



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 013**

51 Int. Cl.:
G01N 27/12 (2006.01)
G01N 33/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07856004 .2**
96 Fecha de presentación : **12.11.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2082219**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.07.2009**

54 Título: **Uso de un sustrato como detector de sustancias dopantes.**

30 Prioridad: **14.11.2006 DE 10 2006 053 890**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
31.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
31.05.2011

73 Titular/es: **EADS DEUTSCHLAND GmbH**
Willy-Messerschmitt-Strasse
85521 Ottobrunn, DE

72 Inventor/es: **Eickhoff, Martin;**
Helwig, Andreas;
Garrido, José Antonio y
Müller, Gerhard

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 360 013 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Uso de un sustrato como detector de sustancias dopantes

La invención se refiere a un uso particular de un sustrato para la detección de sustancias químicas peligrosas.

5 A ellas pertenecen fosfina (PH_3), arsina (AsH_3), diborano (B_2H_6). Éstas forman un grupo de sustancias dopantes muy venenosas, las cuales se emplean rutinariamente en la industria de los semiconductores.

Por lo tanto, existe una intensa necesidad de poder detectar rápidamente la presencia de sustancias muy peligrosas de este tipo en distintos entornos, en particular en el aire.

10 Para la detección de los gases y vapores arriba mencionados existen en el mercado varios sistemas de sensores. Estos son, por una parte, instrumentos analíticos costosos y muy complejos, que sólo pueden ser manejados por personal especializado y cuyos resultados solamente pueden ser interpretados de forma segura por personal de este tipo. Ejemplos de ellos son cromatógrafos de gases, espectrómetros de masas y de movilidad de iones. Sensores habituales en el comercio y económicos tales como, p. ej., sensores de óxidos mixtos de capa gruesa pueden detectar gases peligrosos de este tipo ciertamente en bajas concentraciones. Un inconveniente agravante de este tipo de sensores económicos es, sin embargo, el hecho de que éstos reaccionan asimismo frente a un gran número de gases perturbadores que pueden estar asimismo presentes en el aire en concentraciones relativamente elevadas y fuertemente variables. El motivo de la deficiente selectividad está justificado, entre otros, también por la elevada temperatura de funcionamiento de aproximadamente 400°C , a la cual se calcinan en la superficie del sensor la mayoría de las moléculas a detectar y, con ello, son detectadas tan sólo eléctricamente. Por lo tanto, para la identificación más precisa deben ponerse paralelamente en funcionamiento varios sensores con diferentes sensibilidades cruzadas en una disposición ordenada de sensores (los denominados apéndices electrónicos). Sin embargo, por lo motivos arriba mencionados, una detección inequívoca de sustancias químicas de combate con ayuda de apéndices electrónicos no era todavía posible, en la mayoría de los casos, con la seguridad necesaria.

20 Por lo tanto, es misión de la presente invención posibilitar una detección rápida y no complicada de al menos algunas de las sustancias dopantes antes mencionadas en el aire a la temperatura ambiente, sin reaccionar a los gases perturbadores que se presentan asimismo en diferentes entornos industriales y/o en el medio ambiente.

25 Este problema se resuelve mediante el uso particular de un sustrato, en sí conocido, conforme a la reivindicación 1.

Ejecuciones ventajosas de la invención son objeto de las reivindicaciones subordinadas.

30 Mediante el uso de acuerdo con la invención del sustrato se pueden detectar sustancias dopantes químicas en gases y, en particular, en el aire, sin que tenga lugar una perturbación de la detección por parte de otras sustancias presentes. Esto significa que se evita un solapamiento de la señal de medición, provocado por las sustancias peligrosas o de combate muy venenosas o de acción letal, por parte de señales que son provocadas por sustancias perturbadoras de fondo. Gases perturbadores de este tipo son, por ejemplo, CO , O_3 , gas natural (en particular CH_4) o también vapores alcohólicos.

35 Ventajosamente, la densidad de la ocupación de hidrógeno en la superficie se reduce mediante oxidación parcial. Con ello se consigue un aumento de la sensibilidad.

Conforme a la invención, el sustrato se adecua para la detección de sustancias dopantes muy venenosas que, químicamente, pertenecen a los Grupos III o V de los compuestos H.

40 La invención se basa en la consideración de que la mayoría de estas sustancias presentan orbitales de los electrones doblemente ocupados, los cuales no participan en enlace covalente alguno dentro de la molécula a detectar. La superficie hidrogenada o terminada en hidrógeno del sustrato ofrece una posibilidad de amarre a través de uniones de puentes hidrógeno. Los resultados de medición descritos en lo que sigue confirman que, a través de uniones de sorción física de este tipo, se pueden transferir, con una probabilidad suficientemente elevada, cargas eléctricas entre los compuestos de las sustancias de combate y el sustrato del sensor. Transferencias de carga de este tipo conducen a una modificación de la conductividad eléctrica en la superficie del sustrato y, con ello, a una señal del sensor detectable.

45 Preferiblemente, en la superficie terminada en hidrógeno (H) se miden, por medio de un dispositivo de medición, desplazamientos de las cargas en superficie.

En particular, una capa de átomos de hidrógeno, aplicada sobre el sustrato, forma la superficie terminada en hidrógeno (H). La capa de átomos de hidrógeno es, por ejemplo, una capa monoatómica.

50 El sustrato puede estar hecho, por ejemplo, de diamante, silicio amorfo hidrogenado ($\alpha\text{-Si:H}$), carburo de silicio, un nitruro del Grupo III o un óxido metálico. Ejemplos concretos de los dos últimos grupos son GaN u óxido de estaño o, también, óxido de zinc.

La resistencia eléctrica se mide preferiblemente en la superficie terminada en hidrógeno (H) por medio de un dispositivo de medición. La medición para la detección de los gases o vapores mencionados tiene lugar, preferiblemente, a una temperatura por debajo de 100°C, en particular también a la temperatura ambiente.

5 La superficie del sustrato terminada en hidrógeno (H), sensible, se limpia preferiblemente mediante aclarado con un fluido que no contiene las sustancias a detectar, en particular aire. La limpieza tiene lugar, preferiblemente, mediante la adición de un fluido oxidante tal como, en particular, ozono.

Conforme a la invención, el sustrato se utiliza para la detección de uno o varios de los siguientes gases: B₂H₆, PH₃, AsH₃.

10 Mediante el uso de acuerdo con la invención se puede formar un detector que comprende un sustrato que presenta una superficie del sustrato terminada en hidrógeno (H), a ser expuesta al gas, así como un dispositivo de medición para medir desplazamientos de cargas superficiales en la superficie del sustrato terminada en hidrógeno (H), en donde el sustrato está hecho de un material no conductor con una conductividad en superficie o de un material semiconductor.

Preferiblemente, para la formación de la superficie del sustrato terminada en hidrógeno (H) está aplicada sobre el sustrato una capa de átomos de hidrógeno.

15 Además, se puede utilizar una unidad de selección, p. ej. en forma de un transistor. La unidad de selección y la capa sensible, p. ej. a-Si:H o diamante terminado en H, pueden estar hechas de distintos materiales, es decir, la capa sensible se aplica primeramente sobre la capa de selección.

20 Conforme a la invención, según ello, por ejemplo una superficie de semiconductor se termina con una capa de hidrógeno atómico. Una superficie de semiconductor hidrogenada de este tipo forma la capa sensible a la que se amarran las sustancias dopantes a detectar. La terminación en H posibilita, p. ej., una adición de una molécula H del Grupo V a detectar, y la subsiguiente formación, a la temperatura ambiente, de un complejo cargado eléctricamente a base de esta molécula con el hidrógeno unido a la superficie. Gases perturbadores reaccionan tan sólo a temperaturas elevadas en la superficie y, por consiguiente, no representan peligro alguno para la alteración.

25 Un detector que resulta de un uso de acuerdo con la invención tiene un menor consumo de potencia que los productos de la competencia actuales, dado que no se requiere potencia de caldeo alguna para la capa sensible.

Además, resulta una constitución no complicada y un escaso consumo de potencia, dado que es suficiente solamente un único sensor y no se requieren otros sensores para la eliminación por filtración de gases perturbadores.

Un sensor creado mediante el uso conforme a la invención se distingue, en particular, porque no tiene sensibilidad cruzada alguna a las influencias ambientales y a los gases perturbadores en el acabado industrial.

30 Tras una medición, la superficie del sensor puede ser limpiada mediante una elevada concentración de ozono.

El efecto de una modificación de la conductividad superficial de superficies de semiconductores hidrogenadas por parte de diferentes compuestos H del Grupo V, utilizado conforme a la invención, es ya conocido desde hace tiempo en la bibliografía, la mayoría de las veces en el caso de silicio amorfo hidrogenado. Este material se emplea reforzado en la industria fotovoltaica.

35 Así, el artículo "Effect of Adsorbates and Insulating Layers on the Conductance of Plasma Deposited a-Si:H" de M. Tanielian et al. en Journal of Non-Crystalline Solids 35 y 36 (1980) 575-580, describe que diferentes gases adsorbidos tales como H₂O y, en particular, NH₃, tienen un fuerte efecto sobre la conductividad y la fotoconductividad de capas de alta resistencia a base de silicio hidrogenado amorfo. Se describe que el NH₃, en el caso de silicio amorfo hidrogenado, actúa como donante en la superficie y, con ello, modifica la conductividad de la superficie. Por el contrario, el selenio actúa como aceptor y modifica asimismo la conductividad de la superficie. Se describe, además, que mediante estas sustancias, variaciones generadas en la carga de la superficie pueden ser anuladas mediante calentamiento en vacío.

45 Frank J. Kampas describe en "Chemical Reactions in Plasma Deposition", Capítulo 8 de "Semiconductors and Semimetals", vol. 21A, Academic Press, Inc., 1984, qué procesos químicos discurren en el desarrollo de capas de silicio amorfo hidrogenado y cómo se configura, en virtud del proceso de desarrollo especial, una superficie hidrogenada de forma natural. G. Müller et al. (Journal of Non-Crystalline Solids 59 y 60 (1983), págs. 469-472) presentan en el artículo "Hydrogen Incorporation, Doping and Thickness Dependent Conductivity in Glow Discharge Deposited a-Si:H Films", perfiles profundos de hidrógeno mediante capas de a-Si:H de diferente grosor y muestran, explícitamente, que está presente una elevada densidad en superficie de átomos hidrógeno.

50 R. Sung Gi et al. describen en el artículo "Hall Effect Measurements of Surface Conductive Layers of undoped Diamond Films in NO₂ and NH₃ Atmospheres", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 38 (1999), págs. 3492-3496, variaciones, inducidas por NO₂ y NH₃, de la conductividad superficial eléctrica en muestras de diamante con superficies hidrogenadas.

La invención aprovecha entonces, por primera vez, el efecto del desplazamiento de cargas en superficie a través de la superficie del sustrato o del semiconductor terminada en H para la detección deliberada de sustancias químicas de combate gaseosas o en forma de vapor.

5 En lo que sigue se describen con mayor detalle ejemplos de realización de la invención con ayuda de las figuras adjuntas. En ellas muestran:

Fig. 1 una gráfica que explica la resistencia de un diamante hidrogenado a la temperatura ambiente bajo diferentes atmósferas;

Fig. 2 una gráfica que muestra la respuesta de NH_3 a diferentes temperaturas;

10 **Fig. 3** una gráfica que muestra cómo se puede aumentar la velocidad de respuesta y de remisión mediante iluminación con luz ultravioleta;

Fig. 4 una gráfica que explica la purificación mediante ozono de una capa sensible a diferentes gases;

Fig. 5 una gráfica que muestra la sensibilidad de la superficie hidrogenada a NO_2 ;

Fig. 6 una gráfica que explica el aumento de sensibilidad que resulta mediante "dilución" de la superficie hidrogenada mediante oxidación parcial.

15 Como examen preparativo para la fabricación de un detector en forma de un sensor de gas se produjo sobre un sustrato de diamante una superficie terminada en H. La capa monoatómica que se encuentra sobre el sustrato de diamante se examinó a diferentes temperaturas de trabajo en cuanto a su sensibilidad con respecto a diferentes gases. La capa se ha manifestado selectiva frente a amoníaco y NO_2 a la temperatura ambiente. Todavía puede tener lugar un aumento de la respuesta o sensibilidad mediante el reemplazo parcial de la terminación en H por la terminación en O.

20 Un sensor de gas fabricado de esta manera puede emplearse como sensor del valor umbral para el acabado en la industria química y en la industria de los semiconductores.

Como base para la creación de un detector se ha examinado con mayor detalle, de forma representativa para diborano (B_2H_6), fosfina (PH_3) y arsina (AsH_3), el amoníaco (NH_3) relativamente no venenoso con respecto a ellos.

25 Como posibles sustratos, sobre los cuales se puede aplicar una capa hidrogenada sensible, se adecuan en particular materiales de semiconductores tales como, p. ej., diamante, carburo de silicio, todos los nitruros del Grupo III (p. ej. GaN) y óxidos de metales (p. ej. óxido de estaño) o también silicio.

30 Una superficie hidrogenada es una superficie que está terminada con átomos de hidrógeno. Esta terminación puede aplicarse en diferentes procedimientos, p. ej. en un plasma de hidrógeno o en una hidrogenación por "alambre caliente". Una capa hidrogenada es una capa monoatómica consistente en átomos de hidrógeno, la cual está unida de forma covalente a los componentes de la rejilla del sustrato. Por consiguiente, la superficie está revestida con una capa de átomos de hidrógeno. Uno de varios procedimientos adecuados para la terminación con hidrógeno es una descarga por efluvo de hidrógeno. Como otros procedimientos entran en consideración la silanación y funcionalización química de superficies con moléculas orgánicas.

35 Estos átomos de H que se encuentran en la superficie favorecen, ya a bajas temperaturas (p. ej. la temperatura ambiente – TA), la adsorción, en este caso de moléculas de NH_3 y forman con éstas un complejo de $\text{NH}_3 - \text{H}$. Tiene lugar un desplazamiento de la carga en la superficie, la cual puede ser leída eléctricamente con ayuda de una técnica de medición adecuada. Para ello, se emplea un dispositivo de medición para medir la resistencia de la superficie. Son bien conocidos dispositivos de medición para medir la resistencia óhmica y no tienen que ser explicados aquí con mayor detalle.

40 Otros gases que aparecen diariamente en el medio ambiente (p. ej. etanol, hidrocarburos, CO, hidrógeno) requieren elevadas energías con el fin de adicionarse a una superficie hidrogenada y reaccionar químicamente. Por consiguiente, a bajas temperaturas, en este caso menores que 100°C , se detectan como gas reductor solamente el NH_3 y sustancias químicamente relacionadas tales como PH_3 y AsH_3 . Se examinó con mayor precisión la detección de NH_3 por medio de un diamante hidrogenado. Los resultados de la medición se explican con mayor detalle en lo que sigue, con ayuda de las figuras adjuntas.

45 La figura 1 muestra el comportamiento de resistencia de un diamante hidrogenado bajo diferentes atmósferas gaseosas a la temperatura ambiente TA. Como atmósfera de fondo se empleó aire sintético SL (siglas en alemán). En este ensayo se introdujeron pulsos de gases, desplazados en el tiempo, de diferentes gases en una concentración inusualmente elevada. Tras un pulso de gas tuvo lugar entonces, en cada caso, un pulso de aclarado con aire sintético (SL) que se formó a base de 20% de oxígeno y 80% de nitrógeno. Como se puede observar por la gráfica de la figura 1, se

introdujeron primeramente 5.000 ppm (partes por millón) de eteno, luego 50 ppm de etanol, después 500 ppm de monóxido de carbono, luego 1% de hidrógeno y, finalmente, 5.000 ppm de amoniaco. En este caso se midió permanentemente la resistencia de la superficie. Sólo en el caso de introducir el amoniaco se pudo observar una variación de la resistencia.

5 La figura 2 muestra la repetición del experimento conforme a la figura 1, no obstante a temperaturas de trabajo del diamante sucesivamente más elevadas. De nuevo, solamente en el caso de mezclar NH_3 se observó un aumento de la resistencia de la pieza componente. Si se observa con mayor detalle el intervalo de tiempo en el que se cargó NH_3 , entonces se reconoce un desplazamiento de la línea base del sensor hacia una resistencia de fondo menor en el aire sintético, condicionada por la elevada temperatura. Con una temperatura de trabajo creciente se observaron, sin embargo, tiempos de reacción claramente menores para la adsorción y desorción del NH_3 .

10 La figura 3 muestra el efecto acelerante de la luz ultravioleta (UV) sobre el comportamiento a la respuesta y a la remisión del sensor de diamante. Por ello, la iluminación UV es una importante alternativa al funcionamiento del sensor a temperaturas elevadas.

15 La figura 4 muestra cómo se acelera la desorción de NH_3 mediante la adición de ozono. En esta figura se observa muy bien cómo aumenta la resistencia de la pieza componente al comienzo del ensayo por la mezcladura de NH_3 . Tras el pulso de gas aportado se inicia una desorción del gas amoniaco de la superficie del diamante. La resistencia de la pieza componente se reduce lentamente. Si entonces se aporta una muy elevada concentración de ozono, se acelera el proceso de desorción. La resistencia del diamante se reduce drásticamente durante la adición y permanece también después de la gasificación de forma estable en el nivel más bajo. Por consiguiente, es posible una limpieza de la superficie del sensor con elevadas concentraciones de ozono.

20 Sensibilidad a gases oxidantes:

Si se observa la sensibilidad de una superficie hidrogenada a gases oxidantes tal como, p. ej., ozono y NO_2 , entonces se puede comprobar – como se explica con ayuda de la figura 4 – que en la gasificación con ozono se inicia un efecto purificador en la superficie. En el caso de concentraciones extremas de ozono, que superan con mucho a las concentraciones típicas en el medio ambiente, se puede deteriorar la terminación con hidrógeno de la superficie o bien se puede reemplazar parcialmente por una ocupación de oxígeno. Este último caso se sigue observando especialmente en la figura 6.

25 La figura 5 muestra la influencia de NO_2 . Como se puede deducir de ella, el NO_2 provoca, como gas único, una reducción de la resistencia de la pieza componente a la temperatura ambiente. Por consiguiente, esta pieza componente también se puede emplear para la detección de NO_2 y también de otros óxidos de nitrógeno (NO , N_2O).

30 La figura 6 muestra una repetición del experimento mostrado en la figura 5. En este experimento se repitió cuatro veces la secuencia de sollicitación con gas de la figura 5, con el fin de someter a ensayo la reproducibilidad de los resultados. Este experimento se llevó a cabo primeramente con un diamante completamente hidrogenado y luego se repitió dos veces, exponiendo al diamante, antes de cada una de las repeticiones, a una atmósfera de oxígeno extremadamente agresiva. En estos tratamientos se reduce cada vez el número de enlaces en la superficie terminados en H. Se reconoce que mediante la “dilución” de la terminación con H y el aumento de la resistencia base, que va acompañado de la anterior, se provoca un claro aumento de la sensibilidad al gas. Tras estos tratamientos no se observó aparición alguna de nuevas sensibilidades al gas, hasta ahora no descritas.

35 Aplicaciones para la detección de otros compuestos H del Grupo III o compuestos H del Grupo V:

40 En otros experimentos, los cuales se llevaron a cabo de manera similar a los experimentos precedentemente explicados, se pudo determinar que con una superficie de semiconductor hidrogenada, en particular la superficie sensible previamente comentada, igualmente se pueden detectar diborano (B_2H_6) como compuesto hidrogenado del Grupo III, así como fosfina (PH_3) y arsina (AsH_3) junto a NH_3 como otros compuestos hidrogenados del Grupo V.

REIVINDICACIONES

- 1.- Uso de un sustrato con una superficie terminada con hidrógeno (H), para la detección selectiva de al menos una de las sustancias dopantes químicas B_2H_6 , PH_3 , AsH_3 en un gas, en donde el sustrato está hecho de un material no conductor con una conductividad superficial presente o está hecho de un material semiconductor.
- 5 2.- Uso según la reivindicación 1, caracterizado porque la densidad de la ocupación de hidrógeno en la superficie se redujo mediante oxidación parcial.
- 3.- Uso según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque en la superficie terminada en hidrógeno (H) se miden, mediante un dispositivo de medición, desplazamientos de cargas en la superficie.
- 4.- Uso según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque una capa de átomos de hidrógeno, aplicada sobre el sustrato, forma la superficie terminada en hidrógeno (H).
- 10 5.- Uso según la reivindicación 4, caracterizado porque la capa de átomos de hidrógeno es una capa monoatómica.
- 6.- Uso según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el sustrato está hecho de diamante, silicio amorfo, carburo de silicio, un nitruro del Grupo III o un óxido metálico.
- 7.- Uso según la reivindicación 6, caracterizado porque el sustrato comprende GaN u óxido de estaño u óxido de zinc.
- 15 8.- Uso según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la resistencia eléctrica en la superficie terminada con hidrógeno (H) se mide mediante un dispositivo de medición.
- 9.- Uso según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la medición para la detección de los gases o vapores mencionados tiene lugar a una temperatura inferior a $100^\circ C$, en particular inferior a aprox. $55^\circ C$.
- 10.- Uso según la reivindicación 9, caracterizado porque la medición tiene lugar a la temperatura ambiente.
- 20 11.- Uso según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la superficie del sustrato sensible, terminada con hidrógeno (H), se limpia mediante aclarado con un fluido que no contiene las sustancias a detectar, en particular aire.
- 12.- Uso según la reivindicación 11, caracterizado porque la limpieza tiene lugar bajo adición de un fluido oxidante tal como, en particular, ozono, y/o bajo la adición de luz ultravioleta.

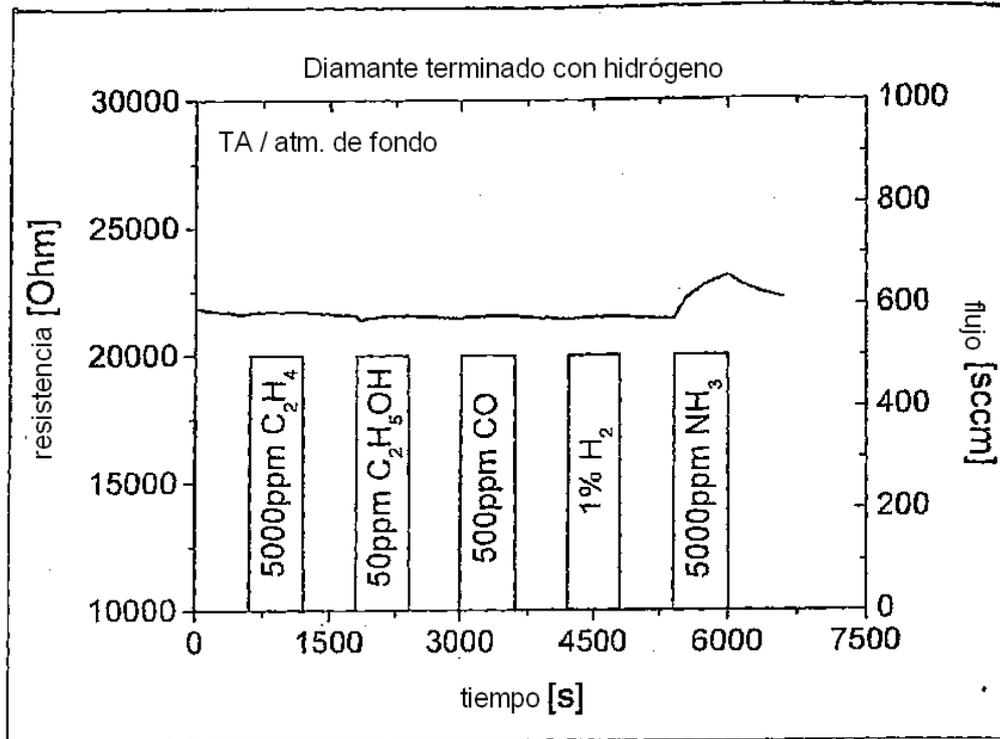


Fig. 1

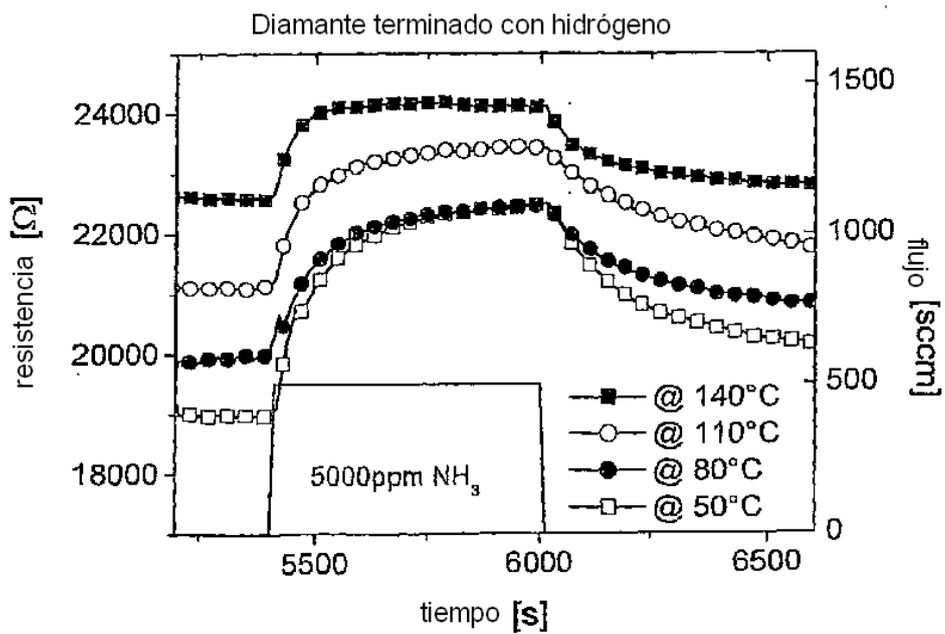


Fig. 2

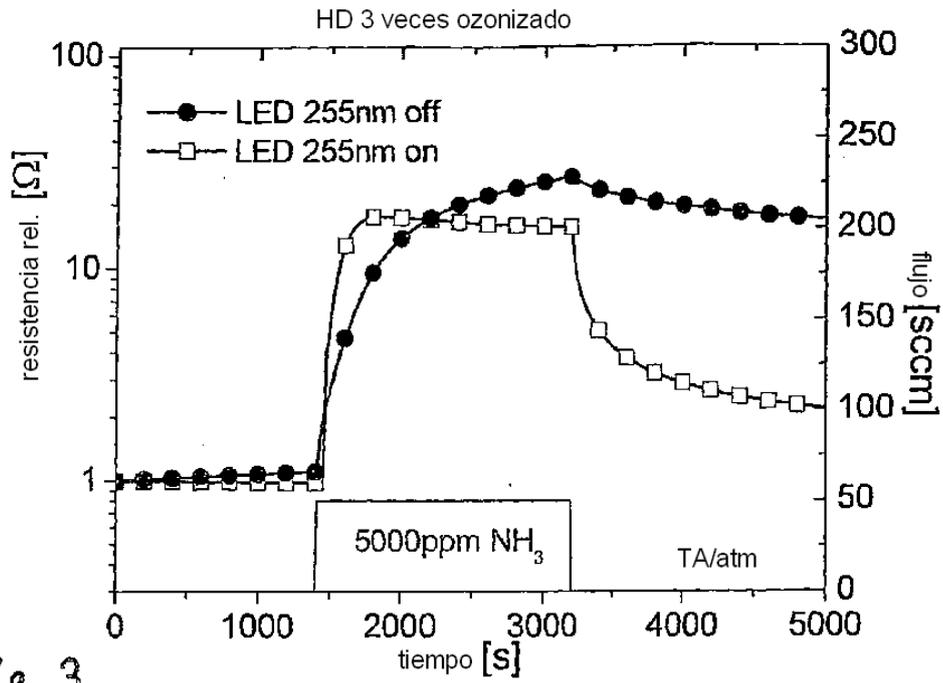


Fig. 3

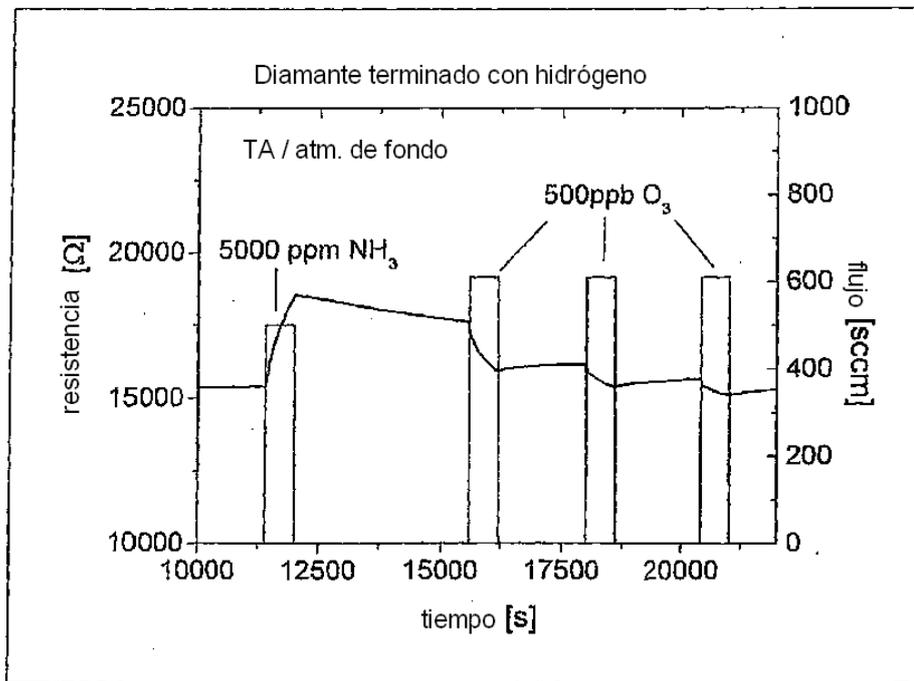


Fig. 4

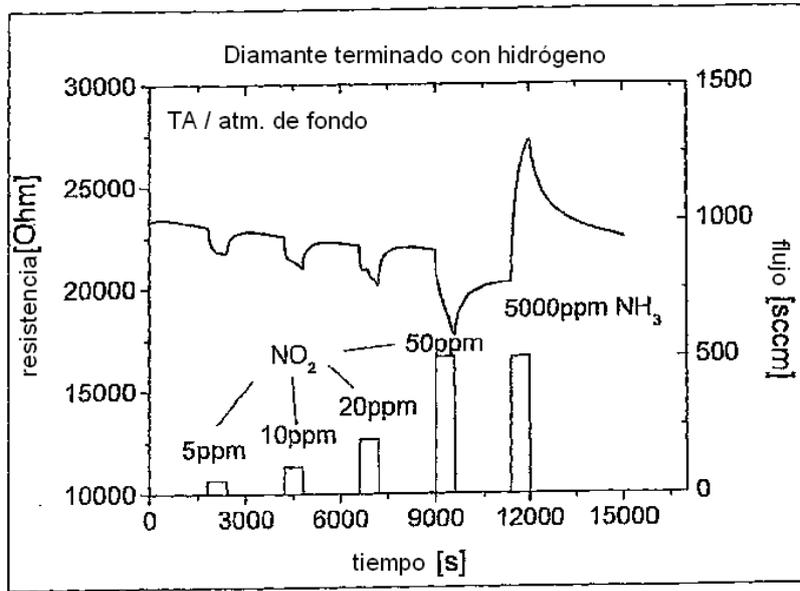


Fig. 5

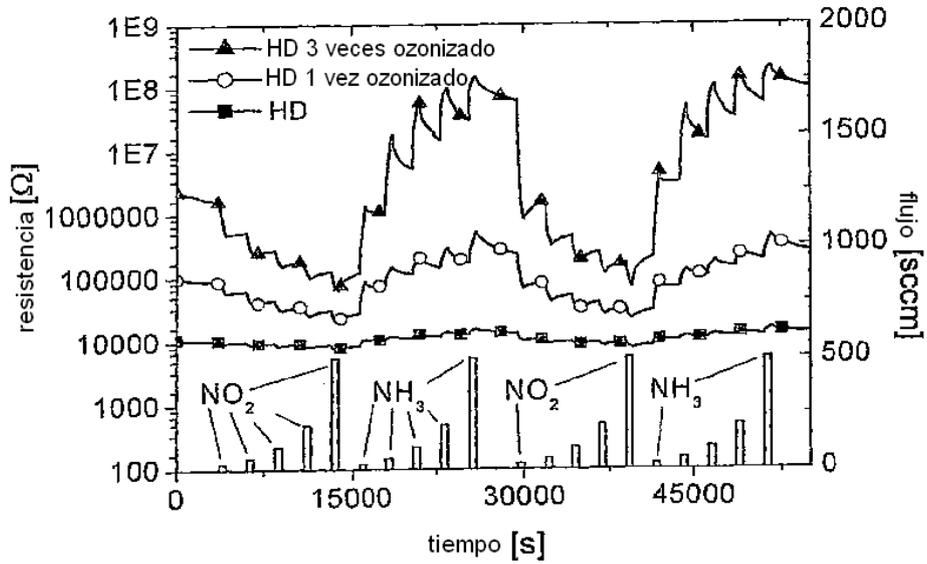


Fig. 6