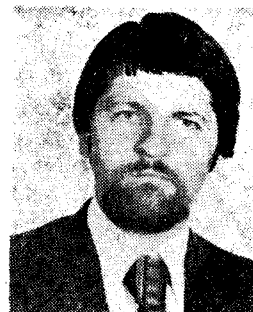


Kémiai érzékelők félvezetőkkel

Dr. MIZSEI JÁNOS
BME, Elektronikus Eszközök Tanszék



ÖSSZEFOGLALÁS

A cikk a félvezető alapú kémiai érzékelők néhány jelenlegi fejlesztési eredményét foglalja össze a Bad Nauheimben (NSZK) megrendezett „Sensoren-Technologie und Anwendung” c. konferencia alapján. Ezekkel a — tervezérlésű tranzisztor (MOS) vagy ellenállás típusú (homogén) — érzékelőkkel oldatok és gázok vizsgálhatók. A fejlesztés néhány fő tényezője: a felület módosítása az érzékelési tulajdonságok javítása céljából a technológiai folyamatok fejlesztése, gyakorlati és elméleti kutatások a szelektív érzékeléssel kapcsolatban. Fontos az érzékelő technológia és a mikroelektronika közötti kapcsolat is.

Bevezetés

Ez év márciusában a HTE kiküldetésében két kollégámmal együtt részt vettem a Bad Nauheimben (NSZK) a VDE által rendezett „Sensoren Technologie und Anwendung” c. konferencián. Ebben a cikkben a konferencián szerzett tapasztalataimról számolok be, melyeket szűkebb tématerületem, a félvezető alapú kémiai érzékelők körében szereztem.

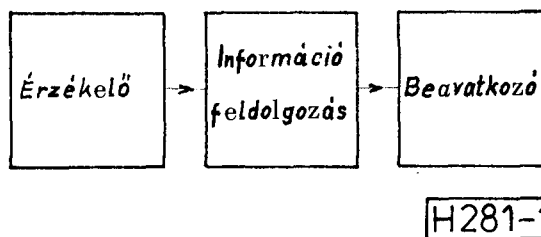
A konferencián főleg a Német Szövetségi Köztársaság e témával foglalkozó kutatói vettek részt, de egy-egy részterület összefoglaló előadásait a téma elismert szakértői tartották mint meghívott előadók. Ennek megfelelően a konferencia jelentősége túlmutat a szokásos, nemzeti szervezésű konferenciákon.

Az érzékelők és a mikroelektronika

Az érzékelők fejlődésében meghatározó a mikroelektronika szerepe. Részint sok technológiai eljárást ad át, részint pedig hozzájárul ahhoz, hogy az egyes érzékelőkből „intelligens érzékelő” rendszereket lehessen létrehozni. A természetben ilyen érzékelő rendszerek rendkívül magas fokon valósulnak meg. A magasabbrendű élőlények érzékelő rendszerei rendkívül összetett jelenségeket és ingereket képesek analizálni, de egyes baktériumok iránytűje, az amőba-társadalom „éhség jelei”, a homoki skorpiók rezgés érzékelése sem jelent kis teljesítményt [1]. Rendszertechnikai szempontból (1. ábra) a természet érzékelő rendszerei a mesterséges rendszerekhez hasonló felépítésűek. A ter-

Dr. MIZSEI JÁNOS
1976-ban szerzett villamosmérnöki oklevelet a Budapesti Műszaki Egyetem Villamosmérnöki Karának Elektronikai Technológiai Szakán. Tanulmányait nappali tagozatos szakmérnök hallgatóként folytatta, 1977-ben kutató-fejlesztő szakmér-

nöki diplomát, 1979-ben egyetemi doktori fokozatot szerzett. 1977 óta a BME Elektronikus Eszközök Tanszékén dolgozik, jelenleg mint adjunktus. Tématerülete: félvezető technológiája, fémoxid-félvezető alapú gáz szenzorok fejlesztése, félvezető vékonyrétegek vizsgálata.



1. ábra. Az elektronikus érzékelő-beavatkozó rendszer felépítése

mészet intelligenciáját a mesterséges rendszer az „információ feldolgozása” feliratú dobozka fejlesztésével érheti el. Itt lép be a mikroelektronika, melynek szédületes fejlődését az 1 megabit mennyiségű információ tárolására alkalmas félvezető memória árcsökkenésén mutatja be Wartmann [2], (ld. 1. táblázat).

Gondolatait kissé szabadjára engedve vázolja a háromdimenziós érzékelő rendszer kópét, melyben a szilícium hordozón egymás fölötti rétegekben helyezkednek el a rendszer elemei a kémiai illetve biológiai jelekre érzékeny FET érzékelő mátrixtól kezdve az analóg jelfeldolgozón, analóg-digitális átalakítón, RAM és ROM tárokon keresztül a processzor és interfész egységekig.

Működési elvek

A félvezető alapú kémiai érzékelők működése közös alapelven nyugszik, akár a MOS jellegű, akár az úgynevezett „homogén” ellenállás jellegű

1. táblázat

Az 1 megabites félvezető memória ára

1973	1 K IC tok,	1024 db	150 000 DM	családi ház
1977	16 K IC tok	64 db	10 000 DM	kisautó
1981	64 K IC tok	16 db	800 DM	hordozható TV vevő
1984	256 K IC tok	4 db	240 DM	kerékpár
1987	1 M IC tok	1 db	60 DM	férfi trikó

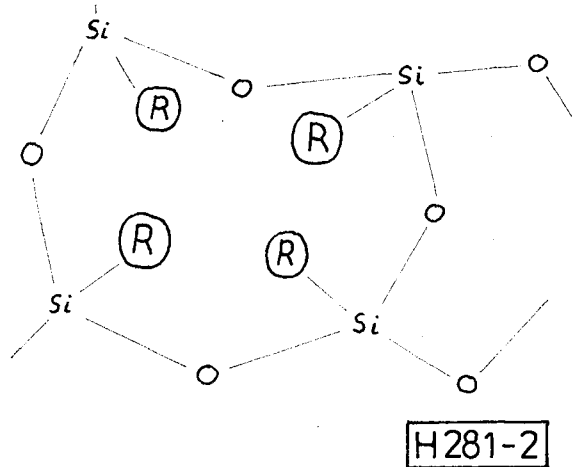
Beérkezett: 1986. XI. 5. (H)

érzékelőt tekintjük. Mindkét érzékelő típus lényegében egy kémiaileg érzékeny rétegből és félvezetőből áll, a MOS jellegű érzékelőkben az érzékelő réteg és a félvezető élesen elkülöníthető, a homogén gázérzékelő ellenállás esetében az érzékelő réteg egyben félvezető is. A működés során az eszközt körülvevő közeg hat a felületen elhelyezkedő érzékelő rétegre, megváltoztatja annak valamilyen elektromos tulajdonságát, s ez a félvezetőből készült eszköz valamely jellemzőjében is változást okoz. Az eredmény a MOS eszközök küszöb-feszültségében illetve a homogén félvezető ellenállásában bekövetkező változás lesz.

MOS kémiai érzékelők

Az MOS kémiai érzékelők tekintetében a fejlesztés a vezérlőelektródára felvitt, kémiaileg érzékeny anyagok területére irányul. Szerves anyagok és specifikus enzimreakciók felhasználásával szelektív bioérzékelő MOS tranzisztort készítettek [3], oldatokban való mérésre. Nátrium-alumínium-szilikát—szilícium-nitrid—szilícium-oxid rétegezett vezérlőelektród szerkezettel nátrium-ionokra szelektív érzékelőt készítettek [4].

A gázérzékelő MOS eszközök vezérlőelektródája rendszerint valamilyen katalitikusan aktív anyagból készül. Az elektróda alakjának megfelelő megválasztásával (strukturálás) nagyobb szerepet kaphat a működésben a gáz-vezérlőelektród-SiO₂ hármass határátmenet. Így olyan gázok érzékelésére is lehetőség nyílik, amelyek a vezérlőelektróda anyagán keresztül nem képesek áthatolni. Ilyen eszközre példa a bevágott Pd vezérlőelektródával készült MOS tranzisztor, amely szénmonoxid gáz érzékelésére használható [5]. Új lehetőség gáz-érzékelő tranzisztor készítésére az úgynevezett ORMOSIL (szerves gyökökkel módosított szilikát) alkalmazása. Az ORMOSIL szerkezetét a 2. ábra mutatja. Ezt az anyagot oldatból centrifugálással viszik fel a felületre, hasonlóan a fotoreziszt lakkozáshoz. A különböző szerves gyökök beépítésével valószínűleg más-más gázokra érzékeny MOS tranzisztorok készíthetők, a [6] szerzői a technikát kéndioxid érzékelő eszközön mutatták be.



2. ábra. Szerves gyökökkel (R) módosított szilikát szerkezeti vázlat

A gázérzékelő tranzisztor alaptípusa a Pd vezérlőelektródával készített MOS eszköz volt. További fejlesztése nemcsak a Pd réteg más anyaggal való helyettesítésével, hanem a Pd felületére felvitt módosító, szűrő anyaggal is lehetséges. Egy példa erre a zeolit réteggel borított Pd vezérlőelektródás MOS szerkezet [7]. A zeolit réteg a pórusok méretétől függetlenül nem befolyásolja az eszköz hidrogén iránti érzékenységét, de más gázok tekintetében a pórusok méretétől függően változik az eszköz viselkedése.

Gázérzékelő ellenállások

A gázérzékelő ellenállások felépítése és működése az elvi alapokat tekintve meglehetősen azonos, a konkrét megvalósítási forma azonban jelentős különbségeket mutat. Nem kétséges, hogy ezeknek az érzékelőknek piaci szempontból is sikeres alaptípusa a Taguchi szabadalmán nyugvó Figaro gázérzékelő, amely kerámia szintereit fém-oxidokból és katalitikusan aktív adalékokból készített gázérzékelő ellenállásból és egy fém spirálból áll. Ez utóbbi a megfelelő felületi hőmérséklet beállítását szolgálja. A Figaro érzékelőről (feltalálója után TGS-nek is nevezik) az évek során egyre több információ került napvilágra. Ezen a konferencián már nemcsak a korábbról már ismert, az alkalmazást segítő tények és adatok szerepeltek, hanem — valószínűleg a hosszú kutatási és alkalmazási tapasztalatok következményeként — az eszköz működésére, összetételére és további fejlesztésére vonatkozó elképzelések is [8]. A fejlesztés két alapvető tényezője az érzékelési karakterisztikák befolyásolása a gázérzékelő SnO₂ ellenállás Pt, Pd, illetve egyéb anyagokkal való adalékolásával, illetve az etil-szilikát kötőanyag kifejlesztése, amely az eszköz hosszú élettartamának alapja. A fejlesztés során a tiszta, illetve adalékolat ón-dioxid érzékelő ellenállástól eljutottak a vas-oxid, a titán-oxid, a cirkonium-dioxid érzékelőig. E két utóbbi az úgynevezett lambda érzékelő alapanyaga, amely tüzelőanyag-oxigén arány érzékelésre alkalmas. A vas-oxid érzékelő kifejezetten városi gáz érzékelésre, az ón-dioxid érzékelő (az adalékolástól függően) poláros vagy csak egyszerűen éghető gázok és oldószer-gázok kimutatására alkalmas. Japánban a gázfogyasztók mintegy fele, közel 20 millió háztartás használja ezeket az érzékelőket. Ennek is köszönhető a gázzal kapcsolatos, súlyos balesetek számának csökkenése. A további fejlesztési elképzelésekben helyet kapott a Si hordozón anizotróp marás segítségével kialakított igen kis elektromos fűtőteljesítményt igénylő mikroérzékelő, és a monolit félvezető páratartalom érzékelő, amely integrált formában hőmérőt is tartalmaz.

Világosan kivehető tehát a folyamat amely a kerámia csövecskétől, a fűtőspiráltól és a szinterezési technológiától (TGS) a monolit félvezető technológiák felé mutat.

A TGS a technológiát és az érzékelő ellenállás szerkezetét tekintve a vastagréteg érzékelők közé sorolható. Vékony, — és vastagréteg ón-dioxid ecetsav-gőz iránti érzékenységét, az érzékelési

folyamat természetét vizsgálják [9] szerzői. A vékonyréteget ónréteg oxidálásával, a vastagréteget szintereléssel készítették. Az érzékenység maximumát mindkét esetben 600—700 K felületi hőmérséklet körül tapasztalták. Ez a felületi hőmérséklet egyébként a gázérzékelők nagy többségére jellemző.

Az ón-dioxid rétegek általában ellenállás csökkenést mutatnak éghető gáz jelenlétében, vagy oxigén hiányában, nem meglepő tehát, hogy oxidáló atmoszférában ellenállásuk növekszik. Vékonyréteg ón-dioxid érzékelőt készítettek nitrogén-dioxid mennyiségi meghatározására [10], integrált, fűtésre és felületi hőmérséklet mérésére szolgáló ellenállásokkal. Az eszköz már 2 milliomodrész NO_2 megjelenésére ellenállásának kétszeresére növekedésével válaszol.

Oxidált szilícium hordozón a félvezető technológia eszköztárának teljes bevetésével cink-oxid, titán-dioxid és ón-dioxid vékonyréteg érzékelőket készítettek DIL (dual-in-line) tokozással [11]. A háromféle réteget tartalmazó integrált érzékelővel hulladékvíz feletti levegő oxigéntartalmát vizsgálták.

Platina és palládium adalékolású bárium-titanát kerámiát is fel lehet használni gázdetektor készítésére [12].

Végeredményben a stroncium-titanát tömb is ellenállás jellegű, érzékelő melyben a térfogati oxigén-transzportot vizsgálták [13]. Ez azonban a fém-oxid érzékelők magas hőmérsékleten működő ($T > 1000$ K) családjába tartozik. Ezen a hőmérsékleten az érzékelés már nem egy felületi reakció és a kémiailag változatlan tömb tartományok elektromos kapcsolatán alapszik, hanem az egész anyagmennyiség kémiai átalakulásán. Az ilyen érzékelőket általában oxigén mérésére használják.

A szelektivitás kérdése

A kémiai érzékelők körében kulcskérdés a szelektív érzékelés megvalósítása. Általában elmondható, hogy a felületen lejátszódó fizikai és kémiai folyamatok hasonlósága miatt az egyes érzékelők az anyagok bizonyos csoportjaira érzékenyek, a csoport egyes elemeire esetleg nem azonos mértékben. Szinte valamennyi, az érzékekkel kapcsolatos előadás, illetve cikk kitér a szelektivitás kérdésére, legtöbbször abban az irányban, hogy az érzékelő felület bizonyos módosításával milyen irányban lehet befolyásolni az érzékenységet.

Érdekes elvi kérdés, hogy korlátozottan szelektív érzékelők segítségével hogyan lehet az egyes kémiai komponensek mennyiségét meghatározni. Ha az érzékelők karakterisztikaiban és az egyes komponensek kimenő-jelre gyakorolt hatásában a linearitás érvényesülne, akkor a probléma egy lineáris egyenletrendszer megoldására egyszerűsödne. Ez a linearitás azonban — különösen nagy koncentráció-tartományban és egymással is reagáló anyagok esetén — nagyon nincs meg, így a szelektivitás felé egészen más irányban kell lépni. A járható út az, hogy a több érzékelőből felépített rendszert hitelesíteni kell az összes számításba vehető összetevőre, és az összes, esetleg előforduló

keverési arányra. Az analizálni kívánt minta mérésekor az érzékelők kimeneti jeleit valamilyen módon össze kell hasonlítani a hitelesítéskor előre felvett kimeneti jelekkel. Az elvet különböző zeolit szűrőkkel ellátott, palládium fémezéssel készült MOS rendszeren [14], illetve hat, különböző anyagú (SnO_2 , WO_3 , ZnO) és aktiválású (Pd, Pt) ellenállás jellegű érzékelőből integrált eszközön [15] mutatták be. Ez utóbbi hat érzékelő egyes kőolaj-származékokra adott jeleit összehasonlítottak egy nyúl agyához kapcsolt elektroda rendszer jeleivel is. Ily módon különböző szag-osztályokat határoztak meg, amelyekbe az ismeretlen minta egy alakfelismerési algoritmuson keresztül besorolható.

A szelektivitás megvalósítása tehát még szorosabbra fűzi az érzékelők és a mikroelektronika, valamint a számítástechnika kapcsolását. A szag-osztályok jellemzőit nyilván tárolni kell, és a meghatározáshoz szükséges algoritmust is számítógép valósítja meg (félvezető táruk, mikroprocesszor).

Következtetések

Az automatizált rendszerek iránti igény és az ilyen rendszerek egyre olcsóbb hozzáférhetősége egyre nagyobb jelentőséget ad az olcsó, kisméretű, kisműködésű, egyszerű, könnyen a rendszerhez illeszthető vagy integrálható kémiai érzékelőknek. A mikroelektronika és az érzékelők fejlődése közötti technológiai és rendszertechnikai kölcsönhatások most értek be annyira, hogy rövid időn belül integrált érzékelő rendszerek megjelenése várható.

A téma előzményeiről és hazai eredményeiről a [16]—[19] magyar nyelven megjelent közleményekből tájékozódhat az érdeklődő olvasó.

I R O D A L O M

- [1]—[15]: Sensoren-Technologie und Anwendung, VDE VERLAG GmbH, Berlin, 1986.)
- [1] H. Heywang: Intelligente Sensorsysteme in der Natur p. 9.
- [2] I. Ruge: Sensorik und Mikroelektronik, p. 24.
- [3] A. Nabauer, P. Berg, I. Ruge, F. Riedlberger: Ein Transducer für Biosensoren auf der Basis eines Feldeffekttransistors. p. 39.
- [4] M. Klein: Ionensensitiver Feldeffekttransistor mit Natrium-Aluminium-Silikatschicht zur Messung der Na^+ -Ionenkonzentration in wässrigen Lösungen p. 66.
- [5] K. Dobos und G. Zimmer: Gasempfindliche MOS-Strukturen p. 54.
- [6] H.-E. Enders, S. Drost, E. Obermeier: Gassensitive MOS-Feldeffekttransistoren mit Gate-Beschichtung aus Ormosil p. 60.
- [7] G. Horner, E. Lange, W. Albertshofer, F. Nuscheler: MOS-Gassensoren mit Zeolith-Filter-schichten p. 108.
- [8] K. Ihokura: Solid-state gas sensors in Japan p. 32.
- [9] U. Schnakenberg, W. Thoren, D. Kohl, J. Woitok, G. Heiland: Oberflächenreaktionen an SnO_2 -Schichten verschiedener Präparation beim Nachweis von Essigsäuredampf p. 73.

- [10] *J. Lagois, H. P. Geppen und W. Hagen*: Halbleitersensoren zur quantitativen Messung nitroser Gase p. 93.
- [11] *U. Lampe, J. Müller*: Integrierte Metalloxid-Sensoren für die Messung von Sauerstoffkonzentrationen im Abwasser p. 87.
- [12] *K. H. Härdtl, W. Kübler und J. Riegel*: Die Detektion von Gasen durch katalytische Verbrennung an halbleitender BaTiO₃-Keramik p. 97.
- [13] *K. H. Härdtl, A. Müller*: Die Kinetik des Sauerstofftransports im Volumen oxidischer Sensoren p. 103.
- [14] *R. Müller*: Gasanalyse mit nichtselektiven Sensoren p. 116.
- [15] *Akira Ikegami, Masayoshi Kaneyasu and Kazüji Yamada, Mitsuro Ai*: Olfactory detection using integrated sensor p. 122.
- [16] *Mizsei János, Kolonits Pálné*: Vastagróteg technológiával megvalósítható gázérzékelők. Mérés és Automatika, 32. évf. 1984. 4. p. 143—146.
- [17] *Mizsei János*: Félvezető alapú kémiai érzékelők I.: Diódák és ellenállások, Fizikai Szemle, 1985. 5. p. 182—187.
- [18] *Harsányi József*: Fém-szigetelő-félvezető szerkezetű kémiai érzékelők, Fizikai Szemle, 1985. 5. p. 187—191.
- [19] *Gaál Lajos*: Félvezető alapú gázérzékelő alkalmazási lehetőségei a környezetvédelemben, Mérés és Automatika, 24. évf. 1976. 11. p. 416—419.
-