

Forschungszentrum:Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6523

Wirtschaftliche Produktionstechnik
für oxidische Mehrschichtsysteme mit lateraler Mikrostruktur
am Beispiel eines Mikrogassensorsystems (PROXI)

Ergebnisbericht des Verbundprojektes

Joachim Fuchs, Michael Bruns, Joachim Goschnick (Hrsg.)

Institut für Instrumentelle Analytik
Projektträgerschaft Produktion und Fertigungstechnologien

Die diesem Bericht zugrundeliegenden Arbeiten der Projektpartner wurden
mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF)
im Rahmen des Programms "Produktion 2000" 1995-1999 unter den
Förderkennzeichen 02PV1160, 02PV1161, 02PV112, und 02PV1164 gefördert

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2001

Zusammenfassung:

PROXI: Wirtschaftliches Produktionsverfahren für oxidische Mehrschichten eines Gassensor-Mikroarrays

Das PROXI-Projekt hat sich einer neuartigen Fertigungstechnik gewidmet, hochempfindliche Gassensorarrays mit hohem Gasunterscheidungsvermögen industriell als Massenware zu Niedrigpreisen herzustellen, wie es für die Integration Elektronischer Nasen als universeller chemischer Zustandsmelder in intelligenten Massenprodukten Vorbedingung ist. Eine enorme Palette von Anwendungen eröffnet sich, wenn das Fertigungsverfahren einen ausreichend niedrigen Preis ermöglichen kann. Zu den Anwendungen gehört z.B. die Haushaltstechnik mit der Automation von Garprozessen oder der Überwachung von Lebensmittellagerung genauso wie die Automobiltechnik mit Onboard-Motordiagnosesystemen oder mit der Klimaregelung im Auto. Aber auch die Gebäudetechnik ist mit Luftqualitätsüberwachung oder Brandmeldung ein Abnehmer, wie auch eine einfache medizinische Diagnostik für jedermann durch Atem- und Hautgeruchsanalyse realisiert werden kann, sofern ein konsumentengerechter Preis erzielt werden kann. Ohne Frage wird darüber hinaus eine Elektronische Nase mit hoher gasanalytischer Leistung auch in der industriellen Praxis für Produktqualität und Prozessüberwachung oder in der Umweltüberwachung ein umso größeres Anwendungsfeld finden, je niedriger die Kosten dafür sind.

Das Fabrikationsverfahren ist deshalb einem einfachen Multischicht-Mikrosystem gewidmet, dessen hochintegrierter Aufbau am Forschungszentrum Karlsruhe entwickelt wurde, um diesen Rahmenbedingungen Rechnung zu tragen. Das Mikrosystem beherbergt ein Gassensorarray, das aus nur einem einzigen durch Elektroden unterteilten Metalloxidfilm besteht, dessen Segmente sensorisch durch eine Gradiententechnik differenziert werden. Dabei wird die hohe Gasempfindlichkeit der elektrischen Leitfähigkeit halbleitender Metalloxide ausgenutzt, die sich in Form einzelner Gassensoren bereits seit etwa zwei Jahrzehnten bewährt hat. Im Vergleich zur klassischen Makrobauweise, einzelne Sensoren zu fertigen und auf einem Träger zu vereinen, sowie auch im Vergleich zu anderen Sensorarrays in Mikrobauweise mit separater Platzierung der Sensorelemente lassen sich die Fertigungskosten durch die Verwendung segmentierter Metalloxidfilme entscheidend senken. Zugleich können zusätzlich gasanalytische Vorteile erreicht werden, wie eine Zuverlässigkeitsprüfung von Signalen und eine erhöhte Gasempfindlichkeit.

Im Rahmen des Projekts wurde ausgehend von der Kleinserienfertigung der gassensorischen Gradientenmikroarray-Chips, wie sie mit 3"-Siliziumscheiben als Ausgangssubstrat am Institut für Instrumentelle Analytik (IFIA) des Forschungszentrums Karlsruhe bereits existierte, ein für die Massenfertigung tauglicher Fertigungsprozess ausgearbeitet, der als Ausgangspunkt der Fertigung 6"-Siliziumscheiben für 122 Mikroarrays pro Scheibe vorsieht.

Grundlegend verbesserte PVD- und CVD-Beschichtungsverfahren mit lateraler Strukturgebung durch Schattenmaskentechnik bzw. Ionenstrahlgestützter Abscheidung bilden das Rückgrat der Fertigung. Als Metalloxid wurde Zinndioxid eingesetzt, dessen breites Nachweisspektrum, hohe Gasempfindlichkeit und gute Langzeitstabilität dieses Material seit Jahren zum Favoriten der Metalloxidsensorik macht. Grundsätzlich ist der Fertigungsprozess aber auch auf andere gasempfindliche Metalloxide übertragbar.

Der Fertigungsprozess sieht nun die Herstellung des gasempfindlichen Metalloxidfilms durch ein schnelles Mittelfrequenz-Sputterverfahren vor, das den Metalloxidfilm reaktiv aus Metalltargets in sauerstoffhaltigem Plasmagas erzeugt. Die Metallisierung, mit Aufbringung der feinen Elektroden- sowie Heizstruktur der strukturell anspruchsvollste Teilschritt, wird im PROXI-Prozess durch Sputterdeposition von Platin unter Benutzung magnetgehaltener Schattenmasken durchgeführt, die auch bei 6" Substraten höchste Strukturgüte erreichen lassen. Für die abschließende Beschichtung mit einer nanometerdünnen gaspermeablen SiO₂-Membran wurde eine neue Plasmaionenquelle entwickelt und in eine Anlage integriert, die die gleichzeitige Beschichtung von mehr als 15 gehäusten Chips in einem etwa 1m breiten Ionenstrahl ermöglicht. Verbesserte Prozessbedingungen dieses neuartigen Verfahrens zur Deposition kontrolliert inhomogener keramischer Filme tragen dazu bei, Güte und Zeitaufwand dieses Prozessschritts drastisch erhöht zu haben und die Fertigung größerer Stückzahlen zu ermöglichen. Schließlich sind am IFIA physikalisch-chemische und gassensorische sowie funktionelle Prüftechniken im PROXI-Vorhaben ausgearbeitet worden, die als Grundpfeiler der Qualitätskontrolle in das Massenfertigungsverfahren eingehen. Dazu zählt ein computergesteuerter Multichip-Teststand, auf dem bis zu 64 Gassensor-Mikroarrays mit einem gepulsten Testgasexpositionsverfahren umfassend vollautomatisch funktionsgeprüft werden können und zwar mit Prüfgaskonzentrationen bis hinunter zu 100 ppb. Aufbauend auf diesen Prüftechniken ist ein Projektmanagementsystem ausgearbeitet worden, das die Abläufe der Fertigung steuert, die Qualität sichert und die Ergebnisse dokumentiert.

Der Projektablauf gliederte sich in zwei Phasen. In der ersten Phase wurde jeweils nur ein Prozessschritt der Gesamtfertigung einer Charge bei den zuständigen Industriepartnern gemacht, während die Fertigung vor und danach in der bewährten Kleinserie des IFIA erfolgte, um den Erfolg des neu eingesetzten Verfahrens bewertbar zu machen. Dazu wurde das Fertigungsergebnis anschließend physikalisch-chemisch, elektrisch und gassensorisch funktionell geprüft. So wurden alle drei Beschichtungsschritte bis zur Einsatzreife gebracht. Die Aufbau- und Verbindungstechnik blieb dabei unverändert. In der zweiten Phase wurden dann die erprobten neuen Beschichtungsverfahren in einer Charge zusammen angewandt, um nach funktioneller Prüfung am IFIA zur praktischen Einsatzerprobung für die Lüftungsklappensteuerung in der Automobilklimaregelung beim Automobilzulieferer Hella KG eingesetzt zu werden. Dabei wurde eine Charge auf Basis von 100 Wafern mit 12200 Mikrostrukturen gefertigt.

Die Fa. Leybold Systems, als namhafter Hersteller von Sputteranlagen, hat sich der Herstellung des gasempfindlichen Metalloxidfilms gewidmet. Auf der Grundlage eines Mittelfrequenzsputterverfahrens mit Doppelkathode wurde ein Verfahren ausgearbeitet, das die 122 Zinndioxidfelder in einer Dicke von etwa 100nm mit hoher Gasempfindlichkeit und zugleich guter Stabilität auf beidseitig oxidierte 6"-Siliziumscheiben als Substrat aufbringt. Aus Kostengründen und um hohe Abscheidegeschwindigkeit zu erzielen, wurde der Metalloxidfilm erfolgreich durch Reaktivsputtern aus einem Metalltarget hergestellt. An einem Beispiel wurde die Herstellung einer Edelmetalldotierung erprobt, die für eine Einstellung der gassensorischen Selektivität des Films wichtig ist. Ein einfach herstellbarer Pressling aus Zinn- und einer geringen Menge Platinpulver wurde mit Erfolg zu einer im Prozentbereich mit Platin dotierten Zinndioxidschicht hoher Gasempfindlichkeit verarbeitet.

Jenoptik als namhafter Dünnschichthersteller hat sich der Metallisierung gewidmet. Zunächst wurde versucht, die Platinstrukturen durch Aufdampfen mit den vom IFIA zur Verfügung gestellten Schattenmasken aufzubringen. Starke Probleme mit der Schärfe der aufgetragenen Platinstrukturen konnten nicht beseitigt werden, so dass zur bewährten Technik des Aufspüterns, wie sie am IFIA erfolgreich eingesetzt wird, zurückgekehrt wurde. Allerdings war auch bei Projektabschluss die Haftung der Strukturen noch nicht optimal, wie sie in der Kleinserie am IFIA erreicht wird. Es lösten sich einige der in der abschließenden Testcharge gefertigten Strukturen vom Wafer ab und konnten nicht der abschließenden Fertigungskontrolle am IFIA und der Praxiserprobung zur Lüftungsklappensteuerung zugeführt werden.

Die Firma IPT als Spezialist für die ionenstrahlgestützte Deposition hat im Rahmen des Projekts erfolgreich eine Anlage zur gleichzeitigen Beschichtung von mehr als 15 Mikroarrays mit einer SiO₂-Gradientenmembran entwickelt. Kernstück der Entwicklung war der Aufbau einer Plasmaionenquelle mit einer Strahlbreite von etwa einem Meter. Das Ionen-Strahlprofil, das die Form des Dickengradienten der Membran bestimmt, ist durch elektrisch ansteuerbare Ablenkblenden kontrollierbar, so dass die Gradientenform flexibel von einer Beschichtung zur nächsten geändert werden kann. So ist eine Umsteuerung der Fertigung von einem Gradiententyp auf einen anderen einfach und deshalb kostengünstig möglich. Zudem sind Verfahrensbedingungen gefunden worden, die die Beschichtungszeit gegenüber dem Verfahren am IFIA entscheidend verkürzt haben.

Hella als namhafter Autozubehörhersteller hat verschiedene Haltbarkeitstests des Mikroarraychips durchgeführt, wozu IFIA den Chip in zwei Gehäusetypen zugeliefert hat. Für die praktische Erprobung des Mikroarraychips in der Außenluftbewertung für die Lüftungsklappenregelung an Kraftfahrzeugen hat HELLA Fahrzyklen von Gebieten bestimmter Luftqualität sowie stationäre Tests mit Expositionen des Chips mit Luft definierter Geruchsqualität ausgearbeitet. Die Empfindlichkeit und das Gasunterscheidungsvermögen von insgesamt sechs aus der abschließenden Testcharge hervorgegangenen Mikroarraychips konnte nach Durchlaufen dieser Test weitgehend positiv bewertet werden.

Das IFIA hat sich vor allem der Entwicklung von Prüfverfahren gewidmet, die nach jedem Produktionsschritt das Fertigungsergebnis effizient bewerten können. Dabei wurden visuelle, elektrische, ellipsometrische und massenspektrometrische Methoden zur Materialprüfung eingesetzt sowie ein Pulsexpositionsverfahren zur gassensorisch funktionellen Prüfung. Auf der Basis dieser Prüfverfahren ist ein Produktionsmanagementsystem ausgearbeitet worden, das den Fertigungsablauf steuert und die Qualität sichert. Zentraler Bestandteil der Qualitätskontrolle ist die funktionelle Endkontrolle einer großen Stichprobe von Mikroarraychips mit möglichst geringem Zeitaufwand. Dazu ist ein computergesteuerter Multichip-Teststand entwickelt worden, auf dem bis zu 64 Gassensor-Mikroarrays mit einem gepulsten Testgas-expositionsverfahren vollautomatisch umfassend gassensorisch geprüft werden können und zwar mit Prüfgaskonzentrationen bis hinunter zu 100 ppb. Die automatische Prüfung umfasst nicht nur einen selbsttätigen Ablauf der Prüftechnik, sondern auch die Auswertung der Daten hinsichtlich aller relevanten gasanalytischen Leistungsparameter.

Darüber hinaus ist die Schattenmaskenherstellung erheblich verbessert worden, indem auf ein direkt arbeitendes Nassätzverfahren umgestellt wurde, das ohne wesentliche Einschränkung in der Funktionalität der Masken eine drastische Senkung der Schattenmas-

kenkosten ermöglicht. Schließlich ist unter Federführung des IFIA eine magnetische Halterung der Edelstahl-Schattenmasken ausgearbeitet worden, mit der eine ausreichend hohe Schärfe insbesondere der Elektrodenstruktur sichergestellt werden konnte.

Neben der Ausarbeitung eines für die Massenfertigung geeigneten Fertigungsverfahrens wurden die Ergebnisse des PROXI-Projekts auf verschiedene Weise publik gemacht. Neben Beiträgen auf Messen, Tagungen und Konferenzen weckten Anwendertreffen breites Interesse in verschiedenen Branchen der Industrie.

Mit dem im Rahmen des PROXI-Projekts vorgestellten Verfahren ist die Basis für eine erfolgreiche Herstellung großer Stückzahlen von gassensorischen Mikroarrays gelegt worden, wie sie Vorbedingung für den Einsatz elektronischer Nasen als kostengünstiger chemischer Zustandsmelder in Massenprodukten ist. Eine Abschätzung der Kosten für die Herstellung ergab, dass eine dementsprechende Routinefertigung bei Stückzahlen oberhalb von 100.000 Kosten pro Chip von 9,68 DM unterschreiten sollte. Es ist nun die Entwicklung der weiteren Baugruppen gefragt, so der Probenahme, der Aufbau- und Verbindungstechnik des Chips sowie der notwendigen Betriebselektronik inklusive Gehäuse. Dadurch ist eine anwendungsgerechte Funktionalität der kompletten elektronischen Nase zu einem für Massenprodukte wirtschaftlichen Kostenniveau zu ermöglichen.

Summary

PROXI: An Economical Method of Production for the Metal Oxide Multi-Layers of a Gas Sensor Microarray

The PROXI project is devoted to a novel manufacturing technique, providing highly sensitive gas sensor arrays with an increased gas distinction efficiency and at the same time realizing a mass product at a low price. These are the prerequisites for electronic noses to be integrated into intelligent mass products for monitoring chemical processes. A broad range of applications become feasible if a low enough price can be achieved. Within this range, one can for instance find household applications such as an automated control of cooking processes or a monitoring device for the storage of food. In automobiles, on-board motor diagnosis or ventilation flap control would be possible. Building services could be interested in applications for air quality monitoring and fire alarm systems. Even a simple medical diagnosis for private individuals, in form of a breath or skin odor analysis could be realized, provided of course, a consumer-friendly price can be realized. No doubt, the less the costs of an Electronic Nose with a high analytical power, the wider the range of applications. Of course this applies to industrial applications for monitoring product quality and manufacturing processes or just as well to environmental monitoring.

The micro-manufacturing method to be worked out therefore focusses on a simple multi-layer microsystem, of which the highly integrated structure has been developed at the Institut für Instrumentelle Analytik (IFIA) of the Forschungszentrum Karlsruhe. The microsystem's heart is a gas sensor array consisting of a single metal oxide film divided into single segments by electrode strips. The gas sensor selectivity of these segments is differentiated by a gradient technique. The high gas sensitivity brought about by the electrical conductivity of semi-conducting metal oxides is utilized which has already proved successful in the form of individual gas sensors over the last two decades. Compared to the conventional macro structure, with the sensors being individually manufactured and mounted on a substrate, or compared with other sensor arrays with a micro structure and separately deposited sensor elements, the manufacturing costs can be considerably reduced by using segmented metal oxide films. At the same time these additionally provide gas analytical advantages, as a reliability check of signals and increased gas sensitivity.

Within the framework of the project taking the small series production at the Forschungszentrum Karlsruhe using 3"-silicon wafers as a starting point, a new manufacturing process suitable for mass production has been devised. It is now based on 6" silicon wafers (oxidized on both sides) on which 122 microarrays are placed.

Highly improved PVD- and CVD deposition techniques allow a lateral structuring using shadow-masks or ion-beam assisted deposition and also form the backbone of the manufacturing process. The metal oxide applied was tin dioxide. Its high gas sensitivity and excellent long-term stability have made it choice number one for use in metal oxide gas sensors for years. In general, however, the manufacturing process can also be applied to other gas sensitive metal oxides.

The new manufacturing process includes the deposition of the gas sensitive metal oxide film by a rapid medium frequency sputtering process. The metal oxide film is formed from metal targets in a plasma gas containing oxygen. The deposition of the fine electrodes and heating meanders, the most demanding steps concerning the structure, are performed using shadow masks (held by magnets) and sputter deposition of platinum. This procedure guarantees highest structure quality over a surface of 6". For the final coating of the metal oxide with a nanometer-thin gas permeable SiO₂-membrane, a new plasma ion source has been developed and integrated into a facility, allowing to coat more than 15 housed chips at a time with the aid of a 1 meter wide ion beam. The improved process conditions of this novel procedure for deposition of controlled inhomogeneous ceramic films have considerably contributed to a better quality, time management and higher production rate. Within the PROXI project, the IFIA has developed material testing techniques, as well as gas sensitive functional tests. These will become the pillars of quality control for mass production. One of these novelties is a computer-controlled multi-chip test stand. It can perform a fully automatic functionality check (pulsed test gas exposures with test gas concentrations of down to 100 ppb) for up to 64 gas sensor microarrays. On the basis of these functionality checks a project management system has been established that controls the manufacturing processes, ensures high quality and documents the results.

The PROXI project procedure was divided into two phases. In the first phase, each of the partners from industry performed one step of the entire manufacturing process. The process steps that had to be carried out before and afterwards were still done in the proven small series production at the IFIA in order to better be capable of evaluating the success of the newly applied procedure. For this purpose, electrical and gas sensitive functionality check of the manufacturing result was performed. This is how all three coating steps were improved until the chip could be applied.

In the second phase of the project the proven novel deposition procedures were applied to one lot which started with 100 wafers. After a functionality check at the IFIA the sensorarrays were practically tested by an automobile supplier in a practical test in terms of efficiency for ventilation flap control of the air conditioning in cars.

The Leybold Systems Company, a well-known producer of sputter instruments produced the gas sensitive metal oxide films. Based on a sputtering process using medium radio frequency with a double cathode arrangement, a process was set up with which 122 tin dioxide fields deposited onto 6" silicon wafers as a substrate (oxidized on both sides). The resulting SnO₂ layer had a thickness of about 100 nm, showed high gas sensitivity and a good long-term stability. To save cost and time, the metal oxide film was deposited using a metal target and reactive sputtering. A noble metal doping was also successfully tested which is especially important for application-adapted gas selectivity of the metal oxide film. A sputter target was simply obtained by pressing tin and platinum powder. Using this target, tin dioxide layers with a platinum content of about 1 per cent were obtained.

Jenoptik, a reputable producer of thin-films was responsible for the metalization. First it was tried to produce the platinum structures by vapor deposition, using the shadow masks from

the IFIA. This, however, caused serious problems with the accuracy of the platinum structures, and therefore the proven sputtering technique successfully employed at the IFIA was used. A magnetic fastening was developed for the shadow masks at the IFIA, ensuring exact overlying of the masks to obtain accurate platinum structures. However, at the project end still an optimum adhesion of the structures as achieved in small series production at the IFIA could not be realized in the final lot. Some of the structures came off the wafers and therefore some of the microarrays did not pass the final check at the IFIA. Consequently, these could not be tested practically for the ventilation flap control in automobiles.

IPT, specialized in ion beam assisted deposition has successfully developed a facility capable of coating about 15 microarray chips with a SiO₂ gradient membrane in one go. The heart of the development was the set up of a plasma ion source with a beam width of about one meter. The beam profile that determines the membrane thickness gradient can be electrically controlled via ion optical electrodes, enabling a flexible change of the gradient from coating to coating. Thus an application-adapted change of the gradient type becomes easier and less expensive. In addition, improved coating conditions have been found, taking less time for deposition than the previous procedure at the IFIA.

Hella, a well-known car accessory producer has carried out various tests with the microarray in order to check its functional performance under practical conditions. For this purpose, the IFIA supplied the chip in two different types of housing. The microarray was checked in terms of its capability of outdoor air evaluation for subsequent ventilation flap control. Hella developed certain test drive cycles for which cars were equipped with the microarray to drive through areas of different air quality. Moreover, microarrays were tested in stationary cars where the chips were exposed to air of a defined odor quality. According to the test results, sensitivity and gas discrimination power of 6 chips from the final lot were evaluated to meet the requirements of outdoor air assessment for the ventilation flap control to a large extent.

The IFIA has devoted itself to the development of material tests and functionality checks, allowing the chip to be efficiently evaluated after each step in production. Visual, electrical, ellipsometrical and mass spectrometrical methods were applied to check the material whereas pulsed gas exposures were used to check the sensing characteristics of the gas sensor array. On the basis of these functionality checks, a project management system has been established that controls the manufacturing processes and ensures high quality. A main part of quality control consists of the final inspection of the microarray chips, taking as less time as possible. For this purpose a computer-controlled multi-chip test stand has been developed which can perform a fully automatic functionality check for up to 64 gas sensor microarrays. The test stand includes pulsed test gas exposures with test gas concentrations of down to 100 ppb. This automatic check does not only consist of the fully automatic functionality check, but further includes data evaluation of all relevant gas analytical performance parameters.

In addition, the supply of shadow masks drastically reduces cost causing any negative effect on the functionality of the masks. In the end, a magnetic fastening was developed under direction of the IFIA, guaranteeing sufficient accuracy, especially of the electrode structure.

The procedures worked out within the PROXI project form the basis of successful production of gas sensor microarrays on a larger scale which is a prerequisite for the use of electronic noses as an inexpensive detector in mass products. A rough calculation of the costs showed that when produced in mass, i.e. more than 100,000 pieces, the costs per chip would be less than 9.68 DM. Now focus also has to be put on further development, especially on the bonding and assembly technique as well as on the components, as the sampler, connections and necessary operating electronics of the chip. The results of the PROXI project form the basis to produce a complete and low-cost electronic nose for mass products.

GELEITWORT DES PROJEKTRÄGERS

In dem Verbundprojekt *Wirtschaftliche Produktionstechnik für oxidische Mehrschichtsysteme mit lateraler Mikrostruktur am Beispiel eines Mikrogassensorsystems (PROXI)* sind Fertigungsverfahren zur Massenproduktion von oxidischen Mehrfachsichten für gassensorische Mikrosysteme entwickelt und erprobt worden.

Bei der Ermittlung von Gaskomponenten in der Atmosphäre, wie Aromen oder Gerüche, können Gefahrenzustände erkannt und regulierend eingegriffen werden. Gerade bei Massenprodukten, wie Kraftfahrzeugen, Haushaltsgeräten oder Heizungsanlagen eröffnen sich sehr viele Anwendungsfelder, wenn eine entsprechende gasanalytische Leistung zu niedrigem Preis und mit geringem Platzanspruch geboten werden kann.

Für interessierte Unternehmen gibt es neben dem hier vorliegenden Bericht das Angebot, in einem Industriearbeitskreis mitzuwirken. Ziel dieser Arbeitskreisaktivität ist es, Firmen einen raschen Zugriff auf die erprobten Lösungen anzubieten. Der Projektträger hilft Ihnen hier gerne weiter.

Wir würden uns freuen, wenn die erarbeiteten Ergebnisse zur systematischen und kontinuierlichen Verbesserung der Produkte und Prozesse und damit zur Stärkung der Wettbewerbsfähigkeit der Unternehmen in Deutschland mit beitragen.

Unser Dank gilt allen im Verbundprojekt und in dem Industriearbeitskreis mitwirkenden Personen für Ihren Einsatz und für die gute Zusammenarbeit. Besondere Anerkennung gebührt den Koordinatoren Herrn Dr. Goschnick, Dr. Bruns und Herrn Dr. Fuchs, die durch ihre geschickte Anleitung maßgeblich zum Verbundprojekterfolg beigetragen haben.

Nicht zuletzt danken wir dem Bundesministerium für Bildung und Forschung, vertreten durch Herrn Ministerialrat Dr. Grunau und Frau Clobes, ohne deren Unterstützung diese Ergebnisse nicht hätten erarbeitet werden können.

Karlsruhe, im Dezember 2000

Dipl.-Ing. Erik Mertens

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH

Projektträgerschaft Produktion und Fertigungstechnologien

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	1
1.1	Elektronische Nasen im Mikroformat als zukunftssträchtiger Innovationsträger.....	1
1.2	Prinzip und Dimensionen des Gradientenmikroarrays	2
1.3	Stufen des Fertigungsprozesses	5
2	Aufgabenverteilung und Projektziele	6
2.1	Allgemeine Ziele und Projektpartner	6
2.2	Aufgaben der Partner	6
2.2.1	Balzers und Leybold Holding AG	6
2.2.2	Jenoptik L.O.S. GmbH.....	6
2.2.3	IPT Kaiserslautern GmbH.....	7
2.2.4	Hella KG Hueck & Co	7
2.2.5	Forschungszentrum Karlsruhe GmbH	7
3	Projektdurchführung	8
4	Ergebnisse.....	11
4.1	Forschungszentrum Karlsruhe – Institut für Instrumentelle Analytik (IFIA).....	11
4.1.1	Schattenmaskentechnik	11
4.1.2	Prüfmethoden der Fertigung	15
4.1.2.1	Elektrische Prüfung der Metalloxidschicht mit Schichtwiderstands-Tastkopf ..	16
4.1.2.2	Ellipsometrische Prüfung der lateralen Metalloxidschichtdicke.....	18
4.1.2.3	Visuelle und elektrische Prüfung der Metallisierung	19
4.1.2.4	Charakterisierung der Gradientenmembran	20
4.1.2.5	Gassensorische Prüfung der Gradienten-Mikroarrays mit einem Multi-Chip Teststand.....	22
4.1.2.6	Aufbau des Multi-ChipTeststands zur gassensorischen Prüfung.....	24
4.1.3	Auswertung der Testdaten aus Pulsexpositionsreihen.....	26
4.1.4	Inbetriebnahme des Multi-Chip Teststandes.....	28
4.1.5	Ergebnisse der gassensorischen Tests	29
4.1.6	Gasunterscheidungsvermögen der Sensorarrays	30
4.1.7	Abschätzung mit Bewertung der Fertigungskosten	33
4.1.8	Produktionsablauf und Produktionsmanagementsystem (PMS).....	35
4.1.8.1	Bewertung durch PMS-Kennzahlen	37
4.1.8.2	Ergebnisse und Bewertung mit PMS-Kennzahlen	40
4.1.8.3	Fertigungsablauf von Gradienten-Mikroarrays	42
4.1.9	Öffentlichkeitsarbeit	44
4.2	Balzers und Leybold Holding AG	47
4.2.1	Einleitung	48
4.2.2	Aufgabenstellung.....	48
4.2.3	Grundlagen des Sputterns.....	48
4.2.4	Durchführung der Sputterversuche.....	49
4.2.4.1	Versuchsaufbau	49
4.2.4.2	Einfluss der Beschichtungsparameter	50
4.2.4.3	Randeffekt am Sensorfeld.....	52
4.2.5	Kostenabschätzung	53

4.2.6	Zusammenfassung	53
4.3	Jenoptik L.O.S.....	54
4.3.1	Zielstellung	54
4.3.2	Erzeugung der lateralen Struktur	54
4.3.3	Schichtdesign	55
4.3.4	Auswahl des Beschichtungsverfahrens	56
4.3.5	Beschichtungstechnik.....	56
4.3.6	Experimentelle Ergebnisse	57
4.3.6.1	Aufgedampfte Schichten	57
4.3.6.2	Erzeugung von lateral strukturierten Metallschichten durch Sputtern	59
4.3.7	Thermische Beständigkeit von gesputterten Metallschichten.....	61
4.3.8	Optimierung der Herstellungsbedingungen.....	62
4.3.9	Weiterentwicklung der Halterung	64
4.3.10	Aufwandsabschätzung	67
4.3.10.1	Zusammenfassung	68
4.4	IPT Kaiserslautern.....	70
4.4.1	Verfahrensbeschreibung	70
4.4.2	Anlagenaufbau	72
4.4.3	Parametersatz	75
4.4.4	Ablaufbeschreibung.....	77
4.4.5	Kostenanalyse.....	78
4.5	Hella KG Hueck & Co.....	80
4.5.1	Allgemeines.....	81
4.5.2	Unternehmensportrait.....	83
4.5.3	Definition der Randbedingungen für die Anwendungstauglichkeit.....	84
4.5.3.1	Gassensorische Anforderungen.....	84
4.5.4	Kfz-spezifische Anforderungen und Prüfbedingungen	86
4.5.5	Definition der Randbedingungen für die Marktfähigkeit.....	86
4.5.6	Praxistests.....	87
4.5.6.1	Schocktests	87
4.5.6.2	Fahrversuche	91
4.5.6.3	Vorbereitender Fahrttest mit laborgefertigten Sensoren.....	93
4.5.6.4	Fahrttest PROXI-gefertigte Chips.....	98
4.5.6.5	Auswertung der Messdaten	101
4.5.7	Zusammenfassung	110
4.5.8	Literaturverzeichnis	110
5	Anhang	112
5.1	Adressen der beteiligten Projektpartner.....	112
5.1.1	Balzers und Leybold Holding AG	113
5.1.2	Jenoptik L.O.S. GmbH.....	113
5.1.3	IPT Kaiserslautern	113
5.1.4	Hella KG Hueck & Co	113
5.1.5	Forschungszentrum Karlsruhe GmbH	113
5.2	Aufbau und Funktion der elektronischen Nase KAMINA.....	115
6	Literatur	119

Abkürzungsverzeichnis:

AMIGAS = **A**nwenderkreis **M**ikrogassensorik

GSMA = **G**assensor-**M**ikroarray

IBAD = Ion **B**eam **A**ssisted **D**eposition

IFIA = Institut für Instrumentelle **A**nytik des Forschungszentrum Karlsruhe

KAMINA = **K**arlsruher **M**ikro-**N**ase

LDA = **L**ineare **D**iskriminanz-**A**nalyse

MO = **M**etallo**x**id

MOF = **M**etallo**x**idfilme

PMS = **P**roduktions**m**anagement**s**ystem

PROXI = Wirtschaftliche **P**roduktionstechnik für **o**xidische Mehrschichtsysteme mit lateraler Mikrostruktur am Beispiel eines Gassensormikroarrays

SIMCA = **S**oft Independent **M**odeling Of **C**lass **A**nalogies

1 Einleitung

1.1 Elektronische Nasen im Mikroformat als zukunftssträchtiger Innovationsträger

Es besteht größter Bedarf, sowohl einzelne Gaskomponenten in der Atmosphäre als auch Gaskollektive, wie Aromen oder Gerüche, auf einfachste Art zu erkennen und mitunter auch zu quantifizieren. Gerade Massenprodukte, wie Kraftfahrzeuge, Haushaltsgeräte oder Heizungsanlagen sollen mit intelligenten Funktionen ausgestattet werden. Damit können Gefahrendzustände erkannt, chemische Prozessabläufe verfolgt oder auch der Luftkomfort erfasst werden, um zu warnen oder regelnd einzugreifen. Elektronische Nasen auf Basis von Gas-sensorarrays können diese Funktion erfüllen, indem sie eine integrale Gasanalyse mit Gasunterscheidungsvermögen bieten, die im begrenzten Umfang auch Komponenten eines Gasgemisches simultan erfassen kann. Unzählige Anwendungsfelder eröffnen sich, wenn gasanalytische Leistung zu so niedrigem Preis und mit geringem Platzanspruch geboten werden kann, wie es Massenprodukte erfordern.

Als gleichermaßen kostengünstig wie leistungsgerecht werden gasempfindliche Schichten aus halbleitenden Metalloxiden angesehen, deren elektrische Leitfähigkeit hochempfindlich auf die Luftzusammensetzung reagiert. Die eher geringe Gasspezifität einzelner Metalloxid-sensoren wird durch Verwendung von Feldern aus mehreren Sensoren, sogenannten Arrays von Sensoren, mit unterschiedlicher Gasempfindlichkeit zum Vorteil. Einerseits ist ein Ansprechen auf weit mehr Gase als der Sensorzahl möglich, während andererseits die Auswertung der gascharakteristischen Signalmuster Gaserkennung ermöglicht. Die Kombination des Metalloxidfelds mit einer zweiten, darüberliegenden elektrisch nicht leitenden oxidischen Membranschicht gibt zusätzlich Schutz- und Filterwirkung, die die sensorische Wirksamkeit der gasempfindlichen Schicht noch beträchtlich erhöht. Die Mikrosystemfähigkeit dieses Sensorprinzips, die Möglichkeit sehr niedriger Produktionskosten und der geringe Energieverbrauch bei Betrieb geben Gassensorsystemen auf dieser Basis ausgezeichnete Marktchancen.

Die Fertigung eines solchen Mehrschichtaufbaus erfordert eine Mikrosystemfertigung mit modernen Dünnschichttechniken angesichts gewünschter Grössendimensionen des Sensorsystems im Bereich von mm^2 , der Dicke von Einzelschichten bis unter 10 nm und der lateralen Struktur im Bereich von $<100 \mu\text{m}$. Dabei zwingt nicht nur der Wunsch nach geringem Platzbedarf und niedrigem Energieverbrauch zur Verwendung einer Mikrostruktur. Es ist vor allem die für Mikrosysteme typische simultane Fertigung vieler identischer Systeme auf einem Substrat einzig in der Lage, gegenüber der Einzelfertigung die Produktionskosten so eklatant zu senken, dass zu Masseprodukten kompatible Niedrigpreise überhaupt erreicht werden können. Keine Frage, dass darüberhinaus die Massenfertigung von Gassensorsystemen natürlich eine ausreichend hohe gasanalytische Leistung mit großer Reproduzierbarkeit erreichen muß, um volle Austauschbarkeit der Systeme zu gewährleisten und so den arbeitsaufwendigen Kalibrierungsaufwand auf ein Minimum zu beschränken. Nur so können elektronische Nasen Wirtschaftlichkeit und anforderungsgerechte Funktionalität erreichen, wie es Massenprodukte beanspruchen.

1.2 Prinzip und Dimensionen des Gradientenmikroarrays

Metalloxidsensorarrays klassischer Makrobauweise, wie sie derzeit kommerziell angeboten werden, setzen einzeln gefertigte Metalloxidsensoren ein, die mit Steckern versehen in Fassungen auf einem Träger aufgebracht werden (siehe Abbildung 1, Teilbild a). Diese Bauform hat nicht nur hohe Produktionskosten zur Folge, sondern erfordert auch eine hohe Heizleistung und führt darüber hinaus zu erheblicher mechanischer Empfindlichkeit. Die übliche Verwendung chemisch unterschiedlicher Sensoren zur Differenzierung der Gasselektivität, etwa in Form von verschiedenen Metalloxiden oder gleichen Metalloxiden mit unterschiedlichen Dotierungen, macht eine individuelle Alterung der Arrayelemente unumgänglich. Da das Gasunterscheidungsvermögen auf gas-charakteristischen Signalmustern beruht, die auf Signalrelationen gründen, führt die Alterung bei dieser Art von Sensorarrays zum schleichenden Verlust des Trennvermögens für Gase.

Mikroarrays konventioneller Bauart mit separaten Sensorelementen sind natürlich hinsichtlich Energieverbrauch und Produktionskosten weitaus günstiger als die Makrobauweise. Doch auch hier werden die separaten Mikrosensoren mit unterschiedlicher chemischer Ausrüstung zusammengestellt, was die gleichen Probleme individuellen Alterns wie bei der Makrobauweise hervorruft und zudem vermeidbaren Aufwand bei der Aufbringung unterschiedlicher Sensormaterialien verursacht (vgl. Abbildung 1, Teilbild b).

KAMINA, die Karlsruher Mikronase, basiert dagegen auf einem am Institut für Instrumentelle Analytik des Forschungszentrums Karlsruhe entwickelten neuartigen gassensorischen Mikrosystem, dessen Arraykonstruktion auf einfachste und deshalb kostengünstige Weise eine besonders hohe Integration der Sensorelemente erreicht. Die Neuartigkeit der Karlsruher Technologie besteht in der Bauweise des Multisensorfelds, auf nur einem monolithischen Metalloxidfeld viele Sensoren unterzubringen und unterschiedliche Gasselektivität durch einfache physikalische Differenzierung zu bewerkstelligen (vgl. Abbildung 1, Teilbild c). Das Metalloxidfeld wird durch parallele Elektrodenstreifen in Sensorsegmente unterteilt, die durch Gradiententechnik in ihren gassensorischen Eigenschaften differenziert werden. So sorgt ein kontrollierter Temperaturgradient und eine Variation der Dicke einer auf das Metalloxidfeld aufgetragenen Membranschicht für ein graduell unterschiedliches Spektrum der Gasempfindlichkeit der Segmente, so dass einzelne Gase oder auch Gaskollektive wie Gerüche charakteristische Leitfähigkeitsmuster erzeugen. Diese sind Grundlage der gaserkennenden Eigenschaften des Multisensorfelds.

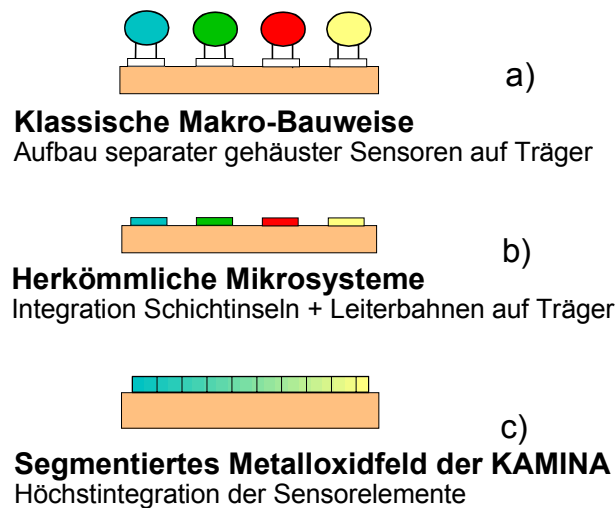
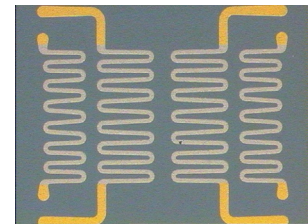
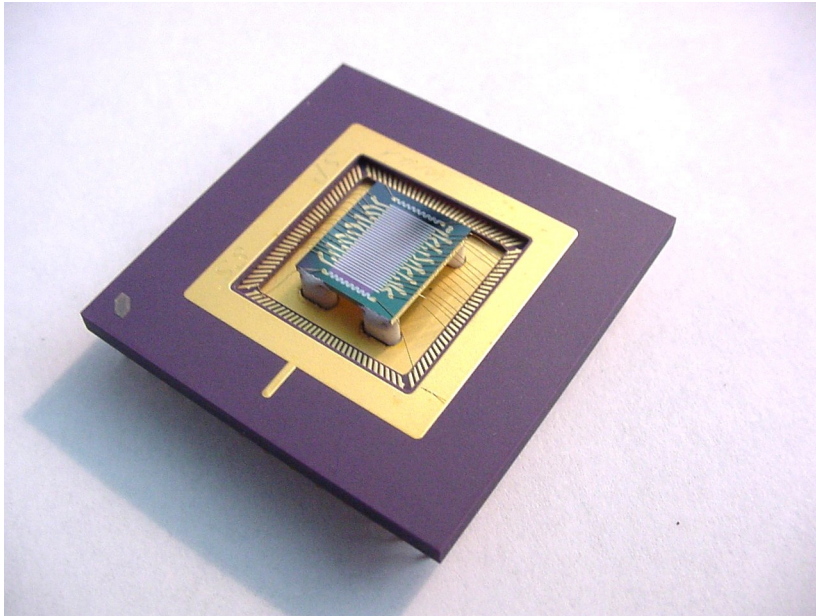


Abbildung 1: Bauweisen von Sensorsystemen. Der Anschaulichkeit wegen sind die einzelnen Sensoren bzw. Schichtinseln mit verschiedenen Graustufen hervorgehoben.

Neben vier integrierten Heizelementen auf der Rückseite des Gassensor-Mikroarrays (GSMA, vgl. Abbildung 2) besteht der Kern des Sensorsystems aus einem etwa 100 nm dicken Metalloxidfilm, der durch parallele Elektrodenstreifen in zahlreiche, je nach Bauart bis zu 38 Sensorsegmente unterteilt ist und mit diesen unter einer SiO_2 -Deckschicht mit einer Stärke von wenigen Nanometern liegt. Um diese Strukturvorgaben mit den notwendigen Materialien zuverlässig zu realisieren und gleichzeitig kostengünstig zu bleiben, hat sich die Kombination von Sputtern mit einfacher Schattenmaskenstrukturierung und ionengestützter Gasphasenabscheidung als erfolgreicher Weg erwiesen (siehe Kapitel 5.2). In einem Kleinserienverfahren für Entwicklungszwecke werden durch Sputtern das gassensitive Metalloxid-Feld samt Elektroden- und Heizstruktur hergestellt, während die ionengestützte Gasphasenabscheidung erlaubt, keramische Membranen mit steuerbarer Permeabilität lateral strukturiert auf die Metalloxidschicht aufzubringen.

Dieser Aufbau eines Gradienten-Mikroarrays hat etliche entscheidende Vorteile gegenüber den herkömmlichen Bauweisen, seien es Makro- oder auch Mikrokonstruktionen. Es ist zuallererst sehr kostengünstig herstellbar, weil das Aufbringen der Elektrodenstruktur in einem Fertigungsschritt das gesamte Array entstehen lässt und die sensorische Differenzierung fertigungstechnisch ebenso einfach darstellbar ist. Als Gasdetektor wird nur ein Material eingesetzt, das gleiche gilt für die Membran. Chemisch sind alle Sensorelemente identisch aufgebaut. Ferner ist das Gradienten-Mikroarray durch die physikalische Differenzierung keiner wesentlichen sensorindividuellen Alterung unterworfen, so dass die Signalrelationen selbst bei chemischer Alterung des Sensormaterials erhalten bleiben und damit das Gasunterscheidungsvermögen hohe Stabilität besitzt. Zusätzlich hat die Differenzierung durch das Gradientenprinzip wesentliche Vorteile. Zum einen wird eine Zuverlässigkeitsprüfung der Sensorsegmente ermöglicht, da der nur graduelle Unterschied der sensorischen Eigenschaften Fehlverhalten einzelner Sensorsegmente sofort erkennbar macht (z.B. stark erniedrigter Widerstand durch verunreinigungsbedingte Kontaktbrücke zwischen Elektroden). Zum anderen erlaubt der notwendigerweise kontinuierliche Verlauf der Widerstände von Sensorsegment zu Sensorsegment eine einfache Rauschreduktion durch Glättung und damit güns-

tigere Nachweisgrenzen durch das verbesserte Signal-Rausch-Verhältnis. Dabei ist keine Mehrfachmessung mit verlängerter Messzeit wie bei der herkömmlichen Bauweise des Arrays aus separaten Sensorelementen notwendig. Schließlich ist die mechanische Stabilität hoch, weil das gesamte Sensorarray monolithisch aufgebaut ist. Abbildung 2 zeigt ein komplett montiertes GSMA, wie es auch im PROXI-Projekt verwendet wird.



Rückseite des Chips

Abbildung 2: Gehäusetes Gassensor-Mikroarray

Der Mikroarraychip ist auf einem beidseitig oxidierten Siliziumsubstrat mit einer Fläche von $7.8 \times 8.8 \text{ mm}^2$. Die Substratdicke betrug $675 \text{ }\mu\text{m}$. Auf der Vorderseite befindet sich etwa in der Mitte der Chipfläche der Metalloxidfilm mit einer Ausdehnung von $7,5 \times 4 \text{ mm}^2$, der im Rahmen des PROXI-Projekts aus SnO_2 gefertigt wurde. Im gleichen Bereich befindet sich, allerdings auf der Rückseite, die Heizstruktur, die vier Heizmäander aufweist, um einerseits die notwendige Betriebstemperatur von etwa 300°C zu liefern und um andererseits den Temperaturgradienten durch unterschiedliche Heizleistung an den Mäandern zu realisieren. Die Metalloxidseite des Chips weist noch jeweils ein Platinmäander links und rechts etwa einen halben mm vom Metalloxidfilm entfernt auf. Diese Platinmäander werden als Thermistoren zur Messung und Regelung der Chiptemperatur eingesetzt. Parallele Elektrodenstreifen liegen über dem Metalloxidfilm und unterteilen diesen in Segmente, die die eigentlichen gassensorischen Sensorelemente des Arrays darstellen. Die gasempfindliche Leitfähigkeit der Segmente wird durch die Elektroden ausgelesen, die auf das Substrat laufen, wo sie zur besseren Kontaktierung in Bondpads enden, die etwas breiter wie die Elektroden ausgelegt sind. Die Bondpads benachbarter Elektroden sind zur Platzersparnis interdigital auf entgegengesetzte Seiten gelegt. Die elektrische Kontaktierung erfolgt mit Golddrähten (Durchmesser $50 \text{ }\mu\text{m}$), deren Haftung auf den Bondpads durch eine Goldbeschichtung ($1 \text{ }\mu\text{m}$ stark) der Bondpads optimiert wird.

Die Heizmäander wie auch die Elektroden zur Unterteilung des Metalloxidfilms werden wegen guter elektrischer Leitung und hoher Korrosionsfestigkeit aus Platin hergestellt. Die Dicke dieser Platinbeschichtung beträgt $0,5\ \mu\text{m}$ auf der Elektrodenfeldseite und $1,5\ \mu\text{m}$ auf der Seite der Heizmäander. Zur besseren Haftung ist die Platinstruktur mit einer Titanhaftschiicht von $40\ \text{nm}$ Stärke unterlegt. Die Breite der Platinelektroden von einigen $10\ \mu\text{m}$ wurde im Verlauf des Projekts unter Beibehaltung der Gesamtausdehnung des Metalloxidfilms variiert. Dementsprechend variierte komplementär die gassensorisch aktive Fläche des Metalloxidfilms, wobei Segmentbreiten des Metalloxids zwischen 40 und $120\ \mu\text{m}$ realisiert wurden.

Diese Grundstruktur des Mikroarrays wurde mit einer gaspermeablen SiO_2 -Membran beschichtet, deren Dicke zur Erzielung des Gradienteneffekts im Bereich von $2 - 20\ \text{nm}$ variiert worden ist. Diese Schicht wird nach Montage des Chips aufgebracht und erstreckt sich demzufolge über den gesamten Chip, was auch einen Schutz der Drahtverbindungen auf den Bondpads bewirkt.

1.3 Stufen des Fertigungsprozesses

Der Fertigungsprozess, so wie er am Institut für Instrumentelle Analytik in kleiner Stückzahl gehandhabt wird, verläuft in fünf Stufen. Die Abscheidung des Metalloxidfelds erfolgt mittels HF-Sputtern; ebenso die Metallisierung zur Erzeugung der Elektroden. Für die Gradientenmembran kommt ein neuartiges Verfahren zum Einsatz, bei dem mittels Ionenstrahl-Unterstützung ausgehend von gasförmigem Silan eine wenige nm dünne SiO_2 -Membran abgeschieden wird. Eine Beschreibung der Grundlagen ist in Kapitel 5.2 aufgeführt.

Die Fertigungsstufen sind im einzelnen:

1. Aufbringung eines Metalloxidfilms durch HF-Reaktivsputtern
2. Erzeugung von Elektrodenstrukturen, Thermoresistoren und Heizstrukturen aus Platin (Metallisierung)
3. Vereinzelung, Gehäusemontage und elektrische Kontaktierung
4. Beschichtung mit SiO_2 -Membran durch ionengestützte Gasphasenabscheidung
5. Abschließende sensorische Prüfung nach Konditionierung durch mehrtägiges Tempern

Entsprechend dieser Unterteilung der Fertigung sind die Aufgaben und Verantwortlichkeiten der Projektpartner verteilt worden, wie im folgenden Kapitel ausgeführt wird.

2 Aufgabenverteilung und Projektziele

2.1 Allgemeine Ziele und Projektpartner

Das Vorhaben zielt insgesamt darauf ab, ein Fertigungsverfahren für die Massenproduktion zur routinemäßigen Herstellung gassensorischer Mikrosysteme als oxidische Mehrschichtsysteme auf der Basis des Gradienten-Mikroarrays zu entwickeln, das am Forschungszentrum Karlsruhe für die Verwendung in Massenprodukten konzipiert und in seiner Funktion als leistungsfähige elektronische Nase bereits erfolgreich erprobt worden ist. Im Rahmen des Vorhabens soll ein Fertigungsverfahren für große Stückzahlen von Mikroarrays ausgearbeitet werden, die kostengünstig mit geringen Toleranzen hohe gasanalytische Leistung erreichen. Der Prozess wird auf Substrate aus beidseitig oxidierten Siliziumscheiben in 6 Zoll-Größe ausgelegt. Zur Sicherung der Qualität ist eine Prüftechnik mit zu integrieren, die sowohl die physikalisch-chemische Struktur des lateral strukturierten Multischichtsystems sowie die gassensorische Funktion des Gassensor-Mikroarrays und seiner Vorstufen produktionsbegleitend zu prüfen vermag.

Dabei soll die chemische Ausrüstung des Mehrschichtsystems weitgehend flexibel an den Leistungskatalog verschiedenster Anwendungen anpassbar sein, um mit möglichst geringen Investitions- und Betriebskosten unterschiedlichste Anwendungen preiswert bedienen zu können. Damit soll eine wirtschaftlich attraktive Möglichkeit auch für kleine und mittlere Unternehmen entstehen, die universelle Anwendbarkeit einer elektronischen Nase als einfaches chemometrisches Instrument zu nutzen, um damit intelligente Funktionen zu realisieren und so innovative Produkte hoher Wettbewerbsfähigkeit in unterschiedlichsten Bereichen (wie z.B. in der Luftqualitätsbewertung, Haushaltstechnik, Lebensmittellagerung oder Speisenzubereitung, Atemluftanalyse zur medizinischen Diagnostik, Branddetektion, in situ Abgaskontrolle am Automobil oder an Heizungsanlagen) anbieten zu können.

2.2 Aufgaben der Partner

2.2.1 Balzers und Leybold Holding AG

Die Balzers und Leybold Holding AG als der größte europäische Anlagenhersteller in der Dünnschichttechnik übernahm die Entwicklung des Sputterverfahrens für die Massenfertigung von Metalloxid-Detektorschichten. Es wurde dafür die Mittelfrequenztechnik eingesetzt, die geeignet ist, große Flächen mit hohen Abscheideraten kostengünstig zu beschichten. Im Gegensatz zum Verfahren der IFIA-Kleinserienfertigung mit einem Metalloxid als Sputtertarget zu arbeiten, sieht das Verfahren der Balzers und Leybold Holding AG Reaktivsputtern eines Metalltargets vor. Dabei wurden eine Reihe von Betriebsparametern optimiert, wie Beschichtungsrate, Substrattemperatur und Beschichtungsgeometrie, sowie der Sauerstoffpartialdruck im Reaktivsputtergas als wesentlicher Parameter zur StöchiometrieEinstellung.

2.2.2 Jenoptik L.O.S. GmbH

Jenoptik L.O.S. übernahm aufgrund seiner langjährigen Erfahrung im Bereich der Herstellung von Multischichtsystemen die Entwicklung des Metallisierungsverfahrens, d.h. der De-

position der aus Platin bestehenden Elektrodenstruktur, der beiden Thermoresistoren sowie der vier Heizmäander. Sowohl Aufdampftechnik als auch Sputterdeposition wurden für die Metallisierung in Betracht gezogen. Es wurden Verfahren ausgewählt und eingesetzt, die eine Chargengröße von 15-20 der geplanten 6 Zoll-Substratscheiben erlauben. Die optimalen Verfahrensparameter bezüglich mechanischer und thermischer Stabilität waren zu erarbeiten.

2.2.3 IPT Kaiserslautern GmbH

Die Firma Ionen- und Plasmatechnik GmbH (IPT) als innovatives Unternehmen im Bereich Ionenquellen übernimmt die Ausarbeitung des Verfahrens zur Herstellung großer Stückzahlen der SiO₂-Selektormembran mit Dickengradient durch ionengestützte Gasphasenabscheidung. Zur Erreichung der angestrebten Stückzahlen wird eine Ionenquelle mit einem homogenen bandförmigen Ionenstrahl aufgebaut, mit der eine Vielzahl von Gassensor-Mikroarrays (GSMA) gleichzeitig beschichtet werden. Ein 3-Elektrodenextraktionssystem dient der Feinfokussierung des Ionenstrahls, so dass eine elektronische Steuerung der Strahlbreite während der Beschichtung flexible Gestaltungsmöglichkeiten der Gradientenmembran bietet und von einem Beschichtungsdurchlauf zum nächsten die Dicke und die Gradientenform der Membran auf einfache Weise verändert werden kann.

2.2.4 Hella KG Hueck & Co

Hella KG Hueck & Co als ein führender Automobil-Zulieferer hatte die Randbedingungen für die Anwendungstauglichkeit und Marktfähigkeit des Produkts zu definieren. In der letzten Projektphase hatte Hella KG Hueck & Co zusammen mit dem Forschungszentrum Karlsruhe praktische Tests durchzuführen, um die Leistungsfähigkeit zu beurteilen, die das mit dem neuentwickelten Fertigungsverfahren hergestellte Gassensorarray bietet. Das Forschungszentrum Karlsruhe stellte die elektronische Ausrüstung für diese Tests.

2.2.5 Forschungszentrum Karlsruhe GmbH

Zu den wesentlichen Aufgaben des Forschungszentrums gehört die Entwicklung einer produktionsbegleitenden Mess- und Prüftechnik für die GSMA. Die wesentlichen Fertigungsschritte sollten von Prüfmethoden begleitet werden, die eine Beurteilung von Optimierungsmaßnahmen erlauben und andererseits Ausschusskriterien liefern, den Produktionsablauf von Fehlprodukten zu entlasten und so die Effektivität zu steigern. Es waren dazu sowohl material-analytische, als auch funktionelle Prüfverfahren der gassensorischen Eigenschaften zu entwickeln.

Darüber hinaus hatte das Forschungszentrum Karlsruhe die Prüfverfahren in ein Qualitätsmanagementsystem einzubringen, das neben der Eingangskontrolle der eingesetzten Materialien vor allem die Qualität der Produkte aller relevanten Fertigungsschritte überwacht.

Die für die laterale Strukturierung eingesetzten Schattenmasken und ihre Halterungen waren vom Forschungszentrum Karlsruhe den Verbundpartnern zur Verfügung zu stellen. Die Auswahl von geeigneten Maskenmaterialien hat nach technischen und insbesondere nach wirtschaftlichen Gesichtspunkten zu erfolgen.

Um die im Rahmen des Verbundvorhabens entstandenen Sensorarrays einem Praxistest zu unterziehen, werden sie im Forschungszentrum Karlsruhe zu einem Gesamtsystem zu komplettiert. Dazu werden die Sensorarrays gehäust; weiterhin wird eine Messelektronik und die zugehörige Steuer- und Auswertesoftware gestellt. Die Entwicklung auf diesen Gebieten werden außerhalb des PROXI-Projekts vorangetrieben.

Dem Forschungszentrum Karlsruhe oblag zudem die Leitung und Koordination des Vorhabens und die Beratung der Projektpartner aufgrund der Erfahrungen mit der eigenen Herstellungstrecke.

3 Projektdurchführung

Die Massenfertigung der gasempfindlichen Detektorfeld-Schichten wurde exemplarisch an der Herstellung des Gassensorchips des Forschungszentrum Karlsruhe orientiert, dessen Design einerseits beste Voraussetzungen zur Prüfung der Qualität des Systems bietet, und andererseits - durch hohe sensorische Leistung und flexible Ausrüstbarkeit - sehr gute Vermarktungschancen für verschiedenste Anwendungsfelder verspricht. Zur Prüfung der Produktgüte der zu entwickelnden Fertigungstechnik wurden Gassensorchips zur Luftqualitätsbewertung der Außen- und Innenluft von PKW für Klimaregelungszwecke gefertigt und erprobt. Im Rahmen des Vorhabens wurde der Chip mit Zinndioxid als gasempfindlichem Metalloxid und Siliziumdioxid als Membran- und Schutzschicht ausgerüstet. Die Fertigungstechnik wird aber ohne wesentliche Umstellung auch für andere gasempfindliche Metalloxide verwendbar sein, wie die Erfahrungen des Forschungszentrums Karlsruhe ausweisen.

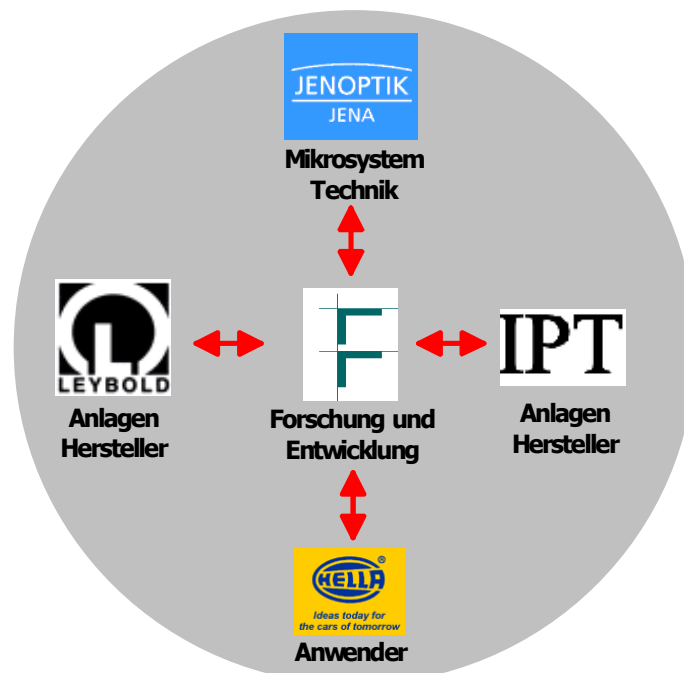


Abbildung 3: Projektpartner des PROXI-Projektes

Der Ablauf der Fertigung von PROXI-Sensorarrays ging zunächst von der bestehenden Kleinserienfertigung des Forschungszentrum Karlsruhe aus, wobei jeweils ein Fertigungsschritt durch den jeweilig zuständigen Projektpartner in modifizierter Form durchgeführt wurde. Die "sternförmige" Vorgehensweise dieser ersten Projektphase ist in Abbildung 3 dargestellt. Die Beschichtungsverfahren wurden an die Anforderungen angepasst und optimierte Fertigungsparameter ermittelt.

Nach Auswahl der Verfahren und Optimierung der Parameter wurde in einer zweiten Phase ein Durchlauf durch alle Beschichtungsprozesse bei den industriellen Projektpartnern Leybold, Jenoptik und IPT durchgeführt (vgl. Abbildung 4). Da die Zahl der im Praxistest bei Hella prüfbareren Sensorarrays aus Kapazitätsgründen begrenzt war, und ebenso der Chipaufbau am Forschungszentrum Karlsruhe nur die Bearbeitung moderater Stückzahlen erlaubte, wurde die Produktion in jedem Teilschritt mit kleineren Chargen weitergeführt.

In einem abschließenden Fertigungstestlauf wurde mit der Beschichtung der Detektorfelder bei Balzers und Leybold AG die Produktion mit 100 Wafern (entspricht 12200 Sensorarrays) gestartet. Von diesen wurden 10 Wafer metallisiert (entspricht 1220 Sensorarrays), aus denen 25 Sensorarrays ausgewählt, gehäust und im Forschungszentrum Karlsruhe einem umfangreichen Testprogramm unterzogen wurden. Schließlich sind 6 Mikroarrays für Praxistests an Hella ausgeliefert worden.

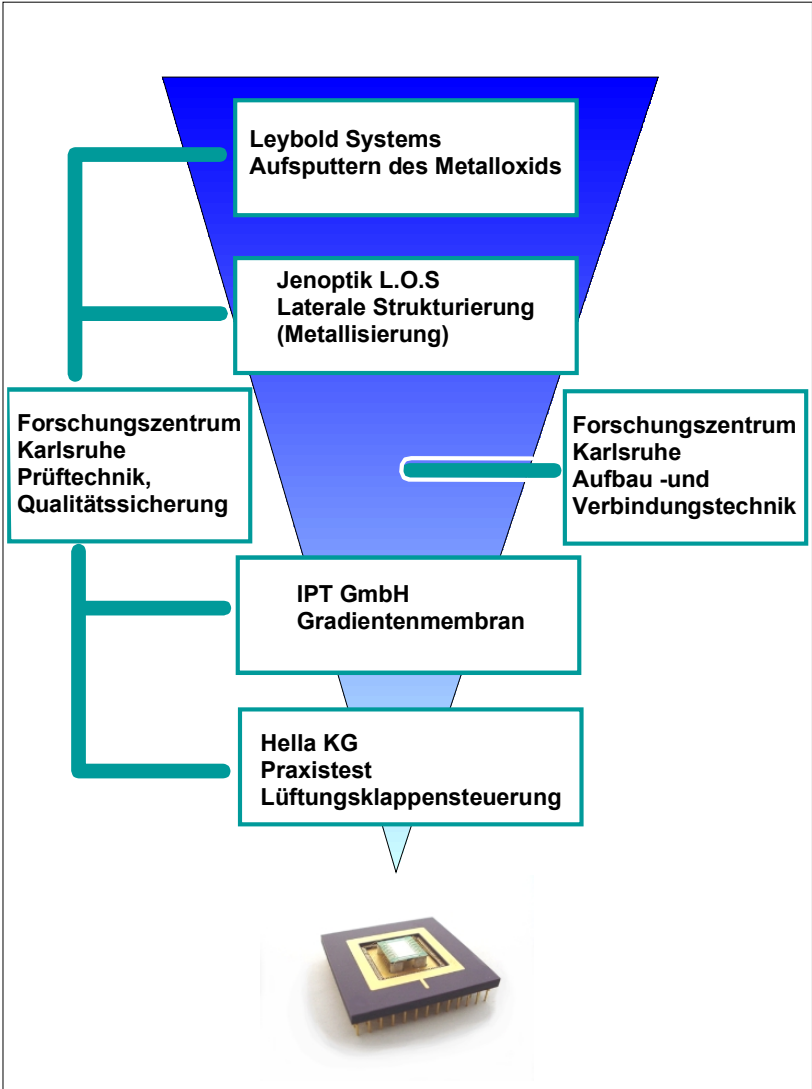


Abbildung 4: Fertigungsweg von PROXI Gassensor-Mikroarrays

5 Anhang

5.1 Adressen der beteiligten Projektpartner

Die beteiligten Projektpartner und deren Ansprechpartner sind in Tabelle 14 zusammengefasst:

Balzers und Leybold Holding AG	Dr. Jörg Krempel-Hesse Wilhelm-Rohn-Strasse 25 63450 Hanau
Jenoptik L.O.S. GmbH	Michael Klaus Prüssingstr. 41 07739 Jena
IPT Ionen und Plasmatechnik GmbH	Dr. Jürgen Waldorf Von-Miller-Str. 15 63661 Kaiserslautern
Hella KG Hueck & Co	Gregor Außendorf Rixbecker Str. 75 59552 Lippstadt
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH	Dr. Joachim Goschnick, Dr. Michael Bruns, Dr. Joachim Fuchs Hermann von Helmholtz Platz 1 76344 Eggenstein-Leopoldhafen

Tabelle 14: Adressen der Projektpartner

Firmenportraits der Projektpartner

5.1.1 Balzers und Leybold Holding AG

Balzers und Leybold Holding AG, unter der Uniaxis AG angesiedelt, umfasst acht eigenständig operierende und als GmbH eingetragene Geschäftsbereiche, die weltweit auf technologisch anspruchsvollen Wachstumsgebieten tätig sind. Die gemeinsame Basis ist die Vakuum- und Oberflächentechnik, insbesondere die Beschichtung mit dem Sputterprozess.

Als weltweit führender Entwickler und Hersteller von vakuumtechnischen Anlagen für Dünnschichtanwendungen sind die Zielgruppen hauptsächlich auf dem Gebiet der Kunststoff-Folien-Beschichtungen für Kondensatoren und Verpackungen, Sonnenschutz- und Wärmedämmschichten für Architekturglas, Produktionsanlagen zur Herstellung von Compact Disks sowie Sonderanlagen im Bereich Optik und Werkstoffe.

5.1.2 Jenoptik L.O.S. GmbH

Die Jenoptik Laser, Optik, Systeme ist eine 100%ige Tochter der Jenoptik AG. Ihr sind wiederum vier 100%ige Tochterunternehmen untergliedert; mit diesen bildet sie die Jenoptik L.O.S. Gruppe.

Mit der langjährigen Erfahrung auf dem Gebiet optischer Dünnschichtkomponenten hat die Jenoptik L.O.S. sich als Produzent anspruchsvoller optischer Komponenten einen Namen gemacht. Neben klassischen PVD-Techniken sind Hochleistungslaser-Komponenten vom UV bis IR der Schwerpunkt der Aktivitäten von Jenoptik L.O.S.

5.1.3 IPT Kaiserslautern

Die Firma IPT GmbH wurde 1993 mit dem Schwerpunkt Hochfrequenz-Ionenquellen gegründet. Es werden Ionen- und Plasmastrahlquellen entwickelt und erprobt, sowie kundenspezifische Prototypen gefertigt. Die am IPT entwickelten und gebauten Ionenquellen weisen automatisierte Messeinheiten zur Strahl-Charakterisierung auf. Neben diesen Tätigkeiten beschäftigt sich das IPT mit der Herstellung von BN-Schichten mit plasmastrahlgestützter PCVD.

5.1.4 Hella KG Hueck & Co

Die Firma Hella KG Hueck & Co. stellt verschiedene Produkte im Bereich Kraftfahrzeugtechnik und Elektronik her. Dazu gehören Produktgruppen aus dem Bereich der Kraftfahrzeugelektrik (Heizungs- und Klimaregelung, Karosserie-Elektronik, Antriebsstrang-Regelung und Einzelkomponenten wie Relais), Fahrzeugmodule ("Frontend"), Industrie-Elektronik sowie Kraftfahrzeugzubehör wie Spiegel für Nutzfahrzeuge, Sondermaschinen und Werkzeuge.

5.1.5 Forschungszentrum Karlsruhe GmbH

Das Forschungszentrum Karlsruhe GmbH gehört zu den großen natur- und ingenieurwissenschaftlichen Forschungszentren in Deutschland. Das Programm „Forschung für umwelt-

„schonende Hochtechnologien“ orientiert sich an den forschungspolitischen Zielsetzungen seiner beiden Gesellschafter der Bundesrepublik Deutschland (90%) und des Landes Baden-Württemberg (10%), und es konzentriert sich auf die vier Schwerpunkte Umwelt, Energie, Mikrosystemtechnik und Grundlagenforschung.

Bei den anwendungsbezogenen Arbeiten des Forschungszentrums werden alle Stufen bis zur produktnahen Umsetzung abgedeckt. Dabei kooperiert es national und international mit hunderten von Partnern aus der Wissenschaft und der Wirtschaft. Dies schlägt sich in einer großen Zahl von Industriekooperationen, Veröffentlichungen und Patenten nieder. Das Forschungszentrum Karlsruhe hat 3500 Mitarbeiter, darauf entfallen etwa 1200 Wissenschaftler und Ingenieure, 60 Professoren, über 100 Gastwissenschaftler und ausländische Stipendiaten, über 200 Doktoranden und etwa 380 Auszubildende für verschiedene Berufslaufbahnen.

5.2 Aufbau und Funktion der elektronischen Nase KAMINA

Am Forschungszentrum Karlsruhe wird ein Gassensor-Mikrosystem entwickelt, das dazu geeignet ist, mit geringem Kostenaufwand Massenprodukte mit gaserkennenden Eigenschaften auszurüsten. Da im Prinzip nahezu alle gasförmigen Atmosphärenbestandteile erfasst werden können, ist das Spektrum der Anwendungsgebiete fast unbegrenzt.

Dadurch erschließen sich fast grenzenlose Möglichkeiten, um einerseits Massenprodukte mit intelligenten Funktionen auszustatten und andererseits eine einfache Überwachung gasemittierender Prozesse zu ermöglichen. Die Einsatzgebiete reichen dabei von der Luftgüteüberwachung über die medizinische Atemanalyse bis hin zur Frischekontrolle von Lebensmitteln oder der Steuerung von Verbrennungsanlagen.

Detektionsprinzip

Das Prinzip der Leitfähigkeitsmessung an n-halbleitenden Metalloxiden zur Detektion gasförmiger Atmosphärenbestandteile ist seit ca. 40 Jahren bekannt. Wird als Detektorschicht eine Metalloxidoberfläche aus z.B. SnO_2 oder WO_3 in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre auf mehrere hundert Grad Celsius erwärmt, so findet eine Adsorption von Sauerstoff an der Oberfläche statt (siehe Abbildung 55).

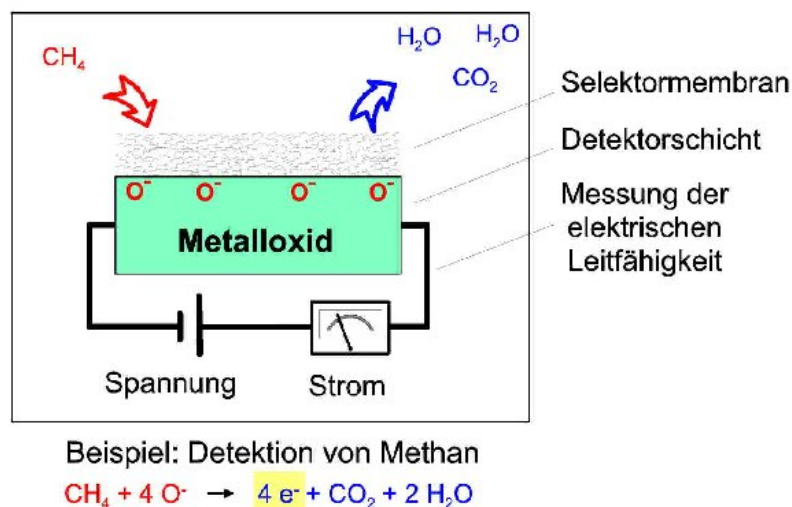


Abbildung 55: Prinzip der Gasdetektion durch Leitfähigkeitssensoren am Beispiel der Methandetektion.

Der adsorbierte Sauerstoff entzieht dem Leitungsband des Metalloxids Elektronen, woraus eine verringerte Leitfähigkeit resultiert. Treten nun oxidierbare Gase wie z.B. Methan mit der Oberfläche in Kontakt, so findet unter Verbrauch des Sauerstoffs eine Verbrennung statt und die Elektronen werden wieder an das Leitungsband zurückgegeben. Die resultierende Leitfähigkeitserhöhung kann mit streifenförmigen Elektroden detektiert werden. Kann nun erneut Sauerstoff an die Detektoroberfläche gelangen, so stellt sich wieder der Ausgangszustand verringerter Leitfähigkeit ein.

Zu den Vorzügen von Leitfähigkeitsdetektoren gehört neben dem sehr schnellen Ansprechverhalten, welches meist im Sekundenbereich liegt, auch die große Bandbreite der detektierbaren Gase und die hohe Empfindlichkeit des Nachweises. So können durch verschiedene Reaktionsmechanismen nicht nur, wie gezeigt, oxidierbare, sondern auch reduzierbare Gase (wie NO_2) oder reaktionsträge Gase (wie CO_2) nachgewiesen werden⁴.

Prinzipiell nimmt die Empfindlichkeit des Nachweises jedoch mit der Reaktivität der Gase zu. Für die meisten organischen und anorganischen Gase liegen die Nachweisgrenzen im ppm-Bereich oder gar darunter.

Durch Leitfähigkeitsdetektoren lässt sich aber auch ein Sensorsystem mit der Fähigkeit zur Gasunterscheidung aufbauen, wenn eine Vielzahl unterschiedlicher Sensoren zu einem sog. Sensorarray zusammengefasst wird, dessen Signale bei verschiedenen Gasatmosphären unterschiedliche Signalmuster liefern⁵. Mit Hilfe von Musteranalyseverfahren ist dann eine Unterscheidung und Wiedererkennung von Gasmischungen möglich. Dieser Vorgang ist dem Riechsinn des Menschen sehr ähnlich, bei dem die Signale von ca. 1000 verschiedenen Rezeptortypen in der Riechschleimhaut geruchsspezifische Reizmuster im Riechkolben (Bulbus olfactorius) abbilden⁶, welche von der Riechrinde des Gehirns einem bestimmten Geruch zugeordnet werden.

In der Karlsruher Mikronase wird das Prinzip eines Sensorarrays in einfacher Weise dadurch verwirklicht, dass auf einem fingernagelgroßen Sensorchip (s. Abbildung 2 Seite 4) ein Metalloxidfeld durch Streifenelektroden in eine Vielzahl von Segmenten unterteilt wird⁷.

Durch Messung des Widerstandes zwischen zwei benachbarten Elektroden ergibt sich je ein Sensorsignal. Die notwendige Betriebstemperatur, die üblicherweise zwischen 200°C und 400°C liegt, wird durch vier Heizmäander erzielt, die sich auf der Rückseite des Chips befinden. Eine Regelung der Heizleistung erfolgt mit Hilfe zweier Platin-Widerstandstemperaturfühler auf der Chipoberseite. Die unterschiedliche Empfindlichkeit der Sensorelemente wird nun durch die sogenannte Gradiententechnik erzielt. Das bedeutet, dass bestimmte Einflussgrößen auf das Detektionsverhalten gezielt von Sensorelement zu Sensorelement variiert werden. So lässt sich zum einen ein Temperaturgradient über die Länge des Chips einstellen, indem jedes der vier Heizelemente mit einer unterschiedlichen Heizleistung betrieben wird. Zum anderen wird die gesamte Chipoberfläche mit einer gaspermeablen Membran beschichtet, die über das gesamte Sensorarray eine ansteigende Dicke aufweist, wodurch für jedes Sensorelement ein unterschiedliches Rezeptionsverhalten eingestellt wird.

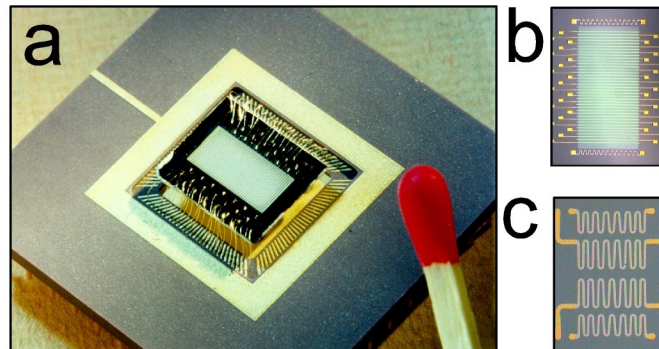


Abbildung 56: Das Gassensor-Mikroarray der Karlsruher Mikronase im Größenvergleich zu einem Streichholz. b) Auf der Chipoberseite befindet sich das rechteckige Metalloxidfeld, welches durch die 39 Messelektroden in 38 Sensorsegmente unterteilt ist. An beiden Enden des Metalloxidfeldes befinden sich Temperaturfühler. c) Chipunterseite mit vier separaten Heizmäandern zur Einstellung eines Temperaturgradienten über die 40 Sensorelemente.

Analog zum menschlichen Riechsinn führt die Messung verschiedenartiger Gasatmosphären zu unterschiedlichen Signalmustern des Sensorarrays. Diese werden in der Karlsruher Mikronase mit Hilfe von Musteranalyseverfahren, wie der Hauptkomponentenanalyse (PCA)⁸ und Künstlichen Neuronalen Netzen (ANN)⁹ ausgewertet, wodurch eine qualitative und oftmals ebenso eine quantitative Analyse der Zusammensetzung von Gasgemischen möglich ist.

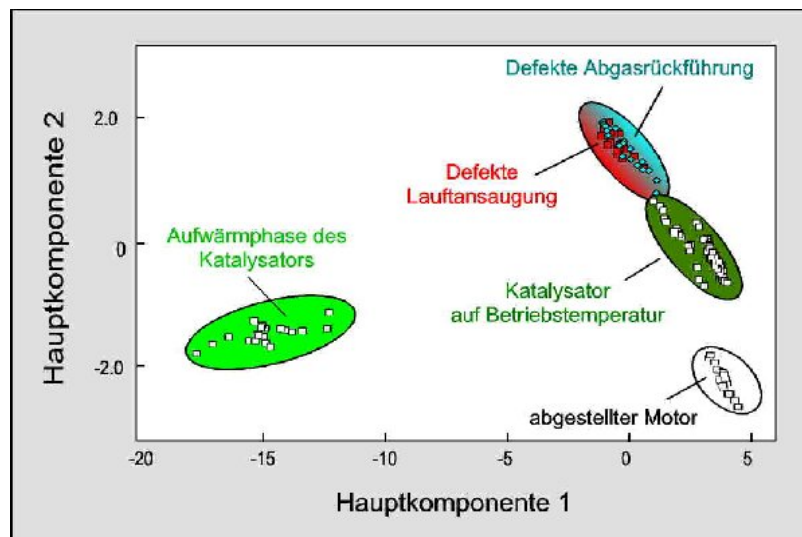


Abbildung 57: Anwendungsbeispiel: Fehlerdiagnose durch Abgasuntersuchung eines Dieselmotors. Durch Hauptkomponentenanalyse kann eine zweidimensionale Darstellung der Signalmuster des Sensorarrays erfolgen

Die Auswertung der Muster erlaubt eine einfache Unterscheidung verschiedener Betriebszustände des Motors und eine Erkennung von Fehlern in der Motorsteuerung.

Auch die Überwachung von Grenz- oder Schwellwerten stellt ein mögliches Einsatzgebiet für die KAMINA dar. Sei es im Bereich des Arbeitsschutzes, zur Brandfrüherkennung, zur Leckdetektion, oder zur Emissionskontrolle von Industrieanlagen. Zudem wird zur Zeit die Eignung der KAMINA zur Schadstoffanalyse in Bauschutt und Boden geprüft. Die potentiellen Einsatzmöglichkeiten dieses vielseitigen Gasanalyse-Systems sind folglich fast unbegrenzt.

6 Literatur

Literatur zum Thema elektronischer Nasen und Metalloxid-Sensorarrays

S. Ehrmann, J. Jüngst, J. Goschnick, and D. Everhard, "Application of a Gas Sensor Microarray to Human Breath", Technical Digest of the 7th International Meeting on Chemical Sensors, July 27-30, 1998, Beijing, CHINA, (ISBN 7-80003-423-2), 214-216.

S. Ehrmann, J. Jüngst, and J. Goschnick, "Automated Cooking and Frying Control using a Gas Sensor Microarray", Technical Digest of the 7th International Meeting on Chemical Sensors, July 27-30, 1998, Beijing, CHINA, (ISBN 7-80003-423-2), 861-863.

M. Frietsch, F. Zudock, J. Goschnick and M. Bruns, "CuO Catalytic Membrane as a Selectivity Trimmer for Metal Oxide Gas Sensors", Technical Digest of the 7th International Meeting on Chemical Sensors, July 27-30, 1998, Beijing, CHINA, (ISBN 7-80003-423-2), 275-277.

T. Schneider, G. Schütt, J. Goschnick, M. Bruns and H. J. Ache., "Tungsten Trioxide gas sensor array constructed from partitioned layers of the metal oxide", Transducers '97, 1997 International Conference on Solid-State Sensors and Actuators, Chicago, June 16-19 (1997) 573

P. Althainz, J. Goschnick, S. Ehrmann and H.J. Ache, "Multisensor microsystem for contaminants in air", Sensors and Actuators B, 33, (1996) 72-76

P. Althainz, L. Schuy, J. Goschnick and H.J. Ache "The influence of morphology on the response of iron-oxide gas sensors", Sensors and Actuators B, 24-25 (1995) 448-450

P. Althainz, A. Dahlke, M. Frietsch-Klarhof, J. Goschnick and H.J. Ache "Reception tuning of gas sensor microsystems by selective coatings", Sensors and Actuators B, 24-25 (1995) 366-369

P. Althainz, A. Dahlke, M. Frietsch-Klarhof, J. Goschnick and H.J. Ache, "Ultrathin SiO₂- and Al₂O₃-films as selective components for gas sensors", G. Hecht (editor) Thin Films : Proc. of the joint 4th Internat Symp. on High Vacuum, Interfaces and thin films - HVITF '94, Dresden, March 7.-10., 1994, Oberursel : DGM Informationsges. Verl. (1994) 537-540

P. Althainz, L. Schuy, J. Goschnick and H.J. Ache, "Granular films of iron-oxide prepared by aerosol deposition for the detection of organic vapours", Spring meeting of the European Materials Research Society, Strasbourg, F, May 4.-7., 1993, Thin Solid Films, 241 (1994) 366-369

P. Althainz, A. Dahlke, M. Frietsch-Klarhof, J. Goschnick and H.J. Ache " Organically modified SiO₂ and Al₂O₃ films as selective components for gas sensors", Phys. Stat. Sol., 145 , 611 (1994) 611-618

P. Althainz, A. Dahlke, J. Goschnick and H.J. Ache, "Low temperature deposition of glass membranes for gas sensors", Spring meeting of the European Materials Research Society, Strasbourg, France, May 4.-7., 1993, Thin Solid Films, 241 (1994) 344-347

J. Goschnick, M. Frietsch, T. Schneider, J. Surface and Coatings Technology, 108-109 (1998) 292.

Deutschsprachige Artikel

"Katalytisch aktive CuO-Membranen zur Selektivitätssteuerung von Metalloxid-Gassensoren", Dissertation von F. Zudock, Wissenschaftliche Berichte des Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA 6220, Dezember 1998.

S. Ehrmann, "Gassensorik für Massenprodukte durch die Karlsruher Mikronase", MessTec, 6/98, GIT Verlag GmbH Darmstadt, 304-306

A. Synowczyk, J. Goschnick und J. Benz, "Das PROXI-Projekt - Wirtschaftliche Produktionstechnik für oxidische Mehrschichtsysteme am Beispiel eines Mikrogassensorchips", Sensor Magazin 3/98 (1998) S.

"Gassensormikrosystem auf der Basis SiO₂-beschichteter SnO₂-Leitfähigkeitsdetektoren", Dissertation von S. Ehrmann, Wissenschaftliche Berichte des Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA 6012, Oktober 1997.

"Selektiv permeable Aluminiumoxid-Membranen für Metalloxid-Gasdetektoren", Dissertation von M. Frietsch, Wissenschaftliche Berichte des Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA 6011, Oktober 1997.

"Untersuchungen von kompakten und granularen Wolframoxid-Schichten als Gassensoren", Dissertation von G. Schütt, Wissenschaftliche Berichte des Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA 5924, ISSN 0947-8620, Juni 1997

"Modifizierung von SnO₂-Gasdetektoren durch Beschichtung mit selektiv permeablen SiO₂-Membranen", Dissertation von A. E. M. Dahlke, Wissenschaftliche Berichte des Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA 5789, Januar 1997

P. Althainz und J. Goschnick, "Multigassensorchip auf Metalloxidbasis für Prozesssteuerung und Umweltüberwachung", 2. Statuskolloquium des Projektes Mikrosystemtechnik, 28./29. November 1995, ISSN 0947-8620 / ISSN 0949-7404, Wissenschaftliche Berichte des Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA 5670 (1995) 131-135

P. Althainz und J. Goschnick, "Gassensor-Mikrosystem für den simultanen Nachweis von Gasen in der Atmosphäre", KfK-Nachrichten, 26 (1994) S.42-52

J. Goschnick, P. Althainz, A. Dahlke, und H.J. Ache, "Mehrstufige Gassensysteme zur Prozess- und Umweltüberwachung", 1.Statuskolloquium des Projektes Mikrosystemtechnik, Karlsruhe, 23.-24. September 1993, KfK-5238 (September 93), 146-150

P. Althainz, A. Dahlke, L. Schuy, S. Ehrmann, J. Goschnick und H.-J. Ache, unveröffentlichter Bericht, Forschungszentrum Karlsruhe, Dezember 1992

Literaturzitate:

¹ H. Oechsner in: "Thin films and depth profile Analysis", ed. H. Oechsner 34, 148-218, Springer 1984

² R. Rede, H. Peters, G. Dünnebier, O. Ganschow, U. Kaiser, K. Seifert: J. Vac. Sci. Technol. A 6:2271, 1988

³ T. Schneider: SiO₂-Membranen mit Dickegradient zur Selektivitätseinstellung von Wolframtrioxid-Gassensor-Mikroarrays, FZKA 6460, Juli 2000

⁴ "Chemical sensing with solid state devices", M.J. Madou and S.R. Morrison, Academic Press, Inc. (London) Ltd., 1989"

⁵ "K. Heining in „Gerüche in der Umwelt - Innenraum- und Aussenluft“: Tagung Bad Kissingen, 4.-6. März 1998 / Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN. - Düsseldorf: VDI Verl. 1998 (VDI Berichte; 1373) ISBN 3-18-091373-8, S. 51-62

⁶ "Die Entschlüsselung des Riechens" Spektrum der Wissenschaften, 12 (1995) 72-78

⁷ P. Althainz, J. Goschnick, S. Ehrmann and H.J. Ache, „Multisensor microsystem for contaminants in air“ Sensors and Actuators B, 33, (1996) 72-76

⁸ W. P. Carey, K. R. Beebe, E. Sanchez, P. Geladi and B. Kowalski, „Chemometric analysis of multisensor arrays“, Sensors and Actuators, 9 (1986) 223-234

⁹ L. Moy und M. Collins, „Elektronische Nasen und Neuronale Netzwerke“, LaborPraxis, 12 (1996) 14-18