

Zusammenfassung:

PROXI: Wirtschaftliches Produktionsverfahren
für oxidische Mehrfachschichten 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 Zindioxid eingesetzt, dessen breites Nachweisspektrum, hohe Gasempfindlichkeit und gute Langzeitstabilität dieses Material seit Jah-

ren 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 Einsatzprüfung 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 aufgebrachten Platinstrukturen konnten nicht beseitigt werden, so dass zur bewährten Technik des Auf-sputterns, 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 Dickegradienten der Membran bestimmt, ist durch elektrisch ansteuerbare Ablenklenden 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 Schattenmaskenkosten 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.