

SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) CH 714 156 A2

(51) Int. Cl.: G01N 27/12 (2006.01)

Patentanmeldung für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 00979/18

(71) Anmelder:
ROBERT BOSCH GMBH, Postfach 30 02 20
70442 Stuttgart (DE)

(22) Anmeldedatum: 10.08.2018

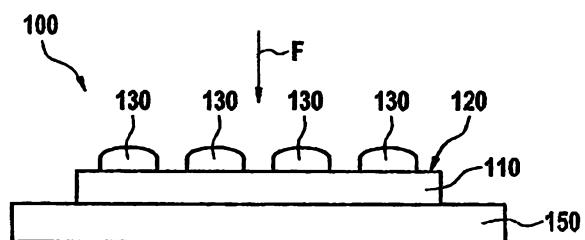
(72) Erfinder:
Maria Martinez Prada, 71134 Aidlingen (DE)
Alexander Eifert, 71292 Friolzheim (DE)

(43) Anmeldung veröffentlicht: 15.03.2019

(74) Vertreter:
Scintilla AG, Direktion, Postfach 632
4501 Solothurn (CH)

(54) Gassensorvorrichtung und Verfahren zum Herstellen einer Gassensorvorrichtung.

(57) Die Erfindung schafft eine Gassensorvorrichtung (100) sowie ein Verfahren zum Herstellen einer Gassensorvorrichtung (100). Die Gassensorvorrichtung (100) ist ausgebildet mit einem Sensorelement (110) mit einer gassensitiven Schicht (120), welche ein Metalloxid aufweist, und einer Schutzschicht (130), welche die gassensitive Schicht (120) des Sensorelements (110) teilweise bedeckt, wobei die Schutzschicht (130) hydrophob ist und/oder in Zusammenwirkung mit der gassensitiven Schicht (120) des Sensorelements (110) hydrophob wirkt.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Gassensorvorrichtung auf Metalloxid-Halbleiterbasis sowie ein Verfahren zum Herstellen einer Gassensorvorrichtung auf Metalloxid-Halbleiterbasis.

Stand der Technik

[0002] Umweltsensoren, insbesondere Gassensorvorrichtungen zur Messung der Luftqualität in Innenräumen oder der Außenluft werden von immer gröserer Bedeutung. Insbesondere miniaturisierte Systeme in portablen elektronischen Endgeräten stehen im Fokus von Forschung und Entwicklung.

[0003] Zur Messung einer Luftgüte, oder Luftqualität, werden häufig Gassensorvorrichtungen auf Metalloxid-Halbleiterbasis eingesetzt. Dabei wird die gassensitive Schicht aus einem halbleitenden Metalloxid um bis zu einige hundert Grad erhitzt, um chemische Signalbildungsprozesse zu beschleunigen und somit eine schnelle Sensorantwort zu generieren. Dabei erfolgt die Signalauswertung in dem entsprechenden Sensorelement über die Messung der induzierten Änderungen der Leitfähigkeit der gassensitiven Schicht, der Kapazität und/oder der Austrittsarbeit aufgrund der Anwesenheit des zu sensierenden Gases bzw. ausgesuchter zu sensierender Gas-Komponenten. Sensorelemente können insbesondere Chips sein, auf welchen die gassensitive Schicht, Heizerstrukturen zum Erhitzen der gassensitiven Schicht und ggf. weitere Elemente angeordnet sind. Sensorelemente werden üblicherweise in Gehäusen eingehaust und bilden so eine Sensorvorrichtung.

[0004] In der DE 10 2013 212 478 A1 sind eine Vorrichtung bzw. ein Verfahren zur Erfassung einer Konzentration eines Gases bzw. einer Gaskomponente sowie der Verwendung einer derartigen Vorrichtung bzw. eines derartigen Verfahrens beschrieben. Dabei ist vorgesehen, dass die als Gassensor ausgestaltete Vorrichtung wenigstens ein Sensorelement mit einer gassensitiven Schicht, z.B. aus einem Metalloxid, sowie ein Heizelement zur Erwärmung der gassensitiven Schicht aufweist.

[0005] Durch die Integration in portablen, d.h. mobilen Endgeräten wie Smartphones und Wearables (z.B. Smartwatches, Activity Tracker, Brillen, deren Innenseiten als Bildschirm dienen oder Kleidungsstücke, in die elektronische Hilfsmittel zur Kommunikation und Musikwiedergabe eingearbeitet sind) werden diese Gassensorvorrichtungen unterschiedlichen Umgebungsbedingungen ausgesetzt. Da die Gassensorvorrichtungen über einen Medienzugang (z.B. eine Öffnung in einem Gehäuse des mobilen Endgeräts) verfügen, damit Medien mit dem zu sensierenden Gas an die Sensorelemente, insbesondere die gassensitive Schicht, gelangen können, können auch sämtliche andere Stoffe aus der Umgebungsluft an das Sensorelement, insbesondere die gassensitive Schicht, gelangen.

[0006] Solche Stoffe aus der Umwelt, welche im Gegensatz zu dem detektierenden Gas auch «Fremdgase» genannt werden, können zu einer Vergiftung, d.h. einer zunehmend verringerten Verwendbarkeit der Gassensorvorrichtung, insbesondere des Sensorelements, genauer gesagt einer gassensitiven Schicht (oder Sensorschicht) des Sensorelements, führen.

[0007] In der US 2012/077 019 A1 wird eine Feuchtigkeitsbarriere vorgeschlagen, welche eine gemischte Matrixmembran mit hydrophilen Füllpartikeln umfasst, und welche für Gassensoren verwendbar ist, deren Sensitivität mit steigender Feuchte abnimmt. Im Gegensatz dazu weisen Gassensorvorrichtungen auf Metalloxid-Halbleiterbasis eine steigende Sensitivität mit steigender Feuchte auf.

[0008] Als ein besonders schädliches Fremdgas für Gassensorvorrichtungen wurden Siloxane identifiziert. Eine Vergiftung der gassensitiven Schicht erfolgt dabei in insbesondere in Anwesenheit von Feuchte, d.h. von Wasser. Siloxane sind chemische Verbindungen mit der allgemeinen Formel $R_3Si-[O-SiR_2]_n-O-SiR_3$, wobei R Wasserstoffatome oder Alkyl-, Allyl- oder aromatischen Gruppen sein können. Im Gegensatz zu den so genannten Silanen sind die Siliciumatome nicht untereinander, sondern durch genau ein Sauerstoffatom mit ihrem benachbarten Siliciumatom verknüpft.

Offenbarung der Erfindung

[0009] Die vorliegende Erfindung offenbart eine Gassensorvorrichtung mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1 und ein Verfahren mit den Merkmalen des Patentanspruchs 7.

[0010] Demgemäß ist vorgesehen: eine Gassensorvorrichtung auf Metalloxid-Halbleiterbasis, mit: einem gassensitiven Sensorelement mit einer gassensitiven Schicht, welche ein Metalloxid aufweist; und einer Schutzschicht, welche die gassensitive Schicht des Sensorelements teilweise bedeckt; wobei die Schutzschicht hydrophob ist und/oder in Zusammenwirkung mit der gassensitiven Schicht hydrophob wirkt.

[0011] Die Gassensorvorrichtung auf Metalloxid-Halbleiterbasis kann auch als MOx-basierter Gassensor bezeichnet werden. Bevorzugt werden gassensitive Schichten, welche derart ausgebildet sind (insbesondere ein derartiges Metalloxid aufweisen), dass sie (im Gegensatz etwa zu optischen oder elektrochemischen Sensoren) bei steigender Feuchte eine steigende Sensitivität für das zu sensierende Gas aufweisen.

[0012] Die Schutzschicht ist bevorzugt aus einzelnen langkettenigen Molekülen gebildet (im Gegensatz zu beispielsweise einer Polymermatrix), wobei bevorzugt keine Füllpartikel verwendet werden.

[0013] Darunter, dass die Schutzschicht die gassensitive Schicht teilweise bedeckt, ist zu verstehen, dass mehr 0% und weniger als 100% der gassensitiven Schicht durch die Schutzschicht bedeckt sind, insbesondere mehr als 10% und weniger als 90%. Die Schutzschicht kann eine oder mehrere zusammenhängende Flächen bilden, beispielsweise eine gitterförmige Fläche, welche Öffnungen freilässt, durch welche die gassensitive Schicht für das Medium mit dem zu sensierenden Gas zugänglich bleibt. Alternativ kann die Schutzschicht auch eine verteilte, teilweise Beschichtung der gassensitiven Schicht darstellen, ohne dass makroskopisch zusammenhängende Flächen der Schutzschicht entstehen.

[0014] Für das Metalloxid des gassensitiven Schicht können beispielsweise Zinn(IV)-oxid (SnO_2), SnO , SnOx oder einer Mischung davon, Wolframoxid, Zinkoxid, Titandioxid oder organische Halbleitermaterialien wie MePTCDI verwendet werden.

[0015] Weiterhin wird ein Verfahren zum Herstellen einer Gassensorvorrichtung auf Metalloxid-Halbleiterbasis bereitgestellt, mit den Schritten: Bereitstellen eines Sensorelements mit einer gassensitiven Schicht, welche ein Metalloxid aufweist; und Ausbilden einer Schutzschicht, welche die gassensitive Schicht des Sensorelements teilweise bedeckt; wobei die Schutzschicht hydrophob ist und/oder in Zusammenwirkung mit der gassensitiven Schicht des Sensorelements hydrophob wirkt.

Vorteile der Erfindung

[0016] Die zunehmende Vergiftung der gassensitiven Schicht durch Siloxanmoleküle bewirkt ein zunehmendes Ansteigen der Ansprechzeit t und/oder eine Abnahme der Sensitivität gegenüber eines zu detektierenden Gases und/oder eine Abnahme der Leitfähigkeit der Gassensorvorrichtung. Die der vorliegenden Erfindung zu Grunde liegende Erkenntnis besteht darin, dass eine Vergiftung der gassensitiven Schicht verhindert oder verlangsamt werden kann, wenn die gassensitive Schicht mit einer hydrophob wirkenden Schutzschicht ausgestattet wird. Somit kann eine Feuchtigkeit an der gassensitiven Schicht verringert werden, wodurch eine Vergiftung der gassensitiven Schicht verhindert oder zumindest verlangsamt wird.

[0017] Insbesondere kann eine Oberflächenspannung der gassensitiven Schicht des Sensorelements durch die Schutzschicht verringert werden, beispielsweise durch das Aufbringen hydrophober langkettiger Moleküle mit $2 < n < 20$, wobei n für eine Zahl von Atomen der Moleküle steht. Diese langkettigen hydrophoben Moleküle erschweren vorteilhaft eine Wasserabscheidung auf der gassensitiven Schicht sind jedoch weiterhin permeabel für das zu sensierende Gas.

[0018] Vorteilhafte Ausführungsformen und Weiterbildungen ergeben sich aus den Unteransprüchen sowie aus der Beschreibung unter Bezugnahme auf die Figuren.

[0019] Gemäß einer bevorzugten Weiterbildung weist die Schutzschicht Silanmoleküle auf oder besteht aus Silanmolekülen.

[0020] Gemäß einer weiteren bevorzugten Weiterbildung weist die Schutzschicht aus Trichloro(1H, 1H, 2H, 2H-perfluoroctyl)silan auf oder besteht aus Trichloro(1H, 1H, 2H, 2H-perfluoroctyl)silan.

[0021] Die Bezeichnung Silane steht nach den IUPAC-Regeln für eine Stoffgruppe chemischer Verbindungen, die aus einem Silicium-Grundgerüst und Wasserstoff bestehen. Ähnliche Stoffgruppen sind Germane und Alkane. Silane können einen verzweigten (iso- und neo-Silane) oder unverzweigten (n -Silane) Aufbau haben.

[0022] Gemäß einer weiteren bevorzugten Weiterbildung weist die Schutzschicht Siloxanmoleküle auf oder besteht aus Siloxanmolekülen.

[0023] Siloxane sind chemische Verbindungen mit der allgemeinen Formel $R_3\text{Si-[O-SiR}_2\text{]}_n\text{-O-SiR}_3$, wobei R Wasserstoffatome oder Alkylgruppen sein können. Im Gegensatz zu den Silanen sind die Siliciumatome nicht untereinander, sondern durch genau ein Sauerstoffatom mit ihrem benachbarten Siliciumatom verknüpft. Das Trichloro(1H, 1H, 2H, 2H-perfluoroctyl)silan kann insbesondere über eine Gasphasenreaktion in die Nähe der Sensorfläche des Sensorelements gebracht werden.

[0024] Gemäß einer weiteren bevorzugten Weiterbildung weist die Schutzschicht Fluor auf, d.h. die Schutzschicht kann eine fluor-basierte Schutzschicht sein. Gemäß einer weiteren bevorzugten Weiterbildung weist die Schutzschicht eine selbstorganisierende Monoschicht, SAM, auf oder besteht aus einer SAM.

[0025] Die selbstorganisierende Monoschicht (engl, self-assembled monolayer, SAM) ist ein Bestandteil der Nanotechnologie. Eine selbstorganisierende Monoschicht bildet sich z.B. spontan beim Eintauchen von oberflächenaktiven oder organischen Substanzen in eine Lösung bzw. Suspension. Geeignete Substanzen sind dabei z. B. Alkanthiole, Alkyltrichlorsilane und Fettsäuren. Diese bilden auf Metallen wie Gold, Silber, Platin und Kupfer sowie Graphit und Silicium einfache Monoschichten mit einer hohen inneren Ordnung.

[0026] Im Gegensatz zu herkömmlichen Beschichtungsverfahren wie chemischer Gasphasenabscheidung (engl, chemical vapor deposition, CVD) haben SAM eine definierte Dicke, die je nach verwendetem Molekül im Bereich von 0,1 nm bis zu einigen Nanometern liegt.

[0027] In der Halbleitertechnologie wird die selbstorganisierende Monoschicht beispielsweise zur Oberflächenstabilisierung und massgeschneiderten Funktionalisierung von Elektroden verwendet. Je nach Länge der verwendeten Alkylketten werden dabei die Permeabilität und/oder die Ladungstransfergeschwindigkeit beeinflusst.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0028] Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend anhand der in den schematischen Figuren der Zeichnungen dargestellten Ausführungsbeispiele näher erläutert. Es zeigt:

Fig. 1 zeigt eine schematische Detailansicht einer Gassensorvorrichtung gemäss einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung; und

Fig. 2 zeigt eine schematische Detailansicht einer Gassensorvorrichtung gemäss einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

[0029] In allen Figuren sind gleiche bzw. funktionsgleiche Elemente und Vorrichtungen – sofern nichts anderes angegeben ist – mit denselben Bezugszeichen versehen.

Beschreibung der Ausführungsbeispiele

[0030] Fig. 1 zeigt eine schematische Detailansicht einer Gassensorvorrichtung 100 gemäss einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

[0031] Die Gassensorvorrichtung weist eine gassensitive Schicht 110 auf, welches beispielsweise auf einem Substrat wie z.B. einem optionalen anwendungsspezifischen integrierten Schaltkreis 150 (engl. «application-specific integrated circuit, ASIC) der Gassensorvorrichtung 100 angeordnet und/oder mit dem Substrat verschaltet sein kann.

[0032] Der ASIC 150 kann dazu ausgelegt sein, die im Stand der Technik übliche Bestromung der gassensitiven Schicht 120 zu bewirken, ein entsprechendes, von dem zu sensierenden Gas beeinflusstes Antwortsignal der gassensitiven Schicht 120 zu erfassen und/oder das gassensitive Sensormaterial der gassensitiven Schicht 120 zu beheizen und/oder eine Signalauswertung des Antwortsignals der gassensitiven Schicht 120 z.B. über die Messung der induzierten Änderungen der Leitfähigkeit, der Kapazität und/oder der Austrittsarbeit aufgrund der Anwesenheit des zu sensierenden Gases bzw. ausgesuchter zu sensierender Gas-Komponenten durchzuführen. An dem ASIC 150 kann schliesslich auch ein das zu sensierende (bzw. ein das sensierte) Gas indizierendes Ausgabesignal abgegriffen werden.

[0033] Der ASIC 150 kann beispielsweise zum Beheizen der gassensitiven Schicht 120 ausgebildet sein, beispielsweise auf bis zu einige hundert Grad, um chemische Signalbildungsprozesse zu beschleunigen und somit eine schnellere Sensorantwort der gassensitiven Schicht 120 bzw. der Gassensorvorrichtung 100 zu generieren.

[0034] Die Gassensorvorrichtung 100 kann auch ohne den ASIC 150 ausgebildet sein und derart ausgebildet sein, dass die gassensitive Schicht 120 mit einem externen ASIC verschaltbar ist, welches einige oder alle der oben im Zusammenhang mit dem ASIC 150 beschriebenen Funktionen ausführen kann.

[0035] Das Sensorelement 110, insbesondere die gassensitive Schicht 120, umfasst ein Metalloxid, insbesondere einen Metalloxid-Halbleiter wie beispielsweise Zinn(IV)-oxid (SnO_2), SnO , SnOx oder einer Mischung davon, Wolframoxid, Zink-oxid, Titandioxid oder organische Halbleitermaterialien wie MePTCDI.

[0036] Auf, insbesondere unmittelbar an, der der gassensitiven Schicht 120 ist eine Schutzschicht 130 ausgebildet, welche die gassensitive Schicht 120 teilweise bedeckt. Die Schutzschicht 130 ist hydrophob und/oder wirkt in Zusammenwirkung mit der gassensitiven Schicht 120 hydrophob. Die Schutzschicht 130 kann beispielsweise Silanmoleküle aufweisen oder aus Silanmolekülen bestehen, Siloxanmoleküle aufweisen oder aus Siloxanmolekülen bestehen, Fluor aufweisen und/oder eine selbstorganisierende Monoschicht (SAM) oder aus einer SAM bestehen.

[0037] Bevorzugt kann die Schutzschicht 130 sowohl ein Silan als auch Fluor aufweisen. Besonders bevorzugt kann die Schutzschicht 130 Trichloro(1H, 1H, 2H, 2H-perfluoroctyl)silan aufweisen oder aus Trichloro(1H, 1H, 2H, 2H-perfluoroctyl)silan bestehen.

[0038] Das Trichloro(1H, 1H, 2H, 2H-perfluoroctyl)silan kann beispielsweise über eine Gasphasenreaktion in die Nähe der Sensorfläche 120 der gassensitiven Schicht 120 gebracht werden. Die Abscheidung von Silan-Molekülen erfolgt zeitlich begrenzt über die Gasphase. Je länger die Exposition andauert, desto homogener und/oder vollständiger ist die Beschichtung der gassensitiven Schicht 120. Der Beschichtungsvorgang wird abgebrochen, wenn die gassensitive Schicht 120 und/oder das Sensorelement 110 durch die Schutzschicht 130 genügend hydrophobisiert wurde (z.B. wenn die Schutzschicht 130 einen vorbestimmten Prozentsatz der gassensitiven Schicht 120 bedeckt) und zwar bevor die komplette gassensitive Schicht 120 durch die Schutzschicht 130 verdeckt ist.

[0039] Die Schutzschicht 130 ist derart angeordnet, dass ein Medium F mit dem zu detektierenden Gas zuerst die Schutzschicht 130 passieren (d.h. entweder die Schutzschicht 130 selbst durchqueren, oder durch Lücken in der Schutzschicht 130 passieren) muss, bevor es auf die gassensitive Schicht 120 trifft. Somit können Wassermoleküle, welche in dem Medium F vorhanden sind, durch die Schutzschicht 130 vorteilhaft abgewiesen, d.h. von einer Adsorption an die gassensitive Schicht abgehalten werden.

[0040] Fig. 2 zeigt eine schematische Detailansicht einer Gassensorvorrichtung 200 gemäss einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

[0041] Die Gassensorvorrichtung 200 weist ein Sensorelement 210 auf, welches so strukturiert sein kann wie in Bezug auf das Sensorelement 110 der Gassensorvorrichtung 100 beschrieben. Insbesondere kann auch die gassensitive Schicht 210 mit einem ASIC 150 verbunden und/oder verschaltet sein oder mit einem externen ASIC verschaltbar sein, wie bereits in Bezug auf Fig. 1 ausführlich erläutert wurde.

[0042] Bei der in Fig. 2 gezeigten Ausführungsform besteht die gassensitive Schicht 220 aus Zinnoxid, was durch die chemischen Elementsymbole «Sn» für Zinn und «O» für Sauerstoff in Fig. 2 angedeutet ist. In Fig. 2 ist weiterhin schematisch angedeutet, dass eine Schutzschicht 230, welche Silicium und Fluor aufweist und aus langkettigen hydrophoben Molekülen besteht (nur ein einzelnes solches Molekül ist in Fig. 2 dargestellt), die gassensitive Schicht 220 teilweise bedeckt. In Fig. 2 ist insbesondere zu erkennen, dass das Molekül der Schutzschicht 230 an einige Sauerstoffatome des Metalloxids (hier: Zinnoxids) der gassensitiven Schicht 220 gebunden ist, während andere Sauerstoffatome der gassensitiven Schicht 220 frei bleiben und somit als aktive Sensorfläche des Sensorelements 210 verbleiben.

[0043] Obwohl die vorliegende Erfindung anhand bevorzugter Ausführungsbeispiele vorstehend beschrieben wurde, ist sie darauf nicht beschränkt, sondern auf vielfältige Art und Weise modifizierbar. Insbesondere lässt sich die Erfindung in mannigfaltiger Weise verändern oder modifizieren, ohne vom Kern der Erfindung abzuweichen.

Patentansprüche

1. Gassensorvorrichtung (100; 200) auf Metalloid-Halbleiterbasis, mit:
einem gassensitiven Sensorelement (110; 210) mit einer gassensitiven Schicht (120; 220), welche ein Metalloid aufweist; und
einer Schutzschicht (130; 230), welche die gassensitive Schicht (120; 220) des Sensorelements (110; 210) teilweise bedeckt;
wobei die Schutzschicht (130; 230) hydrophob ist und/oder in Zusammenwirkung mit der Sensorfläche (120; 220) der gassensitiven Schicht (110; 210) hydrophob wirkt.
2. Gassensorvorrichtung (100) nach Anspruch 1, wobei die Schutzschicht (130) Stoxanmoleküle aufweist oder aus Siloxanmolekülen besteht.
3. Gassensorvorrichtung (100) nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Schutzschicht (130) Silanmoleküle aufweist oder aus Silanmolekülen besteht.
4. Gassensorvorrichtung (100; 200) nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Schutzschicht (130; 230) Fluor aufweist.
5. Gassensorvorrichtung (100) nach Anspruch 3 und 4, wobei die Schutzschicht (130) Trichloro(1H, 1H, 2H, 2H-perfluoroctyl)silan aufweist oder aus Trichloro(1H, 1H, 2H, 2H-perfluoroctyl)silan besteht.
6. Gassensorvorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Schutzschicht eine selbstorganisierende Monoschicht, SAM, aufweist oder aus einer SAM besteht.
7. Verfahren zum Herstellen einer Gassensorvorrichtung (100; 200) auf Metalloid-Halbleiterbasis, mit den Schritten:
Bereitstellen einer gassensitiven Schicht (110; 210) mit einer gassensitiven Schicht (120; 220), welche ein Metalloid aufweist; und
Ausbilden einer Schutzschicht (130; 230), welche eine gassensitive Schicht (120; 220) des Sensorelements (110; 210) teilweise bedeckt;
wobei die Schutzschicht (130; 230) hydrophob ist und/oder in Zusammenwirkung mit der gassensitiven Schicht (120; 220) des Sensorelements (110; 210) hydrophob wirkt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei die Schutzschicht (130; 230) Silanmoleküle aufweist oder aus Silanmolekülen besteht.
9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei die Schutzschicht (130; 230) Trichloro(1H, 1H, 2H, 2H-perfluoroctyl)silan aufweist oder aus Trichloro(1H, 1H, 2H, 2H-perfluoroctyl)silan besteht.
10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei Trichloro(1H, 1H, 2H, 2H-perfluoroctyl)silan über eine Gasphasenreaktion in die Nähe der gassensitiven Schicht (120; 220) des Sensorelements (110; 210) gebracht wird.

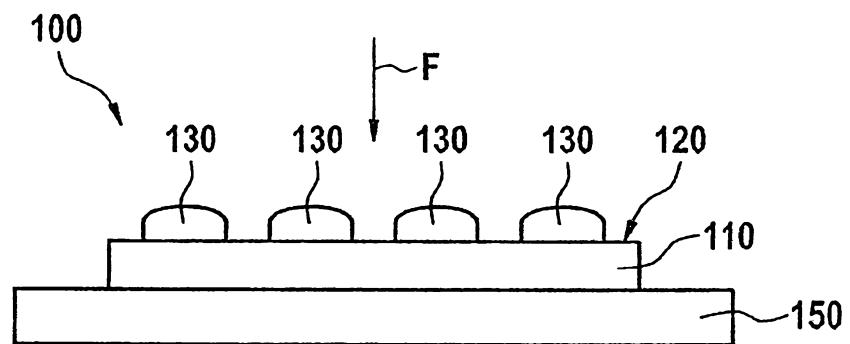


FIG. 1

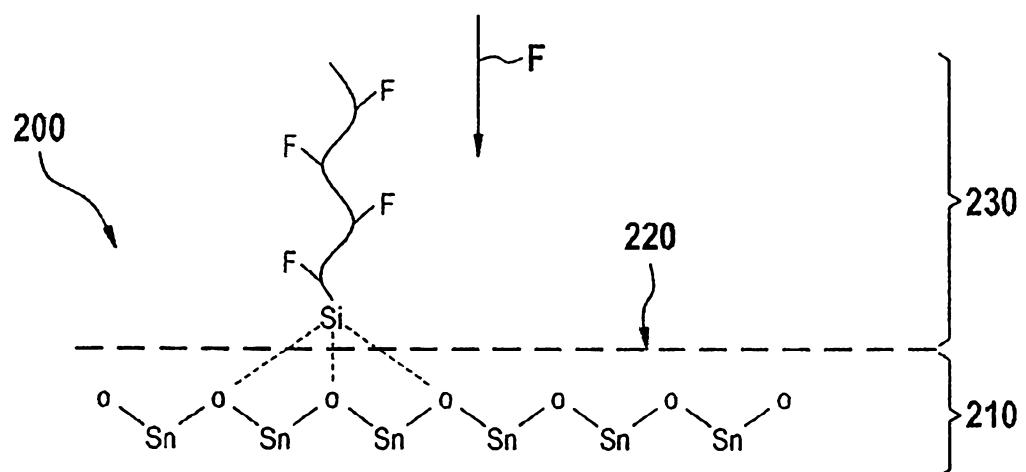


FIG. 2