

Halbleiter-Gassensor auf der Basis von Indiumzinnoxid

Solid State Gas Sensor Based on Indium-Tin Oxide

Von G. WIEGLEB und J. HEITBAUM, Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 12. 11. 1990)

Zusammenfassung

Mit Hilfe der Dünn- und Dickschichttechnik wurden Halbleiter-Gassensoren auf einem 250 µm dicken Al₂O₃-Substrat aufgebaut. Als Basismaterial kam Indiumzinnoxid (IZO) zur Anwendung. Die katalytische Aktivierung der Sensoren erfolgte mit einer zusätzlichen Pt-Schicht. Weiterhin wurden die Änderungen der Sensor-Eigenschaften (Temperaturverhalten, Gasempfindlichkeit, Zeitverhalten) untersucht, die sich aus der katalytischen Wirkung des Platin ergeben.

Abstract

Indium-Tin Oxide (ITO) semiconductor gas sensors were prepared by thin and thick film technique on Al₂O₃-substrates activated with an additional Pt-coating. The change of the sensor-characteristics (temperature dependence, gas sensitivity, time response) due to the catalytic activation was also studied.

1. Einleitung

Halbleiter-Gassensoren auf der Basis von Metalloxiden (SnO₂) werden seit über 20 Jahren für die Messung von Kohlenwasserstoffen (C_nH_m) und Kohlenmonoxid (CO) mit Erfolg eingesetzt [1, 2].

Die Eigenschaften und die Funktionsweise dieser Halbleitersensoren wurden von verschiedenen Autoren [3, 4, 5] bereits eingehend untersucht, so daß die unterschiedlichen Elementarprozesse, die an der Halbleiteroberfläche ablaufen, durch die folgende Reaktionssequenz in vereinfachter Form beschrieben werden kann:

- Wird das Halbleitermaterial aufgeheizt, so gelangen zusätzliche Ladungsträger aus dem Valenzband bzw. von Donatorniveaus (O₂-Fehlstellen) in das Leitungsband, wodurch sich der Grundwiderstand $R(T)$ des Sensors drastisch verringert. Das Temperaturverhalten läßt sich durch folgende Formel beschreiben [6]:

$$R(T) = R_0 \exp. [eV_s(T)/kT] \quad (1)$$

mit R_0 = Grundwiderstand (Raumtemperatur), eV_s = Potential-Barriere [6], k = Boltzmann-Konstante ($1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$), T = Temperatur [K].

- Durch Chemisorption von Luftsauerstoff an der Metalloxid-Oberfläche werden Ladungsträger aus dem Leitungsband gebunden, wodurch sich der Sensorwiderstand wieder erhöht. Diese Adsorbatbildung läßt sich durch die folgenden Reaktionsgleichungen beschreiben:



- Schadstoffmoleküle ($M_{\text{ad.}}$) im Meßgas können an der Oberfläche adsorbiert und durch den chemisorbierten Sauerstoffkomplex oxidiert werden. Durch diese Reaktion werden Elektronen freigesetzt, so daß sich der Sensorwiderstand verringert:



Diese Widerstandsänderung bildet die Basis für den konzentrationsabhängigen Meßeffect, der von der Sensortemperatur (T), dem Grundmaterial (SnO_2 , In_2O_3 , Fe_2O_3 , ...) , dem nachzuweisenden Gas (CO , C_nH_m , H_2S , H_2 , ...) und der zu sätzlichen katalytischen Beschichtung des Grundmaterials abhängt.

Die Reaktion nach Gl. (4) läßt sich nun indirekt durch eine Widerstandsmessung des Grundmaterials nachweisen. Aus der Literatur sind verschiedene Temperaturbereiche bekannt, die zu einer maximalen Umwandlung der Reaktionsgase (M) und somit maximalen Widerstandsänderung führen [7, 8]. Für Kohlenmonoxid liegt diese optimale Temperatur zwischen 400°C und 450°C , während die maximale Widerstandsänderung für Stickstoffdioxid unterhalb von 300°C liegt. Da der Sensorwiderstand $R(T)$ nach Gl. (1) exponentiell mit der Temperatur abnimmt, erhält man bei gleichem Grundwiderstand R_0 unterhalb von 300°C einen sehr hochohmigen Sensorwiderstand ($G\Omega$). Aufgrund der nachgeschalteten Signalverarbeitung ist allerdings, bei einer technischen Anwendung von Gassensoren, ein Sensorwiderstand im $K\Omega$ -Bereich wünschenswert. Dieses Ziel läßt sich allerdings nur durch eine Dotierung des Grundmaterials oder durch eine geometrische Anpassung der Sensorstruktur erreichen.

In dieser Arbeit werden beide Wege aufgezeigt, um einen optimalen Sensor für die Messung von Kohlenmonoxid CO und Stickstoffdioxid NO_2 in einem Gasgemisch realisieren zu können.

2. Sensoraufbau

Die Sensorstruktur wurde auf einem $250\ \mu\text{m}$ dicken Keramiksubstrat ($99\% \text{Al}_2\text{O}_3$) aufgebaut. Die kammartigen Elektroden (Abb. 1) sind eng zueinander angeordnet, um den Übergangswider-

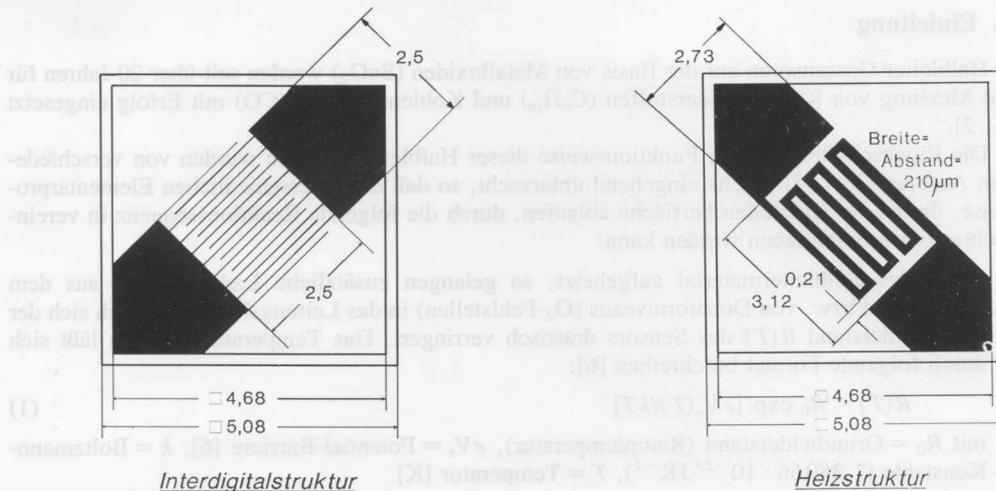


Abb. 1. Planare Interdigitalstruktur des Sensors. An den gegenüberliegenden schwarzen Flächen befinden sich die Kontaktstellen

Abb. 2. Planare Struktur des Heizelementes auf der Rückseite des Sensors

stand möglichst klein zu halten. Diese Interdigitalstruktur konnte mit unterschiedlichen Elektrodenabständen d zwischen $20\ \mu\text{m}$ und $200\ \mu\text{m}$ hergestellt werden. Dadurch ließen sich die Grundwiderstände R_0 um den Faktor 1 bis 100 verändern, da R_0 durch den jeweiligen Elektrodenabstand vorgegeben ist [7]:

$$R_0 \sim d^2. \quad (5)$$

Die aktive Sensorfläche erstreckt sich über die gesamte Interdigitalstruktur und beträgt somit $6,25\ \text{mm}^2$. Die $0,5\ \mu\text{m}$ dicken Goldelektroden wurden durch Sputtern auf dem Keramiksubstrat

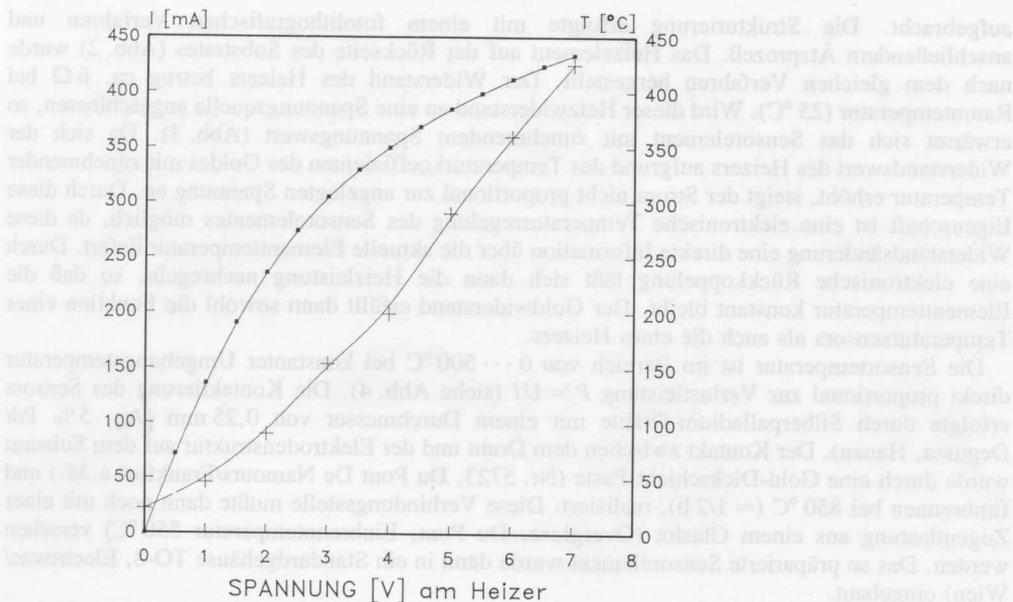


Abb. 3. Strom-Spannungs-Kennlinie des Heizelementes und der resultierenden Elementtemperatur bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C
 ■ Strom, + Temperatur

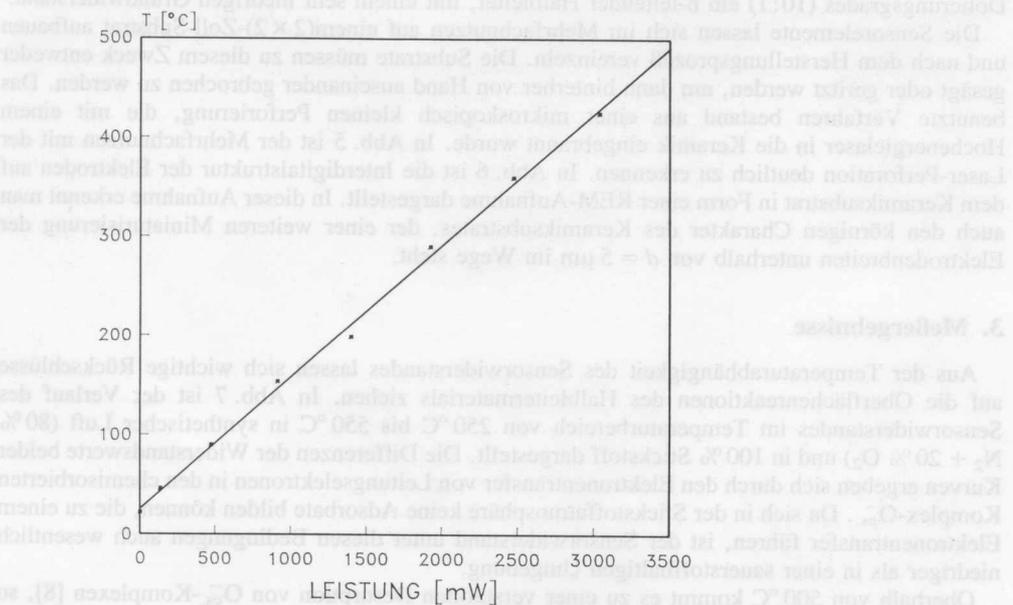


Abb. 4. Elementtemperatur in Abhängigkeit von der zugeführten Leistung P

aufgebracht. Die Strukturierung erfolgte mit einem fotolithografischen Verfahren und anschließendem Ätzprozeß. Das Heizelement auf der Rückseite des Substrates (Abb. 2) wurde nach dem gleichen Verfahren hergestellt. Der Widerstand des Heizers betrug ca. 6Ω bei Raumtemperatur (25°C). Wird dieser Heizwiderstand an eine Spannungsquelle angeschlossen, so erwärmt sich das Sensorelement mit zunehmendem Spannungswert (Abb. 3). Da sich der Widerstandswert des Heizers aufgrund des Temperaturkoeffizienten des Goldes mit zunehmender Temperatur erhöht, steigt der Strom nicht proportional zur angelegten Spannung an. Durch diese Eigenschaft ist eine elektronische Temperaturregelung des Sensorelementes möglich, da diese Widerstandsänderung eine direkte Information über die aktuelle Elementtemperatur liefert. Durch eine elektronische Rückkoppelung läßt sich dann die Heizleistung nachregeln, so daß die Elementtemperatur konstant bleibt. Der Goldwiderstand erfüllt dann sowohl die Funktion eines Temperatursensors als auch die eines Heizers.

Die Sensortemperatur ist im Bereich von $0 \dots 500^\circ\text{C}$ bei konstanter Umgebungstemperatur direkt proportional zur Verlustleistung $P = UI$ (siehe Abb. 4). Die Kontaktierung des Sensors erfolgte durch Silberpalladium-Drähte mit einem Durchmesser von $0,25 \text{ mm}$ (Ag, 5% Pd/Degussa, Hanau). Der Kontakt zwischen dem Draht und der Elektrodenstruktur auf dem Substrat wurde durch eine Gold-Dickschicht-Paste (Nr. 5723, Du Pont De Namours/Frankfurt a. M.) und Einbrennen bei 850°C ($\approx 1/2 \text{ h}$), realisiert. Diese Verbindungsstelle mußte dann noch mit einer Zugentlastung aus einem Glaslot (Overglaze, Du Pont, Einbrenntemperatur 550°C) versehen werden. Das so präparierte Sensorelement wurde dann in ein Standardgehäuse TO-8, Electrovac/Wien) eingebaut.

Die aktive Sensorschicht besteht aus Indiumzinnoxid (IZO), das aus einem metallorganischen Basismaterial gebildet wurde [7]. Dieses Basismaterial wurde mit der Siebdrucktechnik in einer Schichtdicke von $10 \mu\text{m}$ auf die Elektrodenstruktur aufgetragen. Während des Einbrennvorganges bei 550°C werden diese metallorganischen Indium- und Zinnverbindungen gecrackt, so daß sich in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre eine ca. 250 nm dünne Schicht $\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{3-y}$ bilden kann. Das Verhältnis In:Sn betrug $10:1$.

Da das Zinn gegenüber dem Indium als Donator wirkt, bildet sich aufgrund des hohen Dotierungsgrades ($10:1$) ein n-leitender Halbleiter, mit einem sehr niedrigen Grundwiderstand.

Die Sensorelemente lassen sich im Mehrfachnutzen auf einem (2×2) -Zoll-Substrat aufbauen und nach dem Herstellungsprozeß vereinzeln. Die Substrate müssen zu diesem Zweck entweder gesägt oder geritzt werden, um dann hinterher von Hand auseinander gebrochen zu werden. Das benutzte Verfahren bestand aus einer mikroskopisch kleinen Perforierung, die mit einem Hochenergielaser in die Keramik eingebrannt wurde. In Abb. 5 ist der Mehrfachnutzen mit der Laser-Perforation deutlich zu erkennen. In Abb. 6 ist die Interdigitalstruktur der Elektroden auf dem Keramiksubstrat in Form einer REM-Aufnahme dargestellt. In dieser Aufnahme erkennt man auch den körnigen Charakter des Keramiksubstrates, der einer weiteren Miniaturisierung der Elektrodenbreiten unterhalb von $d = 5 \mu\text{m}$ im Wege steht.

3. Meßergebnisse

Aus der Temperaturabhängigkeit des Sensorwiderstandes lassen sich wichtige Rückschlüsse auf die Oberflächenreaktionen des Halbleitermaterials ziehen. In Abb. 7 ist der Verlauf des Sensorwiderstandes im Temperaturbereich von 250°C bis 550°C in synthetischer Luft ($80\% \text{ N}_2 + 20\% \text{ O}_2$) und in 100% Stickstoff dargestellt. Die Differenzen der Widerstandswerte beider Kurven ergeben sich durch den Elektronentransfer von Leitungselektronen in den chemisorbierten Komplex- O_{cs}^- . Da sich in der Stickstoffatmosphäre keine Adsorbate bilden können, die zu einem Elektronentransfer führen, ist der Sensorwiderstand unter diesen Bedingungen auch wesentlich niedriger als in einer sauerstoffhaltigen Umgebung.

Oberhalb von 500°C kommt es zu einer verstärkten Desorption von O_{cs}^- -Komplexen [8], so daß sich bei 450°C ein Maximum für das Konzentrationsprofil $[n_{\text{O}^-}(T)]$ ausbildet (siehe Abb. 8). Da die Oberflächenreaktionen nach Gl. (4) direkt von der Anzahl der chemisorbierten Komplexe

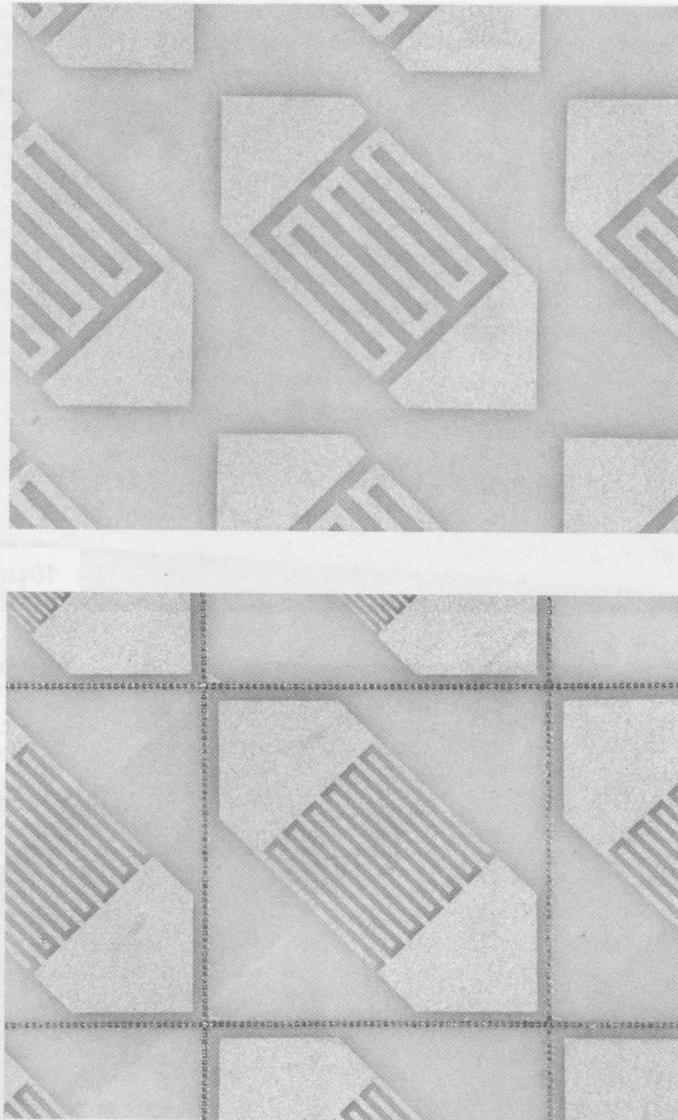


Abb. 5. Mehrfachnutzen der einzelnen Sensorelemente auf einem Substrat
a) Heizwiderstand, b) Interdigitalstruktur mit Laser-Perforation

abhängen, befindet sich das Maximum der Gasempfindlichkeit GE bei der gleichen Temperatur (siehe Abb. 9) wie das Konzentrationsprofil $[n_{O_2}(T)]$.

Durch eine zusätzliche katalytische Beschichtung mit Platin lassen sich diese temperaturabhängigen Kurvenverläufe beeinflussen. Die Platinschicht wurde durch eine gesättigte Ammoniumhexachloroplatinat-Lösung ($\approx 1 \mu\text{l}$) auf die Sensorschicht und nachfolgendes Einbrennen bei 600°C ($\approx 1 \text{ h}$) hergestellt. Bei dieser Temperatur zerfällt das Platinat, so daß sich eine homogen verteilte Platinschicht bildet.

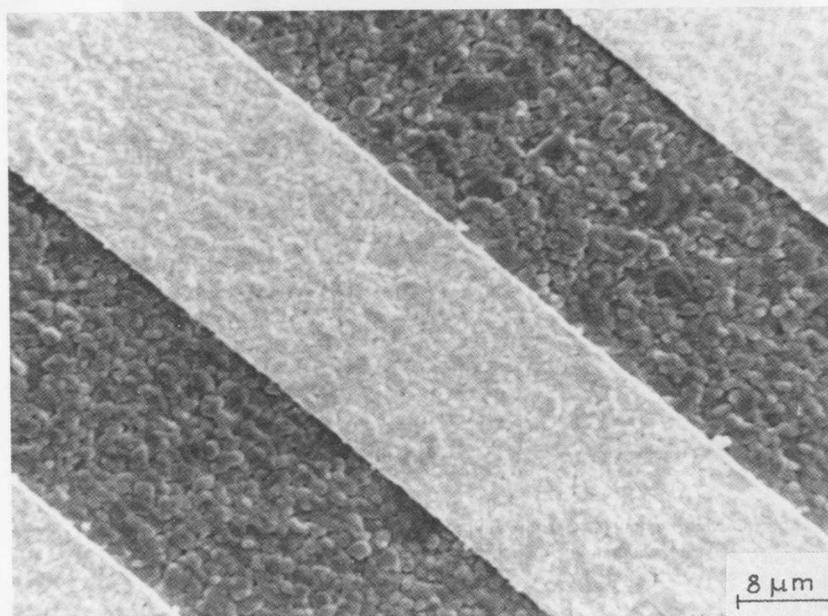
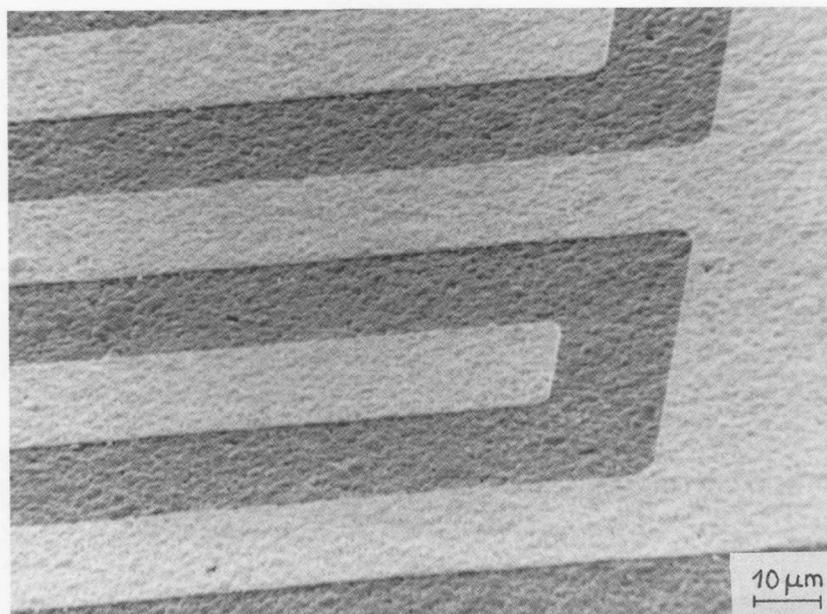


Abb. 6. REM-Aufnahmen der Interdigitalstruktur auf dem Keramiksubstrat mit unterschiedlichen Vergrößerungen

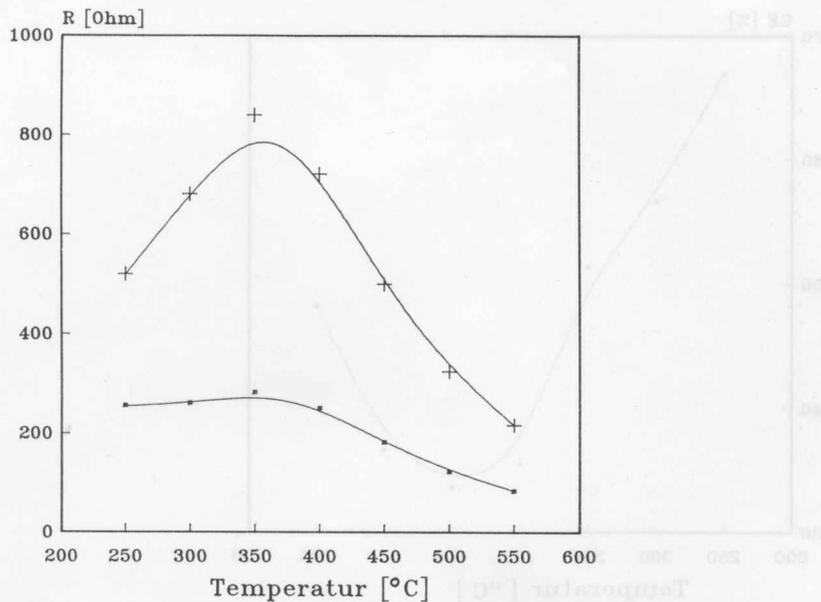


Abb. 7. Widerstandsverlauf einer IZO-Schicht auf einer 40 µm-Struktur in synthetischer Luft (+) und in Stickstoff (■)

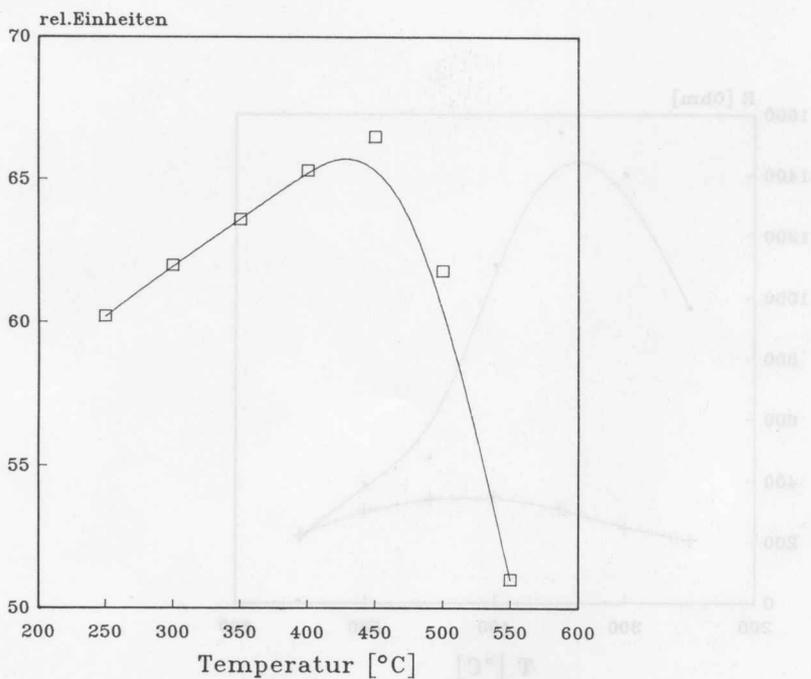


Abb. 8. Konzentrationsprofil $[n_{O-}(T)]$ des chemisorbierten Sauerstoffs, der sich durch Auswertung von Abb. 7 ergibt. Auf der y-Achse ist das relative Verhältnis $[n_{O-}(T)] \sim [1 - R(T)_{N_2} / R(T)_{Luft}] \times 100\%$ dargestellt

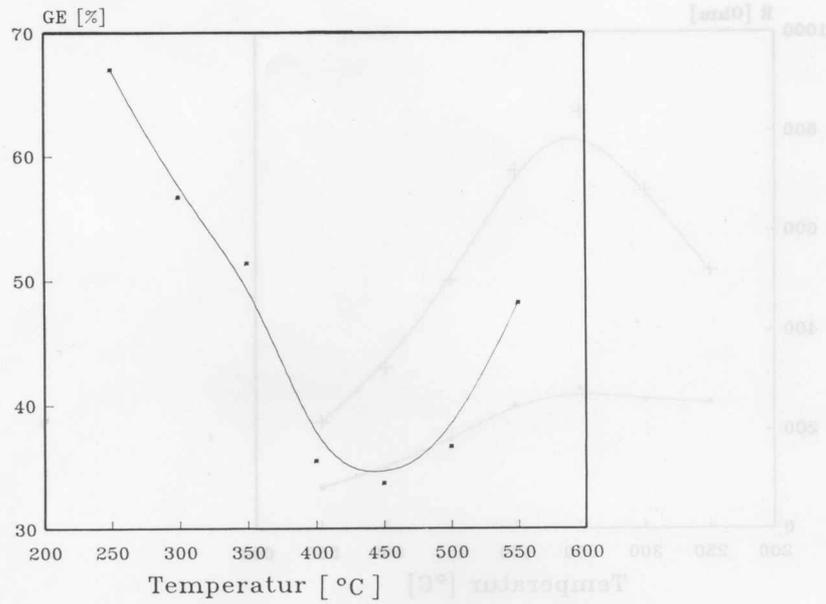


Abb. 9. Temperaturabhängigkeit der Gasempfindlichkeit $GE = R(\text{Gas})/R(\text{Luft}) \times 100\%$ für 1000 ppm CO in Luft

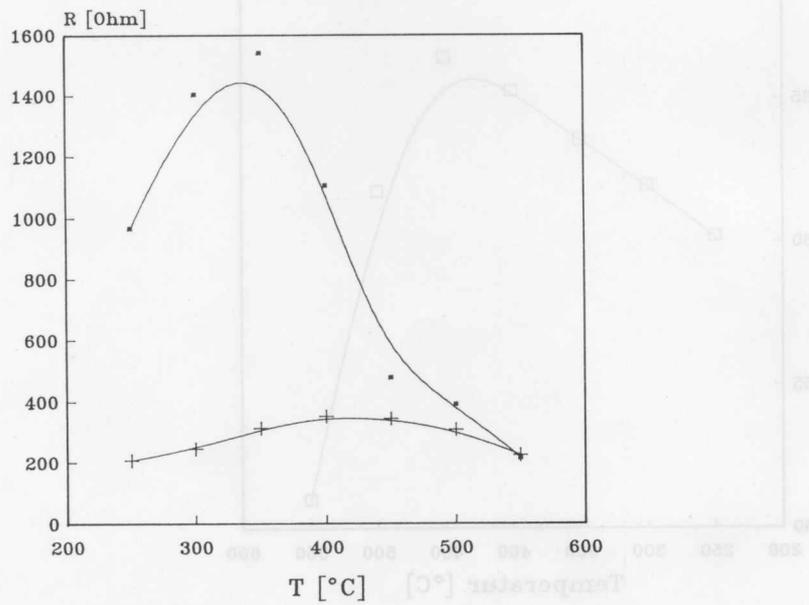


Abb. 10. Änderung des Sensorwiderstandes einer IZO-Schicht durch den Einfluß einer katalytischen Beschichtung mit Platin
 —■— mit Kat., + ohne Kat.

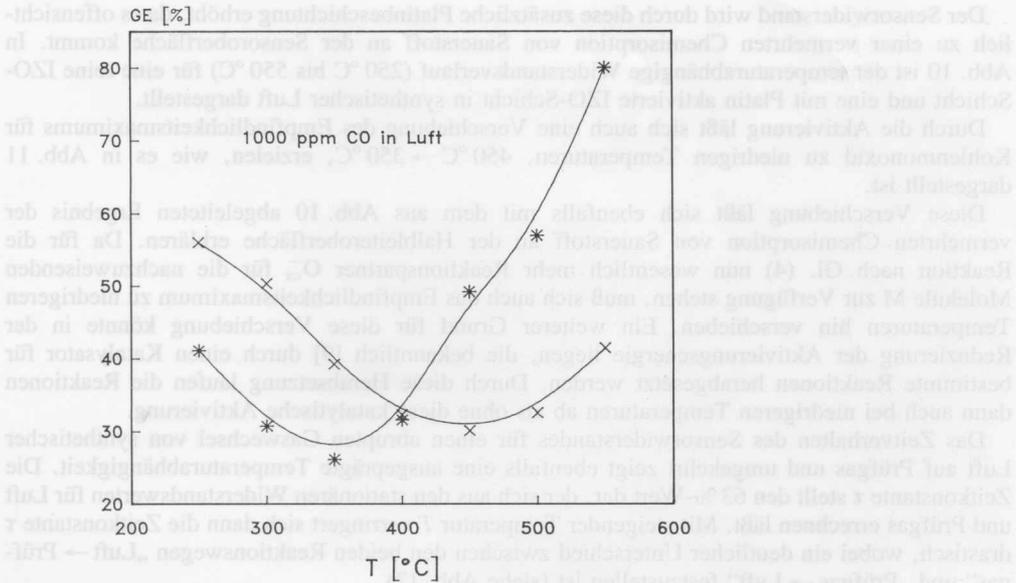


Abb. 11. Verschiebung des Empfindlichkeitsmaximums für 1000 ppm CO durch eine katalytische Beschichtung mit Platin
 × ohne Kat., * mit Kat.

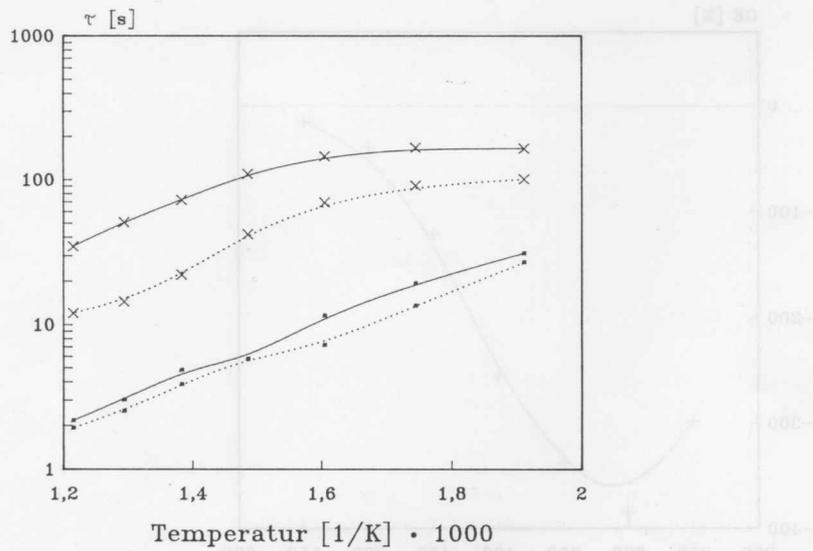


Abb. 12. Temperaturabhängigkeit der Zeitkonstante τ für den Gaswechsel auf Prüfgas bzw. synthetischer Luft. Die gestrichelte Linie zeigt das Verhalten des katalytisch aktivierten Sensors
 ■ Prüfgas, × synthetische Luft

Der Sensorwiderstand wird durch diese zusätzliche Platinbeschichtung erhöht, da es offensichtlich zu einer vermehrten Chemisorption von Sauerstoff an der Sensoroberfläche kommt. In Abb. 10 ist der temperaturabhängige Widerstandsverlauf (250 °C bis 550 °C) für eine reine IZO-Schicht und eine mit Platin aktivierte IZO-Schicht in synthetischer Luft dargestellt.

Durch die Aktivierung läßt sich auch eine Verschiebung des Empfindlichkeitsmaximums für Kohlenmonoxid zu niedrigen Temperaturen, 450 °C → 350 °C, erzielen, wie es in Abb. 11 dargestellt ist.

Diese Verschiebung läßt sich ebenfalls mit dem aus Abb. 10 abgeleiteten Ergebnis der vermehrten Chemisorption von Sauerstoff an der Halbleiteroberfläche erklären. Da für die Reaktion nach Gl. (4) nun wesentlich mehr Reaktionspartner O_{cs}^- für die nachzuweisenden Moleküle M zur Verfügung stehen, muß sich auch das Empfindlichkeitsmaximum zu niedrigeren Temperaturen hin verschieben. Ein weiterer Grund für diese Verschiebung könnte in der Reduzierung der Aktivierungsenergie liegen, die bekanntlich [9] durch einen Katalysator für bestimmte Reaktionen herabgesetzt werden. Durch diese Herabsetzung laufen die Reaktionen dann auch bei niedrigeren Temperaturen ab als ohne diese katalytische Aktivierung.

Das Zeitverhalten des Sensorwiderstandes für einen abrupten Gaswechsel von synthetischer Luft auf Prüfgas und umgekehrt zeigt ebenfalls eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit. Die Zeitkonstante τ stellt den 63 %-Wert dar, der sich aus den stationären Widerstandswerten für Luft und Prüfgas errechnen läßt. Mit steigender Temperatur T verringert sich dann die Zeitkonstante τ drastisch, wobei ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Reaktionswegen „Luft → Prüfgas“ und „Prüfgas → Luft“ festzustellen ist (siehe Abb. 12).

Durch eine zusätzliche katalytische Beschichtung mit Platin verringert sich die Zeitkonstante τ ebenfalls, da die Aktivierungsenergien E_A für die Reaktionen nach Gln. (2)–(4) zusätzlich herabgesetzt werden. Auffallend ist in Abb. 12, daß der Einfluß auf die Rückreaktion Prüfgas → Luft wesentlich größer ist als auf die Hinreaktion Luft → Prüfgas. Diese Tatsache läßt den Schluß zu, daß der Einfluß des Katalysators sich im wesentlichen auf die Reaktion nach Gln. (2) und (3) beschränkt, da bei der Rückreaktion die Neubildung von O_{cs}^- -Komplexen abläuft. Diese

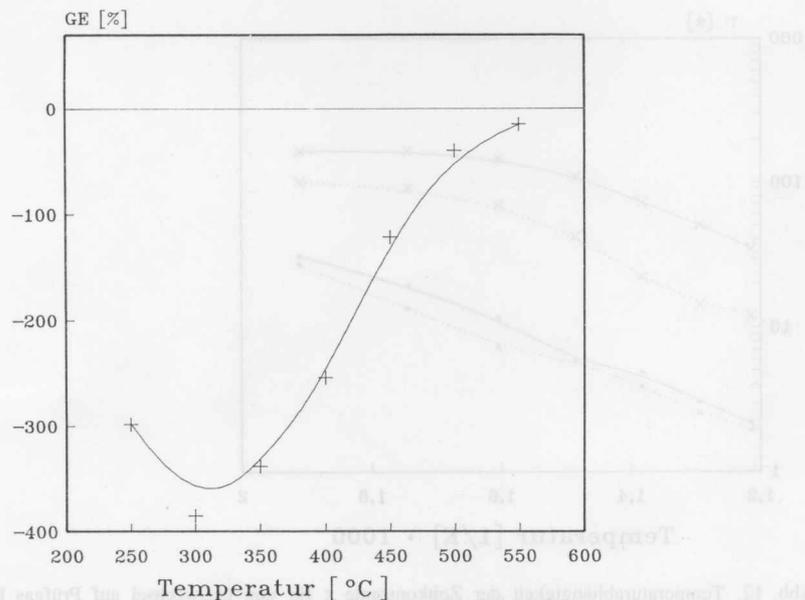


Abb. 13. Temperaturabhängigkeit der Gasempfindlichkeit für 80 ppm NO_2 in synth. Luft

Neubildung verläuft allerdings wesentlich langsamer als die Reaktion nach Gl. (4), die zu einer Entfernung der O_{cs}^- -Komplexe führt, was sich in dem deutlich unterschiedlichen Zeitverhalten bemerkbar macht.

Die Zeitkonstante τ für den Wechsel Luft \rightarrow Prüfgas beträgt bei 300 °C ca. 10 s, während der Wechsel Prüfgas \rightarrow Luft mit einer Zeitkonstanten von ca. 20 s verknüpft ist. Als Prüfgas wurde 1000 ppm Kohlenmonoxid in synthetischer Luft eingesetzt.

Bei Versuchen mit oxidierenden Gasen zeigte sich eine ausgeprägte Gasempfindlichkeit des IZO-Sensors für Stickstoffdioxid. Da es in diesem Fall zu einer zusätzlichen Bildung von chemisorbierten Komplexen kommt, erhöht sich der Sensorwiderstand bei einer Begasung mit Stickstoffdioxid sehr stark. In Abb. 13 ist die Widerstandsänderung für unterschiedliche Sensortemperaturen dargestellt. Das Maximum der Gasempfindlichkeit GE liegt für NO_2 bei 300 °C und führt dort zu einer $\approx 400\%$ igen Änderung ($\rightarrow 80$ ppm NO_2) des Grundwiderstandes.

4. Zusammenfassung

Mit dem dargestellten Sensoraufbau konnten die Eigenschaften des Indiumzinnoxides eingehend untersucht werden. Es ergaben sich ausgeprägte Gasempfindlichkeiten für Kohlenmonoxid bei 450 °C und für Stickstoffdioxid bei 300 °C. Weiterhin konnte der Einfluß der Chemisorption durch Messung des Grundwiderstandes in Stickstoff N_2 aufgezeigt werden. Die Sensoreigenschaften ließen sich durch eine katalytische Beschichtung mit Platin deutlich beeinflussen. Die Zunahme des Sensorwiderstandes durch den Katalysator deutet auf eine vermehrte Chemisorption von Sauerstoff an der Halbleiteroberfläche hin. Durch den Katalysator wird weiterhin das Empfindlichkeitsmaximum für Kohlenmonoxid von 450 °C nach 350 °C verschoben. Die Zeitkonstante τ für die Hin- und Rückreaktion von Luft auf Prüfgas unterliegt ebenfalls einer starken Temperaturabhängigkeit, die durch die Platinbeschichtung ebenfalls deutlich verringert wird.

Die vorhandenen Ergebnisse deuten darauf hin, daß der Einfluß der zusätzlichen katalytischen Aktivierung der Sensorschicht mit Platin vor allem die Bildung von O_{cs}^- -Komplexen unterstützt.

Die Autoren danken der Fa. KOSTAL GmbH in 5880 Lüdenscheid für die materielle Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

Literatur

- [1] Seiyama, T.; Kato, A., Fukiishi, K.; Nagatani, M., *Analyt. Chem.* **34** (1962), 1502.
- [2] Taguchi, N., UK-Patentspecification 1280809 (1970).
- [3] Hübner, H. P.; Obermeier, E., *Sensors and Actuators* **17** (1989), 351.
- [4] Pink, H.; Tischer, P., *Siemens Forsch.- u. Entwickl.-Ber.* **10** (1981), 78.
- [5] Hübner, H. P.; Obermeier, E., *Technisches Messen* **52** (1985), 59.
- [6] Morrison, S. R., *Sensors and Actuators* **2** (1982), 329.
- [7] Wiegleb, G.: Dissertation, Universität Witten-Herdecke 1990.
- [8] McAleer, J. F.; Moseley, P. T.; Norris, J. O. W.; Williams, D. E., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1** (1978), 83, 1323.
- [9] Christen, H. R.: *Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie.* – Verlag Sauerländer – Salle 1969.

Dr. rer. nat. Gerhard Wiegleb, Hartmann & Braun AG, Heerstr. 136, D - W - 6000 Frankfurt a. M.; Prof. Dr. rer. nat. Joachim Heitbaum, Chemetall GmbH, Reuterweg 14, D - W - 6000 Frankfurt a. M.

