

Teilprojekt C5

Gassensorik und Katalyse

Projektleiter: Dr. M. Fleischer
ZT KM 2
Siemens AG

Hochschulpartner: Prof. Dr. H. Knözinger
Institut für Physikalische Chemie
Universität München (LMU)

Projektbearbeiter: Dr. K. Šandor (LMU, Siemens)

0. Beginn der Projektbearbeitung

01.02.1999

1. Einleitung

Halbleitende Metalloxide eignen sich in idealer Weise zur Anwendung als Gassensoren. Ihr Widerstand ändert sich in Abhängigkeit von der umgebenden Gasatmosphäre und mit Methoden der Mikrosystemtechnologie läßt sich ein einfacher Aufbau realisieren. Ga_2O_3 reagiert zum Beispiel auf Methan mit einer Erniedrigung des Widerstands. Problematisch ist allerdings die Querempfindlichkeit auf andere reduzierende Gase wie Ethanolämpfe. Einen Lösungsansatz zur Beseitigung dieser mangelnden Selektivität bietet das Konzept des „katalytischen Filters“. Dabei wird ein milder Oxidationskatalysator auf die Sensoroberfläche aufgetragen, der störende leicht oxidierbare Substanzen entfernt. Schwer oxidierbare Gase wie Methan passieren den Filter und lösen ein Sensorsignal aus. Dies soll beispielsweise den Einsatz der Sensoren in Haushalten zur Detektion von Erdgas ermöglichen.

2. Aufbau der Sensoren

Die Herstellung der Sensoren erfolgt durch Schichtenabscheidung nach dem Kathodenzerstäubungsverfahren (Sputtering). Die dadurch gegebene Kompatibilität mit bestehenden Halbleiterprozessen ermöglicht eine kostengünstige Herstellung in hohen Stückzahlen. Als Substratmaterial wird eine Korund-Keramik verwendet. Auf der Vorderseite werden zunächst eine $2\ \mu\text{m}$ dicke SiO_2 -Diffusionssperrschicht sowie eine $100\ \text{nm}$ dicke Ga_2O_3 -Schicht zur Haftvermittlung abgeschieden. Dann werden beide Seiten mit $2\ \mu\text{m}$ Platin beschichtet. Durch Photolithographietechnik werden auf der Rückseite des Substrats eine mäanderförmige Heizungsstruktur und auf der Vorderseite eine Interdigitalstruktur erzeugt (siehe *Abbildung 1*). Die Strukturen werden durch Rückspattern des Platins freigelegt. Danach wird auf die Pt-Heizstruktur mit einer Maske eine Al_2O_3 -Passivierungsschicht gesputtert. Abschließend wird die gassensitive Galliumoxid-Dünnschicht mit einer Maske auf die Interdigitalstruktur gesputtert und die Proben werden 10 h bei $1050\ \text{°C}$ getempert, um ein Auskristallisieren der Ga_2O_3 -Sensorschicht und ein definiertes Kornwachstum zu gewährleisten. Die Maße des fertigen Sensorchips betragen $1,4\ \text{mm} \times 2,2\ \text{mm}$.

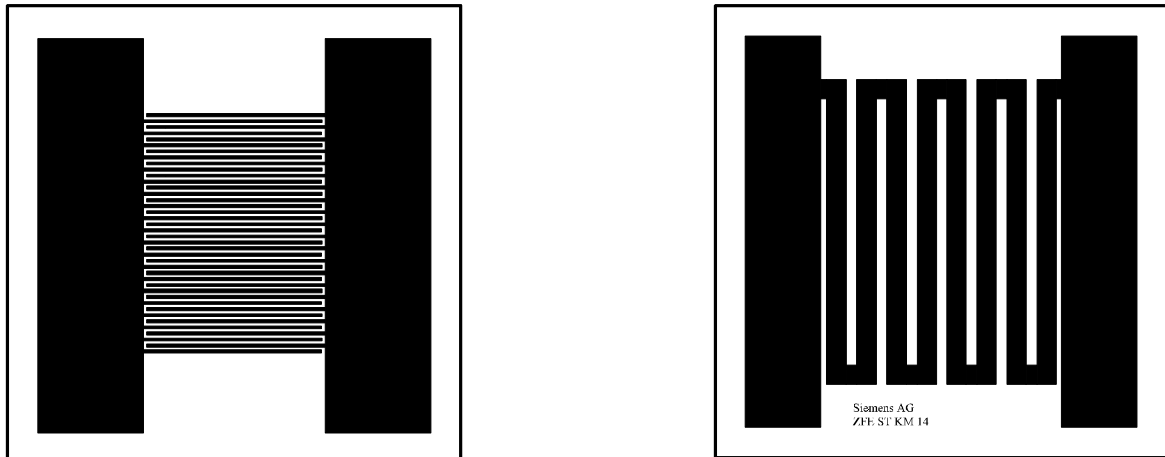


Abbildung 1: Ansicht der Leiterbahnstrukturen (links Interdigitalstruktur; rechts Heizstruktur).

3. Konzept des katalytischen Filters

Ziel des Katalysators ist es, störende Alkoholmoleküle zu CO_2 und H_2O zu oxidieren, welche keine Sensorreaktion auslösen. Die zu detektierenden Gaskomponenten - je nach geplanter Anwendung vor allem Methan, Propan und CO - sollen dagegen ungehindert durch den Katalysator diffundieren. Als Katalysatormaterial wird derzeit eine Dickschicht aus porösem Ga_2O_3 untersucht. Die Wahl des gleichen Materials für den Katalysefilter wie auch für die gassensitive Schicht verursacht keine schleichenden festkörperchemischen Reaktionen und beeinträchtigt damit die Langzeitstabilität des Sensors nicht. Neben Untersuchungen mit reinem Ga_2O_3 als Katalysator sollen auch Dotierungen mit Edelmetallen untersucht werden. Die Ga_2O_3 -Dickschicht wird mittels Siebdrucktechnik auf die Sensorchips aufgetragen. In *Abbildung 2* ist der Aufbau des Sensors mit der Katalysatorschicht schematisch dargestellt.

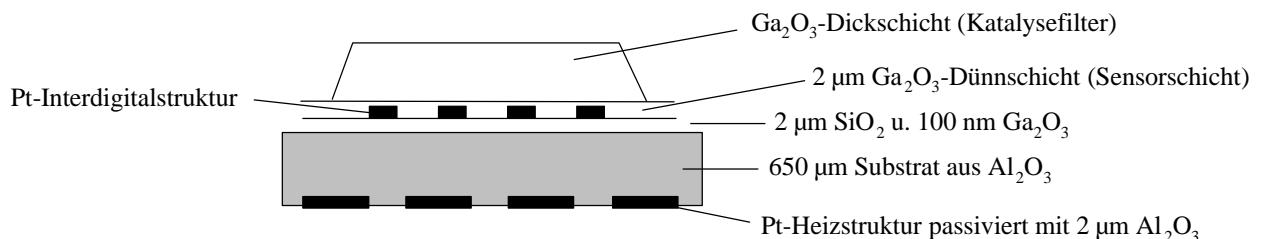


Abbildung 2: Schematischer Aufbau eines Sensors mit direkt auf der gassensitiven Ga_2O_3 -Dünnschicht aufgebrachtem Filter aus Ga_2O_3 -Dickschicht.

4. Erste Ergebnisse

4.1 Charakterisierung der Ga₂O₃-Pulver

Zur Herstellung des Katalysefilters wird bisher von Ga₂O₃-Pulver der Fa. Alfa (99,999 %; Puratronic) ausgegangen. Zum Vergleich sollen künftig auch Versuche mit Ga₂O₃-Pulver der Fa. Chempur (99,9999 %) durchgeführt werden. Beide Ausgangspulver wurden gemäß XRD-Messungen als phasenreines, monoklines -Ga₂O₃ identifiziert, wobei das Pulver der Fa. Chempur etwas größere Kristallite aufweist. Zur Pulvercharakterisierung wurden von beiden Ausgangspulvern ferner Korngrößenverteilungen ermittelt und Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop durchgeführt. Die Auswertung der Korngrößenverteilung nach Fraunhofer ergab, daß 90 % des Pulvers der Fa. Alfa eine Korngröße von bis zu 3,42 µm besitzt, während das Pulver der Fa. Chempur gröber ist (90 % hat Korngrößen bis zu 8,34 µm). REM-Aufnahmen des Ga₂O₃ der Fa. Alfa zeigen stäbchenförmige Strukturen im Größenbereich von ca. 2,2 µm. Das Pulver der Fa. Chempur weist dagegen blattartige Strukturen sehr unterschiedlicher Größe auf und es sind größere Agglomerate zu erkennen.

Da der katalytische Effekt durch geringere Korngrößen und damit verbundene Vergrößerung der aktiven Oberfläche verbessert werden sollte, wird das Ausgangspulver vor der Herstellung der Siebdruckpaste gemahlen. Bisher wurden verschiedene Mahlversuche mit Pulver der Fa. Alfa unternommen. Das Pulver wurde mit einer Planeten-Mühle in einem Zirkonoxidmahltopf mit Zirkonoxidkugeln unter Variation der Mahldauer (20 min, 1 h, 4 h) trocken vermahlen. Die gemahlene Pulver wurden hinsichtlich Korngrößenverteilung und raster-elektronenmikroskopischem Aussehen charakterisiert (vgl. *Tabelle 1*). Der Mahlerfolg im Vergleich zum Ausgangsmaterial ist deutlich zu erkennen, wie die in *Abbildung 3* einander gegenübergestellten REM-Aufnahmen des ungemahlene und des 4 h gemahlene Pulvers belegen. Mit zunehmender Mahldauer werden kleinere Teilchen erhalten, wobei der Unterschied zwischen 1 h und 4 h Mahldauer nicht mehr sehr groß ist. Noch längere Mahlzeiten sind daher auch im Hinblick auf eine künftige Produktion nicht sinnvoll.

Tabelle 1: Charakterisierung des ungemahlene und gemahlene Ga₂O₃-Pulvers der Fa. Alfa mittels Korngrößenverteilung und Rasterelektronenmikroskopie.

	Korngrößenverteilung D(v,90) [µm]	REM
ungemahlen	3,42	stäbchenförmige Strukturen mit ca. 2,2 µm
20 min gemahlen	2,05	stäbchenförmige Strukturen mit ca. 1,9 µm
1 h gemahlen	1,65	kleine Teilchen mit ca. 0,5 µm; wenige größere stäbchenförmige Kristallite
4 h gemahlen	1,55	kleine Teilchen mit ca. 0,5 µm; wenige größere stäbchenförmige Kristallite

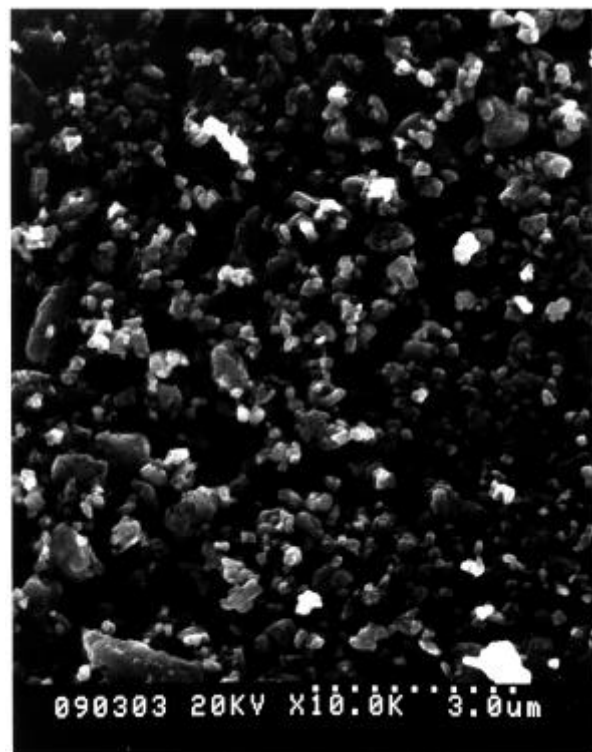


Abbildung 3: Links: REM-Aufnahme des ungemahlene Ga₂O₃-Pulvers der Fa. Alfa. Rechts: REM-Aufnahme des 4h in der Planetenmühle gemahlene Ga₂O₃-Pulvers der Fa. Alfa

Versuche eine weitere Verringerung der Korngrößen durch Naßmahlen (Mahldauer: 1 h, 4 h) unter Zusatz von Wasser zu erreichen, brachten gegenüber den trocken gemahlene Proben keine Veränderung. Im Hinblick auf den mit Naßmahlen verbundenen erhöhten Arbeitsaufwand, ist daher das Trockenmahlen des Pulvers vorzuziehen.

Bestimmungen der spezifischen Oberfläche des Ausgangspulvers sowie der gemahlene Pulver nach der BET-Methode stehen noch aus. Untersucht werden soll auch der Mahlerfolg bei Ga₂O₃-Pulver der Fa. Chempur.

4.2 Messung der Gassensitivitäten

Zur Auftragung der Ga₂O₃-Katalysatordickschicht auf den Sensor wird zunächst das gemahlene Ga₂O₃-Pulver im Verhältnis 2,3 zu 1 mit einem organischen Bindersystem aus Terpinol, Ethylcellulose und Dioctylphthalat vermischt. Mittels Siebdrucktechnik wird die Schicht dann auf die Sensoroberfläche aufgebracht. Das verwendete Sieb aus Polyestergewebe befindet sich in einem Aluminiumgußrahmen. Die Siebspannung liegt bei 32 N cm. Die Strukturierung auf dem Sieb wurde durch eine Fotoemulsion erzeugt. Die zu druckenden Flächen sind Rechtecke mit 1,1 mm x 1,2 mm Kantenlänge. In *Tabelle 2* sind die optimierten Parameter zur Durchführung des Siebdrucks aufgeführt. Anschließend wird die gedruckte Schicht vorgetrocknet und bei 1050 °C eingebrannt. Nach Einfachdruck und Tempern beträgt die Schichtdicke ca. 140 µm.

Tabelle 2: Zusammenstellung der wichtigsten Siebdruckparameter

Siebabsprung	1,0 mm
Rakeldruck	45 N
Rakelgeschwindigkeit	30 mm/s
Rakelform	quadratisch
Rakelwinkel	45°

Die Widerstandsänderung der Sensoren in Abhängigkeit von der umgebenden Gasatmosphäre wird an einem vollelektronischen Gasmeßplatz untersucht. *Abbildung 4* zeigt den zeitlichen Verlauf der Widerstände von einem Sensor ohne Katalysatorschicht im Vergleich zu drei

Sensoren mit Katalysatorschicht bei jeweils 15-minütigem Angebot verschiedener Gase. Zur Herstellung der Katalysatorschicht wurde 20 Minuten gemahlene Ga_2O_3 -Pulver der Fa. Alfa verwendet.

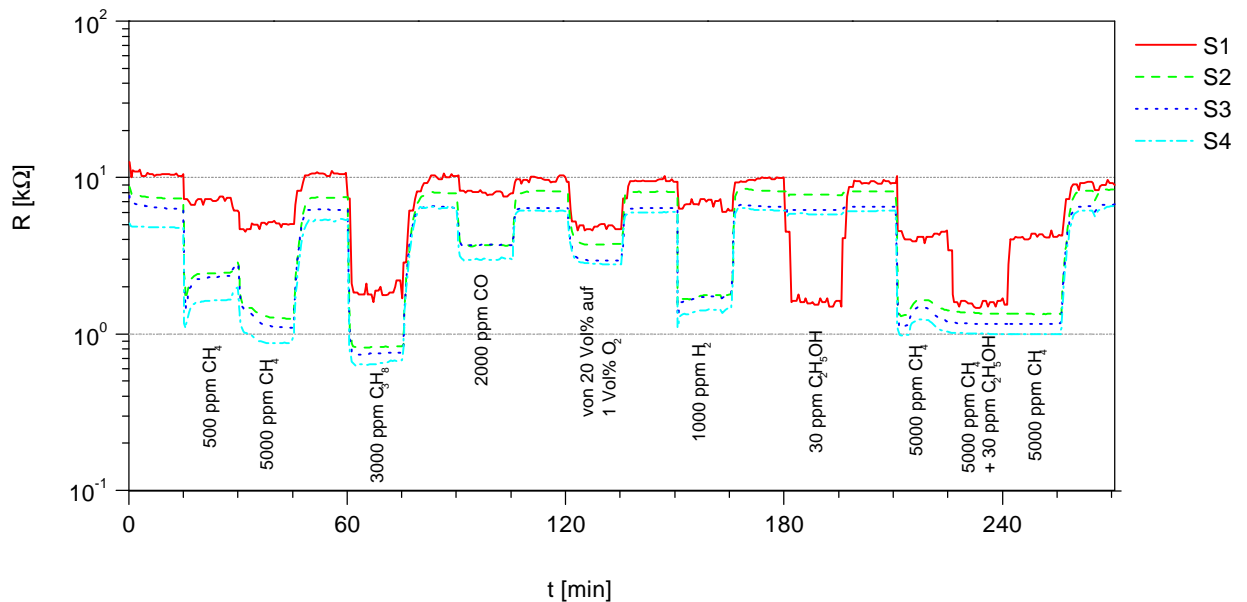


Abbildung 4: Zeitlicher Verlauf der Widerstände von Sensoren ohne (S1) und mit (S2, S3, S4) Ga_2O_3 -Katalysatordickschicht bei Anwesenheit verschiedener Gase in feuchter Luft (Meßtemperatur: 850 °C).

Während der unmodifizierte Sensor auf Ethanolgas mit einer deutlichen Widerstandsänderung reagiert, tritt bei den Sensoren mit Katalysatorschicht kaum eine Veränderung auf. Mit dem Katalysefilter kann also eine sehr gute Selektivität der Methandetektion gegenüber Ethanolgas erreicht werden. Daneben bewirkt die Katalysatorschicht eine gesteigerte Empfindlichkeit der Sensoren auf Methan, Propan, Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Wird der Sauerstoffgehalt in der Umgebungsatmosphäre geändert, so verhalten sich der unmodifizierte und die modifizierten Sensoren ähnlich.

In *Abbildung 5* sind die Sensitivitäten ($R_{\text{Luft}}/R_{\text{Gas}}$) der Sensoren für 5000 ppm Methan bzw. 30 ppm Ethanol bei verschiedenen Temperaturen für den unmodifizierten Sensor im Vergleich zu den Sensoren mit Katalysefilter einander gegenübergestellt. Erkennbar ist die gesteigerte Sensitivität auf Methan durch die poröse Katalysatorschicht und ebenso die insbesondere bei 800 und 850 °C zu vernachlässigende Sensitivität auf Ethanol.

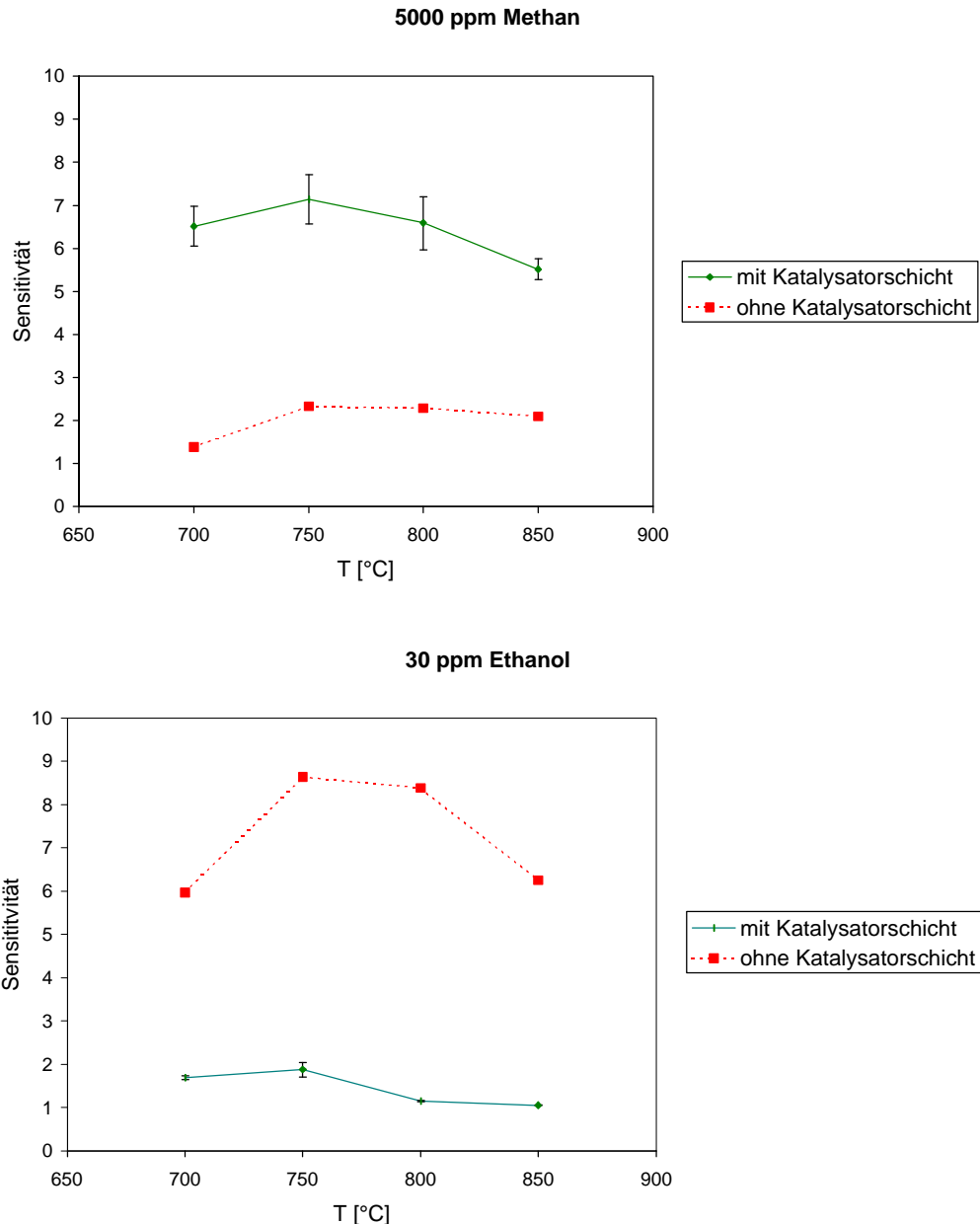


Abbildung 5: Sensitivität (R_{Luft}/R_{Gas}) von Sensoren mit (Mittelwerte aus drei Sensoren mit Standardabweichung) und ohne Katalysefilter für 5000 ppm Methan bzw. 30 ppm Ethanol bei verschiedenen Temperaturen.

5. Weiteres Arbeitsprogramm

Die bisher präparierten Sensoren mit poröser Ga_2O_3 -Dickschicht als Katalysefilter erreichen eine hohe Methansensitivität bei gleichzeitig geringer Querempfindlichkeit auf Ethanol. Nach Abschluß der Charakterisierungen der gemahlene und ungemahlene Ga_2O_3 -Pulver soll gezeigt werden, ob Porosität und Körnung tatsächlich einen entscheidenden Einfluß auf den

katalytischen Effekt und damit auf die Gassensitivitäten haben. Ferner sind Variation in der Zusammensetzung des Katalysators (z. B. Dotierungen) zur Optimierung des Systems und weitere Charakterisierungen des Katalysatormaterials mittels Methoden der Oberflächenanalytik (LMU) geplant.

Ungeklärt sind jedoch vor allem die am Katalysatormaterial tatsächlich ablaufenden Reaktionsmechanismen, durch die neben der erwarteten Oxidation von Ethanol auch eine Aktivierung und damit gesteigerte Nachweisempfindlichkeit für andere Gase (CH_4 , C_3H_8 , CO , H_2) resultiert. Ein Schwerpunkt der zukünftigen Arbeiten wird daher die Aufklärung dieser Reaktionsmechanismen darstellen. Dazu sollen Messungen am FT-IR-Gasmeßplatz (Siemens) durchgeführt werden, bei denen die Gasumsetzung bei gleichzeitiger Erfassung der Leitfähigkeitsänderung gemessen wird. Ergänzend hierzu sind Untersuchungen am Katalysatormeßplatz (LMU) geplant, bei denen mittels GC die entstehenden Reaktionsprodukte detektiert werden. Die quantitative Bestimmung der Reaktionsprodukte soll Hinweise über die Vorgänge an Sensoroberfläche und Katalysator geben. Ein umfassendes Verständnis der Oberflächenmechanismen ist allerdings nur durch den direkten Nachweis der adsorbierten Molekülspezies möglich. Dazu sollen FT-IR-spektroskopische Meßtechniken wie DRIFT herangezogen werden.

Des weiteren müssen Tests zur Langzeitstabilität durchgeführt werden, die eventuelle Vergiftungen des Katalysatormaterials oder thermische Instabilitäten aufdecken sollen. Mittels oberflächenanalytischer Methoden sollen Veränderungen in der Zusammensetzung der Sensor- und Katalysatorschicht ermittelt werden.