Schlussbericht O2Sens

Öffentliche Fassung

Zuwendungsempfänger: TU-Ilmenau	**Förderkennzeichen:** 16SV5277
Vorhabenbezeichnung: Niedrigenergie-Sensor zum Nachweis von Sauerstoff in Verpackungen mittels RFID – O2-Sens – Teilvorhaben: Erforschung passiver Sensorkonzepte	
Laufzeit des Vorhabens: 01.01.2011 – 30.06.2013	
Berichtszeitraum: 01.01.2011 – 30.06.2013	
Projektbearbeitung: M.Sc. Christoph Weigel, Dipl.-Ing. Mike Schneider, Prof. Dr. Martin Hoffmann	

Teil 1 – Kurzdarstellungen

1. Aufgabenstellung

Ziel des Projektes gemäß Antrag vom 22.09.2010 ist es, einen mittels RFID auswertbaren Sauerstoffsensor zu entwickeln, der beispielsweise in Lebensmittelverpackungen eingesetzt werden kann. Der Sensor wird dazu in eine Verpackung eingebracht. Bei Beschädigung der Verpackung, steigt der Sauerstoffgehalt in der Verpackung. Das kann als Beschädigung interpretiert werden.

Hierzu wird ein Low-Power RFID-Konzept des Projektpartners microsensys GmbH[1] verwendet, das sowohl die benötigte Aktivierungsenergie des sensitiven Materials als auch die Auswertung des Sensors übernehmen soll.

Benötigt werden sensitive Materialien, die bei Kontakt mit Sauerstoff mit niedrigen Aktivierungsenergien ihre elektrischen und/oder dielektrischen Eigenschaften ändern. Sensoren in Endkunden-Verpackungen erlauben aus Kosten- und Umweltgründen keine Energiequellen wie Batterien oder Energy-Harvesting-Systeme. Darüber hinaus sind gesundheitsschädliche oder schwer zu entsorgende Inhaltsstoffe nicht akzeptabel.

Da die Reaktion mit Sauerstoff stark von der Temperatur abhängt und nur geringe Aktivierungsenergien bereit gestellt werden können, ist es notwendig, eine beheizbare Trägermembran zu entwickeln, die den benötigten Temperaturhub ermöglicht. Dabei wird Aluminiumnitrid als Membranmaterial in die engere Auswahl gezogen, da dieses mechanisch äußerst stabil, thermisch gut leitend und umweltunschädlich ist.

Das sauerstoffsensitive System soll mit der von microsensys GmbH bereitgestellten RFID-Schnittstelle kompatibel sein und in Form eines Demonstrators die Funktionsfähigkeit nachweisen.

2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das Fachgebiet Mikromechanische Systeme konnte im BMBF-Projekt SMARTPACK („Aufbau- und Verbindungstechnik für in Packstoffen integrierte RFID Funktion“, Förderkennzeichen 01M3164, Laufzeit des Unterauftrags der TU Ilmenau 2007-2008) prinzipielle Konzepte für passive Sensoren entwickeln, die in Endkundenverpackungen in Kombination mit RFID-Transpondern nutzbar sind. Im Rahmen der Evaluierung potenzieller Messgrößen, die für den Anwender vorrangig von Interesse sind, wurden Temperatur-Zeit-Integratoren ausgewählt, die bislang nur über aktive Systeme oder rein optisch erfasst werden konnten. Zusätzlich wurde ein Konzept für einen Feuchtesensor erforscht. Im Folgenden sind die wesentlichen Konzepte aufgezeigt, die im Rahmen des Projektes SMARTPACK untersucht und getestet wurden und für die gemeinsam mit NXP Patentschutz beantragt worden ist:

- Konzept eines Feuchtesensors (Patentanmeldung WO 2009/144672 A1)
- Konzepte zur Temperatur-Zeit-Überwachung (Patentanmeldung WO 2009/144673 A1 und WO 2009/144670 A1)

[1] http://www.microsensys.de/

Weiterhin bestanden im Fachgebiet bereits technologische Erfahrungen mit der mikrotechnischen Herstellung von AlN-Membranen. Es konnte mittels Reaktivsputtern auf ein kostengünstiges und leicht beherrschbares Herstellungsverfahren für AlN-Dünnschichten zurückgegriffen werden, das auch die Herstellung von dreidimensionalen Membranstrukturen ermöglichen.

Auf diese Erfahrungen konnte im Projekt O2-Sens zurückgegriffen werden. Das Know-how auf dem Gebiet der RFID-Technologie wurde hingegen vom Projektpartner bereitgestellt.

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Im Antrag wurde das Projekt in 9 Arbeitspakete gegliedert, die zum Teil vom Projektpartner Microsensys GmbH und zum anderen Teil von der TU Ilmenau bearbeitet wurden. Anhand dieser Arbeitspakete wurde der Ablauf des Projektes geplant. Die TU Ilmenau betreffenden Arbeitspakete sind nachfolgend dargestellt:

0) Kontinuierliche Fortschreibung der Spezifikationen des Sensors (2 PM)
1) Entwicklung einer freitragenden Micro Hotplate auf einer AlN-Membran (4 PM)
2) Auswahl geeigneter Metalloxidhalbleitermaterialien für Niedertemperaturanwendungen (4 PM)
3) Auswahl geeigneter polymerer Deckschichten (3 PM)
4) Recherche und Auswahl von geeigneten funktional integrierter Schichten zur Umsetzung eines Schwellwertschalters (5 PM)
8) Aufbau eines Demonstrators mit Funktionstest (5,5 PM)
9) Dokumentation (0,5 PM)

Zunächst erfolgte die Abstimmung mit dem o. g. Partner über das Lastenheft des Sensors, das während des Projektes weiter fortgeschrieben wurde. Dazu zählten die maximal einkoppelbare Leistung über die RFID-Schnittstelle, Schnittstellenparameter, zu erwartende Änderungen des Funktionsmaterials und die messtechnische Auswertung sowie die zu messenden Größen.

Ausgehend von den konzeptionellen Festlegungen und dem Anspruch von Minimierung von Kosten und Platzbedarf, wurde eine Membran dimensioniert, die bei einem hohen Aspektverhältnis hohe mechanische Beanspruchungen kompensieren kann. Insbesondere Fragen der erreichbaren Temperatur bei begrenzter einkoppelbarer Leistung sollten geklärt und experimentell ermittelt werden.

Es wurden im Bereich von Halbleiteroxidmaterialien Recherchen durchgeführt und geeignete Vertreter ausgewählt, die eine hinreichend große Sensitivität zu Sauerstoff aufweisen. Diese wurden auf die in Arbeitspunkt 1 entwickelte Hotplate integriert und entsprechend verifiziert.

4. Wissenschaftlicher Stand, an den angeknüpft wurde

Die Überwachung von Prozessen oder Gütern durch Sensorik bietet zunehmend mehr Möglichkeiten, Qualitätsmängel oder Schäden bereits frühzeitig zu detektieren. Insbesondere Lebensmittelskandale haben aber auch die Schwächen bestehender Qualitätskontrollen aufgezeigt und damit die Überwachung der Qualität von Endkunden-Produkten in den Fokus gerückt. Aus Sicht der Industrie sind es bislang eher Haftungsfragen, die beispielsweise heute schon zur Einführung von Sensoren in Transportbehältern geführt haben, die wichtige Charakteristika während des Transports wie Temperatur oder mechanischen Schock mit einem Zeitcode protokollieren. Transportfehler werden so zeitgenau

nachweisbar. Die hierzu eingesetzten Sensormodule verwenden heute eine klassische, fremdgespeiste Sensorik, die jedoch drahtlos mittels RFID-Lesegerät ausgelesen werden kann. Diese Module sind am Ende der Transportkette „recyclebar“ und können mit neuer Batterie und nach Rücksetzen des Speichers erneut verwendet werden, sind aber relativ teuer, groß und nur über die Lebensdauer des Energiespeichers verwendbar. Dem gegenüber stehen Anwendungen, bei denen eine Wiederverwendung der Sensorik ausgeschlossen ist.

Dies sind beispielsweise Endkunden-Verpackungen, die nach Entnahme des Produktes „Verpackungsmüll“ sind. Deshalb verbietet sich aus Umweltschutzgründen der Einsatz von Systemen, die umweltbelastende Stoffe enthalten; hierzu gehören nach wie vor auch Batterien. Darüber hinaus sind diese Anwendungen extrem kostensensibel, dafür kommt es nicht auf eine exakte quantitative Aussage an, sondern auf eine qualitative Bewertung: Ist das Produkt noch brauchbar oder sollte es verworfen werden? Hier werden heute erste Ansätze verfolgt, die auf chemischen Effekten beruhen, beispielsweise Label, die sich mit fortschreitender Zeit und Temperatur entfärben und so dem Kunden signalisieren, ob die Ware noch brauchbar ist. Sie lassen sich jedoch nicht auslesen, wenn die Verpackungen in nicht transparenten Umverpackungen stecken oder noch im ungeöffneten Transportgebinde verpackt sind.

Metalloxid- Gassensoren

Als eines der am weitesten verbreiteten Prinzipien zur Sauerstoff- bzw. Gasdetektion dient der Metalloxid-Gassensor, welcher auf sensitiven Schichten aus halbleitenden Metalloxiden basiert. Dabei handelt es sich um polykristalline Materialien, deren elektrische Leitfähigkeit durch Potentialbarrieren an den Grenzflächen zwischen den einzelnen Kristalliten bestimmt wird. Da Sauerstoff als Oberflächenakzeptor wirkt, neigt der Luftsauerstoff zur Ionisorption an zum Beispiel Zinndioxid-Oberflächen (aber auch Zinkoxid, Wolframoxid, Gallium-oxid, etc). Die Ionisorption führt zur Ausbildung der Raumladungszone an den Kristalloberflächen, was wiederum zu einem verringerten Ladungstransport durch die polykristalline Schicht führt. [Kre06]

Diese Oberflächenreaktion muss thermisch aktiviert werden. In der Regel wird mit einer Heizerstruktur die benötigte Betriebstemperatur erzeugt. Diese ist durch eine Passivierungsschicht elektrisch vom Funktionsmaterial getrennt. Das Funktionsmaterial wie Zinndioxid (SnO_2) oder Zinkoxid (ZnO) wird durch zwei Elektroden kontaktiert. Ab einer bestimmten Mindesttemperatur, die bei Zinndioxid ca. 120 °C beträgt [Rei89], wird Sauerstoff in molekularer und atomarer Form adsorbiert, wodurch sich Sauerstoffionen bilden, die Elektronen aus dem Halbleiterinneren aufnehmen. Dadurch kommt es zu einer Ladungsträgerverarmung, wodurch sich die Leitfähigkeit verringert.

Ebenso können, statt eines Metalloxids, auch Polymere verwendet werden, bei denen sich unter Sauerstoffeinfluss (in Abhängigkeit von der Konzentration) die Leitfähigkeit verändert. Der Vorteil beim Einsatz von Polymeren ist eine hohe Selektivität in Bezug auf ein bestimmtes Gas (zum Beispiel: Sauerstoff oder Kohlenstoffdioxid). Ebenfalls benötigen einige Polymere keine Aktivierungsenergie (zum Beispiel: Kupfer-Phthalocyanin).

Amperometrischer Gassensor

Ein Gassensor, der auf dem Prinzip der Ionenleitung beruht, wird auch als amperometrischer Gassensor bezeichnet. Hierbei dient Zirkondioxid (ZrO_2) als ionenleitendes festes Material, welches zwischen zwei Elektroden angebracht ist. Wird zwischen den Elektroden nun eine Spannung angelegt, kann durch die beweglichen Ladungsträger (Sauerstoffionen) ein Stromfluss gemessen werden. Je

höher die Sauerstoffkonzentration ist, umso höher ist auch der messbare Strom. Der Nachteil dieses Prinzips liegt in der Tatsache, dass ein bekanntes Sauerstoffvolumen mit dem Material reagieren darf, da sonst der gemessene Strom keine Aussage über die tatsächliche Sauerstoffkonzentration geben kann. [Trä98] Dies kann man erreichen, indem man einen Deckel aus einer Ein-Loch-Platte oder porösem Material mit Porendimensionen gleich der mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle. Wenn dies der Fall ist, strebt der Sensor bei Überspannung gegen einen Grenzstrom. [Kam02]

Paramagnetischer Sauerstoffsensor

Hierbei wird ein Paramagnet durch ein extern anliegendes magnetisches Feld so magnetisiert, dass es das Magnetfeld in seinem Inneren verstärkt. Paramagnetismus tritt in allen Materialien auf, deren Atome bzw. Moleküle ein magnetisches Moment besitzen. Ein solcher Sensor besteht aus einem (Platin-)Draht und einem ihn umgebenden Dauermagneten. Durch diese „Röhre“ kann Sauerstoff hindurchfließen. Der Draht dient hierbei als Heizelement, durch das der Sauerstoff in unmittelbarer Nähe auf ca. 300 °C aufgeheizt wird. Dadurch, dass sich der Sauerstoff wieder an der äußeren Wand abkühlen kann, entsteht eine Strömung, welche den Draht leicht abkühlt. Dadurch, dass die äußere Wand aus Magnetwerkstoff besteht, wird der Sauerstoff zusätzlich noch von ihm abgestoßen, wodurch sich die kühlende Strömung zum Draht hin verstärkt. Die Stärke dieses Abstoßungseffektes ist proportional zur Sauerstoffkonzentration. Die Abkühlung des Drahtes lässt sich als Widerstandsänderung messen. [Com09]

Diese zum Nachweis von Sauerstoff im kontinuierlichen Messprinzip eingesetzten Sensoren erfordern jedoch eine relativ hohe Aktivierungsenergie und / oder sind so komplex aufgebaut, dass sie aus Kostengründen für die Verpackungsüberwachung ungeeignet sind.

Strukturen für Mikroheizer

Typische Heizer-Anordnungen sind frontseitig freigestellte Membrane, welche durch gezieltes Unterätzen einer vorher geöffneten Deckschicht generiert werden. Diese Membranen besitzen zumeist eine hohe thermische Isolation zum Untergrund. Typischerweise werden die Membranen mit Platinmäandern versehen. Um die mechanische Instabilität und die vergleichsweise geringe Temperaturstabilität zu kompensieren wird auf SOI Technologie zurückgegriffen, bei der die Membran aus Silizium besteht (Abbildung 6). Dies bietet die Möglichkeit Teile der Schaltkreise direkt in die Membran einzubetten und verleiht der Anordnung eine deutlich höhere mechanische Stabilität sowie die Möglichkeit die Membran selbst als Widerstandsheizer zu betreiben.

Neuheit des Lösungsansatzes

Der hier zu untersuchende Lösungsansatz erweitert den Bereich der Sauerstoffdetektion in Packstoffen um eine weitgehend passive Lösung, die mit der über RFID eingekoppelten Leistung und extrem kurzen Aktivierungszeiten auskommt. Im Grundsatz ist der hier verwendete Sensor vergleichbar mit dem Prinzip der Glimmspanprobe: nur bei Anwesenheit von Sauerstoff kommt es zur Reaktion, und diese ist irreversibel.

Klassische Sauerstoffsensoren benötigen zumeist hohe Aktivierungsenergien und zeigen Reaktionszeiten oberhalb einer Sekunde. Die hier angestrebte Lösung kann aufgrund der minimalen Wärmekapazität und der herausragenden Wärmeverteilung der AlN-Schicht hohe Temperaturen mit sehr kleinen eingekoppelten Leistungen erzielen. Das Membranmaterial der Anordnung zeigt neben der gleichmäßigen Wärmeverteilung eine äußerst hohe thermische und mechanische Stabilität. Dadurch

ist es möglich die Vorteile der oben genannten Konzepte zu verbinden. Weiterhin werden durch die Miniaturisierung der Anordnung und das konsequent angewendete

Dünnschichtkonzept die Zeitkonstante zur Aktivierung der sensitiven Schicht verringert und die Kosten gering gehalten. Die Relevanz der Störgröße Luftfeuchtigkeit wird im Rahmen des Projektes mittels Mess- bzw. Heizerstruktur ermittelt und erhöht damit die Genauigkeit der Sensoranordnung. Im Idealfall kann sie für Messungen außer Acht gelassen werden. Das Membranmaterial der Anordnung zeigt neben der gleichmäßigen Wärme-verteilung eine äußerst hohe thermische und mechanische Stabilität. Dadurch ist es möglich die Vorteile der oben genannten Konzepte zu verbinden.

Eine weitere Neuerung besteht in der vereinfachten Struktur gegenüber klassischen RFID Smart Labeln. Die angestrebte Lösung verzichtet auf eine Datenverarbeitung auf dem RFID Tag und kann somit vollkommen passiv arbeiten Das reduziert Kosten, Bauraum und vermeidet Gefahrstoffe bei gleichzeitiger Steigerung der Haltbarkeit.

Patentlage

Neben zahlreichen Patentanmeldungen im Bereich der optischen Sauerstoffsensoren in Verbindung mit Heizerstrukturen, welche von ihrem Wirkprinzip nicht der Antrag wiedergegebenen Lösung entsprechen, spiegelt folgender Patentantrag die aktuellen Stand wieder: WO2007107947A1 MICRO-ELECTRONIC SENSOR DEVICE WITH SENSOR ARRAY.2006

Hierbei wurde der bereits beschriebene Aufbau als Patent eingereicht. Der Aufbau birgt den Nachteil eines Stacks mit entsprechend hoher Wärmekapazität und den sich daraus ergebenden Nachteilen für Schaltzeiten und Energieeinkopplung.

Als Grundlage für den prinzipiellen Aufbau eines makroskopischen temperaturgesteuerten Gassensors kann das Patent EP0464244B1 gesehen werden. Hierbei wird der grundlegende Aufbau eines Schichtsystems aus Heizmäander und darüberliegender Messstruktur geschützt.

Quellen:

[Com09] Comini, Elisabetta: *Solid State Gas Sensing,* Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, 2009

[Kam02] Kamp, Bernhard: *Beiträge zur Sensorik redox-aktiver Gase* (Diss.), Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart 2002

[Kre06] Kreisl, Patrick: *Mikromechanische Plattform für Metalloxid- und MOS-Gassensoren auf SOI-Basis*, Shaker Verlag, Diss. 02.2006

[Rei89] Reichl, Herbert: *Halbleitersensoren – Prinzipien, Entwicklungsstand, Technologien, Anwendungsmöglichkeiten*, Expert Verlag, 1989

[Trä98] Tränkler, Hans-Wolf; Obermeier, Ernst: *Sensortechnik – Handbuch für Praxis und Wissenschaft*, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, 1998

5. Verwendete Fachliteratur und benutzte Informations- und Dokumentationsdienste

Zur Informationsbeschaffung und insbesondere im Rahmen der Literaturrecherche wurden die folgenden Informationsdienste bzw. Quellen verwendet:

- Standard-Lehrbücher der Mikrosystemtechnik
- Recherchesaal des PATON an der TU Ilmenau
- Datenbanken: Inspec, Web of Science, Google Scholar

6. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Für die Herstellung sauerstoffsensitiver Chips stand die umfangreiche technologische Ausstattung des Zentrums für Mikro- und Nanotechnologien der TU Ilmenau zur Verfügung[2]. Die Mitarbeiter anderer Fachgebiete des Instituts für Mikro- und Nanotechnologien MacroNano®[3] standen jederzeit für den Erfahrungsaustausch als auch für fachliche Diskussionen zur Verfügung. Die für die Auswertung der elektrischen Kenngrößen benötigte Sensorik und Software wurde vom Projektpartner microsensys GmbH eigens für den Sensortyp entwickelt und zur Verfügung gestellt.

Die Schwerpunkte des Projekts sowie die strategische Ausrichtung wurden insbesondere mit den o.g. Projektpartnern regelmäßig abgeglichen.

[2] http://www.tu-ilmenau.de/zmn
[3] http://www.macronano.de

Teil 2- Eingehende Darstellung

1. Erzielte Ergebnisse

Anforderungskatalog

In mehreren Treffen mit dem Projektpartner Microsensys GmbH und unter Beteiligung von Vertretern der Gullimex BV Holland als potenzieller Endanwender konnten konkrete Anforderungen und Szenarien für eine Anwendung der Sensoren in Packstoffen festgelegt werden. Im Wesentlichen werden Mechanismen benötigt, die bereits bei sehr niedrigen Sauerstoffkonzentrationen (ca. 0,5%) ansprechen, bei speziellen Anwendungen aber auch erst bei sehr hohe Konzentrationen (80%-90%). Weiterhin konnten Nebenbedingungen für eventuelle Querempfindlichkeiten festgelegt werden. Neben eintretender Feuchte spielen dabei vor allem Schwefel-Wasserstoffverbindungen eine entscheidende Rolle.

Neben den Anforderungen aus der Industrie wurden in einem internen Dokument die Spezifikationen und Zielstellungen für den Aufbau eines Demonstrators inklusive der geometrischen Parameter festgelegt. Als Basis für die Auswertung des Demonstratorsystems wird ein RFID-Reader des Projektpartners inklusive zugehöriger Software verwendet und in den Messplatz der TU-Ilmenau integriert. Die Auswertung des Sensorelementes soll dabei sowohl als Widerstands- und Kapazitätsmessung erfolgen.

Rechercheergebnisse zu Halbleitermaterial, Polymer und Schwellwertschalter

Die Recherche Stellte einen wesentlichen Punkt des Projekterfolges dar, kann jedoch aus patentrechtlichen Gründen hier nicht eingehender behandelt werden.

Aufbau eines Gasmessplatzes

Basierend auf den Anforderungen aus dem entwickelten Lastenheft wurde die an der TU Ilmenau vorhandene Struktur eines Gasmessplatzes an die aktuellen Anforderungen angepasst und über eine entsprechende Messkarte der Firma Meilhaus programmiert (Abbildung 1). Hierfür wurden LabView-Routinen entwickelt, mit denen Ventile beschaltet, Sensorsignale eingelesen und Steuersignale an Heizelemente ausgegeben werden können. In diesem Zusammenhang wurde ein Sauerstoffsensor der Firma Mettler Toledo und zwei digitale MFCs der Firma MKS beschafft, welche über einen USB Port ebenfalls über eine LabView-Routine angesteuert werden können.

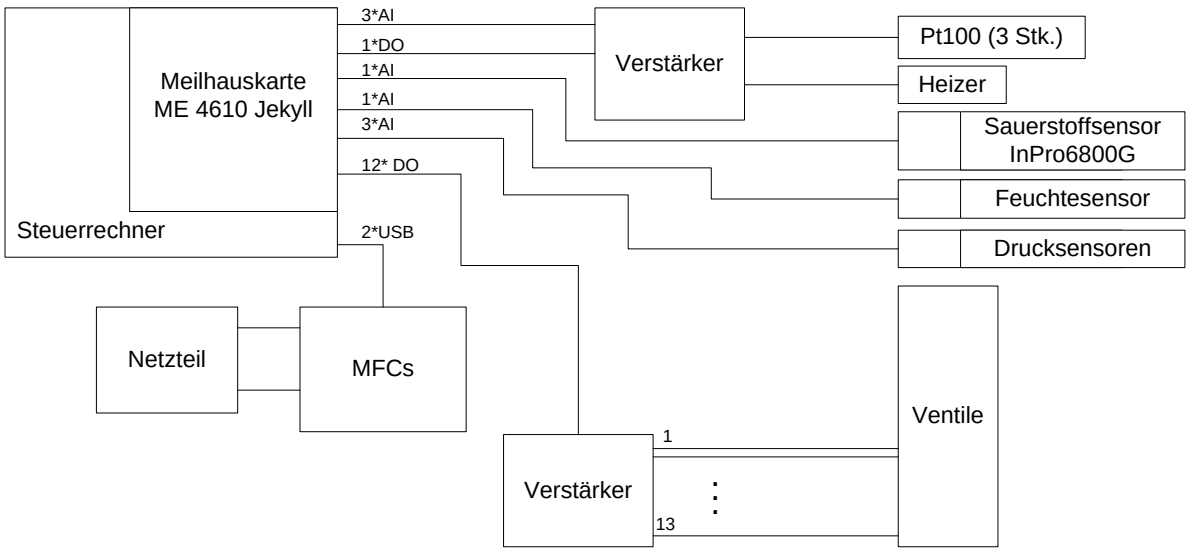


Abbildung 1: Struktur des Gasmessplatzes zur Charakterisierung von Demonstratorelementen

Der Programmablaufplan ist in Abbildung 2 dargestellt. Neben dem Einstellen der Hardwarekomponenten wie MFC und Ventilposition und dem Ausgeben der Sensorwerte, ist in der Programmierung auch eine Dokumentation in Form einer txt- beziehungsweise csv-Datei vorgesehen. Auf diese Weise ist eine einfache Vergleichbarkeit mit den späteren Informationen aus Sensor- und Schnittstellengrößen gewährleistet.

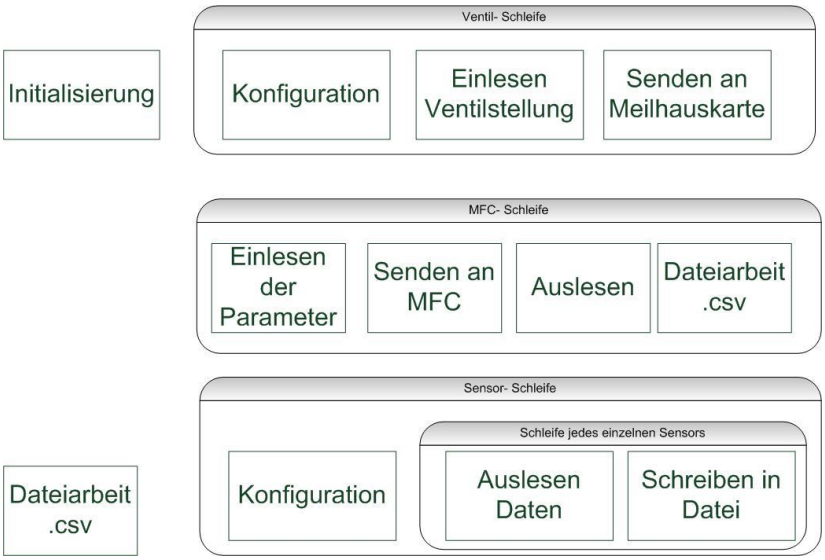


Abbildung 2: Übersicht der Programmblöcke Gasmessplatz

Neben dem Einlesen und Verändern der Ventilsteuerungen (Abbildung 3) ist es möglich, die MFCs der Anordnung auszulesen und die Flussrate einzustellen. Für die Kontrolle der Ist-Größen des Systems wurden vor, in und hinter der Messkammer Sensoren zur Kontrolle von Feuchtigkeit, Druck, Sauerstoffgehalt und Temperatur platziert und deren Werte in einem zweiten Reiter der LabView Oberfläche ausgegeben (Abbildung 4).

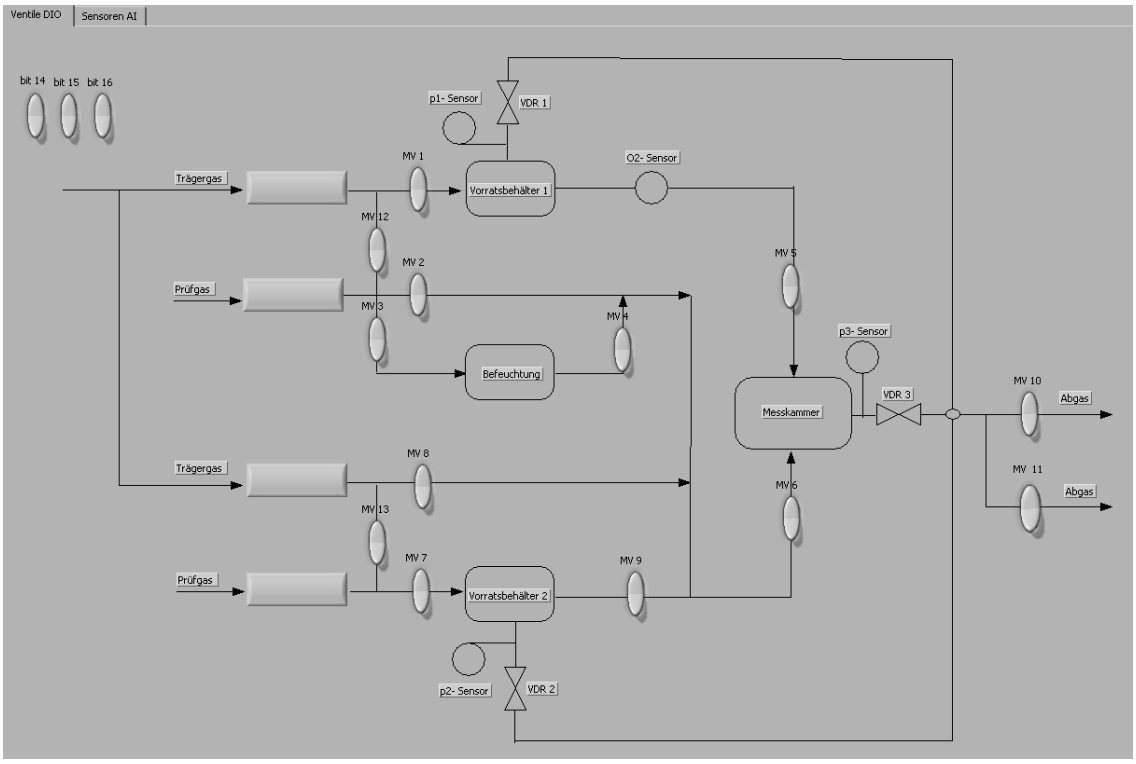
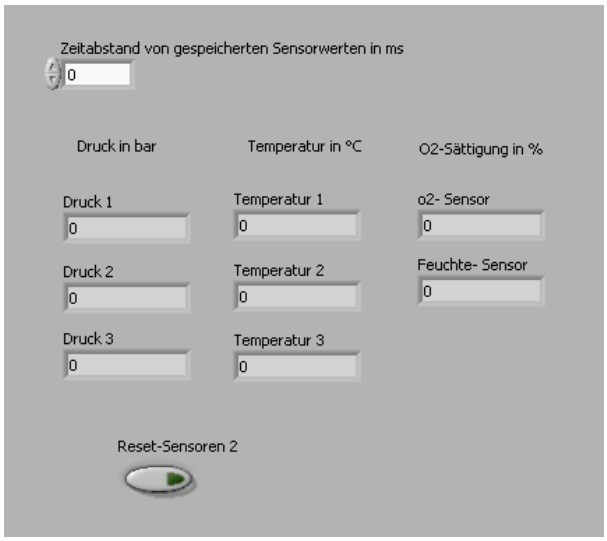


Abbildung 3: LabView-Oberfläche (screen shot) der Ventilsteuerung



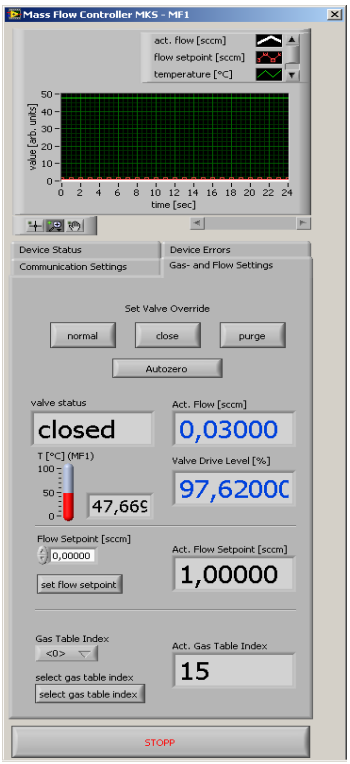


Abbildung 4: Sensoren innerhalb des Gasmessplatzes zur Kontrolle der Stellgrößen und Steuerung der MFCs

Die MFCs kommunizieren, anders als der Rest der Hardware, nicht über die Schnittstellenkarte, sondern über einen USB-Port. Der LabView-kompatible Treiber wurde hier vom Hersteller zur Verfügung gestellt. Über eine entsprechende Oberfläche ist es möglich die Sollwerte für Flussraten vorzugeben und gleichzeitig die auf den MFC wirkende Temperatur aufzunehmen, Gasfaktoren einzustellen, die

MFCs zu spülen und einen Offset-Abgleich vorzunehmen. Außerdem besteht so die Möglichkeit die Kalibrierung des Systems mit der Oberfläche vorzunehmen.

Die Messkammer wurde so modifiziert, dass innerhalb der Kammer (Abbildung 5) Temperatur und Feuchte überwacht und geregelt werden können. Gleichzeitig werden alle Kontakte über einen standardisierten Steckverbinder aus der Kammer geführt.

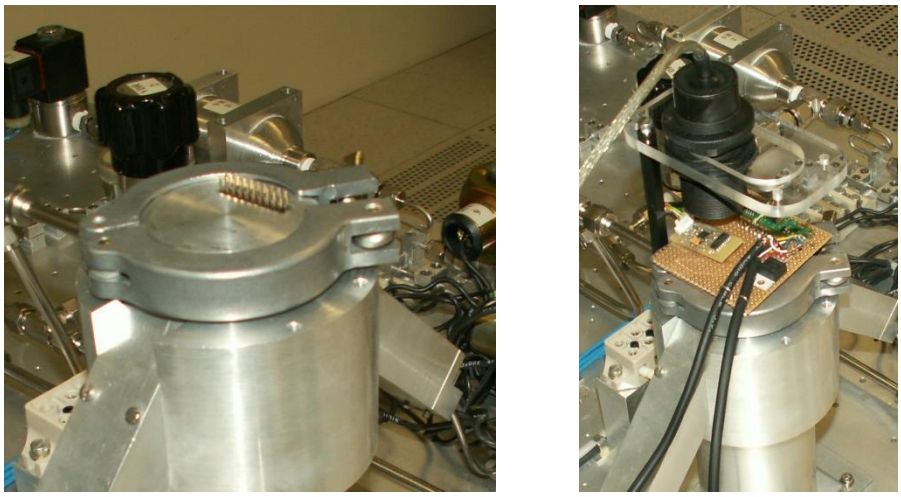


Abbildung 5: Messkammer mit standardisiertem Steckverbinder (links) und montierter RFID-Reader mit Evaluationboard (rechts)

Der Chip wird dabei auf einer dafür konzipierte Leiterplatte fixiert, welche auch die Temperatur und Feuchtesensoren aufnimmt (siehe Abbildung 6).

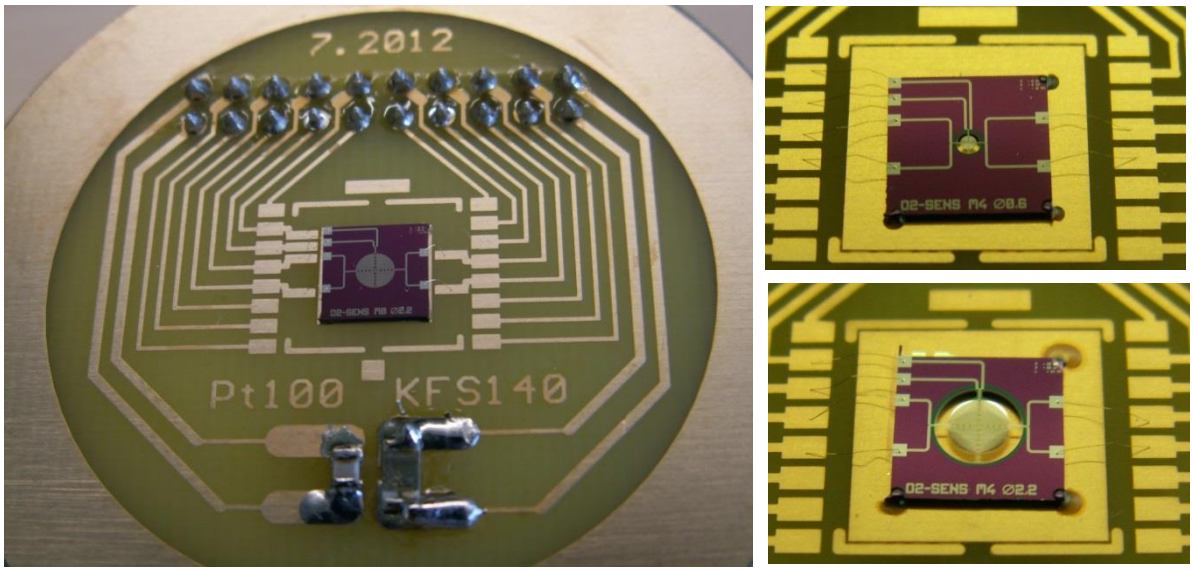


Abbildung 6: Chip-Carrier mit Sensoren (links: Durchmesser 2,2 mm, rechts: Membran mit einem Durchmesser von 0,6 und 2,2 mm an 4 Stegen aufgehängt), Temperatur- und Feuchtesensor

Die Werte des entwickelnden Sauerstoffsensors werden ebenfalls über den Steckkontakt nach außen geleitet und können dort mittels eines LCR-Meters der Firma Agilent vermessen werden. Das Messgerät wird ebenfalls über eine LabView-Oberfläche angesteuert und ausgelesen. Damit ist es möglich die Funktion des Chips durch eine frequenzabhängige Impedanzmessung zu prüfen.

Parallel dazu kann über einen Steckkontakt die vom Projektpartner gelieferte RFID-Schnittstelle angeschlossen werden, um damit die Steuerspannung für das Heizelement einzuspeisen und die Werte des Sensorelementes zu erfassen. Auf diese Weise können alle für die Messung relevanten Größen parallel ermittelt werden:

- Die eingestellten Gasflüsse, Temperaturen, Drücke, Feuchtewerte und die tatsächliche Sauerstoffkonzentration im Messaufbau
- Die Reaktion des Sensorelementes auf die eingestellten Umgebungsgrößen des Messplatzes
- Die Daten, welche über die RFID-Schnittstelle an den RFID-Reader gesendet werden

Heizelement mit Membrantechnologie

Vorversuche:

Das Konzept der Strukturen für eine Niedrigenergie-Gassensorik wurde auf Basis einer AlN-Membran untersucht. Dabei wurden im Zuge einer Diplomarbeit zum Thema „Energieautarke Sensoren“ zunächst Plattformen mit Heizer- und Messstrukturen aufgebaut um beliebige Deckschichten aufzuheizen und elektrisch zu charakterisieren.

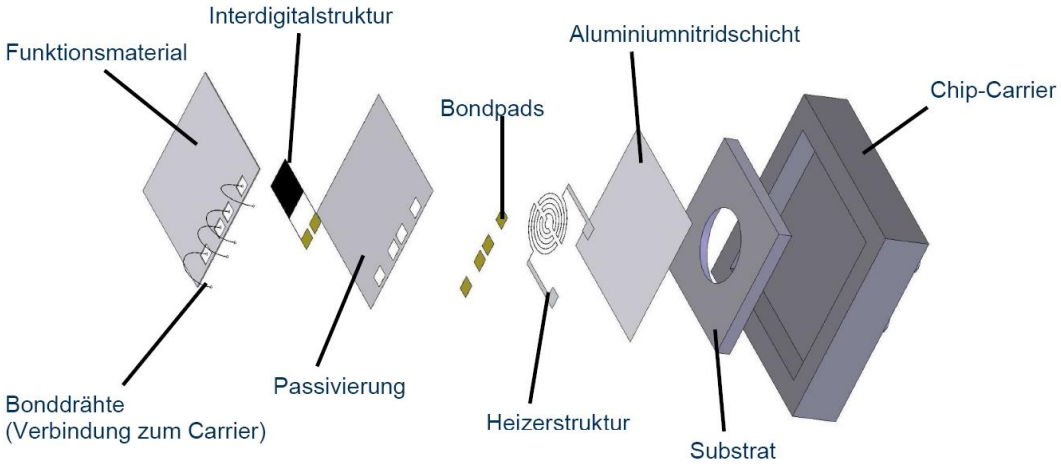


Abbildung 7:Teststruktur für Sensorschichten mit AlN-Membrantechnologie

Der Temperaturhub, welcher sich aus der Anordnung ergibt ist wie folgt:

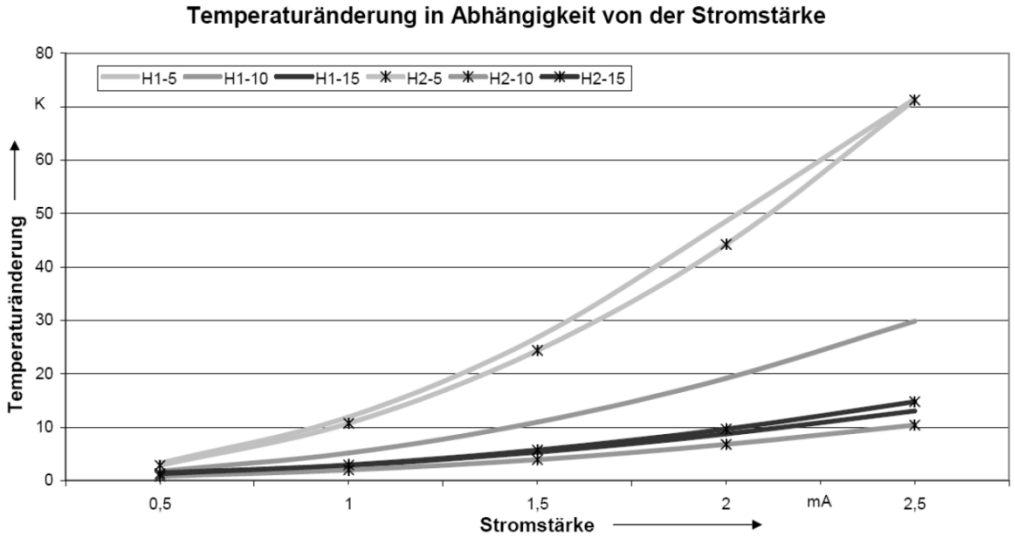


Abbildung 8: Temperaturänderung bei eingeprägtem Strom

Für einen Temperaturhub von 75 K wurden 45 mW elektrische Leistung benötigt, was für die ausgewählte Anwendung noch deutlich zu hoch liegt.

Redesign:

Aufgrund der allseitigen Auflage der Membran auf dem Siliziumsubstrat führt die Wärmeleitung über das Substrat zu einem für die Anwendung ungenügenden Temperaturhub. Eine Änderung der Anordnung mit den Schwerpunkten der thermischen Entkopplung vom Trägersubstrat und einer geringen thermischen Masse für die Verbesserung der Zeitkonstanten und Minimierung von Konvektion und Strahlung wurde damit notwendig.

Schritt 1: Reduzieren von Heizer und Messstruktur auf eine Metallisierungsebene

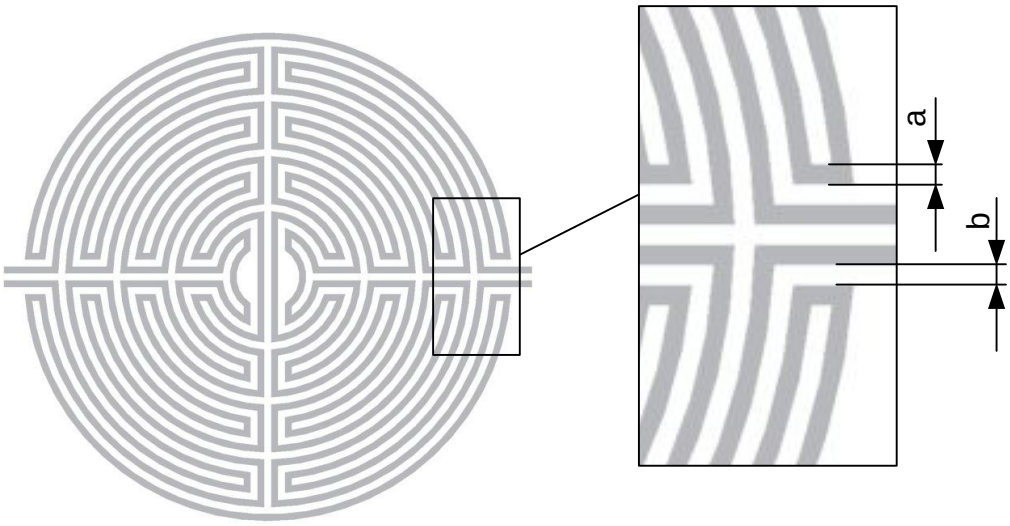


Abbildung 9: kombinierte Heiz-und Messstruktur

Die vorher getrennte Anordnung von Heizelement und Interdigitalstruktur wurden auf eine Metallisierungsebene reduziert (Abbildung 7). Dabei wird neben einer Verringerung der Prozessschritte eine Reduzierung der thermischen Masse erreicht Für eine möglichst hohe Basiskapazität der Anordnung wurde ein Aspektverhältnis von Stegbreite zu –Abstand von 4:3 gewählt. Gleichzeitig wird eine maximale Anzahl an Fingerpaaren und eine möglichst große Sensorfläche angestrebt um den elektronischen Aufwand der kapazitiven Auswertung gering zu halten. Mit der Nebenbedingung des Aspektverhältnisses der Fingerpaare kann über die gegebene elektrische Leistung und den gewünschten Temperaturhub eine Länge für die Heizerstruktur ermittelt werden. Die in Abbildung 3 dargestellte Anordnung erlaubt sowohl für die kapazitive als auch für die resistive Auswertung ein Dreileiterkonzept. Dabei wirkt die äußere Elektrode gleichzeitig als Heizer und elektrische Masse. Die beiden inneren können als Mess- und Referenzstruktur für die elektrische Charakterisierung dienen. Um die charakteristischen Größen a und b sowie die Gesamtlänge der Heizerstruktur zu berechnen wurden die Einzelfunktionen bestimmt und analytisch modelliert. Für die Berechnung der notwendigen Leiterbahnlänge wird die Gleichung für den thermischen Widerstand genutzt

$$R = R_0 \cdot \left(1 + \alpha_{pl}\left(T - T_0\right)\right)$$

Dabei wird über die Differenz $T\text{-}T_0$ der gewünschte Temperaturhub vorgegeben, für α_{pl} den linearen Temperaturkoeffizient bei T_0 und R der Wiederstand, welcher durch die vorgegebene Spannung und den Strom festgelegt wird. Die geometrischen Parameter und damit die einzigen variablen Größen für eine Dimensionierung werden durch R_0 beschrieben:

$$R_0 = \frac{\rho_{pl} \cdot l}{a \cdot h}$$

Dabei ist ρ_{pl} der spezifische elektrische Widerstand von Platin, a die Fingerbreite und h die Höhe der Finger. Nach der Länge l kann nun umgestellt werden um diese zu ermitteln.

$$l = \frac{U \cdot a \cdot h}{I \cdot \rho_{pl} \cdot \left(1 + \alpha_{pl}\left(T - T_0\right)\right)}$$

Überschlägige Berechnung benötigter Wicklungen:

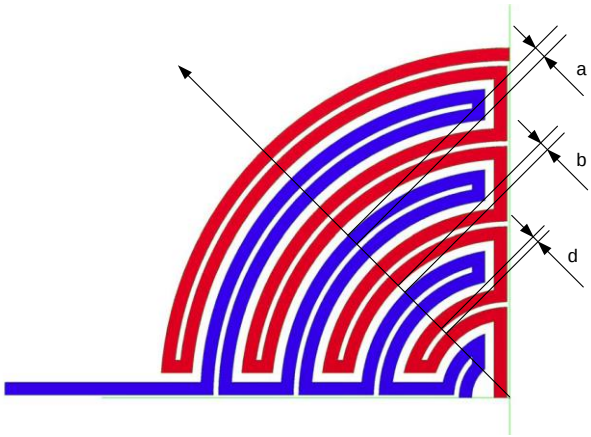


Abbildung 10: Geometrie eines parametrisierten Sensorsegmentes zur Ermittlung der tatsächlichen Länge und Strukturvariation

Für die Länge des Heizleiters wird überschlägig der Umfang für die einzelnen Wicklungen berechnet und entsprechend der benötigten Anzahl erfolgt die Auslegung.

Herstellung:

Im Rahmen des Projekts konnten erfolgreich Sensormembranen prozessiert werden: Auf einem doppelseitig polierten Siliziumwafer wurden 500 nm dicke Aluminiumnitridschichten aufgebracht, welche als Membranmaterial dienen sollen. Aluminiumnitrid sorgt durch seine gute Wärmeleitung für eine gleichmäßige Verteilung der Temperatur in der Sensorschicht. Anschließend wurden Lift-Off-Prozesse mit mehreren Metallschichten untersucht. Der Prozess für eine gesputterte Platinstruktur ist in Abbildung 11 dargestellt. Hierbei zeigt sich, dass trotz der kurzen mittleren freien Weglängen eines Sputterprozesses und der vergleichsweise hohen Temperaturen sowohl die notwendige Maßhaltigkeit als auch Kantenrauhigkeit erreicht werden konnten.

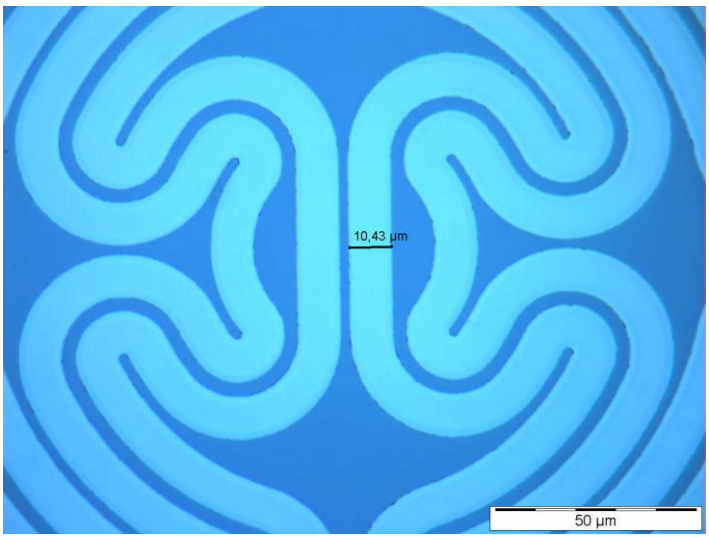


Abbildung 11: Lift-Off für eine Platinmessstruktur

Im darauf folgenden Prozessschritt wurde die Aluminiumnitridmembran vorderseitig durch einen Sputterätzprozess geöffnet. Ein trockenchemischer Ätzschritt wäre hier auch denkbar, allerdings ist dieser mit einer zusätzlichen Oxidmaskierung verbunden und würde damit den Prozessablauf um einen Lithographieschritt und das Entfernen der Oxidmaske erweitern. Die Ergebnisse sind in Abbildung 12 dargestellt. Zu Testzwecken wurden so freistehende Membranen mit vier bis sechzehn Stegen zur Aufhängung der Membran hergestellt.

In einem letzten Schritt wurde die Membran von der Rückseite durch einen Si-Tiefätzprozess freigestellt (siehe Abbildung 12). Parallel dazu wurden Rechteckstrukturen zwischen den einzelnen Sensorelementen geätzt und so definierte Sollbuchstellen erzeugt. Ziel war es, einen Sägeschritt zu vermeiden, um so zum einen weiteren Prozessschritt einzusparen und zum anderen die mechanischen Belastungen der freigestellten Membran zu minimieren. (Großserientechnisch stehen hier Verfahren wie das laserbasierte Stealth-Dicing zur Verfügung)

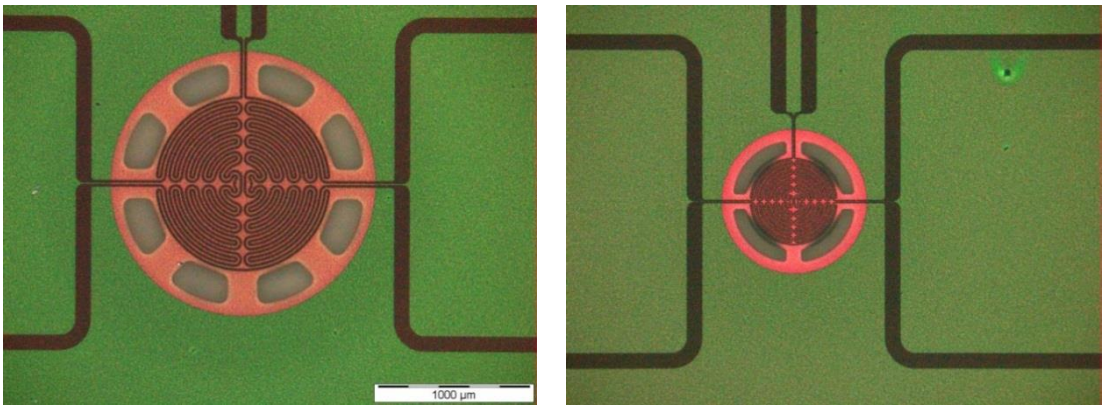


Abbildung 12: Sensorstrukturen mit 8 (links) und mit 4 Stegen (rechts)

Nach dem manuellen Vereinzeln der Chips zeigte sich, dass selbst bei vier Stegen die Membran ausreichend Stabilität besitzt. Lediglich die Membranfläche wölbt sich leicht, was für die Funktion des Sensorelementes jedoch keine Rolle spielt.

Nach einem ersten kompletten Durchlauf zeigte sich, dass die Aluminiumnitridschicht nicht ausreichend zum Substrat isoliert ist. Ein möglicher Grund hierfür sind Pinholes in der Aluminiumnitridschicht. Um Kurzschlüsse über das Substrat zu vermeiden wurde in einem zweiten Durchlauf eine 250 nm dicke Siliziumnitridschicht direkt auf das Membranmaterial aufgebracht und dadurch die Heizer-/ Messstruktur ausreichend isoliert.

Charakterisierung der Membranstrukturen

Die thermische Zeitkonstante wurde über das Abklingverhalten mit Hilfe eines Rechtecksignals bestimmt. Die Differenz zwischen den beiden Widerstandswerten im geheizten und abgekühlten Zustand wurde die Zeitkonstante $T_{63\%}$ ermittelt. Diese gibt die thermische Zeitkonstante für das System an. Nachfolgend in
Tabelle 1 sind die Werte für verschiedene Membrandurchmesser und Anzahl der Stege aufgeführt.

Tabelle 1: Thermische Zeitkonstanten verschiedener Membrantypen

Membrandurchmesser [mm]	Anzahl der Stege	Thermische Zeitkonstante $T_{63\%}$
0,6	4	4,3 ms
	8	5,3 ms
	16	7,3 ms
1,2	4	14,3 ms
	8	10,1 ms
	16	9,8 ms
2,2	4	14,2 ms
	8	15,6 ms
	16	16,2 ms
3	4	15,8 ms
	16	19 ms

Weiterhin wurde bestimmt, welche Temperatur mit der von der RFID-Schnittstelle zur Verfügung gestellten Leistung von 1 mW auf der Membran erreicht werden kann. Die Bestimmung erfolgte über die Widerstandsänderung der Messstruktur. Der Temperaturkoeffizient wurde zuvor unter Einprägung einer definierten Temperatur durch eine Hotplate bestimmt.

In Verbindung mit dem resistiven Evaluation-Board des Partners microsensys GmbH kann die genannte Leistung eingekoppelt werden und direkt im Anschluss der Widerstand ermittelt werden. Bei einem Test mit verschiedenen Strukturen zeigt sich bei kleinen Membrandurchmesser eine Erhöhung des Widerstandes und somit der Temperatur auf der Membran. Ein Temperaturhub in der Größenordnung von 25 K ist realistisch. Bei einer Anhebung der Leistung auf 2,35 mW, die durch die Schnittstellenparameter möglich sind, wurden Änderungen von 75 K gemessen.

Daraufhin wurde untersucht, welche Leistungen benötigt werden, um einen Temperaturhub von 150 K zu erreichen. Bei Einprägen einer Leistung bei einer Membran mit 0,6 mm Durchmesser benötigt man ca. 6 mW (4 Stege) und ca. 8 mW (16 Stege) um den gewünschten Temperaturhub zu erreichen.

In diesem Zusammenhang wurde weiterführend spezielles Augenmerk auf sauerstoffsensitive Materialien gelegt, die eine sehr niedrige thermische Aktivierungsenergie aufweisen und auch signifikanten Temperaturhub reagieren.

Charakterisierung von sauerstoffsensitiven Schichten

TiO_2 als Metalloxidhalbleiter

Innerhalb des Projekts wurden TiO_2-Dünnschichten für den sensorischen Einsatz zur Sauerstoffdetektion untersucht. Dabei wurden sowohl Schichten von Drittanbietern bezogen, als auch im Zentrum für Mikro- und Nanotechnologie selbst hergestellt und untersucht. Da die beschafften Schichten nicht die gewünschte Sensitivität ausweisen wurden im Nachhinein mit der Herstellung eigener Dünnschichten begonnen.

Dabei wurden Schichten mit verschiedenen Parametern reaktiv gesputtert. So wurde zum einen die Schichtdicke und zum anderen der Sauerstofffluss variiert. Des Weiteren wurde untersucht, welchen Einfluss eine Oberflächenvergrößerung durch den Einsatz verschiedener nanoporöser Oberflächen hat. In Tabelle 2 sind die untersuchten Parameter dargestellt.

Tabelle 2: Untersuchte Variationen von TiO_2-Schichten zum Nachweis von Sauerstoff

Parameter	Variationen
Oberflächenbeschaffenheit	RIE-Nadeln (15 min, 60 min), DRIE-Nadeln, AlN-Gras (2 min, 4 min)
Schichtdicke [nm]	20, 25, 50, 75, 100
Sauerstofffluss [sccm]	0,1; 0,18; 0,25; 0,5; 1

Die hergestellten Proben wurden an einem Messplatz zur Charakterisierung von elektrischen Größen mittels LCR-Meter auf das Verhalten im Frequenzgang untersucht. Bei dem Messplatz handelt es sich um einen abgeschlossenen Raum, welcher sowohl mit Umgebungsluft als auch mit einer Stickstoffatmosphäre betrieben werden kann.

Im Idealfall führt das Hochheizen von TiO_2-Schichten beim Vorhandensein von Sauerstoff zu einer Vergrößerung des Widerstandes, da Sauerstofffehlstellen im TiO_2 besetzt werden und die Leitfähigkeit somit abnimmt. Im Fall von Stickstoff hingegen, sollte sich keine Änderung der elektrischen Eigenschaften zeigen. Nachfolgend sind die Ergebnisse bezogen auf verschiedene Parameter aufgezeigt.

Einfluss der Schichtdicke auf die Sauerstoffsensitivität

Der Effekt der Chemisorption und der Physisorption sind Oberflächeneffekte, die nur wenige Nanometer (ca. 20nm) in die Schicht hinein Sauerstoff adsorbieren. Bei niedrigen Schichtdicken wird der sensitive Bereich im Vergleich zur Gesamtschichtdicke größer im Vergleich und eine steigende Sensitivität ist festzustellen (siehe Abbildung 13).

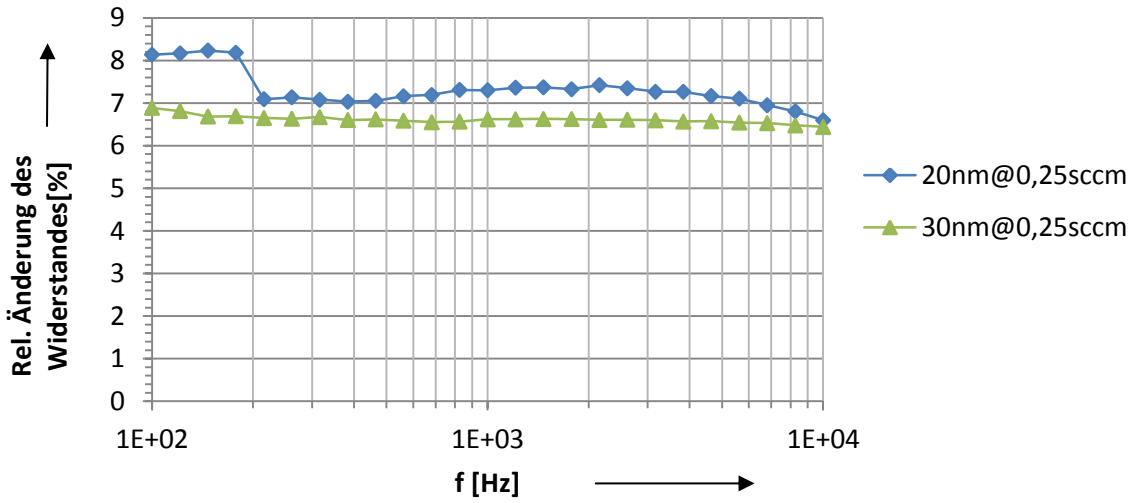


Abbildung 13: Rel. Änderung des Widerstandes für verschiedene Schichtdicken während des reaktiven Sputterprozesses und verschiedener Schichtdicken (Hochheizen auf 150°C unter Umgebungsluft 21% O2, 50% rel. Luftfeuchte, AlN-Gras 2 min)

Einfluss des Sauerstoffflusses während des reaktiven Sputterprozesses

Der Sauerstoff führt während der Herstellung zu einem oxidieren der Titanatome aus dem Target. Bei genügend hohen Sauerstoffflussraten wird das TiO_2 stöchiometrisch angeordnet. Es existieren nahezu keine Fehlstellen, sodass die Sauerstoffsensitivität sehr gering ausfällt. Bei sehr niedrigen Flussraten nähert sich das hergestellte TiO_2 dem metallischen Titan an. Auch hier ist eine Verringerung der Sensitivität gegenüber Sauerstoff zu verzeichnen. Sensitive Schichten mit einer hohen Sauerstoffaffinität bilden den Mittelweg zwischen zu hohen und zu niedrigen Sauerstoffflussraten. Um den optimalen Fluss zu bestimmen, wurden Experimente mit Flussraten zwischen 0,1 sccm und 1 sccm durchgeführt. In Abbildung 14 sind die rel. Widerstandsänderungen der favorisierten Flüsse unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre dargestellt.

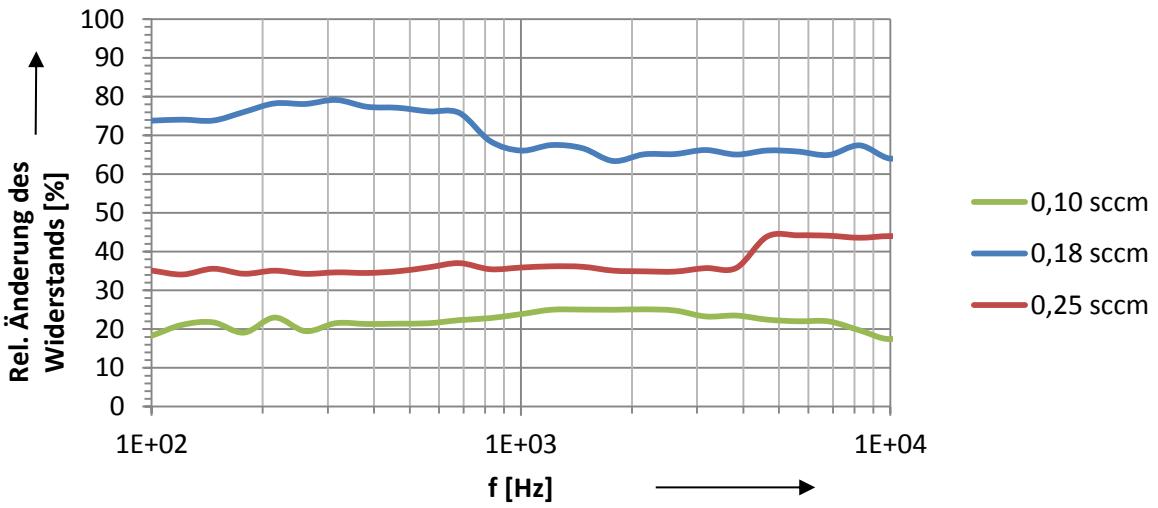


Abbildung 14: Relative Widerstandsänderung von TiO2-Schichten mit verschiedenen Sauerstoffflüssen bei der Herstellung auf 15 min RIE-Nadeln beim Heizen auf 150°C unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre (20,5 % O2, 50% rel. Luftfeuchte, 21°C Lufttemperatur)

Sauerstoffflüsse oberhalb von 0,25 sccm führen zu einem nichtleitenden Verhalten. Sauerstofflüsse unterhalb 0,10 sccm weisen ein nahezu metallisches Verhalten auf und regieren schlechter mit Sauerstoff als als Proben mit halbleitenden Charakter (0,18 sccm O_2-Flow).

Einfluss der Oberflächenvergrößerung auf die Sensitivität

Da es sich bei der Sauerstoffadsorption um im niedrigen Temperaturbereich um einen Oberflächeneffekt handelt, liegt es nahe, die Sensitivität durch die Erhöhung der wirksamen Oberfläche zu erhöhen. Das kann durch die Verwendung von nanostrukturierten Silizium erreicht werden. Infolge dessen, wurden verschiedene Varianten der Oberflächenvergrößerung untersucht. Betrachtet wurden zum einen RIE- und DRIE-Si-Nadeln, sowie Variationen von AlN-Gras (siehe Abbildung 15**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**). Daraufhin wurden die Nadeln vollständig durchoxidiert, um eine Isolation der sensitiven Schicht zum Substrat zu erreichen. Anschließend wurde die reaktive Schicht aufgebracht und mit einer Bulkschicht verglichen (siehe Abbildung 16). Eine Oberflächenvergrößerung ergibt eine signifikante Steigerung der Sensitivität dünner TiO_2 Schichten im Vergleich zu gleichartigen Bulk-Schichten.

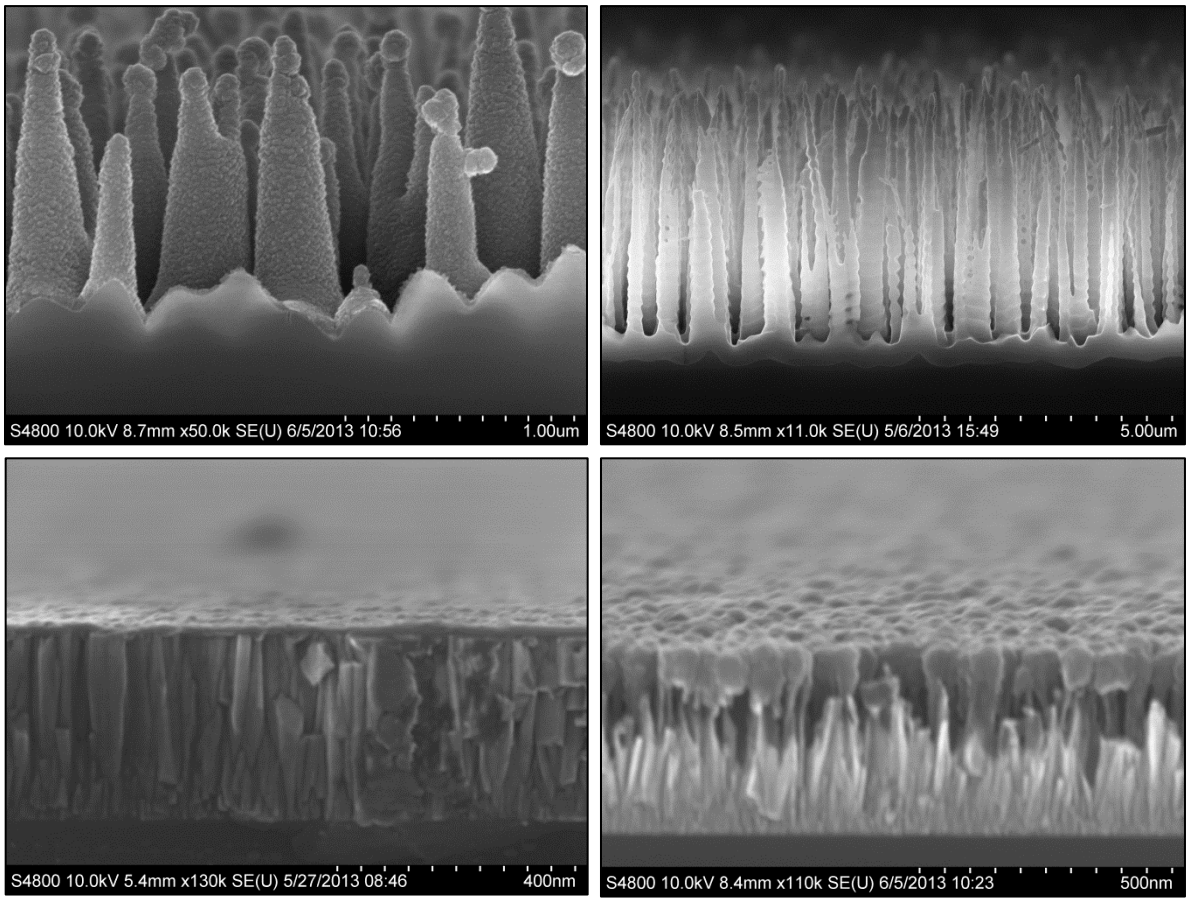


Abbildung 15: Hergestellte Proben mit Oberflächenvergrößerung (links oben: RIE-Nadeln, rechts oben: DRIE-Nadeln, links unten: AlN-Gras 2 min, rechts unten: AlN-Gras 4min)

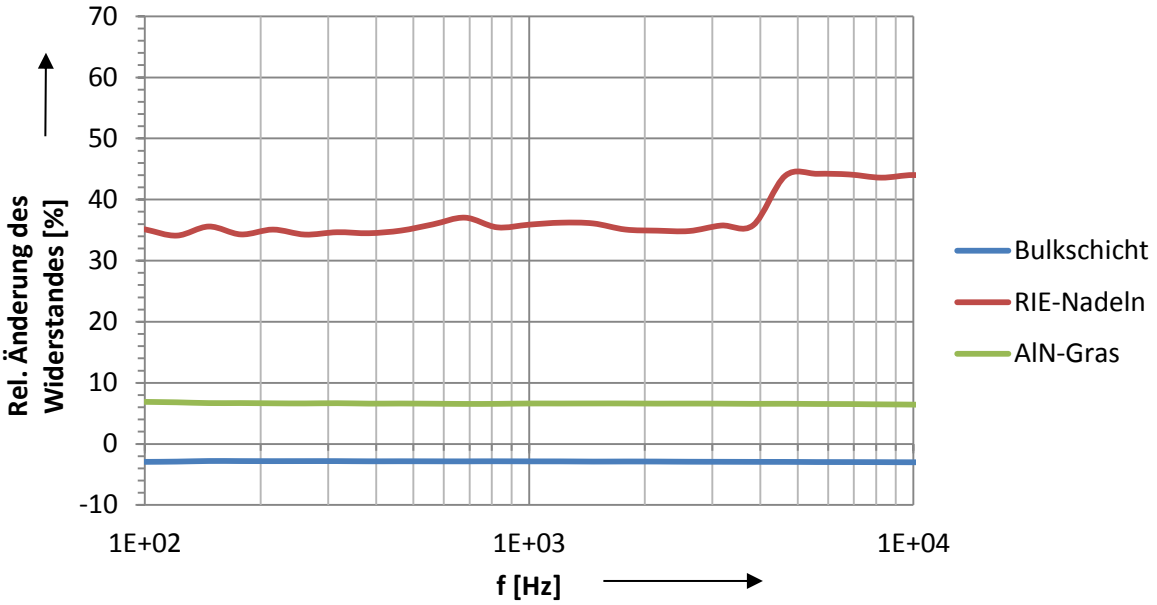


Abbildung 16: Relative Widerstandsänderung von TiO2-Schichten bei unterschiedlichen Oberflächen unter Sauerstoffhaltiger Atmosphäre (150°C, 20,5 % O_2, 50% rel. Feuchte)

Einfluss der Temperatur auf die Sensitivität

Ausgehend von den favorisierten Herstellparametern der nanoporösen Oberfläche und den Herstellparametern der sensitiven Schichten wurde das Verhalten unter sauerstoffhaltiger Umgebung mit verschieden thermischen Aktivierungsenergien untersucht. Ziel war es, die minimale erforderliche Energie zu bestimmen, bei der eine genügend große Änderung detektierbar ist. So wurden nanostrukturierte Chips mit Titandioxid besputtert und mit Aluminium-Pads beaufschlagt, die als Kontaktflächen für LCR-Meter-Messungen dienen sollten. Die benötigten Experimente wurden für Chips mit gleichen Herstellungsparametern ermittelt.

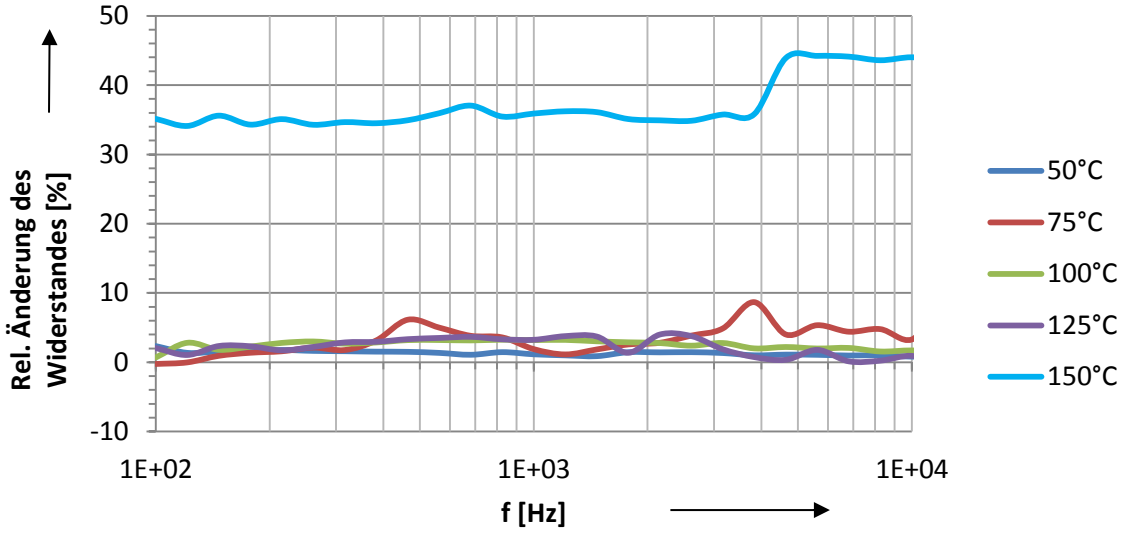


Abbildung 17: Relative Änderung des Widerstandes einer reaktiv gesputterten TiO2-Schicht auf RIE-Nadeln (0,25 sccm O2-Flow, Schichtdicke 50 nm) bei verschiedenen Temperaturen unter Umgebungsluft (20,5 % O2, 50% rel. Luftfeuchte, 21°C Lufttemperatur)

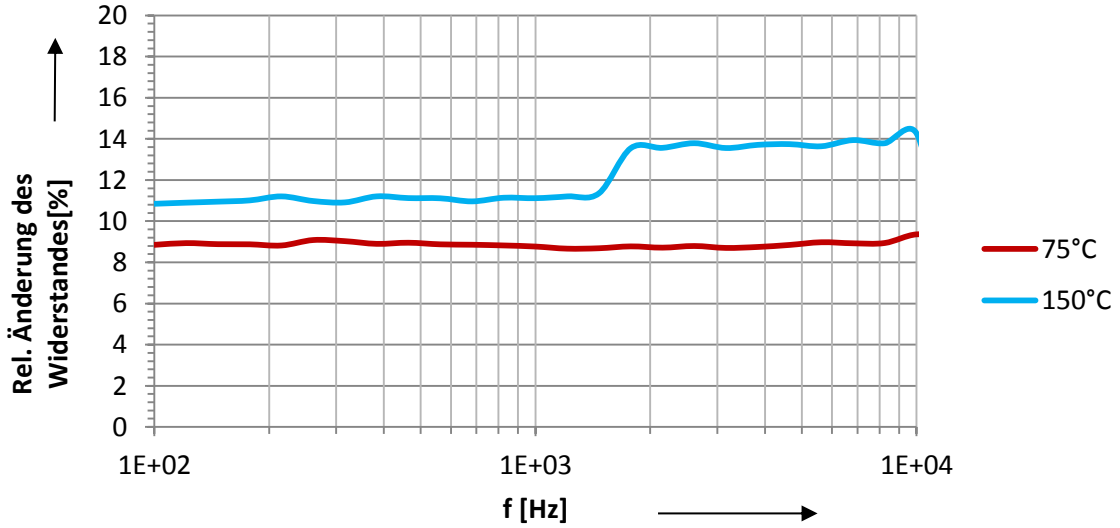


Abbildung 18: Relative Änderung des Widerstandes einer reaktiv gesputterten TiO2-Schicht auf RIE-Nadeln (0,25 sccm O2-Flow, Schichtdicke 50 nm bei verschiedenen Temperaturen unter Stickstoffatmosphäre

Wie zu sehen ist, treten unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre und bei Temperaturen bis ca. 100°C so gut wie keine Leitwertänderung auf (siehe Abbildung 17). Erst bei 150°C ist von einer messbaren Änderung zu sprechen. Jedoch zeigten sich auch in Schutzgasatmosphäre Änderungen des Widerstandes, die jedoch bei weitem geringer ausfallen (siehe Abbildung 18). Möglich sind hier noch Restatome von Sauerstoff in der Messkammer. Für hinreichende Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit dünner TiO_2 Schichten sollten Temperaturen von 100 °C bis 150 °C in der sensitiven Schicht bei umgebender Atmosphäre erzeugt werden.

Zusammenfassung

Für den Einsatz von TiO2 in der Niedrigenergie-Sensorik wurde eine Vielzahl von Untersuchungen durchgeführt. Für den Einsatz von halbleitenden TiO_2-Schichten haben sich dabei folgende Parameter für den Einsatz herauskristallisiert:

Tabelle 3: Optimierte Parameter für die Herstellung von sauerstoffsensitiven TiO_2

Schichtdicke	20 … 50 nm
Sauerstofffluss während des Sputterprozesses	0,18 …0,25 sccm
Oberflächenvergrößerung	RIE-Nadeln (15 min Ätzzeit)
Betriebstemperatur	ab 150°C

Mit Hilfe des entwickelten Gasmessplatzes konnten eine Vielzahl von unterschiedlichen Umgebungsbedingungen untersucht werden. Untersuchte Parameter in diesem Zusammenhang waren die Temperatur, die Sauerstoffkonzentration, verschiedene relative Feuchten sowie unterschiedliche Schichtdicken hinsichtlich ihrer Sensitivität.

Auf Untersuchungen hinsichtlich von Alternativen zu den bekannten Metalloxid-Schichten kann aus Geheimhaltungsgründen hier nicht näher eingegangen werden.

2. Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit der Ergebnisse und Erfahrungen

Die Erkenntnisse lassen sich in ein Sensorsystem integrieren. Die Ergebnisse stellen Neuheit auf dem Gebiet der Verpackungskontrolle dar. Der Projektpartner microsensys GmbH hat Interesse an der Verwertung der Ergebnisse geäußert.

3. Bekannt gewordene Fortschritte auf diesem Gebiet an anderen Stellen

Auf dem Gebiet von alternden Naturstoffen sind keine Veröffentlichungen mit vergleichbaren Ergebnissen bekannt.

4. Erfolge und geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses

Die folgenden Veröffentlichungen befinden sich in Vorbereitung bzw. Planung:

Aufgrund beantragter Patente können an dieser Stelle keine genauen Angaben hinsichtlich geplanter Veröffentlichungen gemacht werden.