PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : G01N 27/12

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 96/01419**

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. Januar 1996 (18.01.96)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/01799

(22) Internationales Anmeldedatum: 12. Mai 1995 (12.05.95)

(30) Prioritätsdaten:
P 44 23 289.6 2. Juli 1994 (02.07.94) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE GMBH [DE/DE]; Weberstrasse 5, D-76133 Karlsruhe (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: ALTHAINZ, Peter [DE/DE]; Gebhardstrasse 47, D-76135 Karlsruhe (DE). GOSCHNICK, Joachim [DE/DE]; Hartfeldstrasse 58, D-75417 Mühlacker (DE).

(74) Anwalt: RÜCKERT, Friedrich; Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Stabsabteilung Patente und Lizenzen, Weberstrasse 5, D-76133 Karlsruhe (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

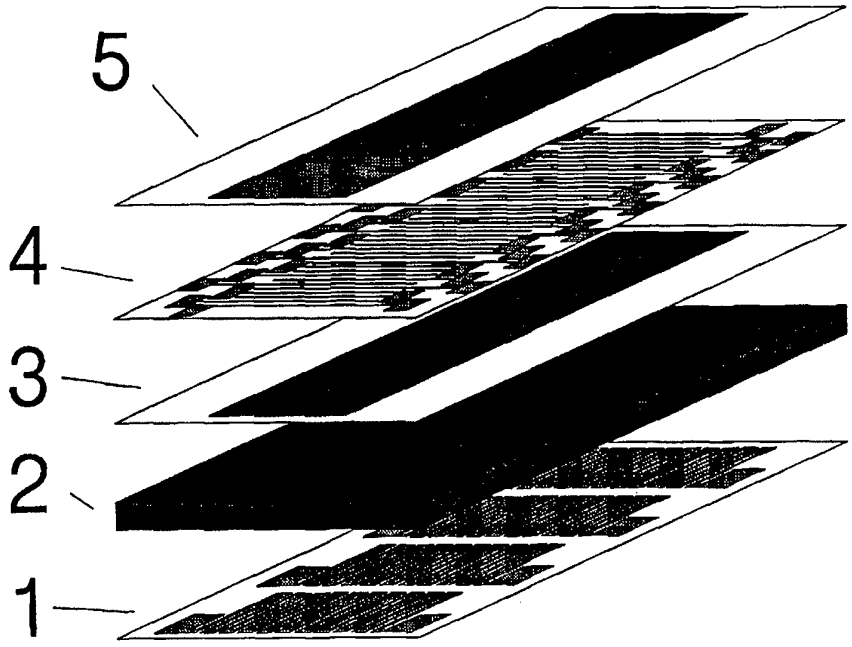
Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: SENSOR FOR REDUCING OR OXIDIZING GASES

(54) Bezeichnung: GASSENSOR FÜR REDUZIERENDE ODER OXIDIERENDE GASE

(57) Abstract

The invention concerns a gas sensor, usable for reducing or oxidizing gases, with several gas-sensitive areas, consisting of a thin semiconductor-metal-oxide film, which are each connected to two electrodes and undergo different changes in conductivity when in contact with reducing or oxidizing gases due to their different doping levels and/or different coating thicknesses. The aim of the invention is to provide a gas sensor of this kind which is easier to manufacture. This is achieved by virtue of the fact that the thin-film areas form a continuous surface, this continuous surface is delimited by two strip-shaped outer electrodes, and strip-shaped inner electrodes are located between the outer electrodes, the inner electrodes dividing the continuous surface into the areas.



(57) **Zusammenfassung**

Die Erfindung betrifft einen Gassensor für reduzierende oder oxidierende Gase mit mehreren dünnen gassensitiven Feldern bestehend aus einem halbleitenden Metalloxid-Dünnfilm, die jeweils mit zwei Elektroden verbunden sind und durch jeweils verschiedene Dotierung und/oder Beschichtung in Kontakt mit den reduzierenden oder oxidierenden Gasen unterschiedliche Leitfähigkeitsänderungen aufweisen. Aufgabe der Erfindung ist, einen Gassensor dieser Art vorzuschlagen, dessen Herstellung einfacher ist. Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Felder eine durchgehende Fläche bilden, die durchgehende Fläche durch zwei bandförmige äußere Elektroden begrenzt wird und zwischen den äußeren Elektroden bandförmige innere Elektroden angeordnet sind, durch die die durchgehende Fläche in die Felder aufgeteilt ist.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	**GA**	Gabon	**MR**	Mauretanien
AU	Australien	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MW**	Malawi
BB	Barbados	**GE**	Georgien	**NE**	Niger
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**NL**	Niederlande
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland	**NO**	Norwegen
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**NZ**	Neuseeland
BJ	Benin	**IE**	Irland	**PL**	Polen
BR	Brasilien	**IT**	Italien	**PT**	Portugal
BY	Belarus	**JP**	Japan	**RO**	Rumänien
CA	Kanada	**KE**	Kenya	**RU**	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	**KG**	Kirgisistan	**SD**	Sudan
CG	Kongo	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**SE**	Schweden
CH	Schweiz	**KR**	Republik Korea	**SI**	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	**KZ**	Kasachstan	**SK**	Slowakei
CM	Kamerun	**LI**	Liechtenstein	**SN**	Senegal
CN	China	**LK**	Sri Lanka	**TD**	Tschad
CS	Tschechoslowakei	**LU**	Luxemburg	**TG**	Togo
CZ	Tschechische Republik	**LV**	Lettland	**TJ**	Tadschikistan
DE	Deutschland	**MC**	Monaco	**TT**	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	**MD**	Republik Moldau	**UA**	Ukraine
ES	Spanien	**MG**	Madagaskar	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	**ML**	Mali	**UZ**	Usbekistan
FR	Frankreich	**MN**	Mongolei	**VN**	Vietnam

Gassensor für reduzierende oder oxidierende Gase

Die Erfindung betrifft einen Gassensor für reduzierende oder oxidierende Gase gemäß dem Oberbegriff von Anspruch 1.

Ein solcher Gassensor ist aus der Veröffentlichung von X. Wang, S. Yee und P. Carey, Sensors and Actuators B, 13-14 (1993) 458-461 bekannt. Dieser Gassensor besteht aus einer Anordnung von acht Einzelsensoren, die paarweise auf einem Silicium-Chip angeordnet sind. Jeder dieser acht Einzelsensoren besteht aus einem oder mehreren der halbleitenden Oxide SnO_2, ZnO, TiO_2 und WO_3 und ist als Dünnfilm auf dem Chip aufgetragen. Teilweise sind die Einzelsensoren mit Palladium als Katalysator überdeckt. Alle Einzelsensoren unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung oder ihrem Aufbau. In Kontakt mit Meßgasen verändert sich die Leitfähigkeit der halbleitenden Oxide in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung und ggf. der darauf angebrachten katalytisch wirkenden Beschichtung. Somit liefert jeder Einzelsensor in Kontakt mit einem Meßgas ein unterschiedliches Signal, das der Änderung der Leitfähigkeit proportional ist. Die Leitfähigkeitsänderungen aller Einzelsensoren werden gemessen und - nach Eichung des Gassensors mit Hilfe mathematischer Methoden - der Konzentration eines oder mehrerer Bestandteile des Meßgas zugeordnet. Die Meßtemperatur beträgt 200°C. Es ist angegeben, daß die dampf- bzw. gasförmigen Komponenten Methanol, Aceton, Benzol, Toluol, TCE und CO in einem Meßgas analytisch bestimmt werden können.

Die Herstellung eines solchen Gassensors erscheint schwierig, da alle Einzelsensoren separat hergestellt und jeweils mit zwei Elektroden versehen werden müssen.

Ein ähnlicher Gassensor ist aus der Veröffentlichung von M. S. Nayak, R. Dwivedi und S. K. Srivastava in Sensors and Actuators B, 12 (1993) 103 - 110 bekannt. In dieser Veröffentlichung finden sich die theoretischen Grundlagen zur Auswertung eines aus Einzelsensoren bestehenden Gassensors.

In der Veröffentlichung von H. V. Shurmer, J. W. Gardner und P. Corcoran, Sensors and Actuators B1, (1990) 256 - 260 ist ein Gassensor mit zwölf Zinnoxid-Einzelsensoren beschrieben. Die Einzelsensoren unterscheiden sich in ihrer Charakteristik. Die Veröffentlichung beschreibt die elektrische Verschaltung der Einzelsensoren, so daß ein Gasgemisch analytisch bestimmt werden kann.

Aus der Veröffentlichung von P. Althainz, A. Dahlke, J. Goschnick und H. J. Ache ist ein Gassensor für organische Gase bekannt, der auf einem Siliciumdioxid-Substrat eine gasempfindliche Schicht aus Zinndioxid trägt. Auf der gasempfindlichen Schicht sind Goldelektroden aufgetragen, mit deren Hilfe die Leitfähigkeitsänderungen der gasempfindlichen Schicht in Kontakt mit einem Meßgas erfaßt werden können. Die Herstellung des Sensors mit Hilfe der Dünnschichttechnik wird eingehend beschrieben.

Aus der DE 36 10 363 A1 ist ein Verfahren zum kontinuierlichen Überwachen von Konzentrationen von gasförmigen Bestandteilen in Gasgemischen, ausgenommen Sauerstoff, bekannt. Dieses Verfahren verwendet elektrochemische Zellen, deren Elektroden aus Metalloxiden bestehen. Die Elektroden können teilweise von einer katalytischen Schicht abgedeckt sein oder eine unterschiedliche Zusammensetzung aufweisen. In diesem Fall müssen die Elektroden jedoch durch ein inertes Material voneinander abgetrennt werden.

Aufgabe der Erfindung ist, einen Gassensor der eingangs genannten Art vorzuschlagen, dessen Herstellung einfacher ist. Mit diesem Sensor sollen sich reduzierende Gase wie z. B. Wasserstoff, Methan, Kohlenmonoxid, Ethanol im Dampfzustand etc. und oxidierende Gase wie z. B. Stickstoffdioxid analytisch bestimmen lassen, d. h. in einem Gemisch mehrerer Komponenten sollen die Einzelkomponenten identifiziert und quantifiziert werden.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch einen Gassensor mit den gekennzeichneten Merkmalen gelöst. Die abhängigen Ansprüche beschreiben bevorzugte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Gassensors.

Mit der Bezeichnung "reduzierende oder oxidierende Gase" soll klargestellt werden, daß sich mit dem erfindungsgemäßen Sensor prinzipiell alle Gase außer den Inertgasen wie Stickstoff, Kohlendioxid und Edelgase analytisch bestimmen lassen.

Die gegenüber dem Meßgas bzw. seinen Komponenten empfindliche Schicht des erfindungsgemäßen Gassensors besteht im Gegensatz zum eingangs beschriebenen Gassensor aus einer einzigen, durchgehenden Schicht aus einem oder mehreren halbleitenden Oxiden wie z. B. Zinndioxid. Die durchgehende Schicht wird durch bandförmige Elektroden in einzelne Felder unterteilt. Die äußeren Elektroden definieren die Gesamtfläche der durchgehenden Schicht, während durch die inneren Elektroden einzelne Felder der durchgehenden Schicht voneinander getrennt werden. Im Gegensatz zum eingangs beschriebenen Sensor, der 2n Elektroden benötigt, sind nur (n+1) Elektroden notwendig, wenn n die Zahl der Felder angibt. Die Elektroden können direkt auf oder unter der Oberfläche der durchgehenden Schicht aufgetragen werden. Vorzugsweise werden bandförmige Elektroden eingesetzt, die zueinander parallel verlaufen und jeweils über die gesamte Breite der durchgehenden Schicht geführt sind. Die Elektroden bilden hierbei ein paralleles Streifenmuster und trennen die einzelnen Felder voneinander ab. Über jeweils zwei dieser Elektroden kann die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit, die durch die Art und Konzentration eines Meßgases beeinflußt wird, bestimmt werden, wobei die Leitfähigkeitsänderung derjenigen Felder gemessen wird, die von den erfaßten Elektroden eingeschlossen werden. Im Gegensatz zum eingangs beschriebenen Gassensor bestehen daher wesentlich mehr Schaltungsmöglichkeiten, die für die Analyse ausgenützt werden können.

Zum Beispiel können sowohl Widerstandsmessungen zwischen zwei benachbarten Elektroden, als auch Messungen zwischen vier Elektroden durchgeführt werden. Die hohe Anzahl an Feldern mit jeweils nur geringfügigen Unterschieden von einem Feld zum nächsten beinhaltet eine Redundanz der Daten, sodaß fehlerhafte Elemente durch stark abweichendes Verhalten erkannt und selbsttätig ausgeschaltet werden können. Letztendlich ist es auch möglich integral über mehrere bzw. alle Felder zu messen, indem nur die äußeren Elektroden genutzt werden. Unter Verlust der erkennenden Eigenschaften kann damit eine gesteigerte Empfindlichkeit erzielt werden.

Eine weitere Einsatzmöglichkeit der Elektroden betrifft die weiter unten erwähnte Heizung des Sensors. Von den vielen Einzelelektroden können mehrere (in einem Ausführungsbeispiel sind das die beiden äußeren Elektroden) mit Verbindungsflächen zur elektrischen Kontaktierung an beiden Seiten der Elektrode versehen werden, sodaß nicht nur der Widerstand des Feldes, sondern auch der des Platin Kontaktbandes an sich gemessen werden kann. Dieser dient zur genauen Temperaturbestimmung und -regelung (Platin-Widerstandsthermometer).

Damit mehrere Komponenten eines Meßgases analytisch bestimmt werden können, müssen sich die einzelnen Felder in ihrem Aufbau oder in ihrer Zusammensetzung voneinander unterscheiden, so daß für jedes Feld eine gegenüber den anderen Feldern unterschiedliche Leitfähigkeitsänderung erhalten wird, wenn der Sensor mit einem einzigen Gas in Kontakt gebracht wird. Die unterschiedliche Leitfähigkeitsänderung kann einerseits durch eine unterschiedliche Zusammensetzung oder Dotierung der halbleitenden Metalloxide erreicht werden.

In diesem Fall besteht die Möglichkeit, für jedes einzelne Feld eine in sich homogene Zusammensetzung vorzusehen, die sich jedoch von den übrigen Feldern unterscheidet. Eine solche Anordnung kann hergestellt werden, indem der Metalloxidfilm

durch Aufdampfen von Edelmetallen dotiert wird und während des Aufdampfvorgangs eine planare Blende seitlich schrittweise über die Felder gechoben wird, sodaß jedes Feld eine unterschiedliche Zeitdauer bedampft wird und damit eine stufenweise Konzentrationsänderung der Dotierung von Feld zu Feld erreicht wird.

Eine Alternative besteht darin, daß sich die Zusammensetzung über die durchgehende Fläche hinweg kontinuierlich ändert. Eine Herstellungsmöglichkeit hierfür bietet die Gasphasenabscheidung (Chemical Vapor Deposition, CVD), wenn beispielsweise zwei Quellen vorgesehen werden, von denen eine über dem ersten Ende und die andere über dem zweiten Ende des für die durchgehende Fläche vorgesehenen Bereichs angeordnet werden. Die Gasphasenabscheidung gestattet außerdem, die chemische Zusammensetzung molekülLagenweise zu kontrollieren. Hierzu werden Vorläufersubstanzen bei niedrigen Drücken verdampft und erst auf einem Substrat durch thermische oder andersartige Energiezufuhr zu der gewünschen Verbindung umgesetzt. Bei diesen Verfahren ergibt sich eine Zusammensetzung des Dünnfilms, die sich vom ersten Ende der durchgehenden Fläche zu deren zweitem Ende kontinuierlich ändert, wobei die Enden der Zusammensetzung der über ihnen angeordneten Quellen entspricht.

Die unterschiedliche Leitfähigkeitsänderung kann andererseits durch eine unterschiedliche Beschichtung der durchgehenden Fläche erreicht werden, wobei die durchgehende Fläche selbst in ihrer Zusammensetzung einheitlich sein kann. Zur Beschichtung sind z. B. die Oxide Al_2O_3 oder SiO_2 geeignet. Durch die Beschichtung kann die Durchlässigkeit der Komponenten eines Meßgases beeinflußt werden, so daß der Kontakt der einzelnen Komponenten eines Gasgemisches mit einzelnen Feldern des halbleitenden Metalloxid-Dünnfilms je nach ihrer Molekülstruktur unterschiedlich stark behindert wird.

Die Zusammensetzung oder die Dicke der Beschichtung kann sich zwischen den äußeren Elektroden stetig ändern. Die Änderung

der Zusammensetzung kann durch die oben beschriebene Verfahren der Gasphasenabscheidung erreicht werden. Im einfachsten Fall ist über der durchgehenden Fläche mit einer homogenen Zusammensetzung eine Beschichtung aufgebracht, deren Dicke vom Ort der ersten äußeren Elektrode zum Ort der zweiten äußeren Elektrode stetig ansteigt, so daß der Querschnitt der Beschichtung eine keilförmige Gestalt aufweist.

Der Gassensor muß bei einer Temperatur von einigen hundert °C, z. B. zwischen 300 und 400° C betrieben werden. Er wird daher vorzugsweise mit einer integrierten Heizung versehen. Ist die durchgehende Fläche auf einem plattenförmigen Substrat, etwa einem Silicium-Chip, aufgebracht, kann die freie Seite des Substrats mit einer mäanderförmigen Heizleiterbahn versehen werden. Die Heizleiterbahn läßt sich durch Aufstäuben (Sputtern) eines geeigneten Metalls, z. B. Platin, herstellen.

Da die Temperatur der durchgehenden Schicht die Leitfähigkeitsänderungen beeinflußt, kann der Temperatureffekt zur Veränderung der Leitfähigkeit herangezogen werden. Es können mehrere verschiedene Heizleiterbahnen auf der freien Substratseite angebracht werden, deren Fläche einem oder mehreren Feldern entspricht und die diesen Feldern zugeordnet werden. Auf diese Weise können einzelne Felder oder Gruppen von Feldern auf einer gegenüber den Nachbarfeldern unterschiedlichen Temperatur gehalten werden.

Schließlich kann eine chemisch wirksame Schicht vorgesehen werden, die das zu messende Gas chemisch umsetzt, so daß nicht das Gas selbst, sondern sein Reaktionsprodukt analytisch erfaßt wird. Das Reaktionsprodukt muß dann ein reduzierendes oder oxidierendes Gas sein.

In den Figuren sind eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Gassensors und Masken zu ihrer Herstellung dargestellt. Es zeigen:

Fig. 1 die Ausführungsform von der Unterseite (a) und der Oberseite (b) und (c) und im Querschnitt (d),

Fig. 2 den Aufbau der Ausführungsform,

Fig. 3 Masken zur Herstellung der Ausführungsform.

Fig. 4 eine Ausführungsform mit Gehäuse (a) und Teilansichten der Heizung (b), der Heizungskontaktierung (c), der Elektroden (d), (e) sowie des Gehäuses (f).

Der in Fig. 1 dargestellte Sensor ist auf einem plattenförmigen Substrat 1 in Form eines Silicium-Wafers aufgebaut. Teil (a) zeigt die Unterseite des Substrats. Auf die Unterseite des Substrats 1 sind vier Heizelemente 2 aus Platin durch Aufstäuben (Sputtern) aufgetragen, mit deren Hilfe Gruppen von Feldern auf eine unterschiedliche Temperatur gebracht werden können. Die Teile (b) und (c) der Figur zeigen die Oberseite des Substrats 1. In Teil (b) ist die durchgehende Fläche 3 aus SnO_2 dargestellt. Teil (c) zeigt die streifenförmigen Elektroden 4, die sich über die gesamte Breite der durchgehenden Fläche 3 erstrecken. Durch die Elektroden 4 werden aus der durchgehenden Fläche 3 streifenförmige Felder voneinander getrennt.

Der Sensor nach Fig. 2 ist mit einer zusätzlichen Beschichtung 5 versehen. Die Dicke der Beschichtung ändert sich stetig zwischen den beiden äußeren Elektroden.

In Fig. 3 sind Masken dargestellt, mit deren Hilfe der in Fig. 2 dargestellte Sensor hergestellt werden kann. Alle Bestandteile des Sensors werden mit Hilfe dieser Masken in Schattenmaskentechnik hergestellt. Die Masken können beispielsweise aus rechteckigen, 0,5 mm dicken Nickelblechen mit den Methoden der Mikrostrukturtechnik hergestellt werden.

Teil (a) zeigt die Maske, die für die Herstellung einer vierfach unterteilten Heizung eingesetzt wird.

Fig. 4 zeigt Ansichten eines fertiggestellten Gassensors,

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Durchführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1:
Herstellung der Metalloxidschicht, der Elektroden und der Heizung eines Gassensors

Als Ausgangsmaterial wurden Silizium-Scheiben mit drei Zoll Durchmesser und einer Dicke von 0,5 mm verwendet. Auf beiden Seiten der Scheiben befindet sich eine 500 nm SiO_2-Schicht zur elektrischen Isolierung. Alle Schichten, mit Ausnahme der lateral stetig sich ändernden Beschichtung über den Feldern, wurden mit der Hochfrequenzionenzerstäubungstechnik aufgebracht (Magnetron-Sputtern). Die Mikrostrukturierung erfolgt durch metallische Schattenmasken der Dicke 0,05 mm, die Aussparungen an den Stellen aufweisen, an denen Material aufgebracht werden soll. Die Masken werden auf dem Substrat fixiert und beides wird in die Magnetron Anlage eingebracht. Insgesamt finden auf jeder Scheibe 26 einzelne Sensoren der Abmessung 8 x 9 mm Platz. Jeder dieser Sensoren verfügt über 40 bänderförmige Elektroden und damit 39 Felder. Jede Elektrode ist 50 µm breit und der Abstand zwischen den Elektroden beträgt 150 µm.

Zuerst wird auf der Rückseite der Scheibe in 1000 nm Dicke eine Mäanderheizung aus Platin aufgesputtert. Als Haftvermittler dient eine 30 nm dicke Ti-Schicht. Auf die Bondflächen wird zum Schluß eine mehrere µm dicke Ag-Schicht gesputtert.

Nach Herstellung der Heizung wird das Substrat gewendet und die Maske für den Metalloxidfilm montiert. SnO_2 in 150 nm Dicke wird durch reaktives Magnetron Sputtern mit einer Argon-Sauerstoff-Mischung von 80/20 und einer Leistung von 60 Watt hergestellt.

Danach wird die Maske für die Elektrodenstruktur montiert. Zunächst werden die SnO_2-Felder abgedeckt und eine Ti-Haftvermittlerschicht für die Haftung der Bondflächen auf der Scheibe hergestellt. Nach Entfernen dieser Abdeckung werden die eigentlichen Platin-Kontakte in einer Dicke von 1000 nm gesputtert. Am Ende steht wieder die Abscheidung eine 1000 nm dicken Ag-Schicht auf den Bondflächen, um die Kontaktierung eines Drahtes zu gewährleisten.

Im letzten Schritt wird die Scheibe in die 26 vorhandenen Einzelchips zersägt. Die einzelnen Sensorchips werden in ein kommerziell erhältliches IC-Gehäuse eingebaut und die elektrischen Verbindungen zum Chip durch Ultraschall-Verbindung mit Aluminiumdraht (Elektroden) und Golddraht (Heizung) hergestellt.

Beispiel 2:
Herstellung eines Gassensors mit im Querschnitt keilförmiger Beschichtung.

SiO_2 wird nach dem Verfahren der Ionenstrahlunterstützten Gasphasenabscheidung (IBAD, Ion Beam Assisted Deposition) hergestellt. Dieses Verfahren ist in einer Veröffentlichung [P. Althainz, A. Dahlke, M. Frietsch-Klarhof, J. Goschnick and H. J. Ache, "Organically modified SiO_2- and Al_2O_3-Films as Selective Components for Gassensors", Physica Status Solidi, to be published] beschrieben. Dabei wird gasförmiges Tetraethoxysilan (TEOS) durch Ionenstrahlanregung zu SiO_2 umgesetzt. Die Ionenstrahlanregung läßt sich durch eine Blende auf einen schmalen Bereich begrenzen, so daß nur auf diesem Bereich SiO_2 abgeschieden wird. Auf diese Weise wurde mit einer 2 mm breiten Spaltblende durch kontinuierliches Bewegen eines Substrats unter der Blende während der Bedampfung eine Membran mit einem Dickegradienten erzeugt. Die Schicht hatte laterale Abmessungen von 20 x 20 mm^2 und wies auf der einen Seite eine Dicke von 6 nm und auf der anderen Seite eine Dicke von 8 nm auf.

Beispiel 3:
Herstellung eines Sensors mit sich stetig ändernder Zusammensetzung des halbleitenden Metalloxid-Dünnfilms.

Die Herstellung eines Sensors mit sich stetig ändernder Zusammensetzung des halbleitenden Metalloxid-Dünnfilms ist möglich, indem eine Anordnung mit zwei Magnetron-Sputterquellen gewählt wird und mit der einen Quelle SnO_2 erzeugt wird, während die zweite Quelle z.B. ZnO sputtert. Eine stetig variierende Zusammensetzung entsteht, indem beide Quellen nicht parallel gegenüber dem Substrat, sondern seitlich vom Substrat angebracht werden und damit bewußt eine inhomogene Beschichtung erzeugt wird und zwar in der Weise, daß die eine Quelle dort mehr Material deponiert, wo die zweite Quelle weniger abscheidet.

Beispiel 4:
Herstellung eines Sensors mit sich stetig ändernder Zusammensetzung der den Metalloxid-Dünnfilm überdeckenden Beschichtung.

Mit ionenstrahlunterstützter Deposition können auch andere Oxidschichten hergestellt werden. Eine Veröffentlichung [D. Leinen, A. Fernández, J. P. Espinós, T. R. Belderrain and A. R. González-Elipe,"Ion beam induced chemical vapor deposition for the preparation of thin film oxides", Thin Solid Films, 241 (1994) 198] beschreibt z. B. die Deposition von TiO_2. Eine den Metalloxidfilm überdeckende Beschichtung variierender Zusammensetzung kann hergestellt werden, indem zunnächst TEOS in die Vakuum-Kammer eingelassen wird und mit einem Ionenstrahl (Argon 5 keV) und der Spaltblende ein Ende des Metalloxidfilms beschichtet wird. Während dann die Spaltblende über den Metalloxidfilm bewegt wird, wird das TEOS in der Kammer in immer stärkerem Maße durch Titanpropylat [$Ti(CH_3CH_2O)_4$] ersetzt, was zu der Bildung eines Mischoxids führt, bis am anderen Ende des Metalloxidfilms reines TiO_2 als Beschichtung entsteht.

Patentansprüche:

1. Gassensor für reduzierende oder oxidierende Gase
   a) mit mehreren dünnen gassensitiven Feldern bestehend aus einem halbleitenden Metalloxid-Dünnfilm, die
   b) jeweils mit zwei Elektroden verbunden sind und
   c) durch jeweils verschiedene Dotierung und/oder Beschichtung in Kontakt mit den reduzierenden oder oxidierenden Gasen unterschiedliche Leitfähigkeitsänderungen aufweisen;

   dadurch gekennzeichnet, daß
   d) die Felder eine durchgehende Fläche bilden,
   e) die durchgehende Fläche durch zwei bandförmige äußere Elektroden begrenzt wird,
   f) zwischen den äußeren Elektroden bandförmige innere Elektroden angeordnet sind, durch die die durchgehende Fläche in die Felder aufgeteilt ist.

2. Gassensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine solche Beschichtung vorgesehen ist, deren Durchlässigkeit für reduzierende oder oxidierende Gase sich zwischen den beiden äußeren Elektroden stetig verändert.

3. Gassensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine solche Beschichtung vorgesehen ist, die ein zu messendes Gas chemisch in ein reduzierendes oder oxidierendes Gas überführt.

4. Gassensor nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung in einer zur durchgehenden Fläche und zu den Elektroden senkrechten Ebene einen keilförmigen Querschnitt aufweist.

5. Gassensor nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Durchlässigkeit für reduzierende oder oxidierende Gase durch stetige Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung der Beschichtung erzielt ist.

6. Gassensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die durchgehende Fläche aus dem Metalloxid-Dünnfilm eine Dotierung aufweist, deren Zusammensetzung sich zwischen den beiden äußeren Elektroden stetig ändert.

7. Gassensor nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die durchgehende Fläche auf einer Seite eines plattenförmigen Substrats aufgebracht ist, und daß die andere Seite des Substrats eine Heizung mit mäanderförmig angelegten Wicklungen trägt, deren Fläche einem oder mehreren Feldern entspricht, wobei die Heizung den entsprechenden Feldern gegenüberliegt.

8. Gassensor nach einem der Ansprüche 1 bis 7 mit einer Vorrichtung zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der Felder, an die die Elektroden eines Feldes angeschlossen sind.

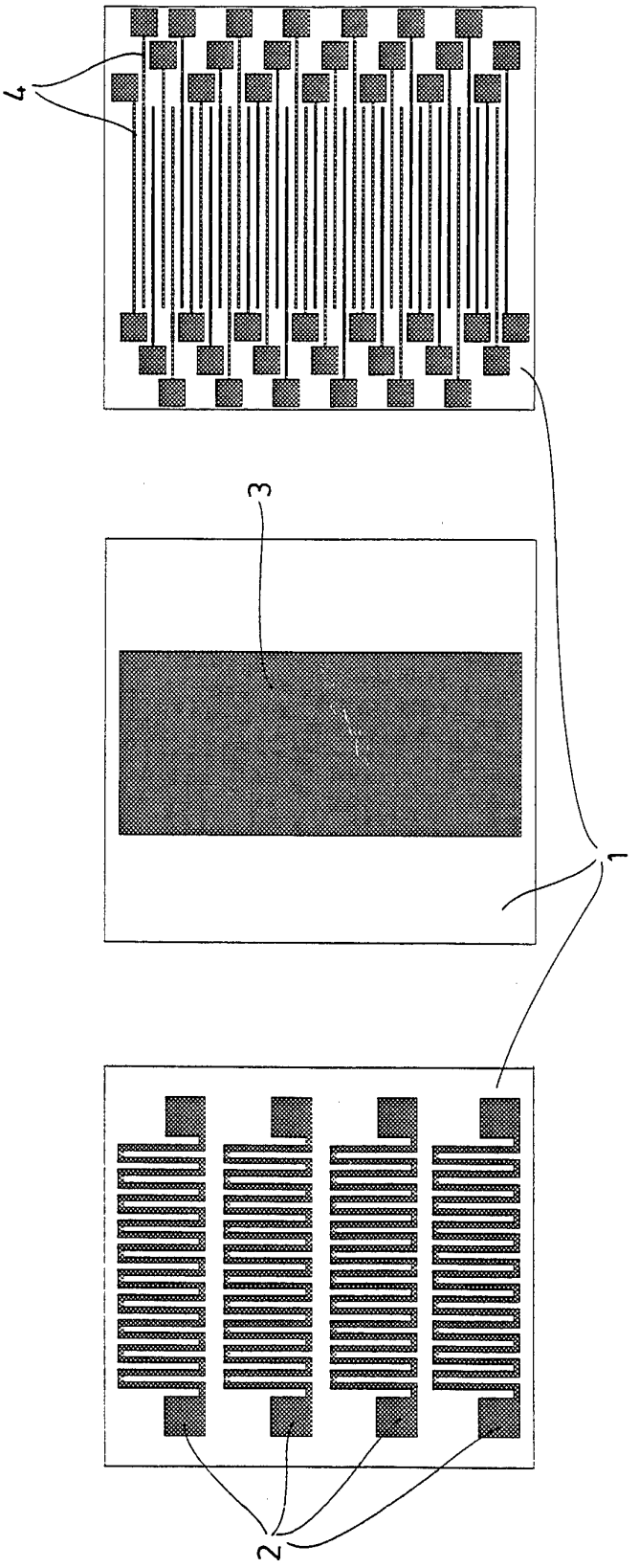


Fig. 1

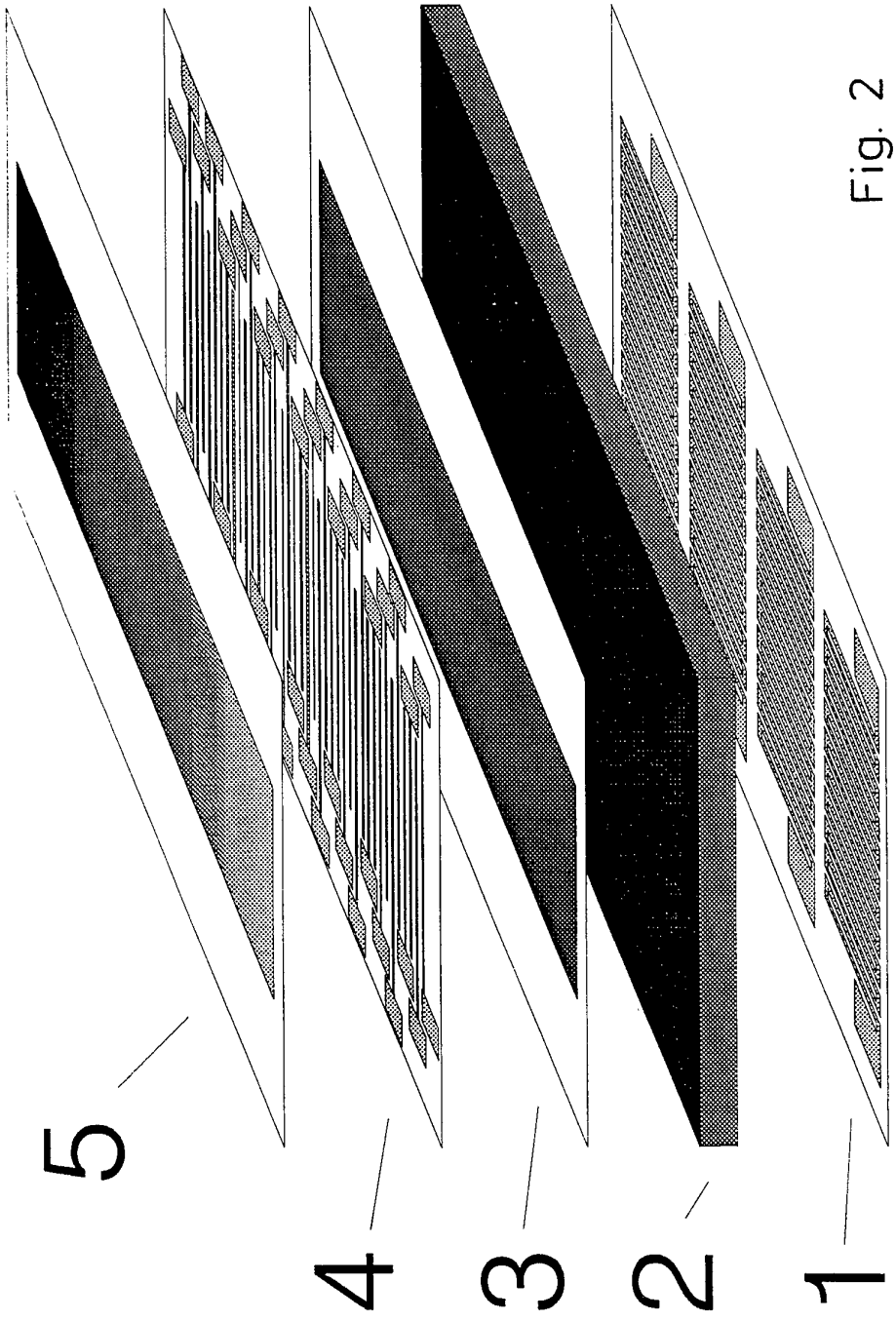


Fig. 2

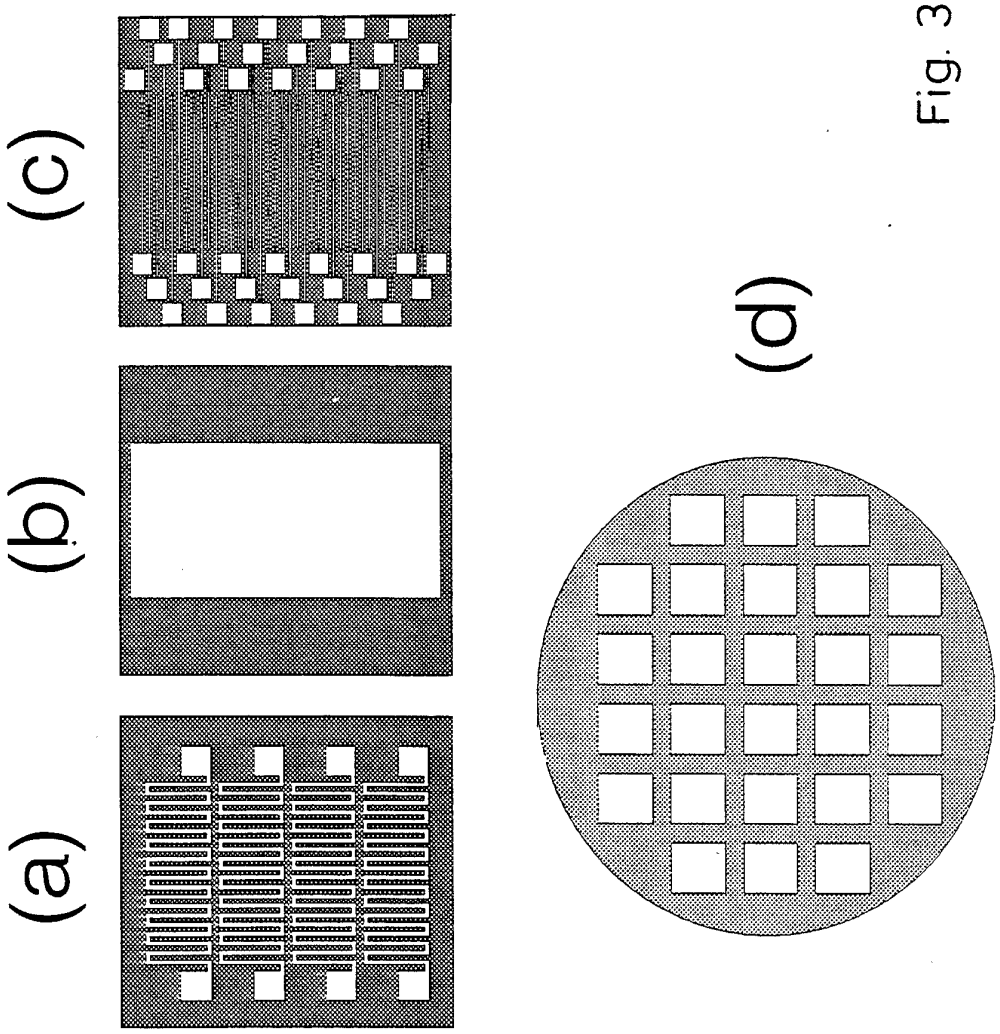


Fig. 3

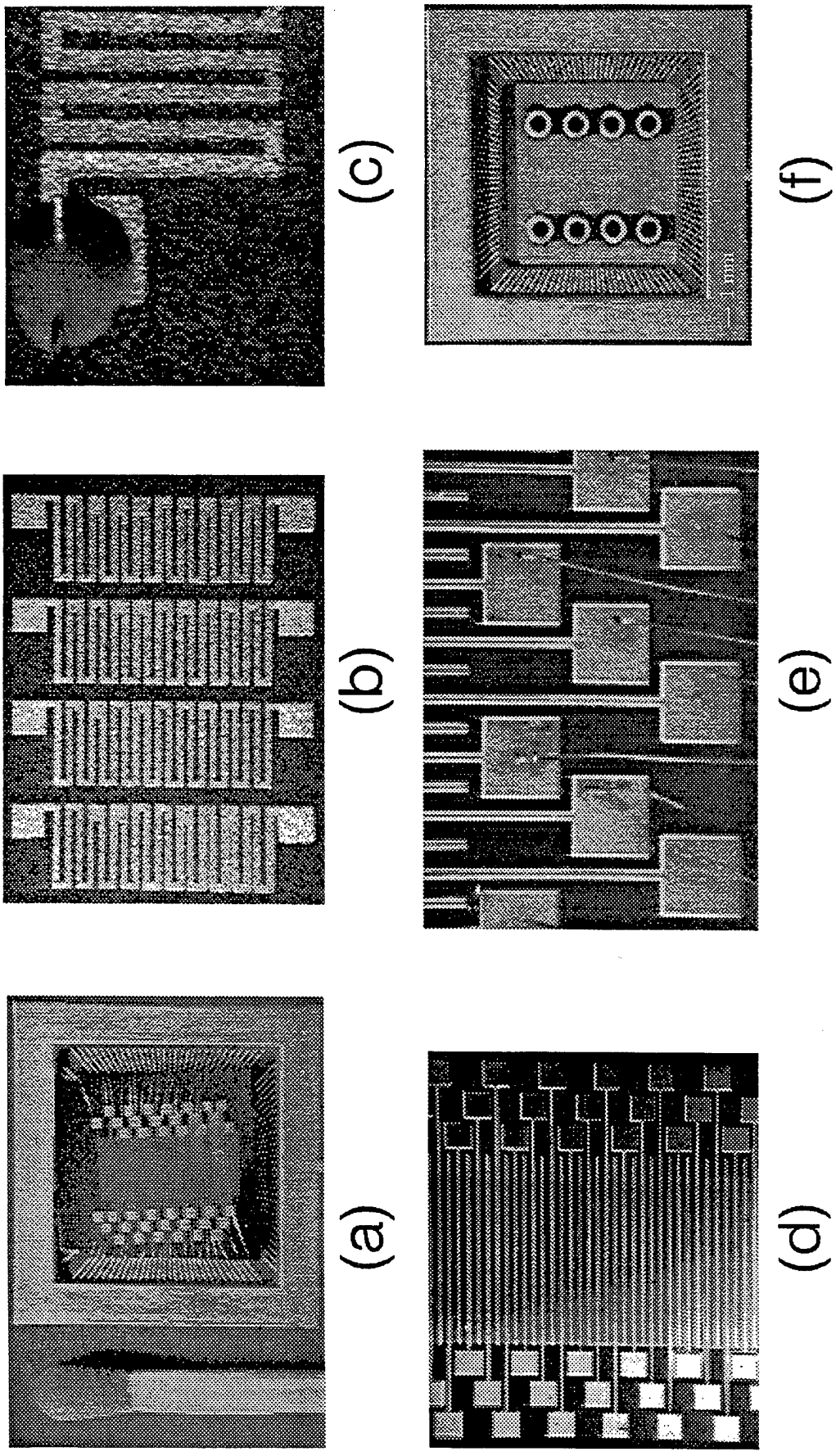


Fig. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interna al Application No
PCT/EP 95/01799

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 G01N27/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 364 315 (THOMSON-CSF) 18 April 1990 see abstract see column 11, line 3 - line 10 see figures 12,13 ---	1
A	US,A,4 457 161 (IWANAGA ET AL.) 3 July 1984 see abstract see column 4, line 11 - line 43 --- -/--	1

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
25 August 1995	01.09.95

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	KEMPF G.V.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interna il Application No
PCT/EP 95/01799

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SENSORS AND ACTUATORS, vol.13-14, pages 458 - 461 XIADONG WANG ET AL. 'An integrated array of multiple thin film metal oxide sensors for quatification of individual components in organic vapor mixtures' cited in the application see the whole document ---	1
A	SENSORS AND ACTUATORS, vol.12, pages 103 - 110 M. S. NAYAK ET AL. 'Transformed cluster analysis: an approach to the identification of gases/odours using an integrated gas-sensor array.' cited in the application see the whole document ---	1
A	GB,A,2 170 913 (DRAGERWERK) 13 August 1986 see abstract see page 2, line 5 - line 15; figure 1 -----	1,7

2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Interna l Application No
PCT/EP 95/01799

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0364315	18-04-90	FR-A-	2636737	23-03-90
		JP-A-	2115758	27-04-90
		US-A-	5017340	21-05-91
US-A-4457161	03-07-84	JP-A-	57066347	22-04-82
GB-A-2170913	13-08-86	DE-A-	3504498	14-08-86
		FR-A-	2577320	14-08-86
		JP-A-	61186847	20-08-86
		US-A-	4654624	31-03-87

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interna des Aktenzeichen
PCT/EP 95/01799

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 G01N27/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 G01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 364 315 (THOMSON-CSF) 18. April 1990 siehe Zusammenfassung siehe Spalte 11, Zeile 3 - Zeile 10 siehe Abbildungen 12,13 ---	1
A	US,A,4 457 161 (IWANAGA ET AL.) 3. Juli 1984 siehe Zusammenfassung siehe Spalte 4, Zeile 11 - Zeile 43 --- -/--	1

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zumVerständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
25. August 1995	01. 09. 95

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	KEMPF G.V.

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	SENSORS AND ACTUATORS, Bd.13-14, Seiten 458 - 461 XIADONG WANG ET AL. 'An integrated array of multiple thin film metal oxide sensors for quatification of individual components in organic vapor mixtures' in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1
A	SENSORS AND ACTUATORS, Bd.12, Seiten 103 - 110 M. S. NAYAK ET AL. 'Transformed cluster analysis: an approach to the identification of gases/odours using an integrated gas-sensor array.' in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1
A	GB,A,2 170 913 (DRAGERWERK) 13. August 1986 siehe Zusammenfassung siehe Seite 2, Zeile 5 - Zeile 15; Abbildung 1 -----	1,7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Interna les Aktenzeichen
PCT/EP 95/01799

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-0364315	18-04-90	FR-A-	2636737	23-03-90
		JP-A-	2115758	27-04-90
		US-A-	5017340	21-05-91
US-A-4457161	03-07-84	JP-A-	57066347	22-04-82
GB-A-2170913	13-08-86	DE-A-	3504498	14-08-86
		FR-A-	2577320	14-08-86
		JP-A-	61186847	20-08-86
		US-A-	4654624	31-03-87