

Óbudai Egyetem
Kandó Kálmán Villamosmérnöki Kar
Mikroelektronikai és Technológia Intézet



TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI DOLGOZAT

**MEMS TECHNOLÓGIÁVAL
ELŐÁLLÍTOTT GÁZÉRZÉKELEŐK MIKRO-
FŐTŐTESTEINEK VIZSGÁLATA**

Szerző: **Jelinek Éva**
Villamosmérnöki szak 4. félév

Konzulens: **Csikósné Dr. Pap Andrea Edit**
Tudományos munkatárs
MTA TTK MFA MEMS Laboratórium

Budapest, 2012

Tartalomjegyzék

Bevezető	3
1. Gázérzékelők	3
1.1 Gázérzékelés.....	3
1.2 Gázérzékelő típusok	4
1.3 A gázérzékelő szerkezete	5
2. MEMS technológia	8
3. Elektromigráció	10
3.1 Elektromigráció kialakulásának folyamata	11
3.2 Szerkezeti hibák, és geometria befolyása.....	11
4. Stabilitás vizsgálatok.....	14
4.1 TCR mérése.....	14
4.1.1 Előzetes mérések.....	15
4.2 Áramterheléses mérések.....	21
4.2.1 TG17-es, hőkezeletlen szeleten végzett mérések	21
4.2.2 TG9-es, hőkezelt szeleten végzett mérések.....	32
4.3 Platina vékonyréteg vizsgálata	42
4.3.1 Átlagos szemcseméret meghatározás	42
4.3.2 Rétegszerkezet vizsgálata.....	44
5. Eredmények összefoglalása.....	46
Summary	47
Köszönetnyilvánítás	48
Irodalomjegyzék.....	49

Bevezető

Hétköznapijainkban számos olyan mérgező, szennyező, illetve robbanásveszélyes gáz keletkezik háztartásokban, ipari környezetben, közlekedésben, melyek monitorozása elengedhetetlen környezetünk és egészségünk védelmének szempontjából. A piacon kaphatóak erre alkalmas szenzorok, de nagy teljesítmény igényük és magas árak miatt, használatuk egyelőre korlátozott. Mindkét problémára megoldás a miniatürizáció, amelynek irányába számos kutatóhelyen és gyártónál folyik kutatás-fejlesztési tevékenység mind a mai napig.

1. Gázérzékelők

1.1 Gázérzékelés

A levegővel kevert éghető, ill. robbanásveszélyes gázok rendelkeznek egy alsó és egy felső robbanási határral, eközött a robbanási tartomány található. A környezet biztonságának meghatározásában az alsó robbanási határérték (ARH) a legfontosabb tényező. Az ARH, az éghető gáz koncentrációja a levegőben, amely még nem okoz robbanást. A környezet biztonságosnak tekinthető, ha az ARH értéke 20%-nál kisebb. [1] Ezért a robbanásveszélyes gázoknál a figyelmeztetés már 20-40%-os alsó robbanáshatár értéknél szükséges, ehhez elengedhetetlen a gázérzékelő biztonságos működése és megfelelő érzékenysége. [2]

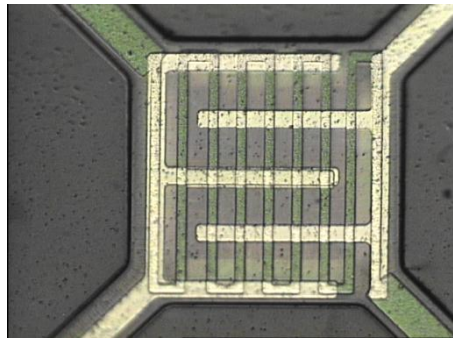
A Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézet Mikrotechnológia Osztályán végzett gázérzékelő kutatás-fejlesztés célja, hogy alacsony fogyasztású, kisméretű, nagymennyiségben olcsón gyártható félvezető alapú gázérzékelőket fejlesszen ki, robbanásveszélyes és egészségre ártalmas gázok jelenlétének érzékelésére. Ezen szenzorok elsődleges feladata, hogy olyan robbanásveszélyes gázok jelenlétére figyelmeztessenek, amelyek a legtöbb ipari és otthoni környezetben előfordulnak. [3]

A kutatás célja egy olyan gázérzékelő rendszer kialakítása, amely alacsony fogyasztás mellett (maximum 10mW) lehetővé teszi éghető gázok szelektív érzékelését. A gázérzékelők teljesítményfelvételének csökkentésére való törekvés maga után vonta a fűtőszál és a katalizátor réteg geometriai méretének csökkentését, mikrométer méretű tartományba. [3] A mikrométeres méretekkel jellemezhető, többnyire Si alapú technológiákra épülő MEMS (Micro Electro Mechanical System) szerkezetek, alkalmasak ennek megvalósítására, de egyes technológiai lépések kidolgozása, tökéletesítése, még szükséges ahhoz, hogy ezek az eszközök a nemzetközi előírásoknak megfelelően, megbízhatóan működjenek. [4]

1.2 Gázérzékelő típusok

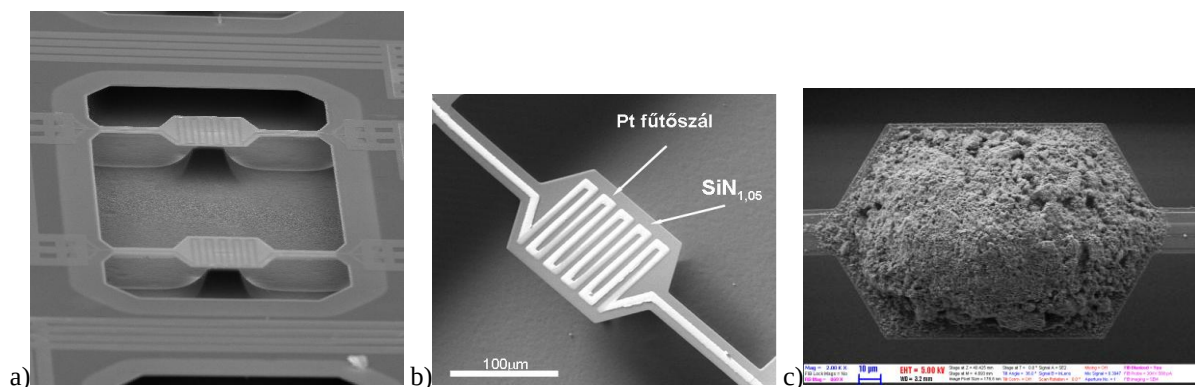
Az éghető gázok jelzésére alkalmas gázérzékelők két alaptípusa, a pellisztor, és az ún. Taguchi típusú érzékelő.

A *Taguchi* típusú érzékelők esetében a gázérzékelés mechanizmusa a fűthető alapra felvitt félvezető fém-oxid réteg ellenállás változásának mérésén alapul. A fémoxid-félvezető réteg elektromos ellenállásának változása követi a gázkörnyezet változásait. [4]



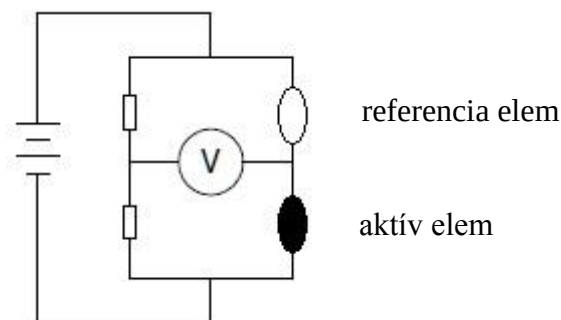
1. ábra: MFA-ban kialakított Taguchi típusú gázérzékelő szenzor, aktív zónájának optikai mikroszkópos képe. [4]

A *pellisztor* működésének alapja, hogy az éghető gázok égésekor felszabaduló hő mérése, megfelelő körülmények között alkalmas a gáz koncentrációjának mérésére. Katalizátor jelenlétében az égés szabályozottan, a gáz lobbanáspontjánál alacsonyabb hőmérsékleten játszódik le. [3] A chip, két platinából készített mikroméretű fűtőtestet tartalmaz, hidas, vagy membrános felfüggesztésben. Az egyik fűtőtest referenciaként szolgál, a másik aktív elemként. A fűtőszálra katalizátor anyagot visznek fel, ami felmelegített állapotban aktív felületet képez az éghető gáz számára. A két mikro-fűtőtest azonos munkaponti hőmérsékletre van felfűtve. [4]



2. ábra: Az MFA-ban korábban létrehozott pellistor típusú gázérezéklőről készült pásztázó elektronmikroszkópos felvételek a) mikro-fűtőtest pár (hidas felfüggesztéssel) b) fűtőtest felülnézeti képe c) fűtőtest aktív anyaggal [4]

Az érzékelni kívánt gáz jelenlétében a katalizátor felületén felgyorsul a gáz oxidációja, ez megemeli a fűtőtest hőmérsékletét, nő a platina ellenállása, ami Wheatstone hidas kapcsolásban arányos feszültség változást okoz, így közvetlenül mérhető. [5]



3. ábra: Wheatstone hidas kapcsolási elrendezés [4]

Mindkét szenzor típusnál problémát jelent, a Pt fűtőszálak ellenállásának időbeni változása, ami hőkezelés hatására stabilizálódni látszik ugyan, de megoldásra vár. Emellett az egyes rétegek rossz tapadása, a perforált membránban (vagy hidakon) ébredő termomechanikai feszültségek miatt az érzékelők idő előtt tönkremehetnek. [4]

Mindezen, a mikrotechnológiai megmunkálást és működési stabilitást érintő buktatók mellett, a katalizátor anyagok fejlesztése is kulcsfontosságú. Ebben a témakörben az aktív anyag öregedésével, érzékenységeinek csökkenésével is számolni kell. [4]

1.3 A gázérzékelő szerkezete

Az MFA MEMS laboratóriumában jelenleg a pellisztor típus fejlesztése zajlik, egy külföldi cég megrendelésére. Mivel a projekt folyamatban van, az érzékelő pontos geometriáját nem közölhetem.

A gázérzékelő chip mérete, mindössze 1x1 mm. Kulcsfontosságú eleme a magas hőmérsékleten működő platina mikro-fűtőtest, amelyet a szilícium szelet előoldalán alakítanak ki, megfelelő rétegleválasztási és maratási eljárások segítségével (lift-off, spin-coating). [6] A jobb hőszigetelés és hatékonyabb energiafelhasználás érdekében ezek a mikro-fűtőtestek egy üreg felett vannak elhelyezve amit tömbi mikromechanikai megmunkálással lehet kialakítani a Si-ban.

A korábbi érzékelőkben – mindkét típus esetén - hidas felfüggesztést alkalmaztak. Ennek kialakítására először pórusos szilícium segédreteget alakítottak ki lokálisan anódos elektrokémiai marással, majd azt szelektív, nedves kémiai marással eltávolították. Ebben az eljárásban problémát okozott az alkalmazott marószerek agresszív (pl. HF) tulajdonsága, ami károsította a már kialakított szerkezetet (Pt réteg, perforált membrán rétegszerkezete, stb.), illetve az is, hogy a pórusos szilícium szelektív marása nem volt mindig tökéletes (alul marás vagy éppen túlmarás lépett fel).

Az intézet a közelmúltban egy olyan berendezéssel gyarapodott, ami lehetővé teszi a Si tömbi megmunkálását pórusos segédréteg alkalmazása nélkül, hátoldali szelektív marással. Ez a berendezés a DRIE (Deep Reactive Ion Etching). Ennek alkalmazásával egy nem perforált membránon alakítható ki a szükséges Pt fűtőtest és kiküszöbölhetőek az előbb említett nedves kémiai eljárások negatív hatásai. Természetesen a hidas kialakítás így is megoldható lenne, de a mechanikai stabilitást egy egybefüggő membrán jobban biztosítja.

Természetesen a megfelelő mechanikai tulajdonságok feltárására számítógépes modellezés és nagyon sok előkísérlet folyt, amik során alapvető szempont volt a termomechanikai stabilitás biztosítása és a működési feltételek biztosítása a legenergiatakrékosabb módon. Így találták meg a megfelelő membrán geometriákat (alakzat és méret), valamint a kvázi mechanikai feszültségektől mentes membrán-rétegszerkezetet. Ez a rétegszerkezet, termikus szilíciumdioxid, szilíciumnitrid, illetve CVD oxid rétegekből épül fel. Egy termikus szilíciumdioxidból álló membránban nyomófeszültségek, míg a szilíciumnitridből készült membránban húzófeszültségek lépnek fel, ezért a megfelelő vastagság arányokkal, és a rétegek megfelelő szerkezetével, el lehet érni egy kvázi feszültségmentes membránt, ami a szerkezet stabilitásában fontos tényező.

Továbbá a nemesfém alapú vékonyrétegek, mint a platina, nem tapadnak jól a szilíciumdioxid, vagy szilíciumnitrid rétegre, ezért a platina megfelelő tapadását a membránra, egy elősegítő köztes réteg szükséges. [7] Ilyen pl. a TiO_x , amit az MFA-ban rutin szerűen alkalmaznak.

Az előállítás technológiai folyamata: [8]

- termikus oxidáció
- szilíciumnitrid leválasztása (LPCVD-Low Pressure Chemical Vapor Deposition)
- oxid leválasztás (CVD)
- fotolitográfia a lift-off technikához: - fűtőtestek kialakítása
- Ti majd Pt leválasztás
- lift-off
- oxid leválasztás (CVD)
- fotolitográfia: - pad-ek kialakítása
- oxid réteg kémiai marása
- hőkezelés: 900°C-on, 30 perc levegőben
- hátoldali Al leválasztás
- fotolitográfia: ablak nyitás a DRIE művelethez
- hátoldali DRIE (az előoldalt lakkréteg védi)

Két Si szelet készült ezzel a technológiai folyamattal, TG9 és TG17 sorozatszámmal ellátva. A kettő közötti különbségek:

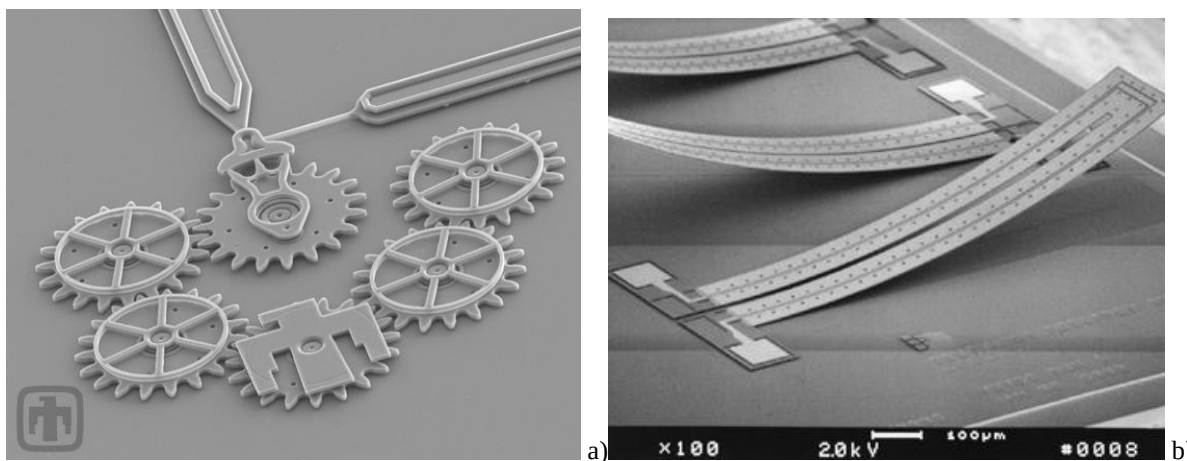
- TG9-es szeleten megtörtént a 900°C-os kályhás hőkezelés, míg a TG17-esen ez a lépés kimaradt.
- TG17-es szelet membrán-szerkezetének legalsó, termikus oxid réteg vastagsága 2,5x vastagabb, a TG9-es szelet alsó oxidrétegének vastagságánál.

A számítógépes modellezések és előkísérletek eredményeképpen, 4 féle membrán geometria lett kiválasztva: 260 μm átmérőjű kör, 260 μm oldalú négyzet, 300 μm átmérőjű kör, és 300 μm oldalú négyzet. A szeleteket 4 felé osztva, egy-egy negyedben más-más membrán geometriát készítettek el, így mind a két típusszámú szeleten, mind a négy féle membrán geometria megtalálható.

2. MEMS technológia

A Mikro-Elektro-Mechanikus-Rendszerek (MEMS - Micro Electro Mechanical Systems), magába foglalja a miniatürizált mechanikai és elektronikus elemek közös hordozón való megvalósítását, és az ezek előállítására használt mikroelektronikai és mikromechanikai megmunkálási technológiákat. Egy MEMS szerkezet méreteiben igen változó lehet, a mikrométerestől a milliméterig terjedő tartományban. [9] Típusában lehet egyszerű, mozgó elemeket nem tartalmazó rendszer, pl.: egyik végén befogott rezgő lemez: ezen alapulnak a gyorsulásmérők és rezgésérzékelők. Lehet nagyon komplex elektromechanikus rendszer, több mozgó elemmel: fogaskerékkel, szivattyúkkal, szelepekkel, stb., amik mozgását integrált áramkör vezérli.

Az elektronikában használt eszközök a MEMS technológiában is megtalálhatóak, miniatürizált struktúráként: érzékelők, beavatkozók, jelalakítók és különböző mechanikai elemek. [10]



4. ábra: a) mozgó fogaskerék rendszer [11], b) MTA TTK MFA MEMS Laboratóriumában készült, egyik végén rögzített rezgőnyelv (cantilever)

A MEMS-ek fejlődése igen gyors, bár sok területen még csak laboratóriumi kísérletek és eredmények vannak, mégis sok célra készítenek ilyen eszközöket. [10] Az utóbbi évtizedekben a kutatás-fejlesztés területén nagy számban állítottak elő mikroszenzorokat majdnem minden érzékelési módra, pl: hőmérséklet, nyomás, mágneses mező, vegyi anyagok, sugárzásmérés, stb. Ugyanígy a beavatkozók területén is számos MEMS eszközt fejlesztettek: mikroszelepeket gázok és folyadékok áramlásának irányítására mikrofluidikai alkalmazásokban, optikai kapcsolókat és tükröket fénysugarak átirányítására vagy szabályozására, rezonátorokat, stb. [9]

Mindezeket figyelembe véve, a méretcsökkenésnek számos előnye van:

- Nagyobb teljesítmény érhető el, mivel a rendszer működéséhez szükséges idő a rendszer lineáris méreteivel arányosan csökken, így a tízedére kicsinyített rendszer sebessége tízszeresére nőhet.
- A hatásfok szintén növelhető. Az anyagköltség a méretek miniatürizálásával jelentősen csökken, így tervezésnél nagyobb az anyagválasztás szabadsága. Egy eszköz a drága, de jó tulajdonságú anyagokból is viszonylag olcsón, és nagy számban felépíthető.
- Nagyobb pontosságot tesz lehetővé. Pl.: hőmérséklet hatására bekövetkező torzulások, méretváltozások, mechanikai rezgések zavaró hatása egyre kisebb jelentőségű.

[10]

A felmerülő piaci igények adnak mind újabb és újabb kihívást, feladatot a MEMS kutatás és fejlesztés területén, aminek kiszolgáláshoz a mikroelektronikai technológia fejlődése elengedhetetlen feltétel. Ez magába foglalja a szabványos integrált áramkör gyártási technológiákat, amelyekhez illeszkednie kell a mikromechanikai elemek kialakításának technológiájának (pl. tömbi mechanikai megmunkálás), így egyszerre lesznek megvalósíthatók az elektromechanikai rendszerek.

Az utóbbi évtizedek mikroelektronikai forradalma a szilícium és vegyületeinek kiváló villamos és technológiai tulajdonságain alapul. A Si előnye a kedvező elektromos, mechanikai és termikus tulajdonsága. Hőtágulási együtthatója kicsi, ezért stabil szerkezetek kialakítására alkalmas. [10] Alapvetően ez az oka annak, hogy a miniatürizált eszközöket szilíciumhordozón alakítják ki, a már mikroelektronikában megismert technológiákkal, azzal a különbséggel, hogy a Si hordozót harmadik dimenzióban is alakítják. [9]

A technológia két nagy csoportja a felületi, és tömbi mikromechanika. Előbbi a felületre leválasztott rétegekkel, utóbbi a hordozó megmunkálásával kapcsolatos. A technológia fejlődésében nagy jelentőségű a marási technikák fejlődése: az irányfüggő nedves kémiai marás, anizotróp, izotróp marási profilok alkalmazása, plazmamarás, ionmarás, szelektív marás és az ezeken alapuló berendezések fejlődése. [10]

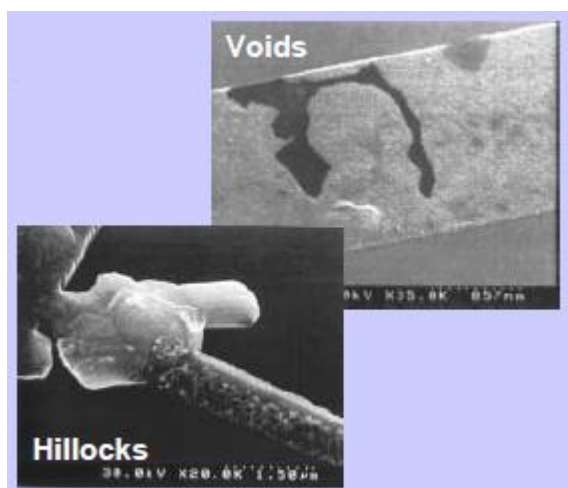
A MEMS technológia egyik kritikus lépése az elkészült elemek tokozása. A klasszikus mikroelektronikában használt szabványos tokok többnyire nem használhatók ezeknek az eszközöknek tokba szerelésére. Problémának számít az eszközök és működési elvek sokfélesége, és ezek következményeként minden eszközre egyedi tokozási eljárást kell kidolgozni, ami nehezíti a technológia automatizálását. [10]

3. Elektromigráció

Az elektronikus rendszerek egyik fontos jellemzője a megbízhatóság. Az áramkörök folyamatos méretcsökkenése, a szerkezetek miniaturizálása, olyan problémákat vetnek fel, amik makro-méreteken eddig elhanyagolhatóak voltak. Ezek az újabb tényezők csökkentik az elektromos eszközök megbízhatóságát. Az elektromos vezetőkben történő anyagvándorlás is ezek közé a tényezők közé tartozik, amit kisebb méreteken már nem lehet figyelmen kívül hagyni. [12]

Az anyagvándorlás, szilárd testekben létrejövő, kényszerített anyagmozgatási mechanizmus. Ezt okozhatják különböző hatások: kémiai diffúzió, hőmérsékletváltozás, mechanikai igénybevétel, vagy elektromos mező. Az elektromos mező hatására történő anyagtranszportot nevezzük elektromigrációnak. [12]

Amikor áram halad át a vezetőkön, a mozgó elektronok és a fémrács ionjai között kölcsönhatás lép fel, ez az ún. elektronszél. A szemcsehatárokon lévő ionokat, ez az elektronszél mozgásra kényszeríti az áramló elektronokkal. Idővel a sodródó fém ionok, bizonyos helyeken (különösen a szemcsehatároknál) felhalmozódnak, és ún. halmok alakulnak ki. Ahonnan pedig az ionok kisodródhatnak, ott lyukak keletkeznek. A halmok és lyukak, tovább nőhetnek, illetve összekapcsolódhatnak, ezzel hibát okozva a vezetőkben, azaz magában az eszközben. [12] A halmok rövidzárat eredményezhetnek, pl. szomszédos vezetősávokkal "összenőve", vagy vékonyrétegű eszközökben áttörhetnek passziváló-, ill. védőrétegeken. Ezzel szemben a lyukak szakadást okozhatnak. A lyukak általi vezetősáv szakadások sokkal hamarabb jelennek meg, mint a halmok okozta rövidzár, ezért az elektronikus eszközök, elektromigráció által történő meghibásodását főleg ez okozza. [13]



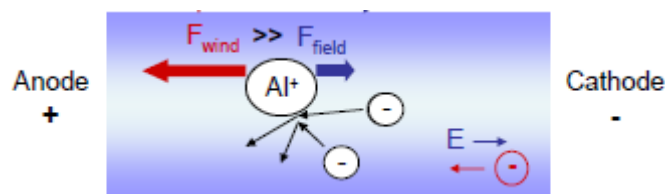
5. ábra: Integrált áramkörökben kialakult lyukak, illetve halmok [12]

Egyenáram esetén, mikor az áram iránya hosszú ideig konstans, nagyobb az esély elektromigráció kialakulására. Váltakozó áram esetén az anyagáramlás is változik az áram

irányának megfelelően, így a halmozódásokban, ill. lyukak kialakulásában van egy bizonyos mértékű kompenzáció, ebben az esetben nem számottevő az elektromigrációs folyamat. [12]

3.1 Elektromigráció kialakulásának folyamata

A vezetõn átfolyó áram hatására két erõ alakul ki, amiknek minden egyes fémion ki van téve a vezetõben. (6. ábra) Egyik az elektromos mezõ által generált, állandó irányú és nagyságú elektrosztatikus erõ, F_{el} . Iránya megegyezik az elektromos mezõ irányával. A pozitív fémionok, a vezetõ negatív elektronjai által, bizonyos mértékben védettek, így ez az erõ többnyire elhanyagolható. Másik az elektronszél által létrejött erõ, $F_{szél}$, mivel a mozgó elektronok, és fémionok közötti ütközés következtében impulzus átadás történik. Ennek iránya megegyezik az áram irányával, ellentétes az elektrosztatikus erõvel. Az elektronszél generálta erõ sokkal nagyobb az elektrosztatikus erõnél.



6. ábra: Elektromos vezetõben, az átfolyó áram hatására létrejövõ erõk [12]

Egy homogén kristályszerkezetben az egységes atomrács miatt alig történik ütközés. A szemcsehatároknál azonban ez a szimmetria megbomlik, a fém atomtörzsek gyengébben kötõdnek a rácsszerkezetbe, így itt sokkal élénkebben zajlik az impulzus átadása. Elektromigráció akkor jön létre, ha az elektronszél elér egy bizonyos erõsséget, amivel a mozgó elektron kellõ lendületet átadva a fémionnak, kiszakíthatja a rácsból, és tovább sodorhatja az áramló elektronokkal. [12]

3.2 Szerkezeti hibák, és geometria befolyása

Elektromigráció okozta sérülés elõször a kristály struktúrális hibánál jelentkezik, atomhiányoknál és felhalmozódásoknál, ami fõleg a szemcsehatárokon figyelhetõ meg. [13] Ezért az elektromigráció erõsen függ a szemcsék méretétõl, alakjától, és ezek eloszlásától az anyagszerkezetben. [12]

Kisebb szemcseméretnél, a vezetõben több fémion helyezkedik el a határfelületen, ezért nagyobb az anyagvándorlás mértéke. Több eséllyel keletkezik sérülés a nagyobb és kisebb szemcsézettség határvonalainál. Ha az áram a nagy szemcseméretbõl a kisebb felé halad, sokkal gyorsabban sodródnak ki ionok, mint amennyi felhalmozódna, így lyukak alakulnak ki. Ellentétes esetben több ion halmozódik fel, mint amennyi távozik, ezért itt halmok jelennek meg. [12]

Fontos befolyásoló tényezők a hőmérséklet és az áramerősség is. Ezt az összefüggést szemlélteti az alábbi empirikus egyenlet, melyet J.R. Black határozott meg:

$$MTTF = \frac{A}{J^n} \cdot \exp\left(\frac{E_a}{k \cdot T}\right)$$

ahol: MTTF (Mean Time To Failure): az áramkör várható meghibásodásának ideje,

A: a vezető keresztmetszete,

J: áramerősség,

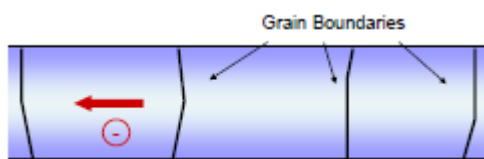
T: hőmérséklet,

E_a : az elektromigráció aktiválódási energiája,

k: Boltzmann állandó,

n: arányossági tényező - általában $n=2$ (Black szerint)

A vezetősáv szélessége közvetlen hatással van az áramerősségre. Minél szélesebb ez a vezetősáv, ugyanakkora áramsűrűségnél, annál kisebb az áramerősség, ezért nagyobb a vezető ellenállása az elektromigrációval szemben. Kivétel, ha a sáv szélessége az átlagos szemcseméret alatt van, ez az ún. bambusz szerkezet. (7. ábra) Ekkor a szemcsehatár merőleges a vezetópályára, ami kedvező az átfolyó áramnak, mert így a kevesebb szemcsehatár jelenléte miatt csökken az anyagtranszport, és ez növeli a megbízhatóságot. Ebben a szerkezetben nő az ellenállás az elektromigrációval szemben, annak ellenére, hogy nagyobb az áramsűrűség. [12]

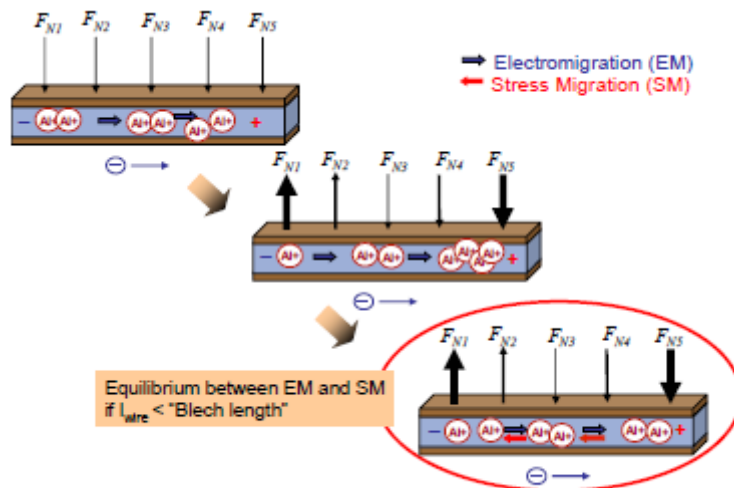


7. ábra: bambusz szerkezet [12]

Elektromigráció kialakulásának oka lehet még a szerkezet geometriája. Pl.: vezetősáv elvékonyodása, furatok, vagy sarkok, ahol az áramerősség megnövekszik, növelve a hőmérsékletet, aminek hatására ionok halmozódhatnak fel. [13]

Továbbá a vezető hosszának van egy kritikus mértéke, az ún "Blech hossz", ez alatt az elektromigráció nem okoz hibát az áramkörben. Ilan Blech figyelte meg, hogy az anyagtranszport által kialakított lyukak és halmok hatására, külső erők kezdenek hatni a vezetőre. [12]

Az áramiránnyal megegyezően, a katódnál lyukak, míg az anódnál halmozódás lép fel, ezért a katódra nyomóerők kezdenek hatni, az anódnál húzóerők jelennek meg. [14] A vezetőben lévő atomok kiegyensúlyozni akarják ezeket a külső mechanikai igénybevételeket, így az elektronszéllel ellentétes irányú anyagáramlás indul meg. Ez addig tart, amíg a két migrációs folyamat ki nem egyenlítődik. Ezt a folyamatot a 8. ábra szemlélteti. [12]



8. ábra: Az elektromigráció, és a létrejövő mechanikai feszültségek miatt fellépő migráció kiegyenlítődése [12]

4. Stabilitás vizsgálatok

4.1 TCR mérése

Minden anyag tanúsít bizonyos mértékű ellenállást az áramló töltéshordozókkal szemben, nem biztosítja a töltéshordozók akadálytalan elmozdulását, hanem azok mozgásával szemben ellenállást tanúsít. Az anyagoknak ezt a tulajdonságát elektromos ellenállásnak, idegen szóval rezisztenciának nevezik. A rezisztencia függ a vezető anyagi minőségétől, méretétől, és hőmérsékletétől. [15]

Az ellenállás hőmérséklet függését két alapvetően különböző fizikai folyamat okozhatja:

- A hőmérséklet emelkedésével növekszik az áramló elektronok és a fémekben található ionok ütközéseinek száma, ezáltal csökken az elektronok mozgási sebessége, vagyis csökken az áramerősség, ez pedig az ellenállás növekedését jelenti. [16]
- A hőmérséklet emelkedésével a vezető térfogatában növekszik a szabad elektronok és ionok száma, ami áramerősség növekedést okoz, ez az ellenállás csökkenését jelenti. [16]

Attól függően, hogy melyik ok kerül túlsúlyba, a hőmérséklet emelkedésével növekszik a vezető ellenállása (fémek), vagy csökken (félvezetők, oxidok). [16]

A vezetők ellenállásának hőmérséklettől való függését a hőmérsékleti tényezővel adják meg (TCR - Temperature Coefficient of Resistance).

A TCR megmutatja, hogy mennyivel változik meg a vezető ellenállása 1°C-os hőmérséklet változás hatására. [15]

A szobahőmérséklet közelében a vezetők rezisztivitása lineáris függéssel közelíthető:

$$R = R_0 [1 + \alpha (T - T_0)]$$

ahol R_0 a kezdeti ellenállás értéke T_0 szobahőmérsékleten, R az ellenállás T hőmérsékleten, α az ellenállás hőmérsékleti együtthatója.

Pontosabban írja le a hőmérsékletfüggést az alábbi képlet:

$$R = R_0 [1 + \alpha (T - T_0) + \beta (T - T_0)^2]$$

A legtöbb esetben azonban a β hőkoefficiens értéke több nagyságrenddel kisebb az α hőmérsékleti együtthatónál, ezért ezt az összefüggést a gyakorlatban csak igen ritkán alkalmazzák. A képletekben szereplő α dimenziója 1/°C. [15]

Az ellenállás szenzorok közül a platina alapú a legelterjedtebb, megbízhatósága és tágméréstartománya (200 ~ 600 °C) miatt. Először csak hőmérséklet mérésére használták, majd az idők során több fizikai mennyiség mérésére (visszavezetve a hőmérséklet mérésre) dolgoztak ki szenzorokat. [6]

A fenti összefüggést platina esetén a következő képlettel lehet közelíteni:

$$R = R_0[1,0036 + 36,79 \cdot 10^{-4} \cdot T]$$

A gázérzékelő esetében, hőmérséklet változás hatására létrejövő ellenállás változáson alapul az érzékelés, ezért fontos a hőmérsékleti tényező ismerete. Minél nagyobb a fűtőszál ellenállásának megváltozása, adott hőmérsékletváltozás következtében, annál nagyobb a TCR, és annál nagyobb felbontású az érzékelés, vagyis érzékenyebb az eszköz. Továbbá a későbbi mérésekben, közvetlenül nem mérjük a fűtőszál hőmérsékletét, azt a TCR értékéből számoljuk ki.

Az első mérési sorozatban azt vizsgáltuk, hogy az RF porlasztással készített TiO_x/Pt fűtőszál ellenállás értéke és hőmérsékleti együtthatója hogyan változik egy utólagos hőkezelés (PDA – Post Deposition Annealing) hatására. A mérést olyan szerkezeteken végeztük, amelyeken – az egyszerűsített mintakészítés miatt - a membrán alól még nincsen kimarva a Si. A termikus SiO_2 -vel borított Si szeleten a fűtőszálak lift-off technikával készültek. A passzíváló CVD oxid leválasztása és a kontaktus helyek kimarása után, a szeletet négy részre vágtuk, és a negyedek különböző hőkezelést kaptak.

A negyedek típuszáma, és hőkezelés mértéke:

- DCPt 10/1 : hőkezeletlen negyed
- DCPt 10/2 : 600°C-on, 30p-ig levegőben hőkezelt negyed
- DCPt 10/3 : 800°C-on, 30p-ig levegőben hőkezelt negyed
- DCPt 10/4 : 900°C-on, 30p-ig levegőben hőkezelt negyed

4.1.1 Előzetes mérések

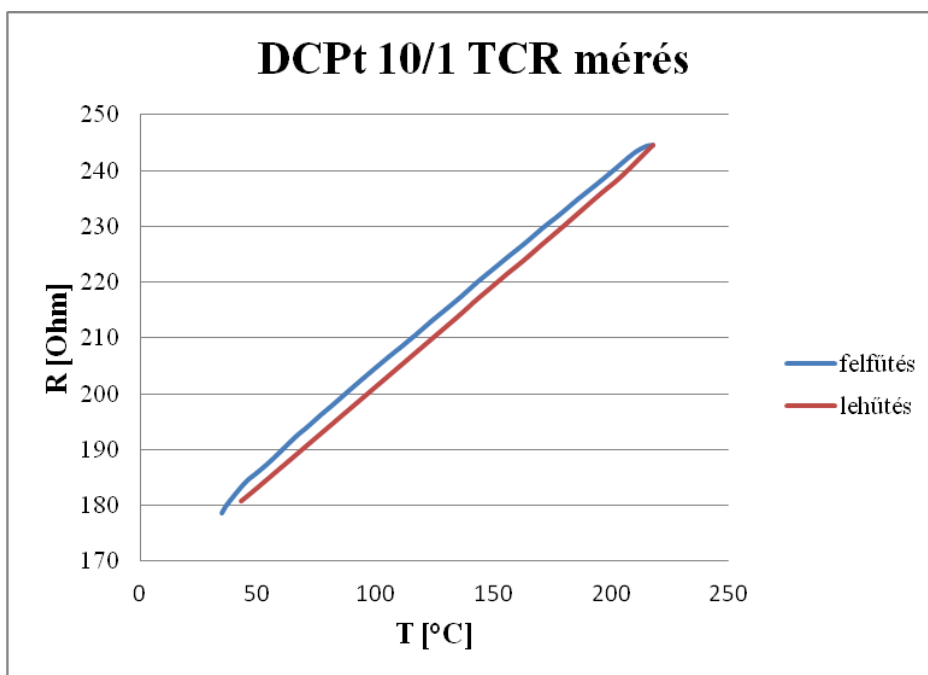
A mérés során a műszer egy fűthető szelettartóval alulról melegíti a szeletet. Mivel a Si jó hővezető, a fűtőszál jó közelítéssel azonos hőmérsékletre melegedik a szilícium hordozóval. Ezzel szemben, a hidas vagy membrános szerkezetekben a fűtőszál termikusan szigetelt, nem érintkezik a Si hordozóval, így alsó fűtéssel a fűtőszál kevésbé melegedne.

Mérés menete: a már említett módon, a szeletet, és így a fűtőszálat alulról melegítjük szobahőmérsékletről 200°C-ra, közben mérjük a fűtőszál ellenállását, majd a melegítést leállítva lehűlés közben ugyanígy járunk el.

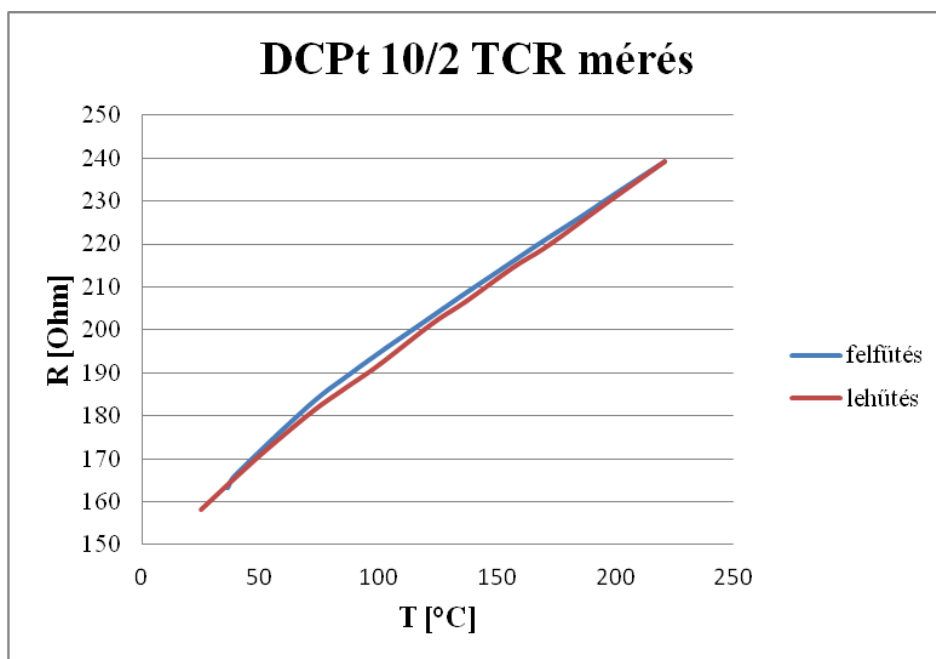
A fenti $R = R_0[1 + \text{TCR}(T - T_0)]$ összefüggést felhasználva, és rendezve, számoljuk a hőmérsékleti tényező értékét:

$$\text{TCR} = (\Delta R/R_0) / \Delta T$$

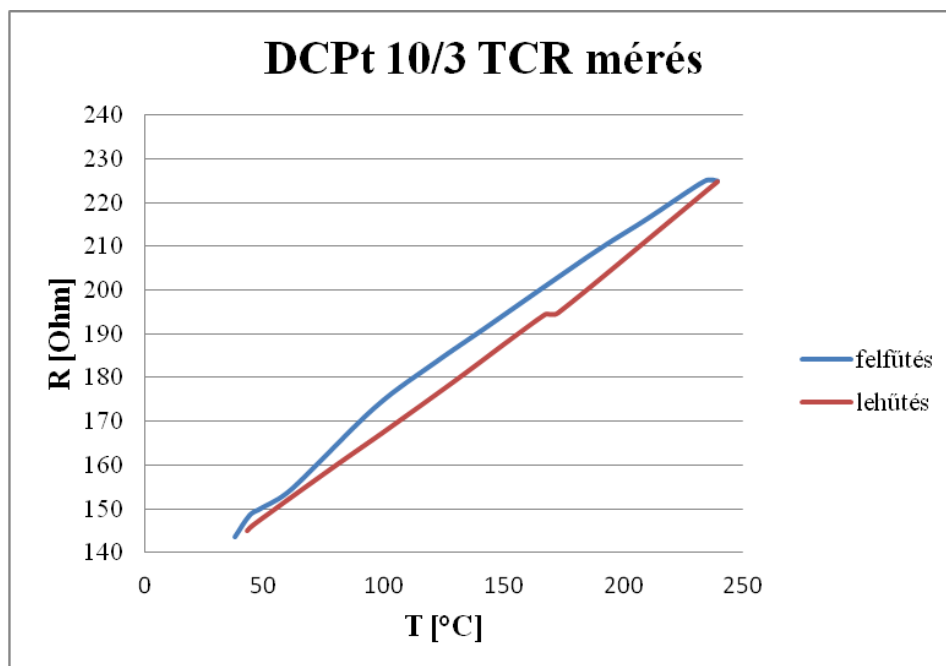
Az ellenállás – hőmérséklet görbék a 9., 10., 11., 12. ábrán láthatók.



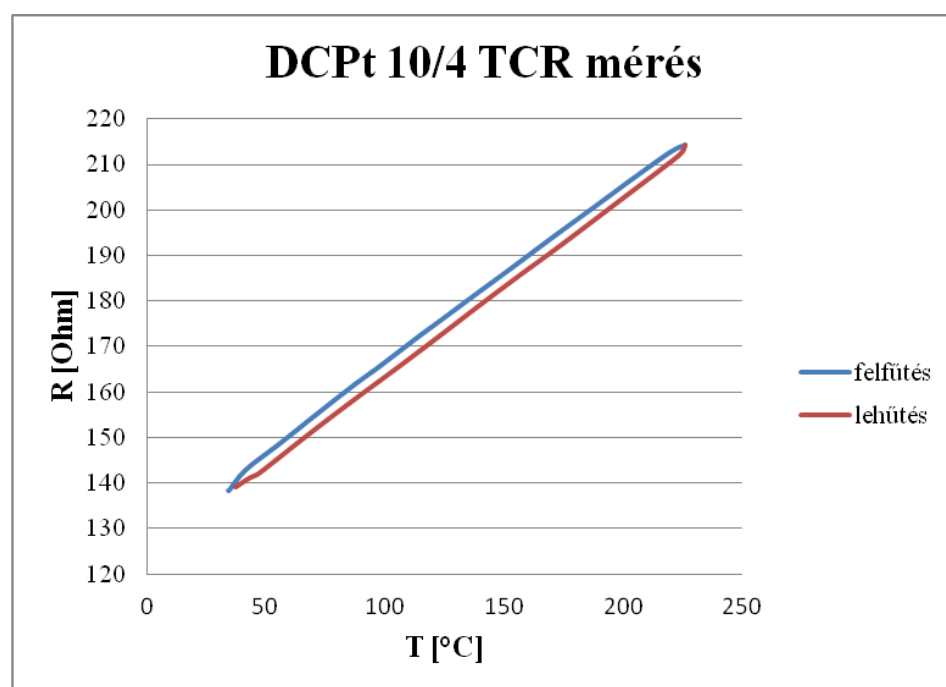
9. ábra: A hőkezeletlen fűtőszál ellenállás - hőmérséklet görbéje



10. ábra: A 600°C-on, 30p-ig, levegőben hőkezelt fűtőszál ellenállás - hőmérséklet görbéje



11. ábra: A 800°C-on, 30p-ig, levegőben hőkezelt fűtőszál ellenállás - hőmérséklet görbéje



12. ábra: A 900°C-on, 30p-ig, levegőben hőkezelt fűtőszál ellenállás - hőmérséklet görbéje

A TiO_x/Pt fűtőtestek készítésének és ellenállásának paraméterei a technológia különböző fázisaiban, és az ellenállás-hőmérséklet karakterisztikákból (9.-12. ábra) számolt TCR értékek, az 1. táblázatban láthatók.

1. táblázat:

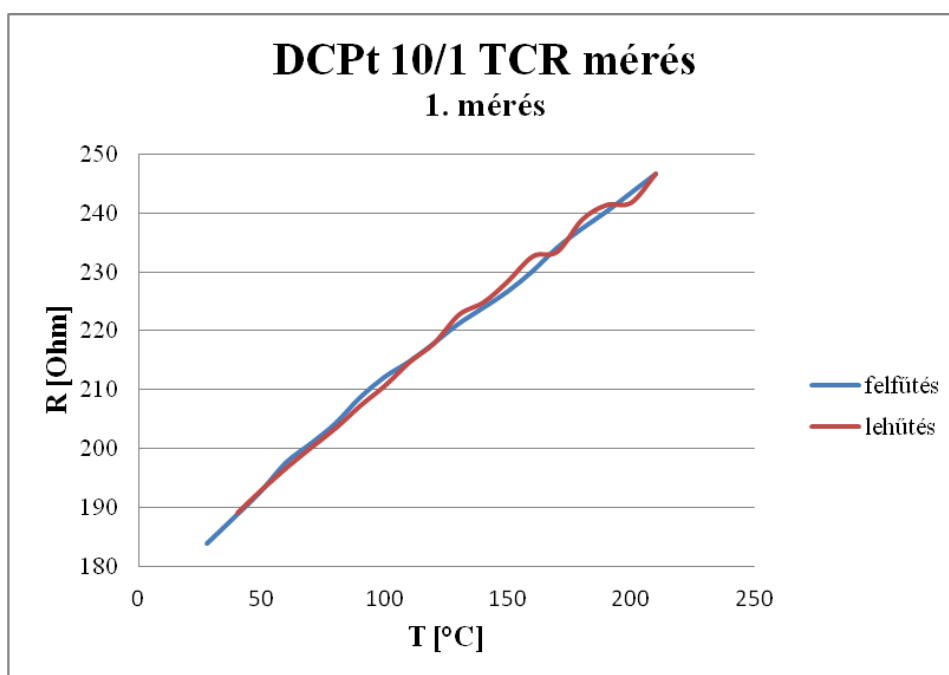
Minta száma	Fűtőtest ellenállása [Ω] porlasztás után	Fűtőtest ellenállása [Ω] $T_{PDA} = 430^{\circ}\text{C}$ *~10perc	Fűtőtest ellenállása [Ω] $T_{PDA} = 600^{\circ}\text{C}$ 30 perc levegőben	Fűtőtest ellenállása [Ω] $T_{PDA} = 800^{\circ}\text{C}$ 30 perc levegőben	Fűtőtest ellenállása [Ω] $T_{PDA} = 900^{\circ}\text{C}$ 30 perc levegőben	TCR [$^{\circ}\text{C}^{-1}$]
DCPt10/1	200÷207	180				$2,106 \cdot 10^{-3}$
DCPt10/2	200÷207		160			$2,691 \cdot 10^{-3}$
DCPt10/3	200÷207			144		$3,09 \cdot 10^{-3}$
DCPt10/4	200÷207				138	$3,16 \cdot 10^{-3}$

* CVD oxid leválasztás

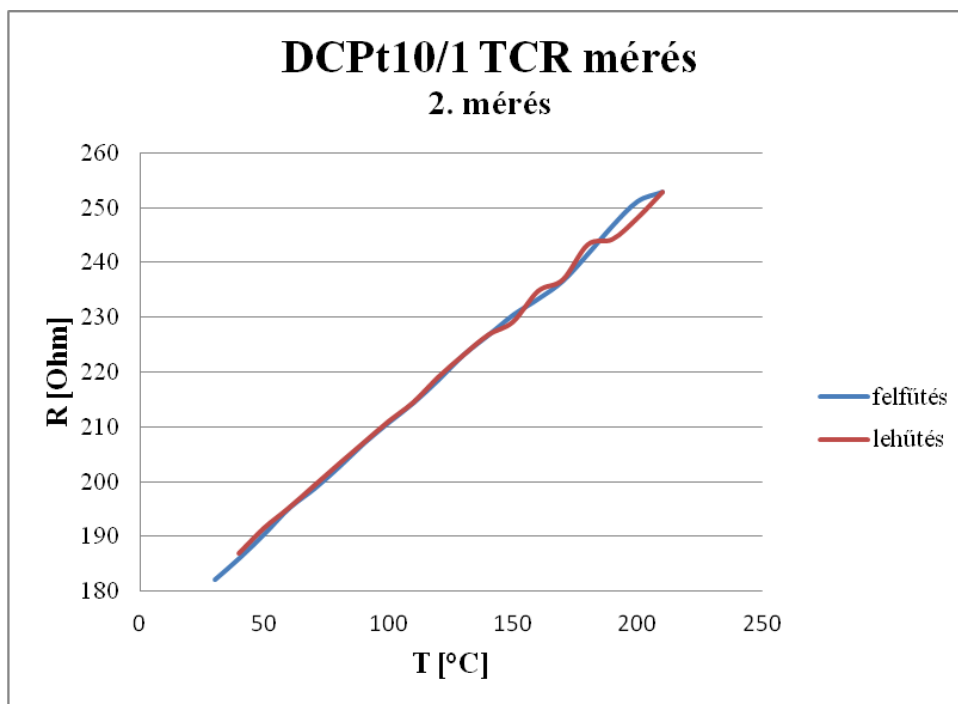
A mérési eredményekből jól látszik, hogy növekvő hőkezelési hőmérséklettel az ellenállás értéke csökken, a hőmérsékleti együttható nő. Mindkettő előnyös az érzékelő működtetése során. Kisebb ellenállás értéknél az adott munkaponti hőmérsékletéhez szükséges elektromos teljesítmény, feszültség generátoros meghajtásnál kisebb feszültséggel állítható be, a nagyobb TCR pedig a fentebb már említett módon az érzékenységet növeli.

Mivel a későbbiek során vizsgálandó TG9-es (900°C -on hőkezelt szelet) és TG17-es (kályhás hőkezelést nem kapott - hőkezeletlen) szeletek mérési eredményeit a TCR értékekből számoljuk, ezért a DCPt10/4 (900°C -on hőkezelt) szelet-negyeden és a DCPt10/1 (hőkezeletlen) szelet-negyeden több mérést végeztünk, és ezek átlagából határoztuk meg a TG9 és TG17 sorozatszámú szeletek hőmérsékleti tényezőinek értékét.

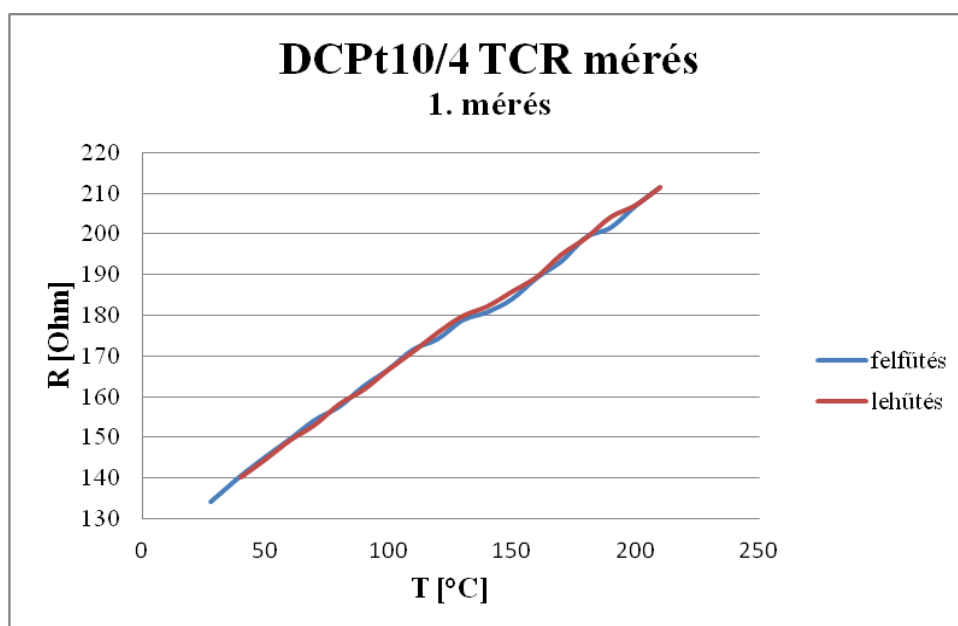
A mért ellenállás – hőmérséklet görbék a 13., 14., 15., 16. ábrán láthatók, az eredmények összefoglalását a 2. táblázat tartalmazza.



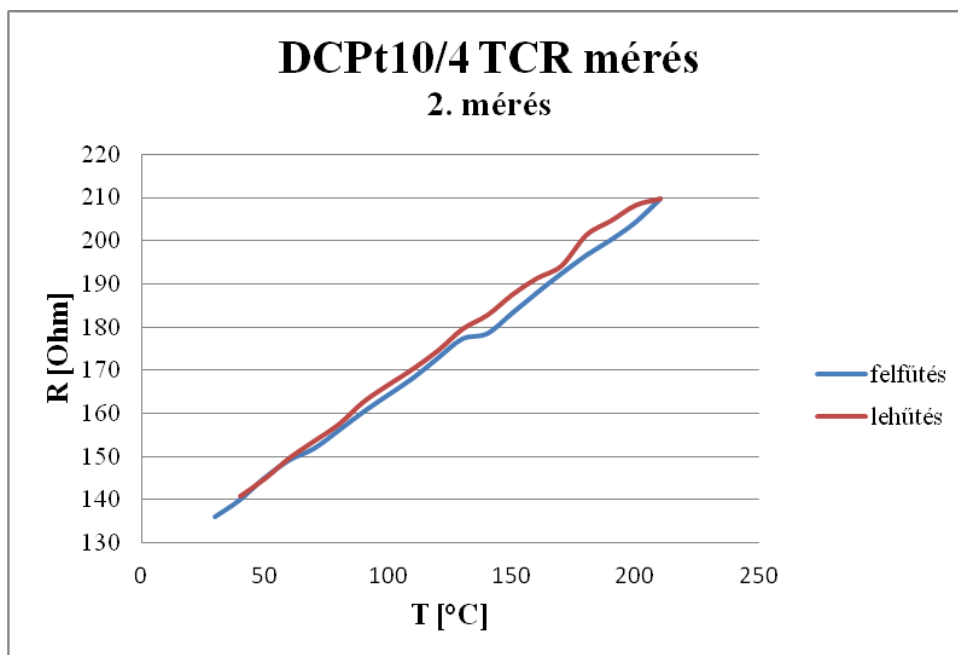
13. ábra: Hőkezeletlen chip fűtőszálának ellenállás – hőmérséklet görbéje, 1. mérés



14. ábra: Hőkezeletlen chip fűtőszálának ellenállás – hőmérséklet görbéje, 2. mérés



15. ábra: 900°C-on, 30 percig, levegőben hőkezelt chip fűtőszálának ellenállás – hőmérséklet görbéje, 1. mérés



16. ábra: 900°C-on, 30 percig, levegőben hőkezelt chip fűtőszálának ellenállás – hőmérséklet görbéje, 2. mérés

2. táblázat:

	R_0 [Ohm]	ΔR [Ohm]	ΔT [°C]	TCR [$1/^\circ\text{C}$]	TCR átlag [$^\circ\text{C}^{-1}$]
DCPT 10/1 1. mérés	182,2	70,7	180	$2,202 \cdot 10^{-3}$	$2,039 \cdot 10^{-3}$
DCPT 10/1 2. mérés	184	62,6	182	$1,774 \cdot 10^{-3}$	
DCPt 10/4 1. mérés	131,1	77,4	172	$3,156 \cdot 10^{-3}$	$3,052 \cdot 10^{-3}$
DCPt 10/4 2. mérés	136,1	73,6	170	$2,948 \cdot 10^{-3}$	

A mérési eredményekből itt is azt tapasztaltuk, hogy a hőkezelés hatására - az elő kísérleteknek megfelelően - az ellenállás értéke csökken, a hőmérsékleti együttható értéke pedig nő. Mindkettő előnyös a szenzor működésére, érzékenységére nézve. Hogy ennek hátterében pontosan milyen tényezők állnak, további anyagszerkezeti vizsgálatok szükségesek, aminek elvégzését tervezi az intézet.

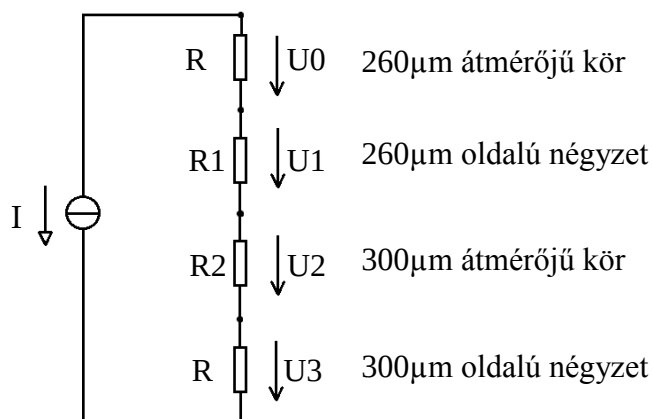
4.2 Áramterheléses mérések

A gázérzékelő chip követelménye, hogy maximum 10 mW-os teljesítménnyel működjön, továbbá a katalizátor anyagot a fűtőszálnak 300°C körüli hőmérsékletre kell felfűtenie.

Az áramterheléses mérésből megismerjük:

- Egy adott teljesítményű működésnél milyen hőmérsékletre melegszik a mikro-fűtőtest.
- A fűtőtest ellenállása mennyivel változik a hőmérséklet hatására.
- Mekkora mértékű terhelésnél hibásodik meg a szerkezet.

Mérés során az egy szeleten lévő 4 féle membrán geometriából egyet-egyet kiválasztottunk, ezeket a fűtőtesteket sorba kötve, áramgenerátorral hajtottuk, mérve a fűtőszálak feszültségét. A programozható Keithley 2400 típusú áramgenerátor és a 10 csatornás Keithley 2000 multiméter vezérlése, valamint az adatgyűjtés LabVIEW 6.0 programmal történt.



4.2.1 TG17-es, hőkezeletlen szeleten végzett mérések

A szeleten két mérést végeztünk, mindkét alkalommal 4-4 különböző chipen, a négy féle membrán geometriákból kiválasztva egy-egy fűtőtestet. Az áramerősséget 0,1mA kezdeti értékről, majd 1mA-ről 10mA-ig milliamperenként fokozatosan növelve, ezután csökkentve azt, mértük a fűtőtest feszültségét. A 0,1mA-es méréssel határozzuk meg a fűtőtest kezdeti hideg ellenállását.

Az első mérésen minden áramlépcsőn 10 perc telt el.

Az első diagramon (17. ábra) láthatjuk, hogy a konstans áramlépcsőn, a 4 féle membrán geometria fűtőtestjeinek feszültsége kb. 4mA-ig azonos mértékű, majd 5mA után látható, hogy a nagyobb térfogatú membránok magasabb feszültség értékeket vesznek fel.

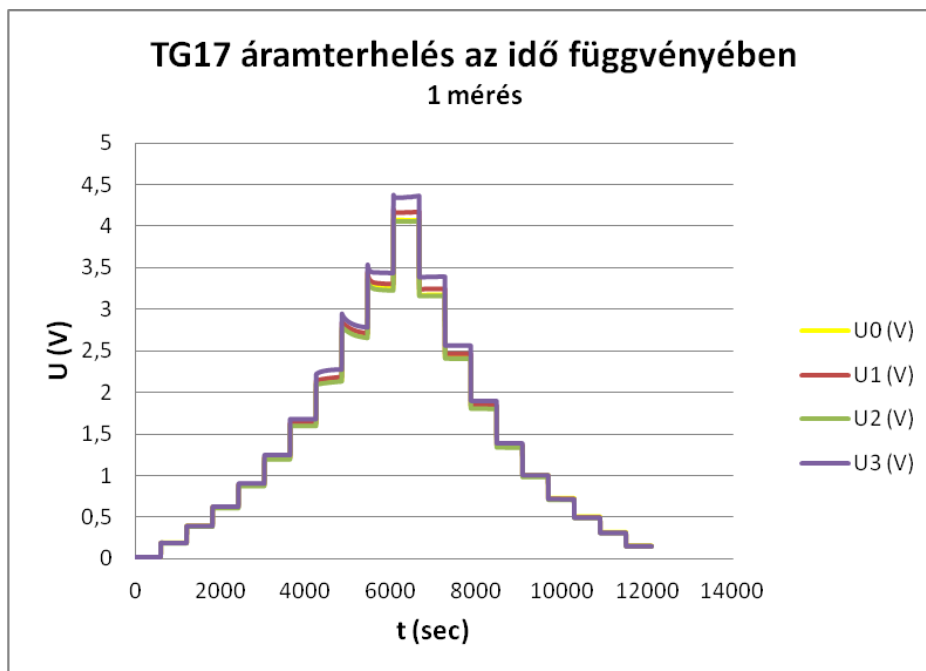
A 4 féle membrán geometria területei, a 3. táblázatban szerepelnek:

3. táblázat:

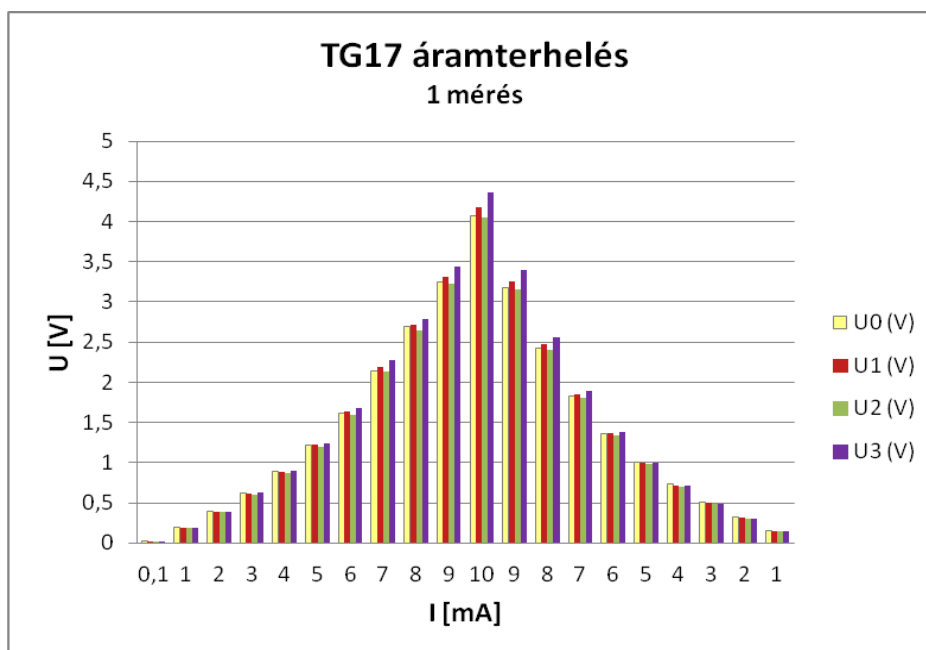
U0	U1	U2	U3
260 μm átmérőjű kör	260x260 μm -es négyzet	300 μm átmérőjű kör	300x300 μm -es négyzet
53066 μm^2	67600 μm^2	70650 μm^2	90000 μm^2

$U0 < U2 < U1 < U3$; 260 μm kör < 300 μm kör < 260 μm négyzet < 300 μm négyzet.
A mérés során egyedül a 300 mikron átmérőjű kör (U2) feszültsége alacsonyabb a vártnál.

A mérés eredménye a 17., 18. ábrán látható.



17. ábra: Az áramterheléses mérés eredménye az idő függvényében – 1. mérés



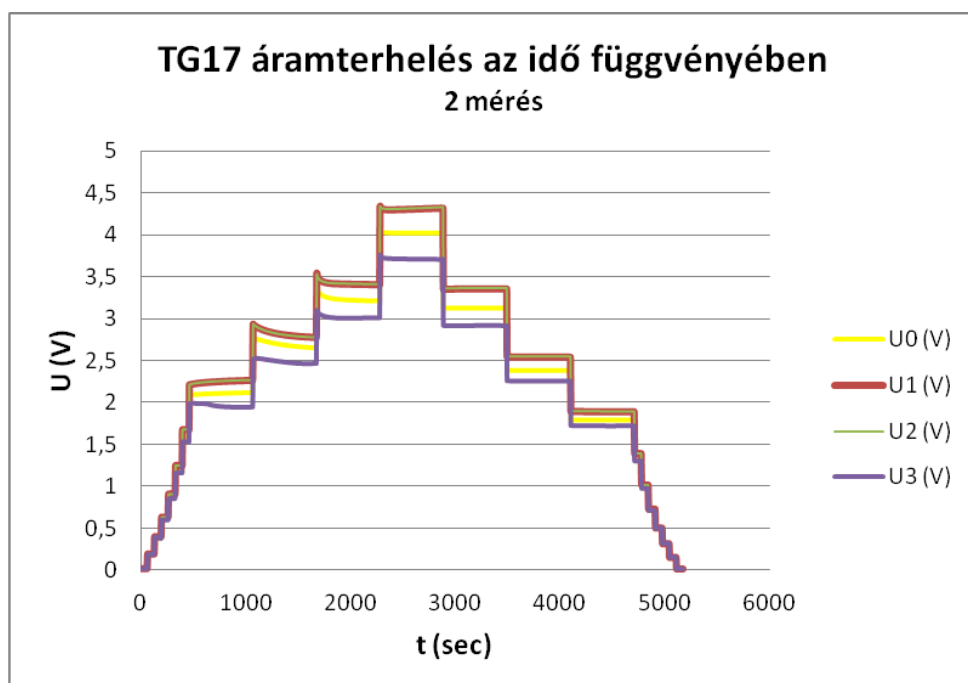
18. ábra: A 4 féle membrán geometria fűtőtesteinek feszültsége az egyes áramlépcsőkön – 1. mérés

A 17.-es ábrán látható, hogy a 10 perces ciklusok során 6mA-en még konstans a feszültség, majd 7mA-tól emelve az áramerősséget, a 10 perces ciklus alatt változni kezd, ezért a második mérésnél a 0,1...6mA-es lépcsőkön csak 1-1 percet, míg 7...10mA-es ciklusokon 10-10 percet terheltük a fűtőtesteket.

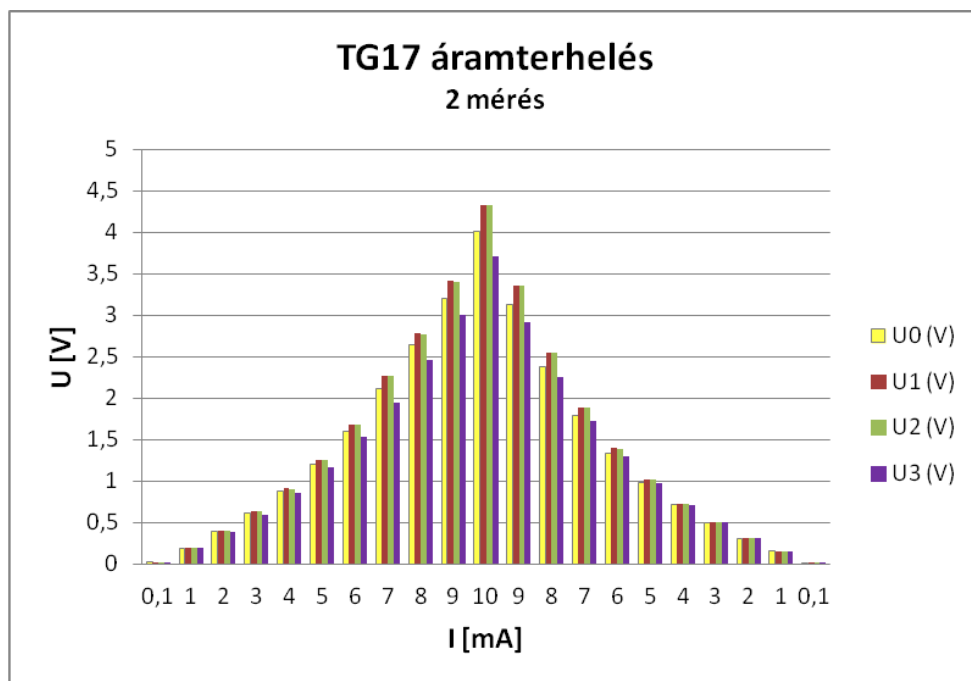
Továbbá látható, hogy az áramerősség csökkenésekor, egy-egy azonos áramerősségű cikluson a feszültség alacsonyabb értékre állt vissza. Ebből kiindulva, a második mérésnél a ciklusok végére is beillesztettünk egy 0,1mA-es lépcsőt, hogy lássuk a hideg ellenállás mennyiben tér majd el a mérés kezdeti értékétől.

A második mérésben a 260 μ m-es oldalú négyzet (U1) és a 300 μ m átmérőjű kör (U2) feszültsége, egy-egy áramlépcsőn szinte azonos mértékben változott, míg a 300 μ m-es oldalú négyzet sokkal kisebb értékeket vett fel. (20. ábra) (Ennek magyarázatára később térek ki.)

A második mérés eredményei a 19., 20. ábrán látható.



19. ábra: Az áramterheléses mérés eredménye az idő függvényében – 2. mérés

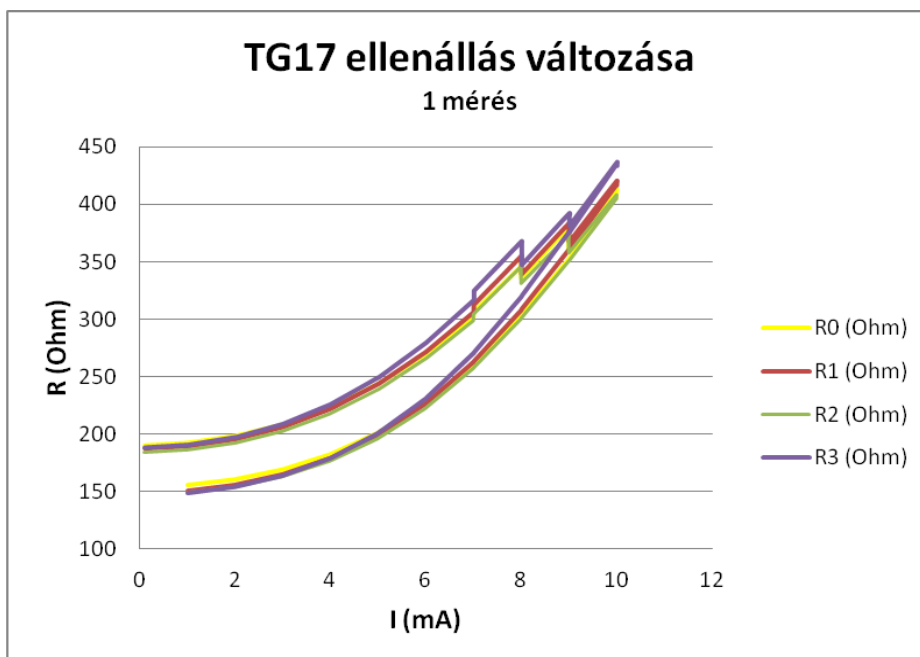


20. ábra: A 4 féle membrán geometria fűtőtesteinek feszültsége az egyes áramlépcsőkön – 2. mérés

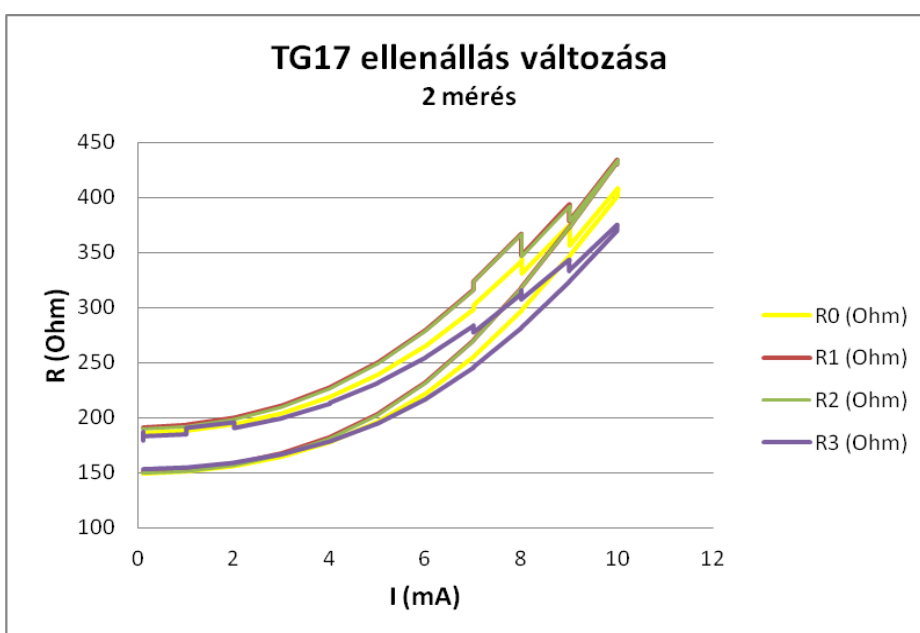
A 19.-es ábrán láthatjuk, hogy 7mA-tól, az egy cikluson belüli feszültség változás, azonos az első mérés eredményeivel, és szintén alacsonyabb feszültség értékekre áll be az áram csökkenésével.

Az áramerősség, és a mért feszültség ismeretében, az Ohm-törvény felhasználásával kiszámítható a fűtőtestek ellenállása, és ebből felrajzolható a fűtőtestek ellenállásainak változása.

Az első és második mérés eredményei a 21., 22. ábrán láthatóak.



21. ábra: TG17-es hőkezeletlen szelet fűtőtesteinek ellenállás változása az áramerősség függvényében – 1. mérés



22. ábra: TG17-es hőkezeletlen szelet fűtőtesteinek ellenállás változása az áramerősség függvényében – 2. mérés

A 21., 22. ábrákon látható, hogy a fűtőszálak átlagos 187Ω kezdeti hidegellenállása, a mérés végére kb 150Ω -ra csökkent. Mivel ez a szelet nem esett át a kályhás 900°C -on történő hőkezelésen a gyártási technológia folyamán, a mérésekből feltételezhető, hogy a fűtőszálak a mérés során sajátfűtéssel hőkezelték, aminek hatása - irodalmi adatok alapján [7] - az ellenállás csökkenése, és a hőmérsékleti tényező emelkedése.

A második mérésre kiválasztott 300 μ m-es oldalú négyzet ellenállás változása viszont sokkal kisebb mértékű lett. A számszerű értékekből kitűnik, hogy ennek a fűtőszálnak a kezdeti hideg ellenállása is alacsonyabb az átlagos értéknél. (4. táblázat)

A 4. táblázatban látható a mért fűtőszálak kezdeti hideg ellenállása ($R_{0K\text{ezd}}$), a 10mA-en mért maximális ellenállás értékei (R), a mérések végén mért lecsökkent ellenállás értékek ($R_{0V\text{ég}}$), és az ellenállás változások értékei (ΔR), amit $\Delta R = R - R_{0V\text{ég}}$ különbségből kapunk, a (feltételezve) már hőkezelt $R_{0V\text{ég}}$ értékéből számítva. (Az 1. mérés $R_{0V\text{ég}}$ ellenállása az utolsó 1mA-nél vett érték, a végső 0,1mA-es áramlépcső hiányában.)

4. táblázat:

	$R_{0K\text{ezd}} [\Omega]$		$R_{0V\text{ég}} [\Omega]$		$R [\Omega]$		$\Delta R [\Omega]$	
	1. mérés	2. mérés	1. mérés	2. mérés	1. mérés	2. mérés	1. mérés	2. mérés
U0 260 μ m kör	190	186	155,4	149	406,8	401,2	251,4	252,2
U1 260 μ m négyzet	188	191	151,1	151	417,9	432	266,8	281
U2 300 μ m kör	184	190	148,9	150	405,3	432,2	256,4	282,2
U3 300 μ m négyzet	188	183	148,3	153	436,1	370	287,8	217,1

Az 1. mérés 300 μ m átmérőjű kör fűtőszáljának ellenállása alacsonyabb ugyan (184 Ω), és ez a fűtőtest, az áramterhelésnél alacsonyabb feszültség értékeket vett fel, de végeredményben az ellenállás változása nem tért el jelentős mértékben a többi fűtőszálétól.

A gázérzékelő működtetésének követelményeiben fontos a hőmérséklet-teljesítmény karakterisztika ismerete, vagyis adott teljesítmény mellett, a fűtőszál milyen hőmérsékletre melegedik fel.

A teljesítmény, az áramerősség és a feszültség ismeretében kiszámítható, a hőmérsékletet az alábbi képletből számoljuk ki:

$$R = R_0 [1 + TCR (T - T_0)]$$

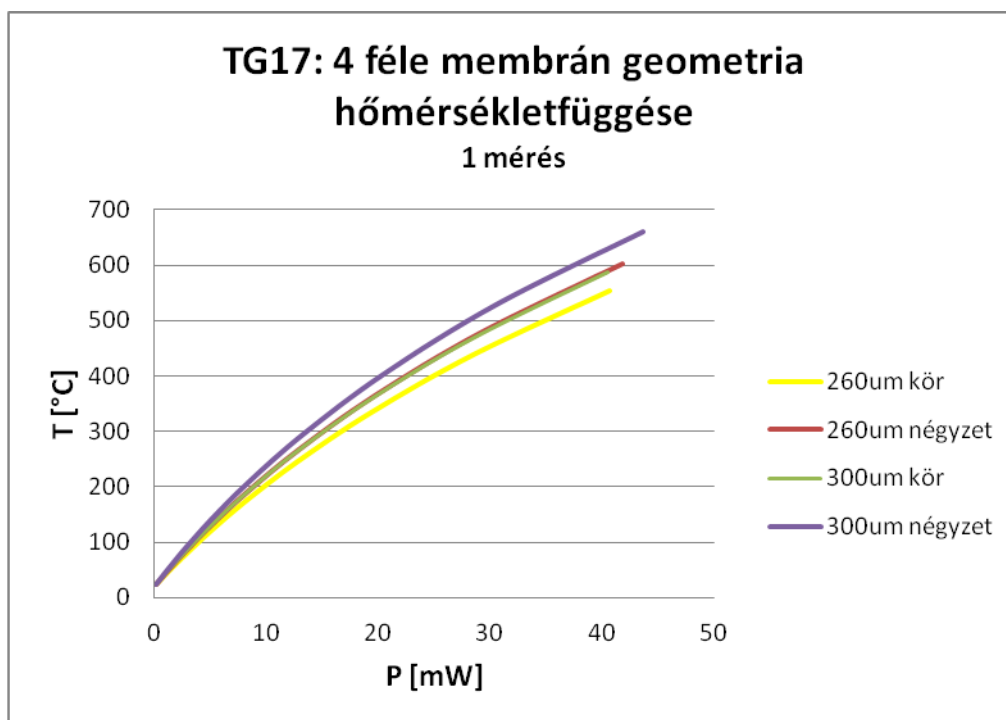
ezt rendezve:

$$T = [(\Delta R / R_0) / TCR] + T_0$$

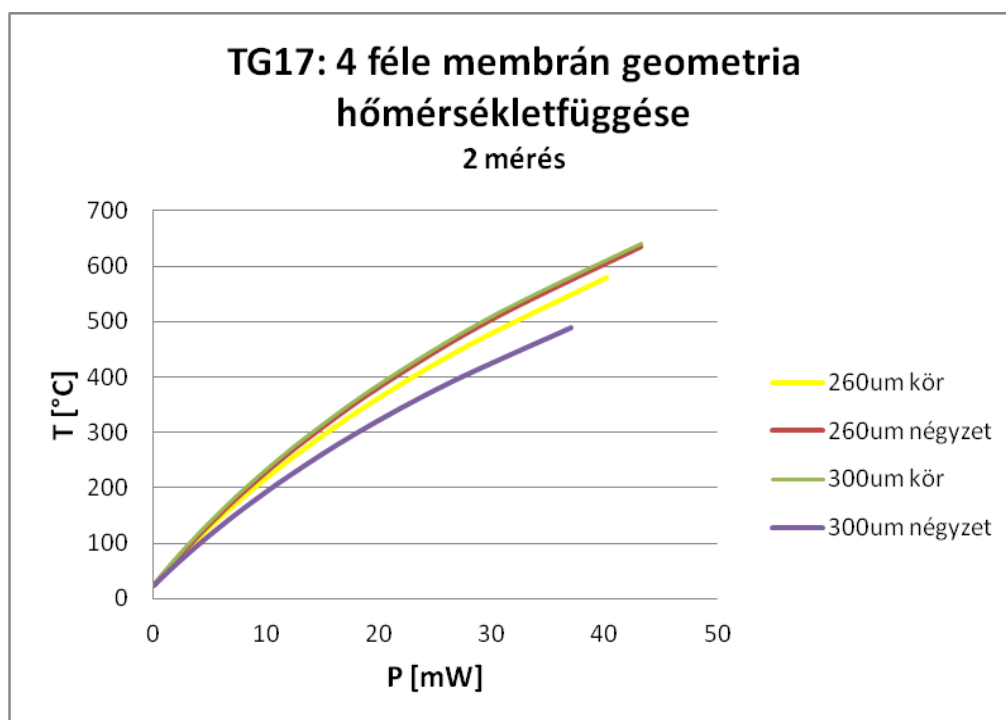
ahol T_0 szobahőmérsékletnek 25°C-ot, sajátfűtéssel való hőkezelést feltételezve TCR értékének a hőkezelt szeleten mért átlagértéket $TCR = 0,003052 \text{ } 1/^{\circ}\text{C}$, az R_0 értéknek a mérés végén lecsökkent $R_{0V\text{ég}}$ értékeket vettük.

Illetve ebből a feltételezésből kiindulva (sajátfűtés), az áramterhelés leszálló ágát vizsgáltuk.

A mért fűtőtestek hőmérséklet - teljesítmény karakterisztikái a 23., 24. ábrákon láthatóak.



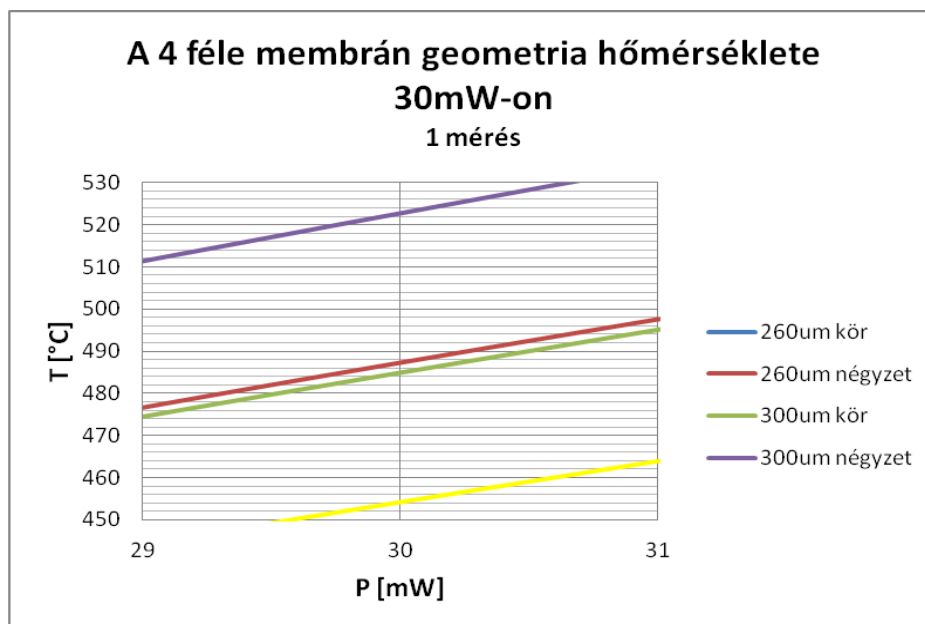
23. ábra: A mért fűtőtestek hőmérséklet - teljesítmény karakterisztikája – 1. mérés



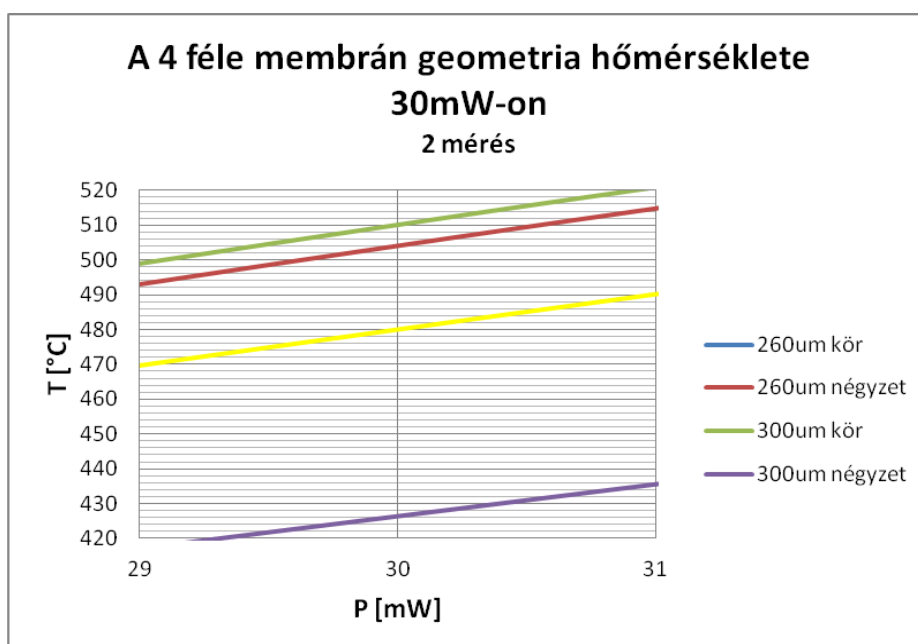
24. ábra: A mért fűtőtestek hőmérséklet - teljesítmény karakterisztikája – 2. mérés

Az eredményekből látható (23., 24. ábra), hogy a nagyobb térfogatú membránok fűtőtestei magasabb hőmérsékletre melegedtek adott teljesítmény értékeknél. A 260 μ m négyzet és 300 μ m kör majdnem azonos mértékben változott, míg a második mérés 300 μ m-es négyzete itt is alacsonyabb a többi fűtőszálétól.

A különböző membrán geometriák termikus szigetelésének összehasonlításához az azonos fűtőteljesítményhez tartozó hőmérsékleteket vettük figyelembe. A 30mW-on elért hőmérsékletek a 25., 26. ábrán láthatók. A leolvasott hőmérséklet értékeket az 5. táblázat foglalja magába.



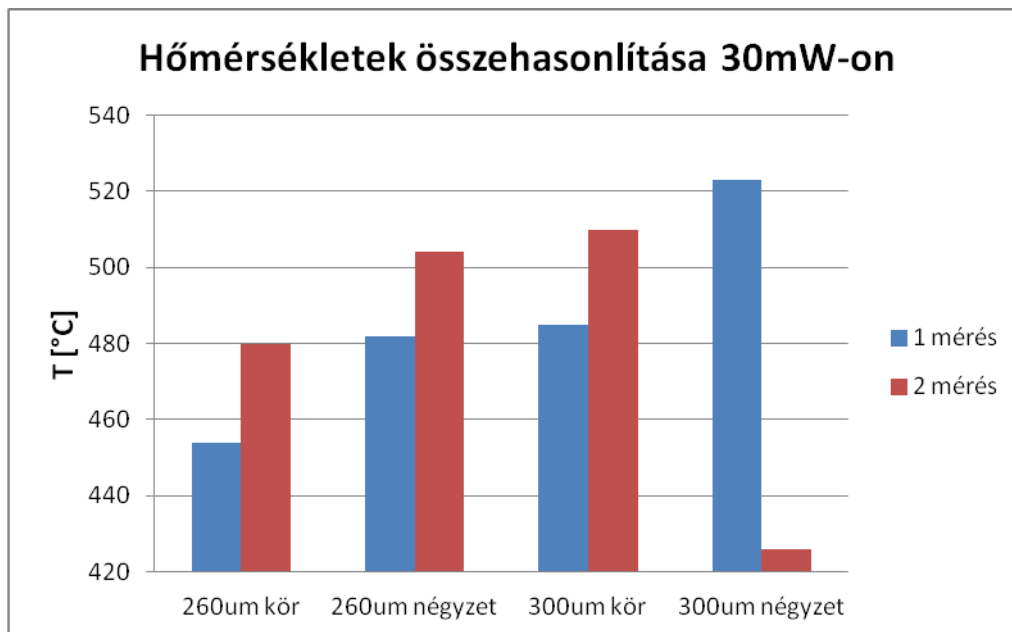
25. ábra: A mért fűtőtestek 30mW-on vett hőmérséklete – 1. mérés



26. ábra: A mért fűtőtestek 30mW-on vett hőmérséklete – 2. mérés

5. táblázat:

	260μm kör	260μm négyzet	300μm kör	300μm négyzet
1. mérés	454 °C	482 °C	485 °C	523 °C
2. mérés	480 °C	504 °C	510 °C	426 °C



27. ábra: A mért fűtőtestek 30mW-on vett hőmérsékleteinek összehasonlítása

A 27.-es ábrán, a két mérést összehasonlítva látható, hogy a nagyobb membrán térfogatoknál egyre jobban melegszik a fűtőtest, vagyis egyre jobb a fűtőtest hőszigetelése.

A második mérési sorozatban kiválasztott 300 μ m oldalú négyzet, mind az ellenállás változásban, mind teljesítményben, mind a hőmérséklet emelkedésben, jelentősen alacsonyabb értékeket mutatott, ennek több oka is lehet:

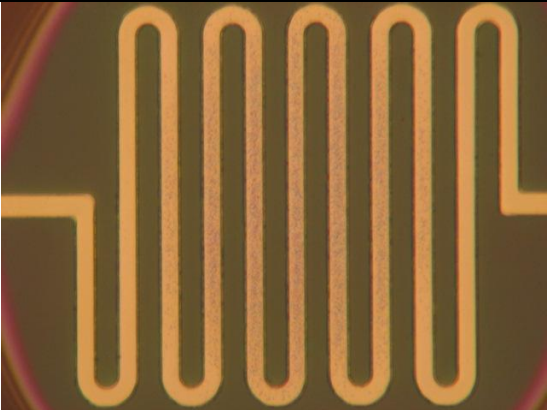
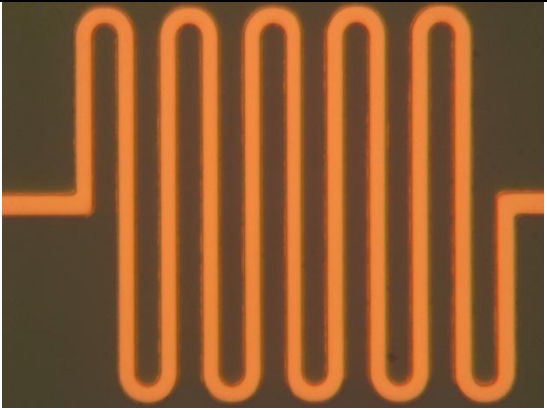
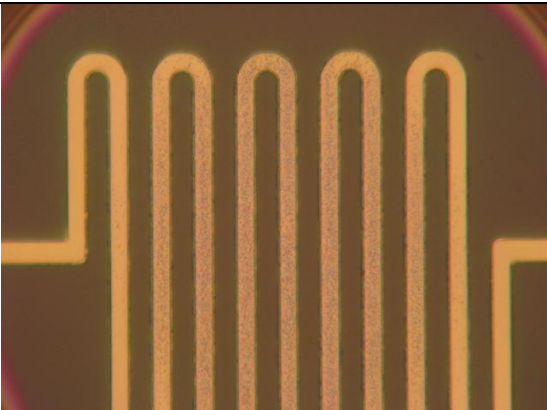
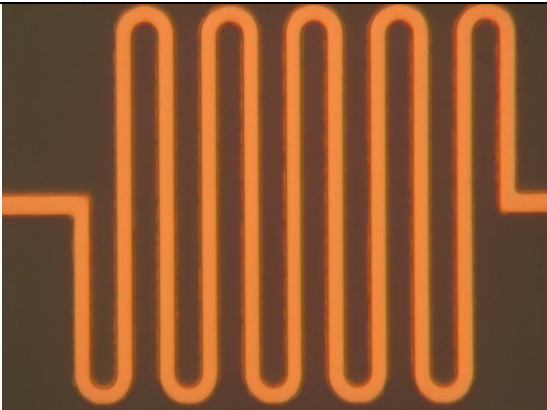
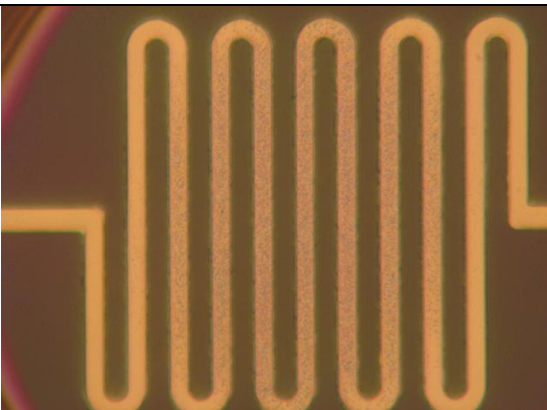
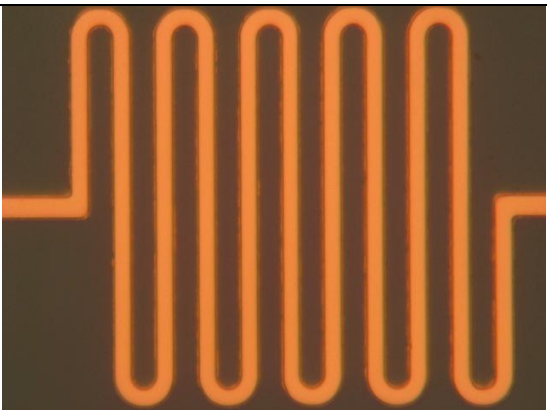
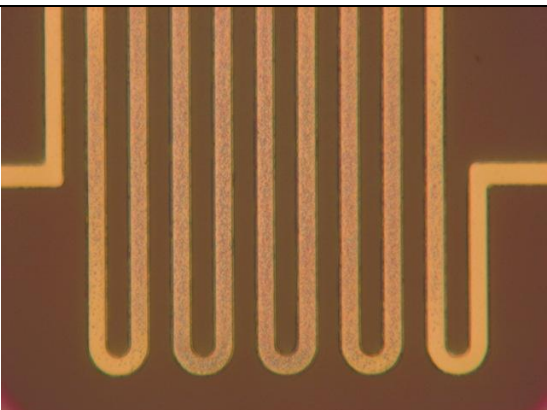
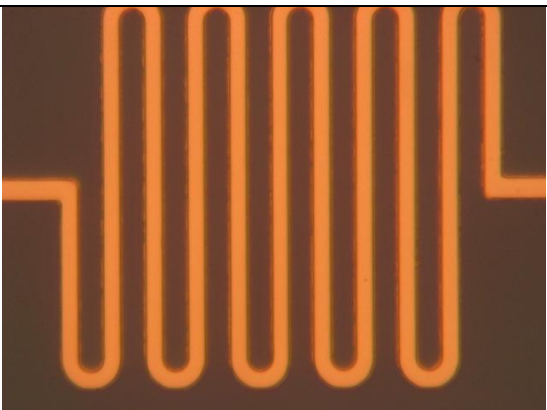
- Litográfia szórásából adódó hibás geometria, pl.: szűkület - a fűtőszál csíkszélessége nem állandó.
- A kisebb ellenállás változás, és így a TCR alacsonyabb értéke, lehet lokális szerkezeti hiba miatt, ha a platina réteg nem folytonos.
- A kisebb hőmérsékletet okozhatja a reaktív ion marás (DRIE) hibája: a szubsztrát nincs teljesen kimarva, kisebb a membrán térfogata, így jobban elvezeti a hőt.

A fűtőszálat megvizsgáltuk optikai mikroszkóp alatt, alsó megvilágításból, és nem tapasztaltunk a meanderen geometriai hibát, illetve a membrán is rendesen ki volt marva. További szerkezeti vizsgálatokra nem volt lehetőségünk ennél a fűtőszálnál. Az így vizsgált fűtőtestek optikai mikroszkópos képei a 8. táblázatban szerepelnek.

Az első mérési sorozatban mért 4 chip mikro-fűtőtest párjait, a mérés után optikai mikroszkóp alatt is megvizsgáltuk, amelyek képeit a 6. táblázat foglalja magába. A képek 600x nagyításban készültek.

6. táblázat:

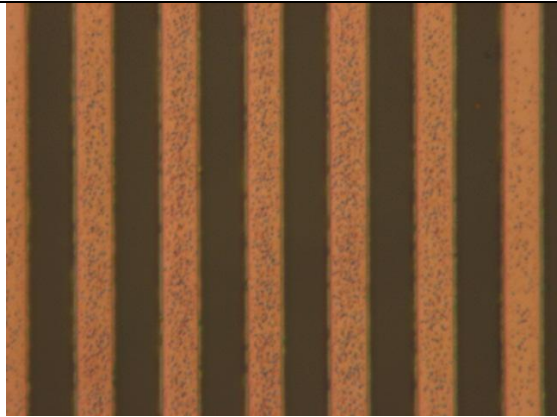
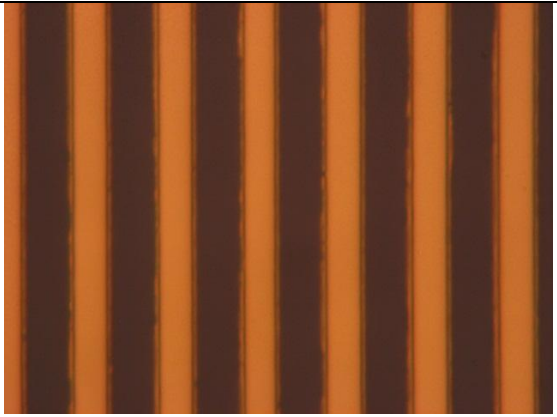
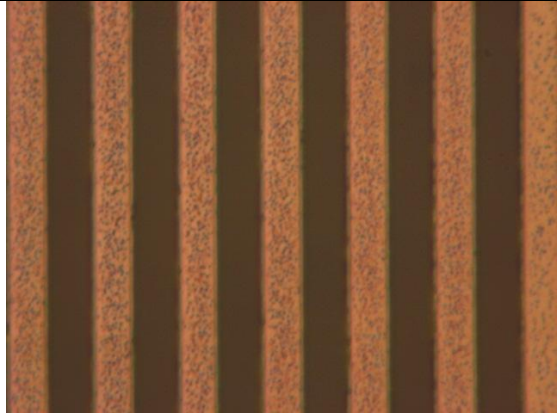
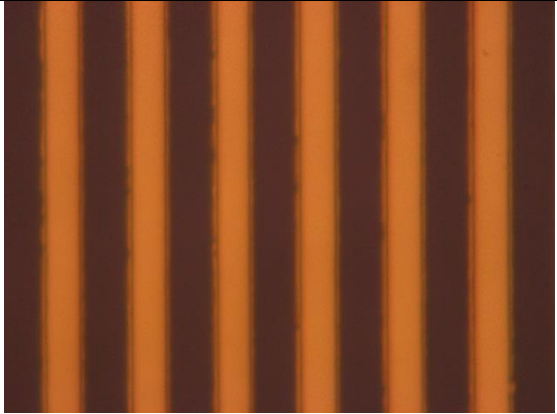
A 4 féle membrán geometria fűtőtesteinek optikai mikroszkópos képei 600x nagyításban.

260μm átmérőjű kör - mért fűtőtest	260μm átmérőjű kör - nem mért fűtőtest
	
260μm oldalú négyzet - mért fűtőtest	260μm oldalú négyzet - nem mért fűtőtest
	
300μm átmérőjű kör - mért fűtőtest	300μm átmérőjű kör - nem mért fűtőtest
	
300μm oldalú négyzet - mért fűtőtest	300μm oldalú négyzet - nem mért fűtőtest
	

A 6. táblázat képein jól látható az elektromigráció hatása. Megfelelő áramerősség és hőmérséklet hatására anyagvándorlás indul meg, és a Pt vezetékben folytonossági hiányok (lyukak?), vagy kiemelkedések, (felválások?) keletkeztek. Az optikai mikroszkópos kép alapján, a nagyobb, 1200x nagyításban (7. táblázat) sem lehet egyértelműen eldönteni. Bár inkább lyukaknak vélhetjük, de tényleges alakjukról SEM (Scanning Electron Microscopy) felvételekkel győződhetünk meg. A változás a membrán közepén lévő, magasabb hőmérsékletű részeken jelentkezik markánsabban, az alacsonyabb hőmérsékletre felmelegedett fűtőszálakon kevesebb menet rongálódik. A hőkezelés mindemellett nyilvánvalóan szerkezeti változást is okoz, hiszen a keresztmetszet csökkenés mellett ellenállás csökkenést mértünk. Ezt TEM (Transmission Electron Microscopy) vizsgálattal lehet igazolni.

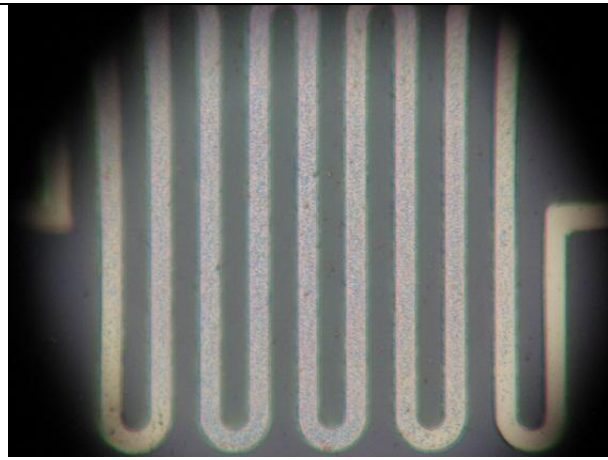
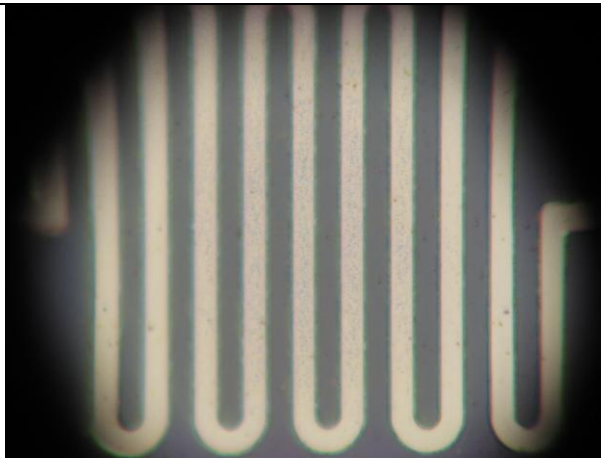
7. táblázat:

A 260 μ m átmérőjű kör, és a 300 μ m oldalú négyzet fűtőtesteinek optikai mikroszkópos képei 1200x nagyításban.

260 μ m átmérőjű kör - mért fűtőtest	260 μ m átmérőjű kör - nem mért fűtőtest
	
300 μ m oldalú négyzet - mért fűtőtest	300 μ m oldalú négyzet - nem mért fűtőtest
	

8. táblázat:

300 μ m-es oldalú négyzet membrán méréseinek összehasonlítása.

1. mérés	2. mérés
	

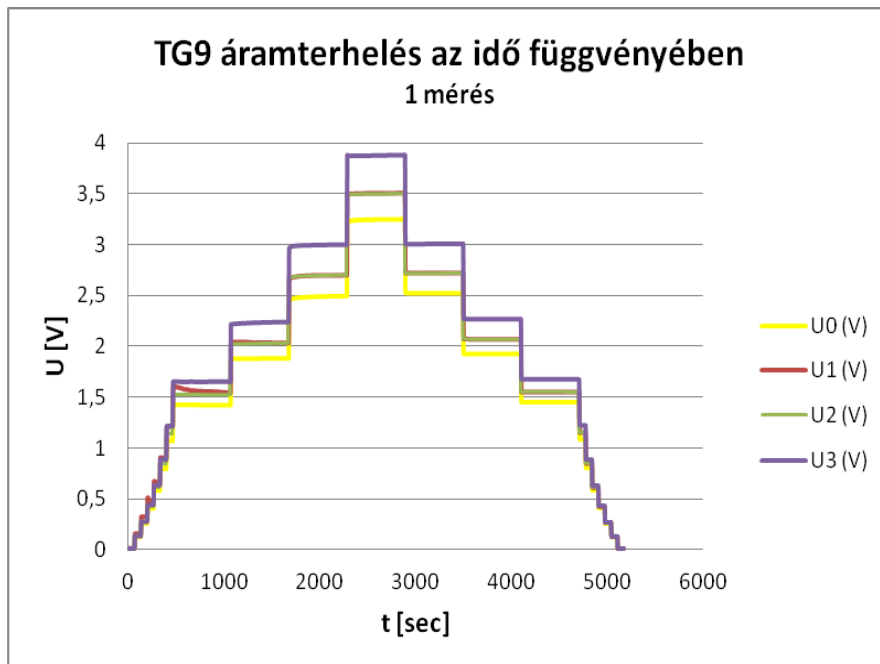
Összehasonlítottuk az első és a második mérésben lévő 300 μ m-es oldalú négyzet fűtőtesteit (600x nagyításban), mivel a második mérésben ez a fűtőtest eltérően viselkedett, jelentősen alacsonyabb hőmérsékletre melegedett fel. Látható is, hogy a második mérés fűtőtestjén alig látható a hőkezelődés hatása.

4.2.2 TG9-es, hőkezelt szeleten végzett mérések

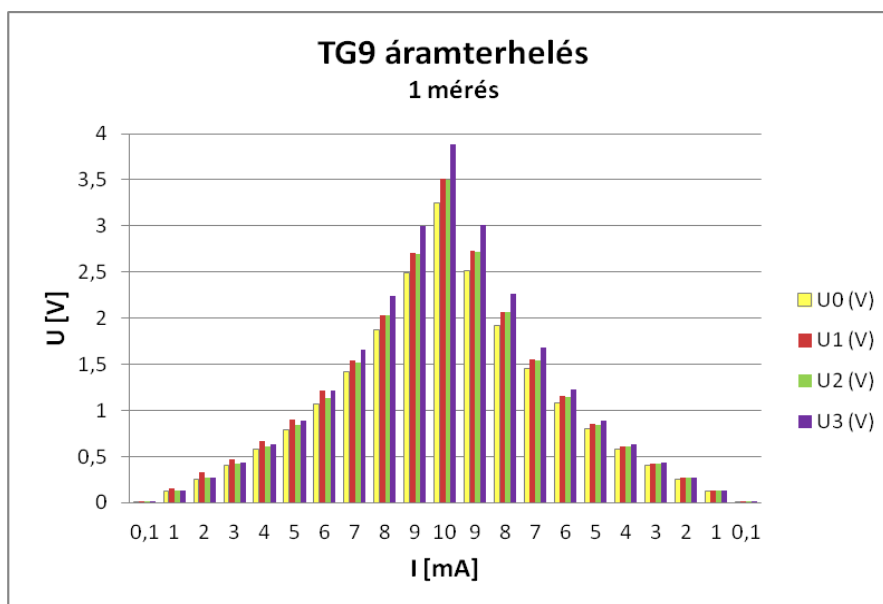
Ezen a szeleten 4 chipet választottunk ki, mindegyik membrán geometriából egyet-egyét. Ezeken a chipen 3 mérési sorozatot végeztünk el, a TG17-es szelettel megegyező mérési elrendezésben. A TG17-es szelettel ellentétben, ezen a szeleten, a három mérés ugyanazon a 4db chipen történt, megfigyelve azt, mikor megy tönkre a chip, ezen belül a membrán, vagy a fűtőtest hibásodik-e meg, és melyik membrán geometria az, amelyik kevésbé bírja a terhelést.

Az első mérés alkalmával 10mA-ig, a második, harmadik mérésen 11mA-ig növeltük az áramerősséget. Az áramlépcsőkön 0,1...6mA-ig 1-1 perc, míg 7...11mA-ig 10-10 perc telt el.

Az első mérés eredménye (28., 29. ábra) hasonló tendenciát mutatott, mint a TG17-es szeleten mért eredmények: a növekvő membrán térfogattal, magasabb feszültség szintek, nagyobb mértékű ellenállás változás jött létre. Továbbá a nagyobb membrán geometria, a jobb hőszigetelés miatt, magasabb hőmérsékletre melegedett. A 260 μ m négyzet, és 300 μ m kör majdnem azonos változást mutatott, a 260 μ m kör ezeknél alacsonyabb értékeket, és a 300 μ m négyzet ezeknél magasabb értékeket vett fel.



28. ábra: Az áramterheléses mérés eredménye az idő függvényében – 1. mérés



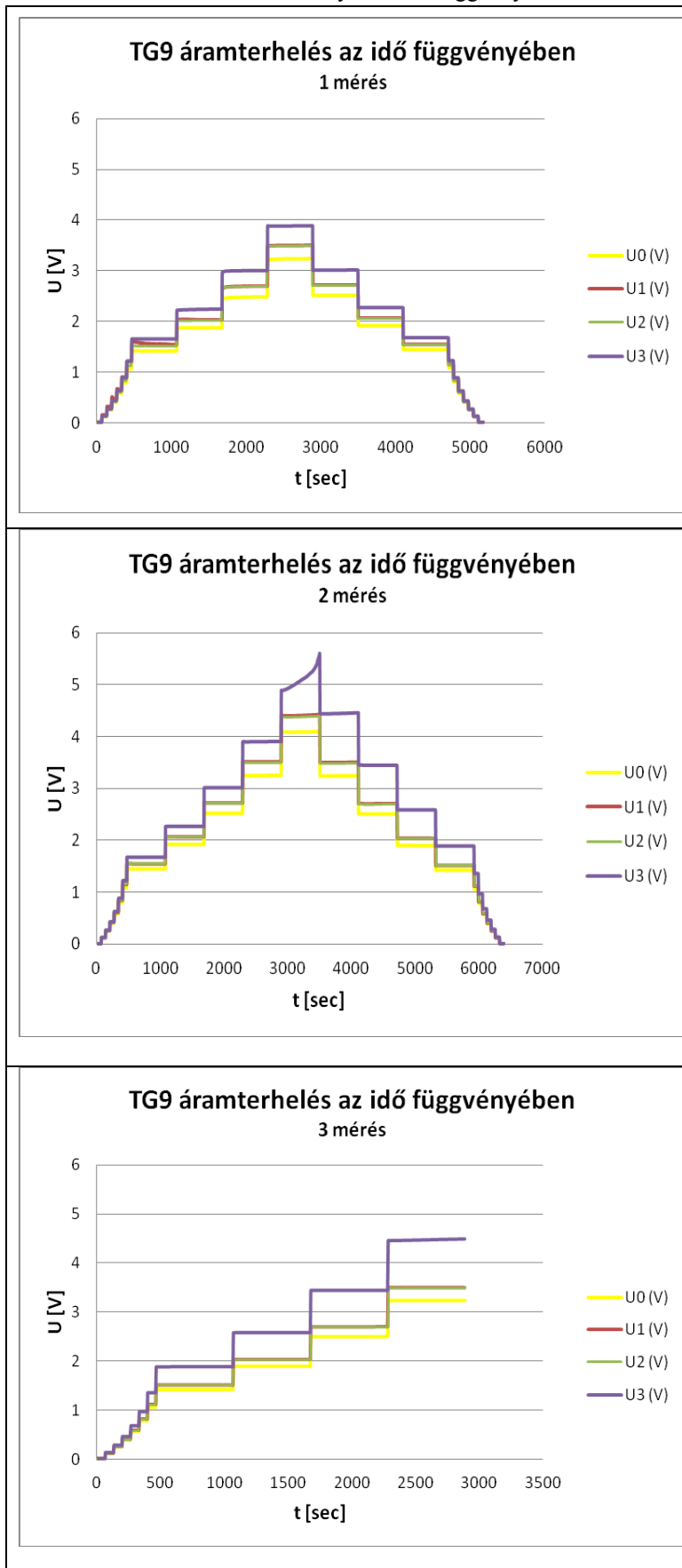
29. ábra: A 4 féle membrán geometria fűtőtesteinek feszültsége az egyes áramlépcsőkön - 1. mérés

A TG9-es szelet kályhás hőkezelésen esett át a technológia folyamán, így ennél stabilabb viselkedés figyelhető meg: egyes áramlépcsőkön nincsen jelentős feszültség változás, és a már csökkenő áramerősségeken felvett értékek sem alacsonyabbak a felfutó ágon mért értékeknél. (28. ábra)

Mivel ennél a mérésnél arra voltunk kíváncsiak, hogy egyes sorozatok után hogyan változnak a fűtőtest tulajdonságai, az alábbiakban a 3 mérési sorozat összehasonlítására térek ki, a jobb áttekinthetőség kedvéért táblázatos formában közölve az eredményeket. (9., 10., 11., 12., 13. táblázat)

9. táblázat:

Áramterheléses mérések eredményei az idő függvényében:



Az 1. mérés alkalmával 10mA-ig növeltük az áramerősséget. Az 1. mérés diagramján látható a platina szerkezet stabilitása. Az áramlépcsőkön belül nincs feszültség változás, és a csökkenő áramerősségek értékeinél sincsen elcsúszás.

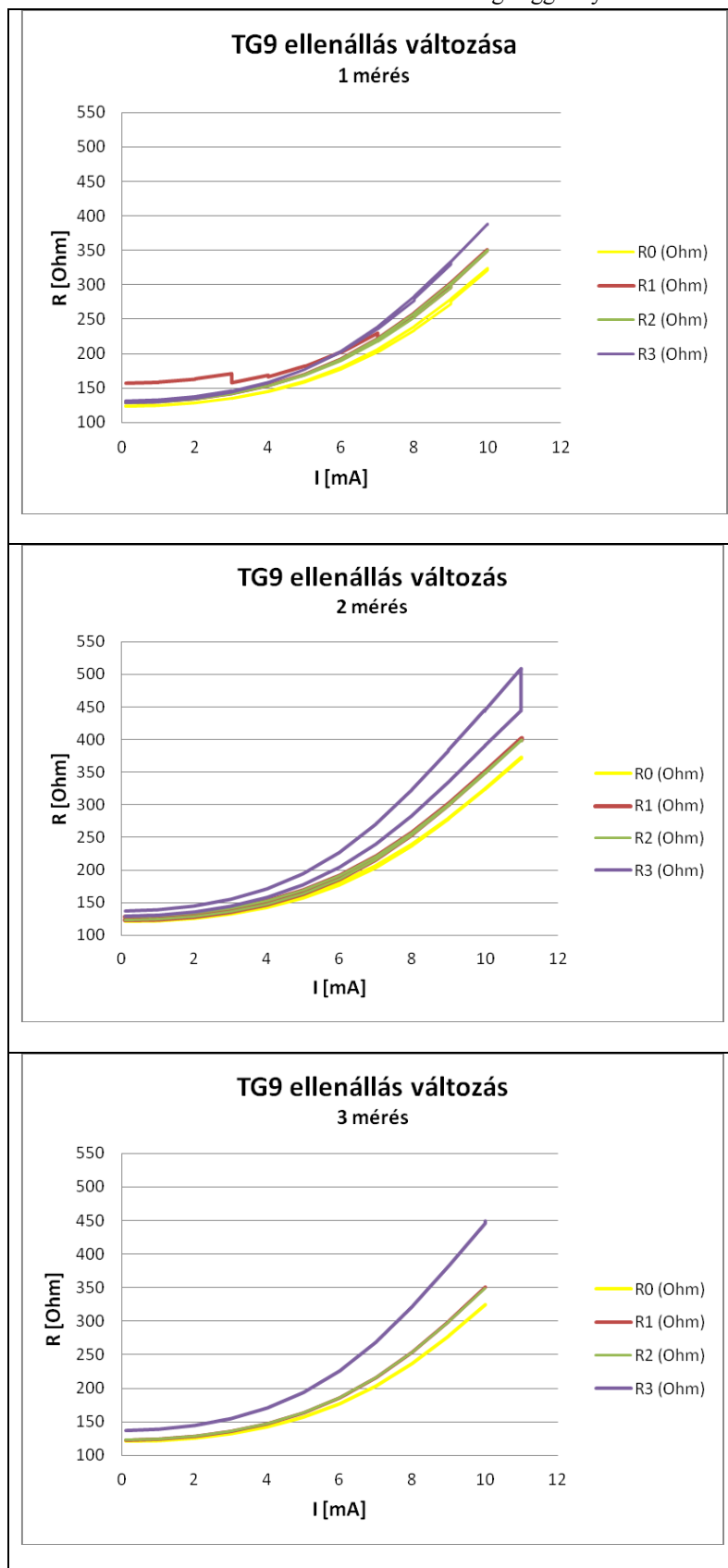
A 2. és 3. mérésnél már 11mA-ig növeltük az áramerősséget.

A 2. mérés diagramján látható, hogy 10mA-ig megegyezik az első mérési eredményekkel, majd 11mA-en a legnagyobb térfogatú membrán (300 μ m négyzet - U3) fűtőtestének feszültsége elkezd megszabadni, és a csökkenő áramerősségeknél sem veszi fel a felfutó ágon felvett értékeket. A 11mA-hez tartozó teljesítménynél a fűtőszál hőmérséklete nyilvánvalóan meghaladta a 900°C-os kályhas hőkezelés hőmérsékletét, ezért további anyagszerkezeti változások történhettek.

A 3. mérésen a 4 féle membrán geometriából, a 300 μ m-es oldalú négyzet (U3) kivétel, a másik 3 membrán geometriájú chip, azonos értékeket vett fel az első két mérés értékeivel, míg a 300 μ m négyzetnél már magasabb feszültség értékeket mértünk, és 11mA-nél meg is szakadt az áramkör, feltételezhetően ennek a chipnek a meghibásodása miatt.

10. táblázat:

A fűtőtestek ellenállás változásai az áramerősség függvényében:



A fűtőszálak ellenállásának változásain is látszik, hogy a 260 μ m (R0) és 300 μ m (R2) átmérőjű kör, a 260 μ m (R1) oldalú négyzet geometriájú membrán a három mérés során azonos mértékben változott.

A 300 μ m átmérőjű négyzet (R3) fűtőszáljának ellenállása a 2. mérésnél 11mA-en megemelkedett, és nem állt vissza a kezdeti stabil értékre.

A 3. mérés során pedig a 300 μ m átmérőjű négyzet (R3) ellenállása megszaladt, és feltételezhetően megszakadt a fűtőszál.

Az ellenállások értékei (11. táblázat) számszerűen: (ahol $R_{0\text{Kezd}}$ a mérések elején mért hideg ellenállás, $R_{0\text{Vég}}$ pedig a mérési ciklus végén mért megváltozott ellenállás, $R_{10\text{mA}}$ a 10mA-en mért ellenállás, Ω -ban megadva.)

11. táblázat:

	1. mérés			2. mérés			3. mérés		
	$R_{0\text{Kezd}}$	$R_{0\text{Vég}}$	$R_{10\text{mA}}$	$R_{0\text{Kezd}}$	$R_{0\text{Vég}}$	$R_{10\text{mA}}$	$R_{0\text{Kezd}}$	$R_{0\text{Vég}}$	$R_{10\text{mA}}$
R0 260 μm kör	125	124	324,6	124	121	324,9	121	Megszakadt áramkör miatt nem mért.	324,7
R1 260 μm négyzet	157	129	351,2	129	124	351,2	124		350,3
R2 300 μm kör	130	128	389,8	128	123	350,1	123		348,9
R3 300 μm négyzet	132	129	388,7	129	137	390,3	137		448,9

Az 1. mérés kezdeti ellenállás értékei eléggé eltérőek voltak, de a mérés végére közel azonos ellenállásra csökkentek, és a további méréseknél nem volt nagy eltérés a kezdeti és a végértékekénél. Az ellenállás változások a 260 μm -es kör és 260 μm -es négyzet mindhárom mérés alkalmával közeli értékeket vett fel, míg a 300 μm -es kör ellenállás változása a három mérés során fokozatosan csökkent.

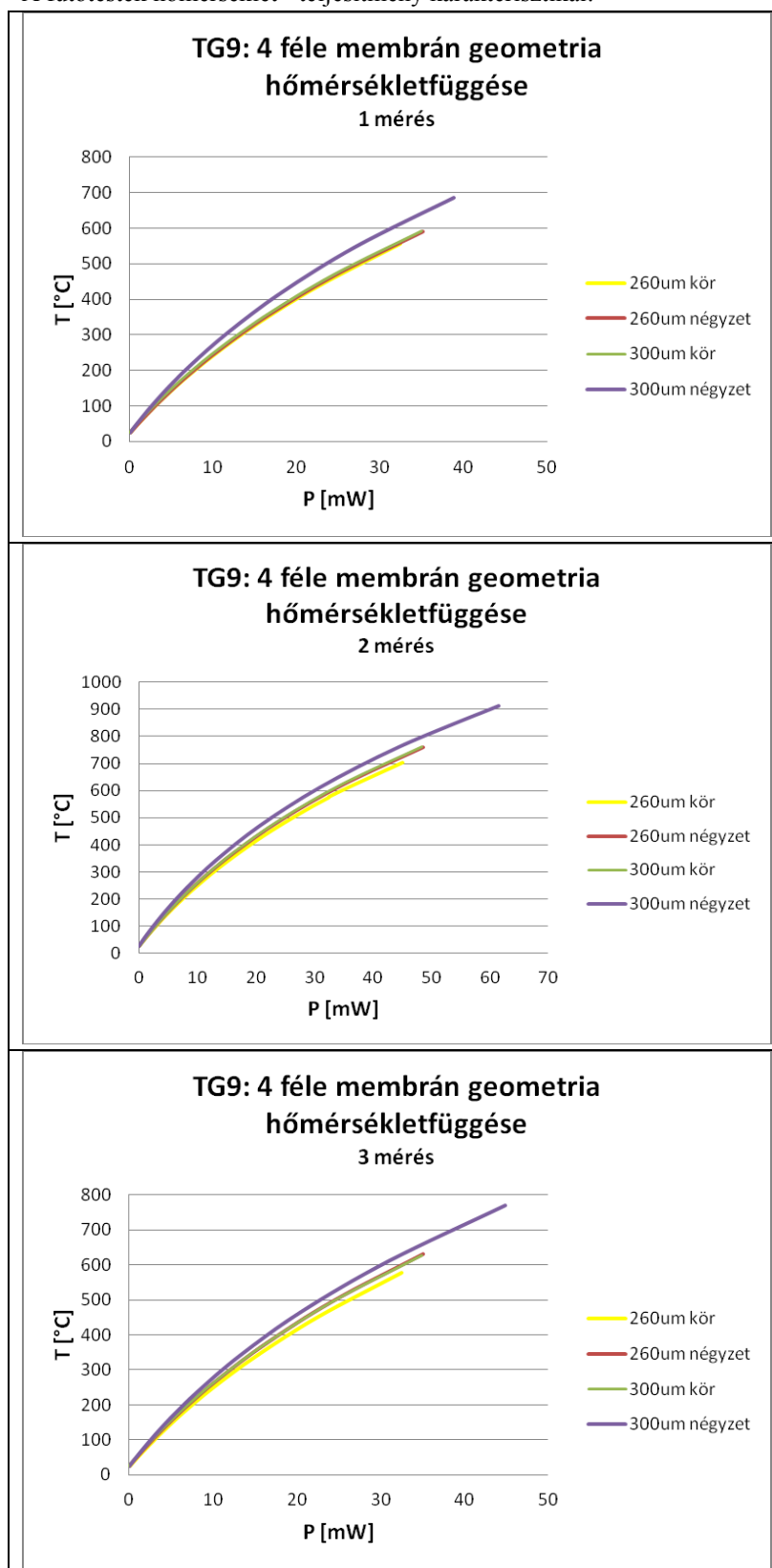
A 300 μm -es négyzet 2. mérés végi ellenállásánál már látható, hogy az ellenállás és az ellenállás változás is megnőtt, így itt már a fűtőszál károsodása feltételezhető az áramterhelés hatására, és ez még tovább emelkedett a 3. mérésben, amíg 11mA-nél megszakadt az áramkör.

A hőkezeletlen TG17-es szelethez hasonlítva, tapasztalható a gázérzékelő szerkezeténél kifejtett kályhás hőkezelés hatása, miszerint a hőkezelt szelet platina mikro-fűtőtest kezdeti ellenállása alacsonyabb, és hőmérsékleti együtthatója nagyobb értékű lesz. (A hőkezeletlen TG17-es szelet fűtőtestjeinek átlagos ellenállása 187 Ω , a hőkezelt TG9-es szelet fűtőtestjeinek kezdeti átlagos ellenállása 136 Ω .)

Az érzékelő hőmérséklet-teljesítmény karakterisztikáját szintén a csökkenő áramerősségek értékeivel számoltuk, a TG17-es szelethez hasonlóan, $\text{TCR} = 0,003052 \text{ } 1/^{\circ}\text{C}$ hőkezelt szelet hőmérsékleti tényezőjét, és az $R_{0\text{Vég}}$ értékét felhasználva.

12. táblázat:

A fűtőtestek hőmérséklet - teljesítmény karakterisztikái:



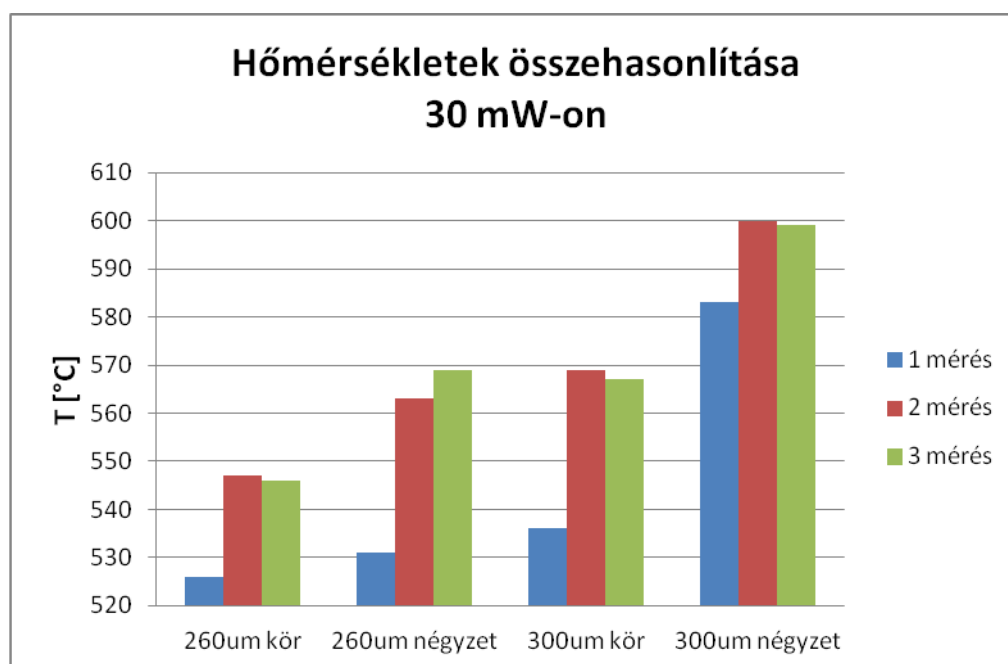
A karakterisztikákból látható, hogy az 1. mérésnél a 300 μ m oldalú négyzet kivételével a másik három membrán geometria fűtőszálának hőmérséklet változása szinte megegyezik az egyes teljesítményeken, míg a 300 μ m-es négyzet fűtőszála magasabb értékeket vesz fel.

A 2. mérésnél, ahogy az áramerősséget 11mA-re növeltük, hőmérsékletének emelkedése is megnőtt: 900 °C körüli értéket vett fel, és a 3. mérésnél is sokkal magasabb a többi geometriához képest.

Itt is, a jobb összehasonlítás érdekében, 30mW-on mért hőmérséklet értékeket vizsgáljuk, ami a 13. táblázatban és a 30.-as ábrán látható.

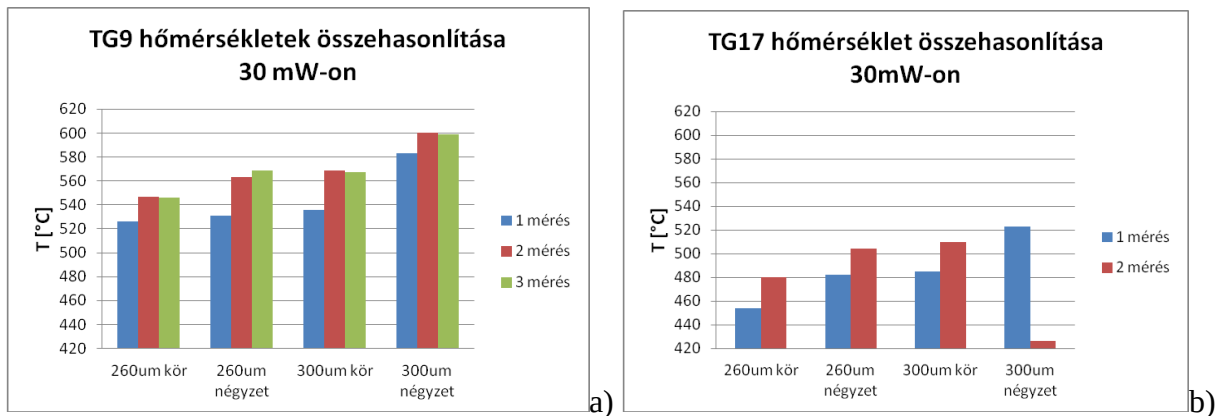
13. táblázat:

	260μm kör	260μm négyzet	300μm kör	300μm négyzet
1. mérés	526 °C	531 °C	536 °C	583 °C
2. mérés	547 °C	563 °C	569 °C	600 °C
3. mérés	546 °C	569 °C	567 °C	599 °C



30. ábra: A mért fűtőtestek 30mW-on vett hőmérsékleteinek összehasonlítása

A 2. és 3. mérés során a felvett hőmérséklet értékek már közel azonosak, de magasabbak az 1. mérés értékeinél. (30. ábra) Ez betudható az 1. mérés végén stabilabbá vált ellenállás értékek miatt, amik alacsonyabbak a kezdeti ellenállásoknál, és ez befolyásolja a számolt hőmérséklet értékét, illetve a nagy áramsűrűség és hőmérséklet miatti szerkezeti változások a fűtőtestek TCR értékét is befolyásolhatják, ez szintén befolyásolja a számolt hőmérséklet értékét (mivel az előzetes mérések TCR értékét használtuk fel a számolásnál).



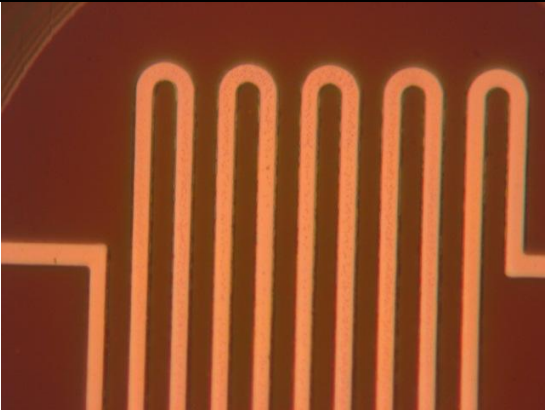
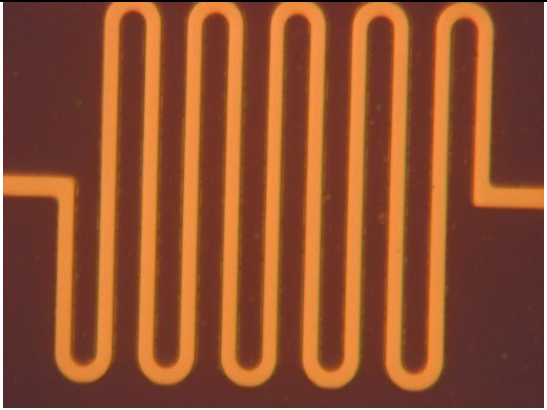
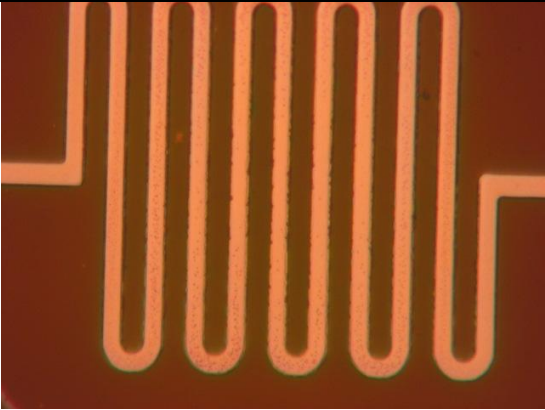
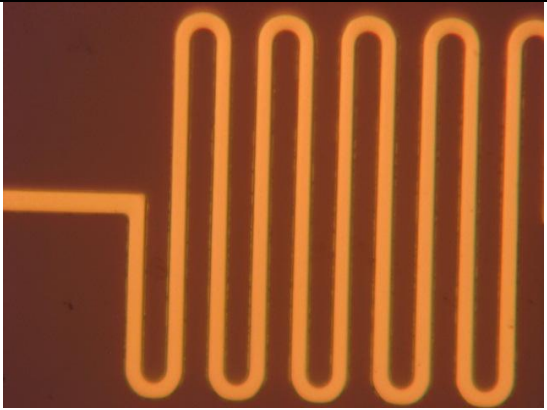
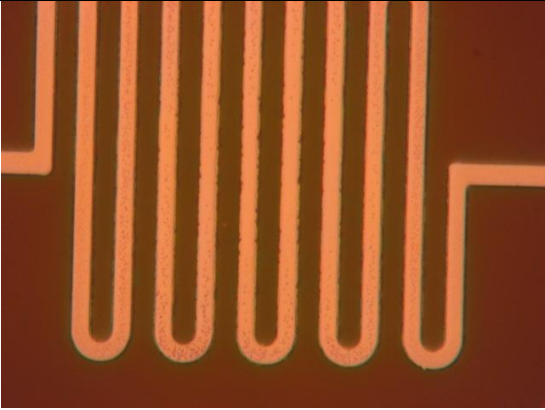
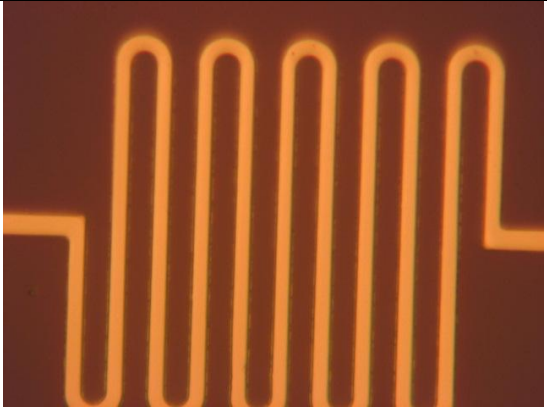
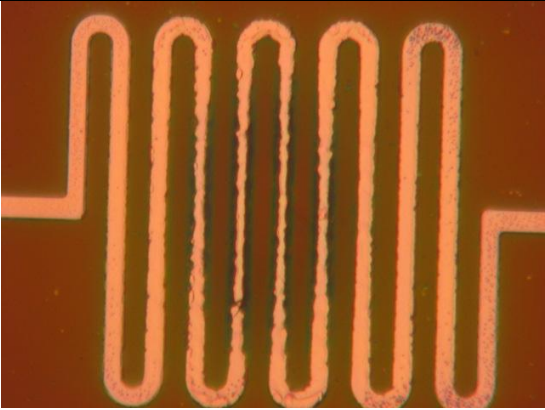
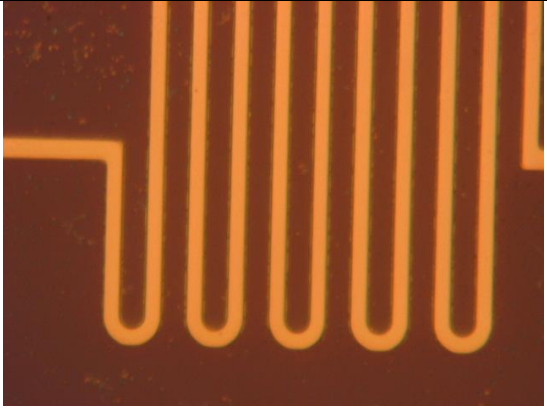
31. ábra: A két szelet hőmérsékletének összehasonlítása. a) TG9 hőkezelt szelet, b) TG17 hőkezeletlen szelet felvett hőmérséklet értékei

A készítés során hőkezelt TG9 és a hőkezeletlen TG17 szeleten mért chippek (ez utóbbiak a mérés során saját fűtésükkel lettek hőkezelve) fűtőtesteinek hőmérséklet értékeit összehasonlítva az vehető észre, hogy a hőkezeletlen szeleten alacsonyabb hőmérsékletre melegedtek fel a fűtőtestek, az adott teljesítménynél. (31 ábra) Ez nem a hőkezelés módja miatt van, hanem mert a TG17-es szelet membrán szerkezete vastagabb a TG9-es szelet membrán szerkezeténél. Ezáltal jobban elvezeti a hőt a fűtőtesttől, vagyis rosszabb a fűtőtestek hőszigetelése.

A kiválasztott 4 chip mikro-fűtőtest párjait, a mérések után szintén megvizsgáltuk optikai mikroszkóp alatt, képeit a 14. és 15. táblázat foglalja magába. Akárcsak a TG17-es hőkezeletlen szeleten, a fűtőszál károsodása a membrán geometria középpontjából indul ki, ez főleg a 300µm oldalú négyzet fűtőtestjén látszódik.

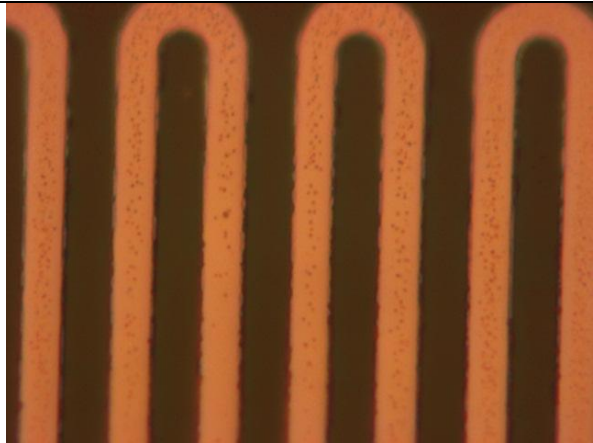
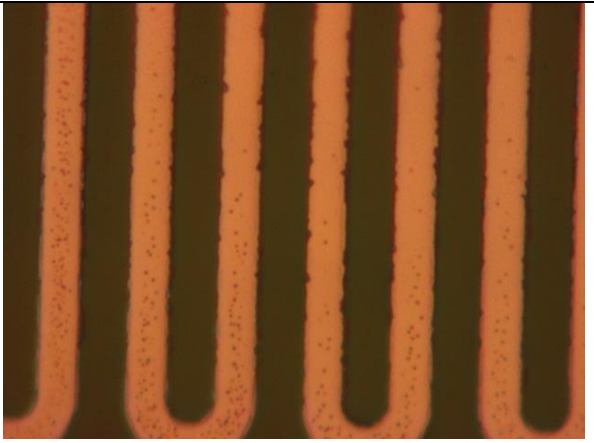
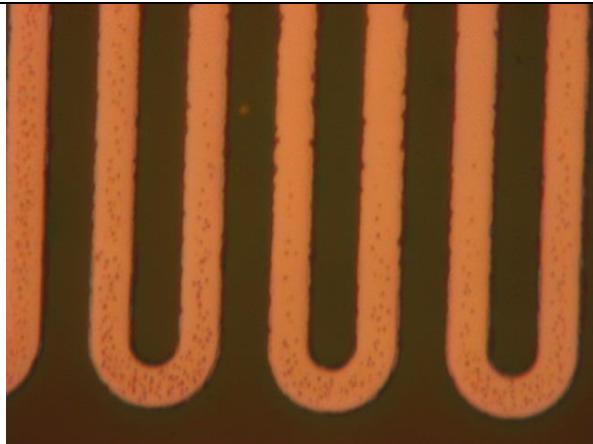
14. táblázat:

A 4 fféle membrán geometria fűtőtesteinek optikai mikroszkópos képei 600x nagyításban.

260 μ m átmérőjű kör - mért fűtőtest	260 μ m átmérőjű kör - nem mért fűtőtest
	
260 μ m oldalú négyzet - mért fűtőtest	260 μ m oldalú négyzet - nem mért fűtőtest
	
300 μ m átmérőjű kör - mért fűtőtest	300 μ m átmérőjű kör - nem mért fűtőtest
	
300 μ m oldalú négyzet - mért fűtőtest	300 μ m oldalú négyzet - nem mért fűtőtest
	

15. táblázat:

A 260 μm átmérőjű kör, és a 300 μm oldalú négyzet fűtőtesteinek optikai mikroszkópos képei 1200x nagyításban.

260 μm átmérőjű kör - mért fűtőtest	260 μm oldalú négyzet - mért fűtőtest
	
300 μm átmérőjű kör - mért fűtőtest	300 μm oldalú négyzet - mért fűtőtest
	

Ebben a nagyításban jobban látszódik az elektromigráció hatása:

- A felületen itt kevésbé jelennek meg lyukak, ez betudható a kályhás 900°C-os hőkezelésnek, és így a stabilabb platina szerkezetnek. A kialakult (feltételezhetően) lyukak, főleg a meander menetek kanyarjaiban találhatók.
- A fűtőszál középső menetei, a membrán geometria középpontjában, a nagyobb hőmérséklet hatására a platina szálak oldala jobban károsodott, mint a hőkezeletlen szeleten. A legmagasabb hőmérsékletre felmelegedett 300 μm -es oldalú négyzet geometriájú membrán fűtőtestje ezek hatására, egy ponton meg is szakadt.

4.3 Platina vékonyréteg vizsgálata

Az elektromigrációval foglalkozó fejezetben láthattuk, hogy az anyagvándorlás mértéke függ a vezetősávban lévő szemcsék méreteitől, mivel az anyagvándorlás nagyobb mértékű a szemcsék határain. Ezért minél kisebb a szemcsék mérete, annál nagyobb az anyagvándorlás mértéke. Esetünkben, a mérések utáni optikai mikroszkópos felvételek, elektromigrációs hatást mutattak, ezért megvizsgáltuk a platina vékonyréteg szemcsézettségének mértékét.

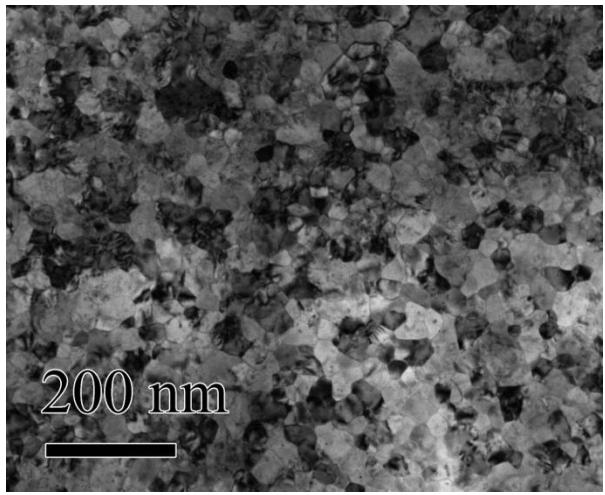
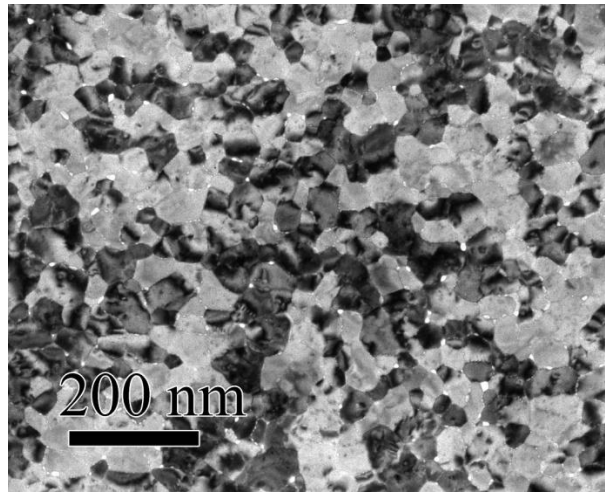
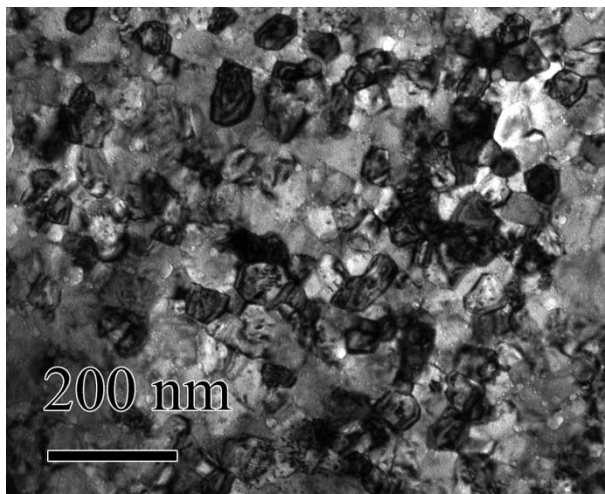
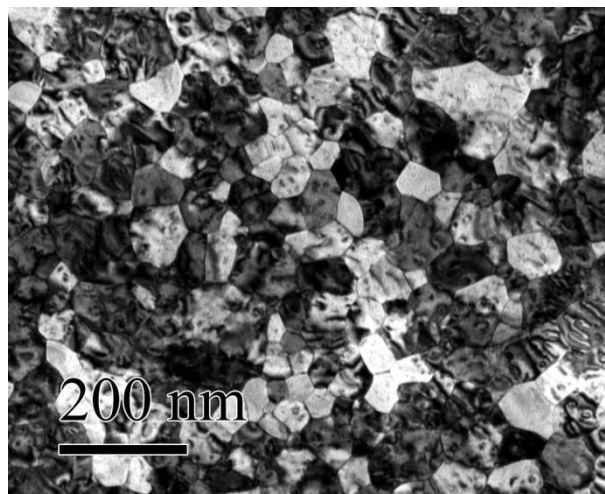
A vizsgálatok teljes platina vékonyrétegen, transzmissziós elektronmikroszkópban (TEM - Transmission Electron Microscopy) készültek, hőkezeletlen és különböző hőmérsékleteken hőkezelt szeletekkel (600°C, 800°C, 900°C).

4.3.1 Átlagos szemcseméret meghatározás

A felvételekről látható (17. táblázat), hogy a szemcseméretetek igen változatosak egy szeleten belül, a kis mérettől, az egészen nagyokig, így az átlagos szemcseméret meghatározásánál, ezeket a feltűnően eltérő méreteket elhagytuk, és a többségben lévő viszonylag azonos méretűeket vettük figyelembe. A platina fűtőszál szélessége 4µm, ebből, és a mért átlagos szemcseméretből meghatározható, hány darab szemcse jut a fűtőszál szélességére.

17. táblázat:

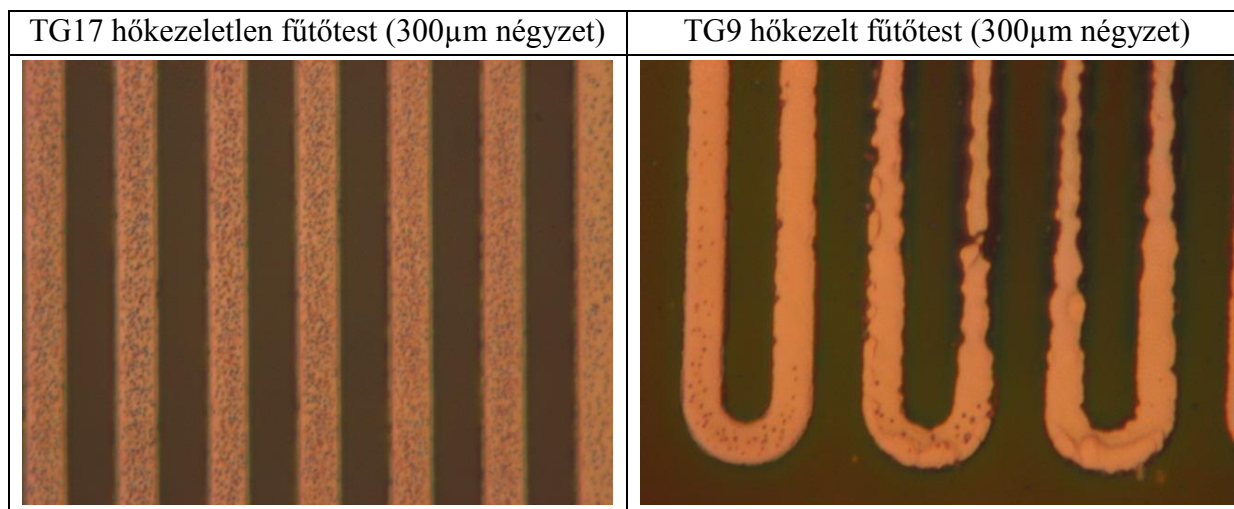
Átlagos szemcseméret az egyes szeleteken

Hőkezeletlen Pt vékonyréteg	600°C-on hőkezelt Pt vékonyréteg
Átlagos szemcseméret: 35 nm	Átlagos szemcseméret: 44 nm
Fűtőszál szélességére jutó szemcsék száma: ~114	Fűtőszál szélességére jutó szemcsék száma: ~90
	
800°C-on hőkezelt Pt vékonyréteg	900°C-on hőkezelt Pt vékonyréteg
Átlagos szemcseméret: 54 nm	Átlagos szemcseméret: 75 nm
Fűtőszál szélességére jutó szemcsék száma: ~74	Fűtőszál szélességére jutó szemcsék száma: ~53
	

Megfigyelhető, hogy a hőkezelés hőmérsékletének emelkedésével a szemcsék átmérője fokozatosan nő. Mivel egy platina fűtőszál szélessége 4µm, így a Pt vezető keresztmetszetén elég sok szemcse helyezkedik el. Ezt a hőkezeléssel csökkenteni lehet: a 900°C-os hőkezelés hatására közel a felére csökken a szemcsék száma. Ebből adódhat az áramterheléses mérések utáni megfigyelt fűtőtestek rongálódásának eltérése (18. táblázat), miszerint a 900°C-on hőkezelt fűtőtestek felületén (TG9 típusú szelet), a hosszabb terhelési idő ellenére sokkal kevésbé figyelhető meg anyagvándorlás, így stabilabb anyagszerkezet

feltételezhető. Viszont a fűtőszálnak a membrán közepén levő – lényegesen magasabb hőmérsékletű részei – a nagyobb szemcseméret ellenére a szélek mentén sokkal jobban degradálódtak. (Ebben szerepet játszhat a TiOx tapadóréteg magas hőmérsékleten való felválása is, ld. következő fejezet.)

18. táblázat:



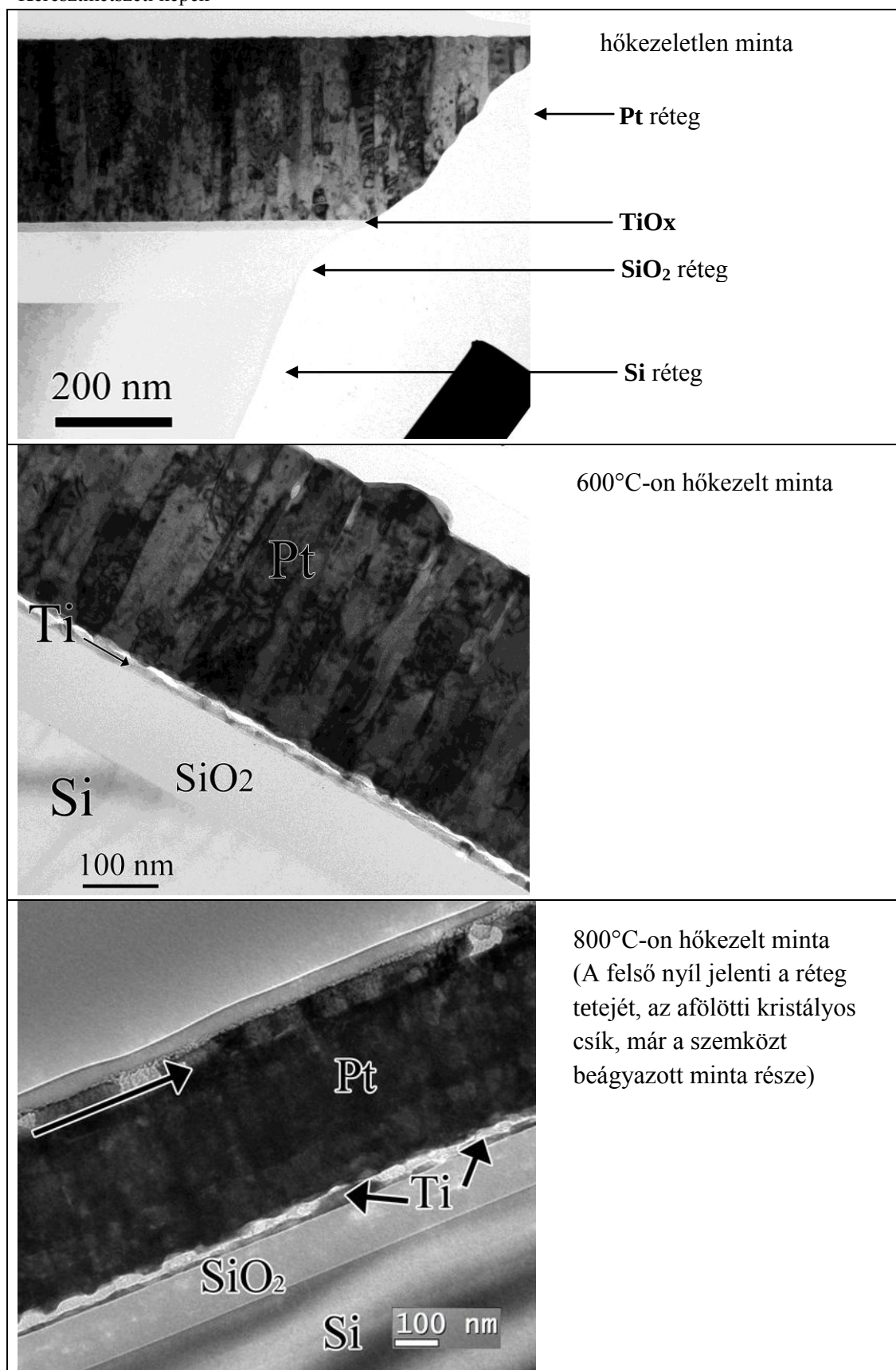
4.3.2 Rétegszerkezet vizsgálata

A rétegszerkezetet keresztmetszetben is megvizsgáltuk. A 19. táblázat felvételein látható, hogy a Pt réteg oszlopos szerkezetű, és a hőkezelés hatására ezeknek az oszlopoknak az átmérője nő.

Feltűnő azonban a TiOx réteg változása. A hőkezeletlen szeleten a TiOx réteg még amorfnak vélhető, de a 800°C-on hőkezelt szeleten megfigyelhető a Ti szemcsék erős kontrasztja. A TiOx réteg itt már kristályos, és azok fölött, a Pt réteg alatt valószínűleg üregek képződtek. Sajnos a 900°C-on hőkezelt minta a preparáció során tönkrement, ezért erről nem készülhetett keresztmetszeti kép.

A [7] cikkben bizonyos esetekben Pt réteg leválást vagy hólyagosodást figyeltek meg, ami az eszköz meghibásodását vonja maga után. Ezeket a hibákat gyakran ez a köztes tapadó réteg okozza, mikor az eszköz magas hőmérsékletnek van kitéve. Közepesen magas hőmérsékleten megfigyelték még a tapadó réteg diffundálását vagy ötvöződését a platina rétegbe.

19. táblázat:
Keresztmetszeti képek



5. Eredmények összefoglalása

A gázérzékelő érzékenysége nézve fontos a platina fűtőtest hőmérsékleti tényezőjének (TCR) ismerete. Minél nagyobb a TCR, annál nagyobb felbontású az érzékelés. A mérési eredményekből levonható, hogy ha a platina fűtőtestek bizonyos hőmérsékleten vannak előkezelve, az előnyös az érzékelő működésére nézve. Magasabb hőkezelés hatására, a fűtőtest ellenállása csökken, ezzel együtt a hőmérsékleti együttható értéke nő.

A hőkezelés nem csak a hőmérsékleti tényezőre van hatással, a hőkezelt szeletek fűtőtestjei az áramterhelés alatt stabilabb szerkezetet mutattak. A hőkezelt (TG9) szelet fűtőtesteinek kezdeti ellenállása, az áramterhelés hatására kevésbé változtak, míg a hőkezeletlen (TG17) szelet ellenállásai nagyobb mértékben csökkentek, a fűtőtestek sajátfűtéssel hőkezelték.

Az áramterheléses mérések azt bizonyítják, hogy a membrán geometria térfogata befolyásolja a felvett teljesítményt, illetve a fűtőtest hőmérsékletét. Minél nagyobb a membrán geometria térfogata, annál magasabb hőmérsékletre melegednek adott teljesítmény mellett, vagyis jobb lesz a fűtőtest hőszigetelése.

A hőkezelt (TG9) szelet fűtőtestei a mérés során magasabb hőmérséklet értékeket vettek fel, mint a hőkezeletlen (TG17) szelet fűtőtestei, de ez nem a hőkezelés hatása. A TG17-es szelet membrán szerkezete vastagabb, így rosszabb a fűtőtestek hőszigetelése.

Az optikai mikroszkópós vizsgálatok során mindkét szelet esetében látható a fűtőtestek degradálódása. Az alacsonyabb hőmérsékletre felmelegedett, és rövidebb ideig mért TG17-es szelet fűtőtesteinek felszíne jelentősen megváltozott, a felület teljes szélességében láthatók az apró felhólyagosodások, vagy lyukak. A TG9-es szelet fűtőtesteinek felszíne viszont a hosszabb idejű tesztelés ellenére sem változott meg ilyen mértékben az alacsonyabb hőmérsékletű részekben (a membrán széleinél). Itt lényegesen kevesebb hibahely figyelhető meg. A túlfűtés hatására azonban a fűtőszál középső meneteinél (a membrán geometria középpontjában), a nagyobb hőmérséklet miatt a platina szálak oldala erősen károsodott, ez egyik esetben szakadást is okozott.

A TEM-es felvételeken megfigyelhető, hogy az átlagos szemcseméret a hőkezelés hatására nő, ennek következtében a réteg szerkezete stabilabbnak látszik.

A rétegszerkezetről készült keresztmetszeti felvételeken látható a platina szemcsék oszlopos szerkezete, illetve a köztes TiOx tapadó réteg változása a hőkezelés hatására. A hőkezeletlen szeleten a TiOx réteg amorf szerkezete a hőkezelés hatására kristályosodni látszott, és feltételezve üregek is képződtek. Ez eredményezheti a platina réteg felválását, és az eszköz meghibásodását.

Summary

Continuous monitoring of toxic and contaminant gases produced in industrial and public environment is necessary if we would like to protect our health and environment. Commercial gas sensors however are too expensive and their power consumption is high, but it seems that both issues can be solved by miniaturization. The Si-based, micrometer-scale MEMS (Micro-Electro-Mechanical Systems) technology is suitable for producing such sensors. The MTA TTK MFA MEMS Laboratory is also involved in research of low-consumption, low-cost, small-size, Si-based gas sensors.

In my study I present my research results of the pellistor type gas sensor based on MEMS technology. Operation of the pellistor is based on that gas concentration can be measured by measuring the heat produced by the catalytic combustion of combustible gases. The pellistor chips contain two Pt micro-hotplates each, both operating at high temperature ($\sim 300^{\circ}\text{C}$). The micro-hotplates are arranged in a Wheatstone-bridge arrangement. One of them is an active (detector) element with catalyst, the other one is a reference element. In the presence of combustible gas, the heat emitted by the catalytic combustion of the gas increases the temperature of the active element. This results in an out-of-balance voltage signal in the Wheatstone-bridge, which is proportional to the concentration and the quality of gas.

In addition to these, I give some details about the MEMS structure, the advantages and disadvantages of the miniaturization and the degradation of the heating element caused by the constant high temperature. My task in the research project was to test the structural stability of the chip by conducting short-time tests. The micro-hotplates of the chips were heated up by their own current, starting from room temperature increased to higher temperature, so the adhesion of the layers, the heat conductivity of the chip structure, as well as the changing of the micro-hotplate's resistance as a function of time and temperature, and the changing of the layer's structure could be investigated.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném megköszönni Csikósné Dr. Pap Andreának és Ádám Antalnénak, a rengeteg segítséget amit dolgozatom elkészítésében nyújtottak. Valamint köszönöm Gröller György tanár úrnak kezdeti segítségét és tanácsait.

Irodalomjegyzék

- [1] www.bartec.de/Ungarn/images/Ex_Protection_HU_310709.pdf
- [2] Olfactory detection of methane, propane, butane and hexane using conventional transmitter norms;
S. Kulinyi, D. Brandszájsz, H. Amine, M. Ádám, P. Fürjes, I. Bársony, Cs. Dücső;
Sensors and Actuators B 111-112 (2005) p. 286-292
- [3] http://alag3.mfa.kfki.hu/mfa/nyariiskola/01k_Gazerzekelok/index.htm
- [4] kutatási terv.doc
(nem publikált intézeti dokumentum)
- [5] Tűzjelzés fizikája;
Bellus László
vedelem.hu/letoltes/jegyzet/jegy6.pdf
- [6] Platina vékonyréteg mikro fűtőtestek vizsgálata;
Parrag Gábor
(2006) (BME EET önálló laboratórium dolgozat)
- [7] Stability of thin platinum films implemented in high-temperature microdevices;
R.M. Tiggelaar, R.G.P. Sanders, A.W. Groenland, J.G.E. Gardeniers;
Sensors and Actuators A 152 (2009) p. 39-47
- [8] CO gas sensor development - first stage;
(2012) MTA TTK MFA MEMS Laboratory
(nem publikált intézeti dokumentum)
- [9] http://www.memsnet.org/mems/what_is.html
- [10] www.eet.bme.hu/publications/e_books/intmikro/intmikjegy.pdf
- [11] http://mems.sandia.gov/gallery/images_gears_and_transmissions.html
- [12] Introduction to Electromigration-Aware Physical Design;
Jens Lienig
Proceedings of International Symposium on Physical Design (ISPD) (April 2006) p. 39-46

- [13] Electromigration in metals;
Paul S. Ho and Thomas Kwok;
Reports on Progress in Physics 52 (1989) p. 301-348
- [14] Electromigration stress induced deformation mechanisms in freestanding platinum thin films;
S. Kumar, M.T. Alam, Z. Connell, M.A. Haque;
Scripta Materialia 65 (2011) p. 277-280
- [15] Passzív áramköri elemek;
Dr. Szentiday Klára, Baumann Péter;
(2003) BMF KVK
- [16] Elektrotechnika mindenkinek;
Magyari Béla
(1974) Műszaki könyvkiadó