470535295>. <http://dx.doi.org/10.1002/9780470535295>. – ISBN 978-0-470-53529-5 978-0-470-26101-9
- [10] CORNILS, Boy ; HERRMANN, Wolfgang A. ; WONG, Chi-Huey: *Catalysis from A to Z: a concise encyclopedia*. 2013. – OCLC: 962747366
- [11] WHEELER, Ahlborn: Reaction Rates and Selectivity in Catalyst Pores. Version: 1951. [http://dx.doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60109-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60109-1). In: *Advances in Catalysis* Bd. 3. Elsevier, 1951. – DOI 10.1016/S0360-0564(08)60109-1. – ISBN 978-0-12-007803-5, 249-327
- [12] BARTHOLOMEW, Calvin H. ; FARRAUTO, Robert J.: *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes: Bartholomew/Fundamentals*. Hoboken, NJ, USA : John Wiley & Sons, Inc., 2005. <http://dx.doi.org/10.1002/9780471730071>. <http://dx.doi.org/10.1002/9780471730071>. – ISBN 978-0-471-73007-1 978-0-471-45713-8
- [13] SCHLOSSER, Ernst-Günther: Die Katalysator-Desaktivierung und Vergiftung in verfahrenstechnischer Sicht. In: *Chemie Ingenieur Technik - CIT* 47 (1975), Dezember, Nr. 24, 997-1005. <http://dx.doi.org/10.1002/cite.330472402>. – DOI 10.1002/cite.330472402. – ISSN 0009-286X, 1522-2640
- [14] ARGYLE, Morris ; BARTHOLOMEW, Calvin: Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review. In: *Catalysts* 5 (2015), Februar, Nr. 1,

- 145–269. <http://dx.doi.org/10.3390/catal5010145>. – DOI 10.3390/catal5010145. – ISSN 2073–4344
- [15] EMIG, Gerhard ; KLEMM, Elias: *Chemische Reaktionstechnik*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2017 (Springer-Lehrbuch). <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-49268-0>. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-49268-0>. – ISBN 978–3–662–49267–3 978–3–662–49268–0
- [16] GALL, M.: *Si-Planar-Pellistor, ein verlustleistungsarmer Gassensor in Silizium-Dünnschicht-Technologie*, Technische Universität München, PhD Thesis, 1991
- [17] TIPLER, Paul A. ; MOSCA, Gene ; PELTE, Dietrich ; BASLER, Michael: *Physik für Wissenschaftler und Ingenieure*. 2., dt. Aufl., rev. Nachdr. Berlin : Spektrum Akad. Verl, 2007. – ISBN 978–3–8274–1164–8. – OCLC: 254513863
- [18] WIEGLEB, Gerhard: *Gasmesstechnik in Theorie und Praxis*. Wiesbaden : Springer Fachmedien Wiesbaden, 2016. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-658-10687-4>. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-658-10687-4>. – ISBN 978–3–658–10686–7 978–3–658–10687–4
- [19] YUNUSA, Zainab ; HAMIDON, Nizar ; KAISER, Ahsanul ; AWANG, Zaiki: Gas Sensors: A Review. In: *Sensors & Transducers* 168 (2014), April, Nr. 4, S. 15
- [20] BAKER, Richard A.: *Apparatus for detecting combustible gases having an electrically conductive member enveloped in a refractory material*. <http://www.google.com/patents/US3092799>. Version: Juni 1963
- [21] TRAUTWEILER, Stephan ; MOSER, Nicolas ; DELPRAT, Hervé ; SOPHE LEPOUTRE ; ALÉPÉE, Christine ; BROWN, Terry ; BROWN, Kevin: 3.4.3 Disruptive MEMS Technology Replaces Conventional Bead Pellistor Device / AMA Service GmbH, P.O. Box 2352, 31506 Wunstorf, Germany. Version: 2012. <http://dx.doi.org/10.5162/IMCS2012/3.4.3>. 2012. – Forschungsbericht
- [22] ALBACH, Manfred: *Elektrotechnik*. Nachdr. München : Pearson, 2014 (Always learning). – ISBN 978–3–86894–081–7. – OCLC: 951441831

- [23] ZANINI, M. ; VISSER, J.H. ; RIMAI, L. ; SOLTIS, R.E. ; KOVALCHUK, A. ; HOFFMAN, D.W. ; LOGOTHETIS, E.M. ; BONNE, U. ; BREWER, L. ; BYNUM, O.W. ; RICHARD, M.A.: Fabrication and properties of a Si-based high-sensitivity microcalorimetric gas sensor. In: *Sensors and Actuators A: Physical* 48 (1995), Mai, Nr. 3, 187–192. [http://dx.doi.org/10.1016/0924-4247\(95\)01000-9](http://dx.doi.org/10.1016/0924-4247(95)01000-9). – DOI 10.1016/0924-4247(95)01000-9. – ISSN 09244247
- [24] BEGUIN, Bernard ; DROST, Stephan Dr I. ; ENDRES, Hanns-Erik Dr I. ; HELLMICH, Wolfgang ; KREMKOW, Angelika ; LANG, Walter Dr I. ; MANGUIN-FRITSCH, Agnes ; MÜLLER, Gerhard D. ; PRIMET, Michel ; STEINER, Peter Dipl-Phys ; SUSKI, Jan: *A catalytic gas sensor element*. <https://patents.google.com/patent/EP0819935B1/pt>. Version: März 1999
- [25] LEE, Insung; Cha Jung-Ho; Lee Ho-Jun; Lee Won-Bae; Pak James; Lee Jong-Heun; Ju Byeong-Kwon Eui-Bok; H. Eui-Bok; Hwang: Micromachined catalytic combustible hydrogen gas sensor. In: *Sensors and Actuators B-chemical - SENSOR ACTUATOR B-CHEM* 153 (2011), S. 392–397
- [26] BÍRÓ, F. ; PAP, A. E. ; BÁRSONY, I. ; DÜCSÓ, Cs: Micro-pellistor with Integrated Porous Alumina Catalyst Support. In: *Procedia Engineering* 87 (2014), Nr. Supplement C, S. 200 – 203. <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2014.11.618>. – DOI 10.1016/j.proeng.2014.11.618. – ISSN 1877–7058
- [27] GALL, M.: The Si-Planar-Pellistor array, a detection unit for combustible gases. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 16 (1993), Oktober, Nr. 1, 260–264. [http://dx.doi.org/10.1016/0925-4005\(93\)85192-D](http://dx.doi.org/10.1016/0925-4005(93)85192-D). – DOI 10.1016/0925-4005(93)85192-D. – ISSN 0925-4005
- [28] SCHELLER, G.: *Nachweisgrenze von Si-Planar-Pellistoren*, PhD Thesis, 1993
- [29] AIGNER, R.: *Systemeigenschaften von Silicium-Planar-Pellistoren*. München, Utz, PhD Thesis, 1996
- [30] LEE, S.M ; DYER, D.C ; GARDNER, J.W.: Design and optimisation of a high-temperature silicon micro-hotplate for nanoporous palladium pellistors. In: *Microelectronics Journal* 34 (2003), Februar, S. 115–126. <http://>

//dx.doi.org/10.1016/S0026-2692(02)00153-2. – DOI 10.1016/S0026-2692(02)00153-2

- [31] FÜRJES, P. ; VÍZVÁRY, Zs ; ÁDÁM, M. ; BÁRSONY, I. ; MORRISSEY, A. ; DÜCSŐ, Cs: Materials and processing for realization of micro-hotplates operated at elevated temperature. In: *Journal of Micromechanics and Microengineering* 12 (2002), Nr. 4, 425. <http://dx.doi.org/10.1088/0960-1317/12/4/314>. – DOI 10.1088/0960-1317/12/4/314. – ISSN 0960-1317
- [32] BÁRSONY, I ; ÁDÁM, M ; FÜRJES, P ; LUCKLUM, R ; HIRSCHFELDER, M ; KULINYI, S ; DÜCSŐ, Cs: Efficient catalytic combustion in integrated micro-pellistors. In: *Measurement Science and Technology* 20 (2009), Dezember, Nr. 12, S. 124009. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-0233/20/12/124009>. – DOI 10.1088/0957-0233/20/12/124009. – ISSN 0957-0233, 1361-6501
- [33] QINGYONG, Chen ; HANPENG, Dong ; SHANHONG, Xia: A novel micro-pellistor based on nanoporous alumina beam support. In: *Journal of Electronics (China)* 29 (2012), September, Nr. 5, 469-472. <http://dx.doi.org/10.1007/s11767-012-0894-8>. – DOI 10.1007/s11767-012-0894-8. – ISSN 0217-9822, 1993-0615
- [34] XU, Lei ; LI, Tie ; GAO, Xiuli ; WANG, Yuelin: A High-Performance Three-Dimensional Microheater-Based Catalytic Gas Sensor. In: *IEEE Electron Device Letters* 33 (2012), Februar, Nr. 2, 284-286. <http://dx.doi.org/10.1109/LED.2011.2177805>. – DOI 10.1109/LED.2011.2177805. – ISSN 0741-3106, 1558-0563
- [35] JANG, Woongjin ; KIM, In-Ho ; JEONG, Yeong-Sik ; PARK, Kwang-Bum ; PARK, Soon-Sup ; YOON, Moon-Young ; ROH, Yonghan ; PARK, Joon-Shik: Characteristics of fabricated catalytic combustible micro gas sensor with low power consumption for detecting methane leakage of compressed natural gas bus. In: *Journal of Electroceramics* 31 (2013), Dezember, Nr. 3-4, 280-285. <http://dx.doi.org/10.1007/s10832-013-9810-3>. – DOI 10.1007/s10832-013-9810-3. – ISSN 1385-3449, 1573-8663
- [36] BRAUNS, Eike ; MORSBACH, Eva ; KUNZ, Sebastian ; BAEUMER, Marcus ; LANG, Walter: Temperature Modulation of a Catalytic Gas Sensor. In:

- Sensors* 14 (2014), Oktober, Nr. 11, 20372–20381. <http://dx.doi.org/10.3390/s141120372>. – DOI 10.3390/s141120372. – ISSN 1424–8220
- [37] MAIER, Konrad ; HELWIG, Andreas ; MÜLLER, Gerhard: Towards MEMS Pellistor Spectrometers. In: *Procedia Engineering* 120 (2015), Januar, 142–145. <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2015.08.587>. – DOI 10.1016/j.proeng.2015.08.587. – ISSN 1877–7058
- [38] NEMIROVSKY, Yael ; STOLYAROVA, Sara ; BLANK, Tanya ; BAR-LEV, Sharon ; SVETLITZA, Alexander ; ZVIAGINTSEV, Alex ; BROUK, Igor: A New Pellistor-Like Gas Sensor Based on Micromachined CMOS Transistor. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* (2018), 1–5. <http://dx.doi.org/10.1109/TED.2018.2878015>. – DOI 10.1109/TED.2018.2878015. – ISSN 0018–9383, 1557–9646
- [39] BRAUNS, E. ; LANG, W. ; MORSBACH, E. ; SCHNURPFEIL, G. ; BÄUMER, M.: A nanoparticles based catalytic gas sensor with improved stability. In: *2012 IEEE SENSORS*, 2012, S. 1–4
- [40] BÍRÓ, Ferenc ; DÜCSŐ, Csaba ; RADNÓCZI, György Z. ; BAJI, Zsófia ; TAKÁCS, Máté ; BÁRSONY, István: ALD nano-catalyst for microcalorimetric detection of hydrocarbons. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 247 (2017), Nr. Supplement C, S. 617 – 625. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2017.03.075>. – DOI 10.1016/j.snb.2017.03.075. – ISSN 0925–4005
- [41] CHOI, W. S. ; SEO, S. S. A. ; KIM, K. W. ; NOH, T. W. ; KIM, M. Y. ; SHIN, S.: Dielectric constants of Ir, Ru, Pt, and IrO₂: Contributions from bound charges. In: *Physical Review B* 74 (2006), November, Nr. 20. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.74.205117>. – DOI 10.1103/PhysRevB.74.205117. – ISSN 1098–0121, 1550–235X. – arXiv: cond-mat/0607027
- [42] LIDE, David R. (Hrsg.): *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*. 76. ed. Boca Raton : CRC Press, 1996. – ISBN 978–0–8493–0597–9. – OCLC: 256939525

- [43] S SELVAKUMAR, V ; LAKSHMI NARAYANAN, Sujatha: Design and Analysis of Micro-Heaters for Temperature Optimisation Using COMSOL Multiphysics for MEMS Based Gas Sensor. (2018), März
- [44] WEN, Liang G. ; ADELMANN, C. ; PEDREIRA, O. V. ; DUTTA, S. ; POPOVICI, M. ; BRIGGS, B. ; HEYLEN, N. ; VANSTREELS, K. ; WILSON, C. J. ; ELSHOCHT, S. V. ; CROES, K. ; BÖMMELS, J. ; T?KEI, Z.: Ruthenium metallization for advanced interconnects. In: *2016 IEEE International Interconnect Technology Conference / Advanced Metallization Conference (IITC/AMC)*, 2016, S. 34–36
- [45] CHOUDHARY, T.V ; GOODMAN, D.W: Methane activation on Ni and Ru model catalysts. In: *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 163 (2000), Dezember, Nr. 1-2, 9–18. [http://dx.doi.org/10.1016/S1381-1169\(00\)00395-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1381-1169(00)00395-2). – DOI 10.1016/S1381-1169(00)00395-2. – ISSN 13811169
- [46] OKAL, Janina ; ZAWADZKI, Miroslaw: Catalytic combustion of butane on Ru/ γ -Al₂O₃ catalysts. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 89 (2009), Juli, Nr. 1-2, S. 22–32. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.11.024>. – DOI 10.1016/j.apcatb.2008.11.024. – ISSN 09263373
- [47] MICHEL, Marvin: *Untersuchung niederdimensionaler Nanotubekontaktierungen zur Realisierung CMOS-kompatibler Mikrobolometer*. Duisburg ; Essen, Diss., 2020
- [48] NAUMANN, F. ; EBERT, M. ; HILDENBRAND, J. ; MORETTON, E. ; PETER, C. ; WOLLENSTEIN, J.: Thermal and mechanical design optimisation of a micro machined mid-infrared emitter for optical gas sensing systems. In: *EuroSimE 2009 - 10th International Conference on Thermal, Mechanical and Multi-Physics Simulation and Experiments in Microelectronics and Microsystems*, 2009, S. 1–5
- [49] SUNTOLA, Tuomo ; ANTONSON, Jorma: *Method for producing compound thin films*. <https://patents.google.com/patent/US4058430A/en>. Version: November 1977

- [50] GEORGE, Steven M.: Atomic Layer Deposition: An Overview. In: *American Chemical Society* 110 (2010). <http://dx.doi.org/10.1021/cr900056b>. – DOI 10.1021/cr900056b
- [51] BERDOVA, Maria: *Micromechanical characterization of ALD thin films*, Aalto University, Department of Materials Science and Engineering, PhD Thesis, 2015
- [52] JOHNSON, Richard W. ; HULTQVIST, Adam ; BENT, Stacey F.: A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications. In: *Materials Today* 17 (2014), Nr. 5, S. 236 – 246. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mattod.2014.04.026>. – DOI 10.1016/j.mattod.2014.04.026. – ISSN 1369–7021
- [53] RITALA, Mikko ; NIINISTÖ, Jaakko: Chapter 4: Atomic Layer Deposition. Version: Dezember 2008. <http://dx.doi.org/10.1039/9781847558794-00158>. In: *Chemical Vapour Deposition*. 2008. – DOI 10.1039/9781847558794-00158, 158–206
- [54] NIINISTÖ, L. ; NIEMINEN, J. M. Päiväsaari ; NIINISTÖ, J. ; PUTKONEN, M. ; NIEMINEN, M.: Advanced electronic and optoelectronic materials by Atomic Layer Deposition: An overview with special emphasis on recent progress in processing of high-k dielectrics and other oxide materials. In: *physica status solidi (a)* 201 (2004), Nr. 7, S. 1443–1452. <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.200406798>. – DOI 10.1002/pssa.200406798. – ISSN 1521–396X
- [55] SCHWESINGER, Norbert ; DEHNE, Carolin ; ADLER, Frederic: *Lehrbuch Mikrosystemtechnik: Anwendungen, Grundlagen, Materialien und Herstellung von Mikrosystemen*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2009. <http://dx.doi.org/10.1524/9783486594119>. <http://dx.doi.org/10.1524/9783486594119>. – ISBN 978–3–486–59411–9
- [56] HILLERINGMANN, Ulrich: *Silizium-Halbleitertechnologie: Grundlagen mikroelektronischer Integrationstechnik*. Springer Vieweg, 2014. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-8348-2085-3>. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-8348-2085-3>

- [57] LAERMER, F. ; SCHILP, A.: *Method of anisotropically etching silicon*. März 1996
- [58] GLOBISCH, Sabine: *Lehrbuch Mikrotechnologie*. Carl Hanser Verlag GmbH&Co. KG, 2011. – ISBN 97–3–446–42560–6
- [59] KOZODAEV, M. G. ; LEBEDINSKII, Y. Y. ; CHERNIKOVA, A. G. ; KOROSTYLEV, E. V. ; CHOUPRIK, A. A. ; KHAKIMOV, R. R. ; MARKEEV, Andrey M. ; HWANG, C. S.: Temperature controlled Ru and RuO₂ growth via O* radical-enhanced atomic layer deposition with Ru(EtCp)₂. In: *The Journal of Chemical Physics* 151 (2019), November, Nr. 20, 204701. <http://dx.doi.org/10.1063/1.5107509>. – DOI 10.1063/1.5107509. – ISSN 0021–9606, 1089–7690
- [60] KNAUT, Martin ; JUNIGE, Marcel ; NEUMANN, Volker ; WOJCIK, Henry ; HENKE, Thomas ; HOSSBACH, Christoph ; HIESS, André ; ALBERT, Matthias ; BARTHA, Johann W.: Atomic layer deposition for high aspect ratio through silicon vias. In: *Microelectronic Engineering* 107 (2013), Juli, 80–83. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mee.2013.01.031>. – DOI 10.1016/j.mee.2013.01.031. – ISSN 01679317
- [61] DOGAN, Özgü ; BUSCHHAUSEN, A ; WALK, Christian ; MOKWA, W ; VOGT, Holger: Development of a Post-CMOS Compatible Nanoporous Thin Film layer Based on Al₂O₃. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 350 (2018), Mai, S. 012001. <http://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/350/1/012001>. – DOI 10.1088/1757–899X/350/1/012001
- [62] IWATA, Takashi ; MATSUMOTO, Taketoshi ; TERAOKAWA, Sumio ; KOBAYASHI, Hikaru: Fabrication of Al₂O₃/Al structure by nitric acid oxidation at room temperature. In: *Central European Journal of Physics* 8 (2010), Dezember, Nr. 6, S. 1015–1020. <http://dx.doi.org/10.2478/s11534-010-0014-z>. – DOI 10.2478/s11534–010–0014–z. – ISSN 1644–3608
- [63] ISAKOV, Kirill: New nanoporous anti-reflective coating by water treatment of ALD deposited Al₂O₃. (2016), Juni. <https://aaltodoc.aalto.fi:443/handle/123456789/20876>

- [64] CHANG, C. C.: Aluminum Oxidation in Water. In: *Journal of The Electrochemical Society* 125 (1978), Nr. 5, 787. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2131549>. – DOI 10.1149/1.2131549. – ISSN 00134651
- [65] ALPHONSE, Pierre ; COURTY, Matthieu: Structure and thermal behavior of nanocrystalline boehmite. In: *Thermochimica Acta* 425 (2005), Januar, Nr. 1-2, 75–89. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2004.06.009>. – DOI 10.1016/j.tca.2004.06.009. – ISSN 00406031
- [66] VEDDER, W. ; VERMILYEA, D. A.: Aluminum + water reaction. In: *Transactions of the Faraday Society* 65 (1969), 561. <http://dx.doi.org/10.1039/tf9696500561>. – DOI 10.1039/tf9696500561. – ISSN 0014-7672
- [67] DOKMAI, Vipada ; METHAAPANON, Rungthiwa ; PAVARAJARN, Varong: Corrosion of amorphous alumina in deionized water under mild condition. In: *Applied Surface Science* 499 (2020), Januar, 143906. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143906>. – DOI 10.1016/j.apsusc.2019.143906. – ISSN 01694332
- [68] HOLZE, Rudolf: *Autoprotolyse*. <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-01-05154>. Version: 2010
- [69] RAZAVI-TOUSI, S.S. ; SZPUNAR, J.A.: Mechanism of Corrosion of Activated Aluminum Particles by Hot Water. In: *Electrochimica Acta* 127 (2014), Mai, 95–105. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.02.024>. – DOI 10.1016/j.electacta.2014.02.024. – ISSN 00134686
- [70] JARZOMBEK, Peter: *Entwicklung und Charakterisierung von sphärischen γ - Al_2O_3 Formkörpern und deren Anwendung als Trägermaterial für Goldkatalysatoren*, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, Diss., 2010
- [71] KAUPPINEN, Christoffer ; ISAKOV, Kirill ; SOPANEN, Markku: Grass-like Alumina with Low Refractive Index for Scalable, Broadband, Omnidirectional Antireflection Coatings on Glass Using Atomic Layer Deposition. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 9 (2017), Mai, Nr. 17, 15038–15043. <http://dx.doi.org/10.1021/acsaami.7b01733>. – DOI 10.1021/acsaami.7b01733. – ISSN 1944-8244, 1944-8252

- [72] KAUPPINEN, Christoffer ; ISAKOV, Kirill ; FRANSILA, Sami: *A coating of an object*. <https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=W02019073111>
- [73] FRANSILA, Sami: *Introduction to Microfabrication*. Bd. 2. John Wiley & Sons, 2004. – ISBN 978-0-470-74983-8
- [74] URBAN, K. W.: Studying Atomic Structures by Aberration-Corrected Transmission Electron Microscopy. In: *Science* 321 (2008), Juli, Nr. 5888, 506–510. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1152800>. – DOI 10.1126/science.1152800. – ISSN 0036-8075, 1095-9203
- [75] GRUEHN, Reginald ; MERTIN, Wilhelm: Die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie – eine noch junge Untersuchungsmethode der Festkörperchemie. In: *Angewandte Chemie* 92 (1980), Juli, Nr. 7, S. 531–546. <http://dx.doi.org/10.1002/ange.19800920706>. – DOI 10.1002/ange.19800920706. – ISSN 00448249, 15213757
- [76] STOLOJAN, Vlad: Scanning Transmission Electron Microscopy: A Tool for Biology and Materials Science. In: *Microscopy and Analysis* 4 (2008), Nr. 24, S. 15–18
- [77] EMMERICH, Thomas ; LOTZ, Katrin ; SLIOZBERG, Kirill ; SCHUHMANN, Wolfgang ; MUHLER, Martin: Catalytic Oxidation of Soot Spray-Coated Lithium Zirconate in a Plate Reactor. In: *Chemie Ingenieur Technik* 89 (2017), März, Nr. 3, 263–269. <http://dx.doi.org/10.1002/cite.201600118>. – DOI 10.1002/cite.201600118. – ISSN 0009286X
- [78] SKOOG, Douglas A. ; LEARY, James J.: *Instrumentelle Analytik*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 1996 (Springer-Lehrbuch). <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-07916-4>. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-07916-4>. – ISBN 978-3-662-07917-1 978-3-662-07916-4
- [79] GAO, Feng ; GOODMAN, D. W.: CO oxidation over ruthenium: identification of the catalytically active phases at near-atmospheric pressures. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012), Nr. 19, S. 6688–6697. <http://dx.doi.org/10.1039/C2CP40121E>. – DOI 10.1039/C2CP40121E

- [80] ALLANI, Sonja: *Entwicklung und Charakterisierung von 3D-Nanoelektrodenarrays zur bidirektionalen Zytosoma-Kontaktierung auf CMOS*, University of Duisburg-Essen, Germany, Diss., Juni 2020. <http://dx.doi.org/10.17185/DUEPUBLICO/71854>. – DOI 10.17185/DUEPUBLICO/71854
- [81] YUN, Ju Y. ; KIM, Byung H. ; SEO, Jung H. ; LEE, Jong M. ; KANG, Sang B. ; CHOI, Gil H. ; CHUNG, U I. ; MOON, Joo T.: Investigation of the Contact Resistance between Ti/TiN and Ru in Metal-1/Plate Contacts of Ruthenium Insulator Silicon Capacitor. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 42 (2003), April, Nr. Part 1, No. 4B, 1874–1876. <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.42.1874>. – DOI 10.1143/JJAP.42.1874. – ISSN 0021–4922, 1347–4065
- [82] SGX SENSORTECH (Hrsg.): *VQ25 - Combustible Gas Detector Elements*. SGX Sensortech, 2007
- [83] SGX SENSORTECH (Hrsg.): *VQ3 - Combustible Gas Detector Elements*. SGX Sensortech, 2007
- [84] NEMOTO SENSOR ENGINEERING CO. (Hrsg.): *NAP-66A - Catalytic Gas Sensor, Optimised for the Detection of LPG, Butane, Propane*. Nemoto Sensor Engineering Co., 2015
- [85] NEMOTO SENSOR ENGINEERING CO. (Hrsg.): *NCP-180-A - Special Pellistor Gas Sensor For the Detection of Acetylene*. Nemoto Sensor Engineering Co., 2015
- [86] CITY TECHNOLOGY (Hrsg.): *4P50 - Combustible Gas Sensor*. City Technology, 2016
- [87] CITY TECHNOLOGY (Hrsg.): *MICROpeL 75 - Combustible Gas Sensor*. City Technology, 2017
- [88] CITY TECHNOLOGY (Hrsg.): *CMP200-D - Combustible Gas Sensor*. City Technology, 2017
- [89] CITY TECHNOLOGY (Hrsg.): *300PZ - Combustible Gas Sensor*. City Technology, 2017

- [90] NEMOTO SENSOR ENGINEERING CO. (Hrsg.): *NCP-170S-H - Pellistor Gas Sensor (Special high temperature range)*. Nemoto Sensor Engineering Co., 2019
- [91] NEMOTO SENSOR ENGINEERING CO. (Hrsg.): *NAP-50A - Catalytic Gas Sensor, Optimised For Residential Methane / Natural Gas / LPG detectors*. Nemoto Sensor Engineering Co., 2019
- [92] SGX SENSORTECH (Hrsg.): *MP-7217-TC - Combined Flammable and Volume Percent Methane Sensor*. SGX Sensortech, 2015
- [93] SGX SENSORTECH (Hrsg.): *VQ548MP - MEMS Catalytic Combustible Gas Sensor*. SGX Sensortech, 2016
- [94] SGX SENSORTECH (Hrsg.): *MP-7217 - MEMS Catalytic Combustible Gas Sensor*. SGX Sensortech, 2016
- [95] SGX SENSORTECH (Hrsg.): *MP7227-DA - Miniature MEMS Catalytic Combustible Gas Sensor*. SGX Sensortech, 2019
- [96] SGX SENSORTECH (Hrsg.): *VQ548MP2-DA - MEMS Catalytic Combustible Gas Sensor*. SGX Sensortech, 2019
- [97] KEBAILI CORPORATION (Hrsg.): *KHS-200 - MEMS Micro-Pellistor Hydrogen Sensor*. Kebaili Corporation, 2020

Veröffentlichungen

Konferenzbeiträge

- Münchenberger, Finja M.; Dreiner, Stefan; Kappert, Holger; Vogt, Holger: New concept for post-CMOS pellistor integration. In: *Mikro-Nano-Integration* (2018), Berlin [u.a.]: VDE-Verlag, 2018, S. 28 - 32.
- Münchenberger, Finja M.; Dreiner, Stefan; Kappert, Holger; Vogt, Holger: Post-CMOS 3D-integration of a nanopellistor. In: *2019 15th Conference on Ph.D Research in Microelectronics and Electronics (PRIME)* (2019), S. 109 - 112.
- Münchenberger, Finja M.; Dreiner, Stefan; Kappert, Holger; Neubieser, Rahel-Manuela; Vogt, Holger: Development of a 3D-integrated thermocatalytic sensor for combustible gas detection. In: SMSI 2020, Wunstorf: AMA Service GmbH, 2020, S. 77 - 78. DOI: 10.5162/SMSI2020/A5.1.

Abschlussarbeiten

- Neubieser, Rahel-Manuela: Simulation eines Nanopellistors und Herstellung poröser Schichten für dessen aktive Oberfläche. *Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Lehrstuhl für Elektronische Bauelemente und Schaltungen und Systeme Fakultät für Ingenieurwissenschaften der Universität Duisburg-Essen in Kooperation mit dem Fraunhofer Institut für Mikroelektronische Schaltungen und Systeme* (2019).
- Kühne, David: Strukturierung und Analyse poröser Schichten aus Aluminiumoxid zur Anwendung in der Gassensorik am Beispiel eines Nanopellistors. *Fachbereich Elektro- & Informationstechnik, Mikroelektronik / Aufbau- und*

Verbindungstechnik in Kooperation mit dem Fraunhofer Institut für Mikroelektronische Schaltungen und Systeme (2020).

Abbildungsverzeichnis

2.1	Energieschema einer Reaktion	4
2.2	Ablauf bei einer heterogen katalysierten Reaktion	6
2.3	Ablauf des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus	7
2.4	Ablauf des Eley-Rideal-Mechanismus	8
2.5	Arten der Katalysatordesaktivierung	12
2.6	Klassischer Pellistor	15
2.7	Wheatstonesche Messbrücke	16
2.8	Pellistoraufhängung	16
2.9	Aufbau eines Mikropellistors	17
3.1	Sensorvarianten von Si-Planar-Pellistoren	24
3.2	Pellistoraufbau nach Aigner	25
4.1	Ersatzschaltbild für die Reaktion am Katalysator	31
4.2	Mäanderheizer direkt auf Säulen aufgestellt	34
4.3	Mäanderheizer zwischen Halterungen aufgehängt	36
4.4	Vergleich der Temperaturverteilung zwischen zwei Aufbauvarianten	37
4.5	Übersicht über die verwendeten Heizerformen	37
4.6	Vergleich der Temperaturverteilungen verschiedener Heizerstruk- turen	38
4.7	Gitterheizer mit elliptischen Säulen	40
4.8	Gitterheizer diagonal aufgespannt mit elliptischen Säulen	41
4.9	Temperaturverteilung eines diagonal aufgespannten Gitterheizers .	42
4.10	Halbe Messbrücke mit aktivierter Wärmequelle	45
4.11	Aufbau des Layouts	49
4.12	Konfigurationsvarianten der Gitter-Subchips	51
4.13	Ausgewählte Teststrukturen auf dem Maskenlayout	53

5.1	Ablauf des ALD-Prozesses	56
5.2	ALD-Temperaturfenster	58
5.3	Prozessablauf eines uneingekapselten Nanopellistors	59
5.4	Strukturiertes Loch in amorphem Silizium	62
5.5	Mikroskopaufnahmen von Rutheniumschichten	63
5.6	Einfluss der Sägeeinstellungen auf Rutheniumschicht	65
5.7	Freigestellte Heizerstrukturen nach Release	66
5.8	Prozessablauf eines eingekapselten Nanopellistors	68
6.1	Zuwachs der Schichtdicke durch Formierung der porösen Schicht aus Al_2O_3	74
6.2	Aufbau zur Herstellung poröser Schichten	75
6.3	AFM-Bilder von Al_2O_3 -Proben nach Behandlung in DI-Wasser bei Raumtemperatur	77
6.4	AFM-Bilder von Al_2O_3 -Proben nach Behandlung in DI-Wasser bei verschiedenen Temperaturen	78
6.5	REM-Aufnahme einer porösen Schicht aus Al_2O_3	79
6.6	Schichtdicke der porösen Schicht in Abhängigkeit der Temperatur	79
6.7	Dicke der Schichten in Abhängigkeit der Zeit	80
6.8	Vergleich zwischen REM- und STEM-Detektoren	81
6.9	Draufsicht der porösen Schicht im SE-Modus.	82
6.10	Querschnittsaufnahme im STEM mit verschiedenen Detektoren .	82
6.11	EDX-Aufnahme eines Querschnitts der porösen Schicht im STEM	83
6.12	Querschnittsaufnahmen der porösen Schicht mit 1200 Zyklen und 320 Zyklen Ruthenium	86
6.13	REM-Aufnahmen der porösen Schicht mit unterschiedlichen Zy- klen Ruthenium	88
6.14	EDX-Aufnahme eines Querschnitts der porösen Schicht beschichtet mit verschiedener Anzahl Zyklen Ruthenium	89
6.15	Angepasster Prozessablauf zur Integration poröser Schichten . . .	90
7.1	Aufbau des verwendeten Plattenreaktors zur Bestimmung der ka- talytischen Aktivität	94
7.2	Messung der Butan- und CO_2 -Konzentration bei Reaktion an glat- tem Ruthenium	96

7.3	Messung der Butan- und CO ₂ -Konzentration bei Reaktion an glattem Ruthenium bis 300 °C	97
7.4	Messung der Butan- und CO ₂ -Konzentration bei verschiedenen Butankonzentrationen auf glatter Rutheniumschicht	98
7.5	CO ₂ -Ionenstrom durch Umsatz von Methan an glattem Ruthenium	100
7.6	Vergleich des Butanumsatzes an glatter und poröser Rutheniumschicht	101
7.7	Messung der Butan- und CO ₂ -Konzentration bei verschiedenen Butankonzentrationen auf poröser Rutheniumschicht	102
7.8	Vergleich des Umsatzes von Methan an glattem und porösem Katalysator	103
7.9	Vergleich des Umsatzes zwischen poröser Co ₃ O ₄ -Schicht und glattem Ruthenium	103
8.1	Aufbau und ESB der gemessenen Widerstandsketten	107
8.2	Aufbau und ESB der gemessenen Widerstandsbrücken	107
8.3	Strom-Spannungskennlinie im Bereich -1 V bis 1 V von Widerstandsketten verschiedener Längen	108
8.4	Strom-Spannungskennlinie im Bereich -1 V bis 1 V von Widerstandsketten verschiedener Längen	109
8.5	Gesamtwiderstand der Widerstandsketten in Abhängigkeit der Anzahl der Kettenelemente	109
8.6	Spannung in Abhängigkeit des Stroms im Bereich von 0 µA bis 100 µA an Widerstandsbrücken mit verschiedener Anzahl Säulen mit TiN als Haftschiicht (V1).	111
8.7	Spannung in Abhängigkeit des Stroms im Bereich von 0 µA bis 100 µA an Widerstandsbrücken mit verschiedener Anzahl Säulen ohne Haftschiicht (V2).	112
8.8	Spezifischer Widerstand vom TiN in Abhängigkeit der Temperatur	114
8.9	Abgeschätzte Widerstände der Widerstandsbrücken von V1 in Abhängigkeit der Temperatur	115
8.10	Kennlinien von diagonal angeschlossenen Heizern in verschiedenen Größen von V1	117
8.11	Kennlinien von diagonal angeschlossenen Heizern in verschiedenen Größen von V2	118

8.12	Kennlinien von verschieden angeschlossenen Heizern der Größe 12 μm von V1	119
8.13	Strom-Spannungskennlinie für verschiedene Anzahlen 12 μm -Heizer von V1	119
8.14	Strom-Spannungskennlinie für verschiedene Anzahlen 12 μm -Heizer von V2	120
8.15	Widerstände in Abhängigkeit von der Temperatur	122
8.16	Transienter Widerstandsverlauf uneingekapselter Heizer von V2	122
8.17	Kontaktierung der Heizer am Spitzenmessplatz	123
8.18	Messaufbau für aufgebaute Chips	124
8.19	Messaufbau für die Durchführung von Gasmessungen mittels Parameter Analyzer	125
8.20	Zweileitermessung am Spitzenmessplatz mit vier 12 μm -Heizern	126
8.21	Vierleitermessung am Spitzenmessplatz mit 12 μm -Heizern	127
8.22	Vierleitermessung an aufgebautem Chip	128
8.23	Zweileitermessung mit Prüfgas	129
B.1	Übersicht über den 8 μm -Gitterheizer Subchip	148
B.2	Aufbau des mechanisch optimierten Heizers	148
B.3	Ablauf eines DRIE-Prozesses	149
C.1	EDX-Aufnahme eines Querschnitts der porösen Schicht beschichtet mit 1200 Zyklen Ruthenium	152
C.2	EDX-Aufnahme eines Querschnitts der porösen Schicht beschichtet mit 160 Zyklen Ruthenium	153
C.3	EDX-Aufnahme eines Querschnitts der porösen Schicht beschichtet mit 480 Zyklen Ruthenium	154
C.4	EDX-Aufnahme eines Querschnitts der porösen Schicht beschichtet mit 320 Zyklen Ruthenium	155
C.5	REM-Aufnahme der porösen Schicht mit 320 Zyklen Ruthenium beschichtet gebrochen und gesägt	156
D.1	EDX-Aufnahme des Querschnitts einer Widerstandskette zwischen TiN-Pad und Ruthenium	158
D.2	Abgeschätzte Widerstände der Widerstandsbrücken von V2 in Abhängigkeit der Temperatur	159

D.3	Strom-Widerstandskennlinie bei verschiedenen Temperaturen für V1 von zwei 12 μm -Heizern.	160
D.4	Strom-Widerstandskennlinie bei verschiedenen Temperaturen für V2 von zwei 12 μm -Heizern.	160
D.5	Vergleich der Widerstandsänderung unterschiedlich angeschlosse- ner Heizer gleicher Größe	162

Tabellenverzeichnis

4.1	Ru-Parameter	32
4.2	Vergleich verschiedener Heizeraufbauten	35
4.3	Übersicht über die verglichenen Heizstrukturen	39
4.4	Übersicht über die Parameter zur Berechnung der chemischen Leistung	44
4.5	Übersicht der simulierten Brückenspannung bei eingepprägter Wärmequelle	46
4.6	Al ₂ O ₃ -Parameter	47
4.7	Übersicht über die verschiedenen Heizerversionen	52
8.1	Übersicht über die Widerstandskomponenten der Brückenstrukturen	113
8.2	Widerstände in Abhängigkeit der Anzahl der Heizer für 12 µm-Heizer	121
8.3	Angelegte Ströme in Abhängigkeit der Heizergröße	125
A.1	Aufstellung kommerzieller, klassischer Pellistoren	140
A.2	Aufstellung kommerzieller Mikropellistoren	141
A.3	Übersicht der betrachteten Mikropellistoren mit Sensitivität, Leistung und Vor- und Nachteilen	142
A.4	Übersicht über Prozesstechniken zur thermischen Isolation	146

Danksagung

Die vorliegende Dissertation ist im Rahmen einer Anstellung als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Fraunhofer-Institut für Mikroelektronische Schaltungen und Systeme entstanden. Ich danke allen, die mich in dieser Zeit unterstützt haben und die Fertigstellung dieser Arbeit erst ermöglicht haben.

Allen voran bedanke ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Holger Vogt für die Möglichkeit der Bearbeitung des Dissertationsthemas sowie für die Betreuung und die fachliche Unterstützung. Ebenfalls danke ich Prof. Dr. Stefan Palzer, dass Sie sich bereiterklärt haben das Zweitgutachten zu übernehmen.

Mein großer Dank gilt außerdem meinem inzwischen ehemaligen Gruppenleiter Dr. Stefan Dreiner, der mir während der Anfertigung der Arbeit mit fachlichen Rat zur Seite gestanden hat und mich durch seine Betreuung jederzeit unterstützt hat. Ebenso vielen Dank an Dr. Marvin Michel, der mir als neuer Gruppenleiter ebenfalls den Rücken freigehalten hat und mir rat- und tatkräftig in der letzten Phase meiner Dissertation geholfen hat.

Ich danke zudem meinen weiteren Vorgesetzten Holger Kappert und Dr. Sascha Weyers, dass mir die nötige Zeit für die Dissertation eingeräumt wurde und ich auch hier immer wieder fachliche Unterstützung erhalten habe.

Des Weiteren geht ein großer Dank an alle Kollegen aus der ehemaligen CMT und der Kernkompetenz Technologie für die tolle Zusammenarbeit und für die schnellen Auskünfte und Antworten bei Fragen und Problemen. Julia Hauser und Johannes Ewering danke ich für die Unterstützung und Betreuung der Chargen im CMOS-Reinraum und die Beratung bezüglich eines dafür vorgesehenen Layouts. Bei Dirk Dittrich bedanke ich mich für die Unterstützung bei den elektrischen Messungen. Insbesondere auch vielen Dank an Dr. Andreas Kelberer und Rahel Neubieser, die mich als Bürokollegen auch während der Endphase meiner Dissertation erleben „durften“ und immer ein offenes Ohr für alle Probleme hatten.

Ebenso einen großen Dank an alle anderen die über die Unterstützung durch fachliche Expertise hinaus die Zeit der Dissertation schöner gemacht haben und mich immer wieder motiviert haben.

Danke auch an Marina Wirtz und Renate Kirtz für die Anfertigung der REM-Aufnahmen. Den Kollegen aus der Montage gilt ebenfalls mein Dank für das Vereinzeln und Aufbauen der Chips. Einen herzlichen Dank auch an alle Kollegen aus der ehemaligen Abteilung MST, die dafür gesorgt haben, dass die Fertigung der hier entwickelten Sensoren überhaupt möglich war. Sei es durch Anlagenreparaturen, Operating oder Beratung bezüglich der verwendeten Prozesse. Für die Beratung und Planung der Abscheidungen an den ALD-Anlagen und die stetige Hilfsbereitschaft danke ich zudem dem ALDler-Team.

Danke auch an meine Masterandin Rahel Neubieser und meinen Bacheloranden David Kühne, die durch ihre Abschlussarbeiten die Entwicklung der porösen Schichten für die Vergrößerung der aktiven Sensorfläche vorangetrieben haben.

Allen Korrekturlesern, im Speziellen Dr. Marvin Michel, Dr. Claudia Busch, Dr. Stefan Dreiner, Marcel Köhle und Valeria Münchenberger, danke ich vielmals für die Zeit, die sie sich für das Probelesen genommen haben.

Für diese Arbeit wurden auch Messungen und Analysen durch Projektpartner durchgeführt, wodurch die Entwicklung des Nanopellistors vorangetrieben wurde. Ein großer Dank gilt Patrick Diehle vom IMWS unter anderem für die Analyse der porösen Schichten mittels TEM und EDX sowie Dr. Olena Yurchenko und Dr. Hans-Fridtjof Pernau vom IPM für die Untersuchung der katalytischen Aktivität von Ruthenium und der Charakterisierung von Rutheniumstrukturen.

Weiterhin wurden auch an der Ruhr-Uni-Bochum am Lehrstuhl für Technische Chemie Messungen zur katalytischen Aktivität von Ruthenium durchgeführt. Ich danke Prof. Dr. Muhler für die Möglichkeit, die Messungen durchzuführen, und Niklas Peters für die große Hilfe und die Durchführung der ausführlichen Messungen.

Vielen Dank auch an die Wissenschaftlerinnen vom mentoring³, die mich durch die Gründung einer Schreibgruppe immer wieder motiviert und angetrieben haben mich an der Dissertation festzubeißen und die schriftliche Ausarbeitung letztendlich fertigzustellen.

Ein riesiger Dank gilt meiner Familie. Durch Euch habe ich überhaupt die Möglichkeit und den Mut gehabt meine akademische Ausbildung zu beginnen und

durchzuziehen. Vielen Dank für jegliche Unterstützung und Ermutigung. Meinen Freunden danke ich ebenfalls für alle Motivations-„Schubser“, die jederzeit offenen Ohren und den unermüdlichen Zuspruch.

Zuletzt danke ich meinem Freund Marcel von ganzem Herzen. Du hast mich während der ganzen Arbeit unterstützt und mir vor allem in der letzten Phase Beistand geleistet und wann immer möglich den Rücken freigehalten.

DuEPublico

Duisburg-Essen Publications online

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN

Offen im Denken

ub

universitäts
bibliothek

Diese Dissertation wird via DuEPublico, dem Dokumenten- und Publikationsserver der Universität Duisburg-Essen, zur Verfügung gestellt und liegt auch als Print-Version vor.

DOI: 10.17185/duepublico/74419

URN: urn:nbn:de:hbz:464-20210602-143251-5

Alle Rechte vorbehalten.