Nanofunktionalisierte Strukturen für **Ch**emische und **O**ptische **S**ensoren

(NACHOS)

(BMBF-Verbundvorhaben NMT 03X0010)

Abschlussbericht

Teilvorhaben der EADS – Deutschland GmbH

Berichtszeitraum: 1.1.2006 – 31.12.2008

Gerhard Müller

Angelika Krenkow, Arnaud Habauzit,

Wolfgang Legner, Anton Murnauer

EADS Deutschland GmbH

Innovation Works – SI

D-81663 München

Inhalt

1. Ziele des Projekts
2. Arbeiten im Projektzeitraum

   Prinzipieller Effekt der Oberflächenionisation

   Messaufbau zur Oberflächenionisation

   Hauptmerkmale der Oberflächenionisation

   - Strom-Spannungs-Charakteristik
   - Strom-Zeit-Charakteristik
   - Ionisationsstrom - Gaskonzentration
   - Ionisationsstrom – Emitterfläche
   - Ionisationseffizienz
   - Arrheniusplots und Gasselektivitäten
   - Unempfindlichkeit gegenüber Feuchte und Sauerstoff

2.4 Oberflächenionisations- und resisitive Gasdetektion gleichzeitig

2.5 Multifunktionales Sensorelement

2.6 Nanomorphologien an emittierenden Oberflächen

   - Oberflächeneffekt
   - Feldeffekt
   - Nanonadeln und Nanofäden auf siebgedruckten Platinschichten
   - Laterale Abstände benachbarter Nanonadeln auf spiegelglatten Oberflächen

2.7 Sensitivitätssteigerung durch Nanonadeln – Nachweisgrenze

2.8 Mechanismus der Oberflächenionisation

2.9 Oberflächenionisation zur Drogendetektion

2.10 Oberflächenionisations-Ionenmobilitätsspektrometer

3. Grad der Zielerreichung
4. Wege zur industriellen Umsetzung
5. Anwendungspotentiale und Nutzbarkeit für KMUs
6. Veröffentlichungen
7. Erfindungsmeldungen
8. Verwendete Literatur
9. Anhang

   A: AC-Temperaturregelung für Emittersubstrate; Blockschaltbild, Beschreibung und Schaltplan

   B: OI-IMS zur Erfassung der Driftzeiten; Funktionsskizze und Schaltplan

1. Ziele des Projekts

Das Teilprojekt von EADS Innovation Works setzte auf die Erforschung des Oberflächenionisationseffekts in Kombination mit Dünnfilm-, MEMS- und Nano-Technologien und dessen Nutzbarmachung für die Gassensorik. Einerseits konnten einfache und kostengünstige MEMS Oberflächenionisations (OI) – Sensorelemente und Arrays mit erhöhter Sensitivität und Selektivität gegenüber herkömmlichen resistiven MOX Sensoren realisiert werden; andererseits konnten OI-Quellen anstelle der üblichen radioativen Ionenquellen für die Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS) umgesetzt werden und ein Prototyp eines OI-IMS realisiert werden.

Die Gassensorik findet zunehmend Anwendung in den Wachstumsmärkten der Automobil- und Flugzeugbranche, der Haus- und Sicherheitstechnik sowie im Logistikbereich. Innerhalb dieser Bereiche spielen Gassensoren eine wichtige Rolle in den funktionalen Bereichen der Prozesssteuerung, der Wartung und der Sicherheit. Während im Bereich der Sicherheit bisher im Wesentlichen die Belange der technischen Betriebssicherheit (Safety) im Vordergrund standen, gewinnen besonders im Bereich der Flugsicherheit Sicherheitsaspekte an Bedeutung, die von absichtlich durch Menschen verursachten Gefährdungen herrühren (Security).

Die verschiedenen Anwendungsgebiete stellen hinsichtlich Sensitivität und Selektivität des Gasnachweises sehr verschiedene Anforderungen. Dieser Sachverhalt ist in ***Abb.1*** veranschaulicht. In dieser Grafik werden auf einer gemeinsamen Empfindlichkeitskala verschiedene Methoden des Gasnachweises aufgelistet und mit den Fähigkeiten der menschlichen Nase bzw. der Hundenase verglichen.

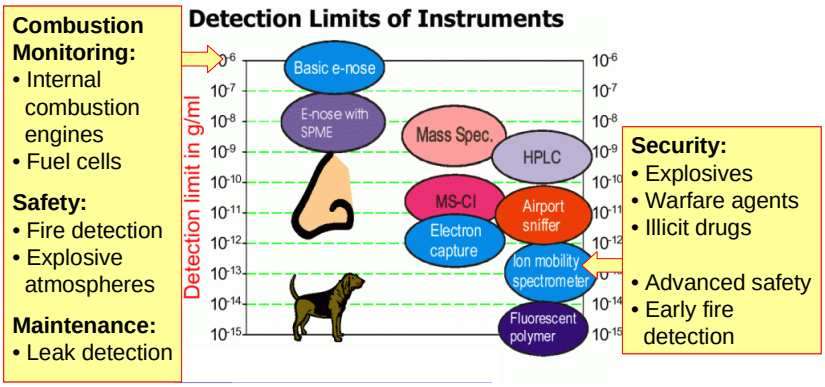

Abb.1: *Etablierte Methoden des Gasnachweises im Vergleich. Auf der vertikalen Skala sind die Technologien bezüglich Nachweisempfindlichkeit (Sensitivität) und auf der horizontalen Achse bezüglich apparativer Komplexität (Selektivität) aufgelistet.*

Hierbei fällt auf, dass die auf der linken Seite aufgelisteten Anwendungsgebiete im Wesentlichen mit relativ geringer Empfindlichkeit auskommen. Im Fall der Verbrennungssteuerung und des Brandnachweises z.B. kann man auch relativ gut mit breitbandig ansprechenden Sensoren, wie z.B. Arrays von Metalloxidsensoren, auskommen.

Bei den „neuen" Anwendungsgebieten auf der rechten Seite besteht in jedem Falle das Problem, sehr geringe Konzentrationen reaktiver und toxischer Gase vor einem relativ hohen Hintergrund häufig vorkommender Spurengase (H_2O, CO_2, CO, HC, etc.) selektiv nachzuweisen. Die in diesem Bereich etablierte Referenztechnologie ist die **I**onen-**M**obilitäts-**S**pektrometrie (IMS) [ICE94]. Diese Technik ist ihrer Natur nach eine Form von Flugzeit-Massenspektrometrie, die ohne Hochvakuum und die Notwendigkeit differentiell pumpender Systeme auskommt. Ein wesentliches Hindernis für die Verbreitung der IMS-Technik ist jedoch, wie in ***Abb.2*** gezeigt, die Benutzung radioaktiver Ionisationsquellen. Der Einsatz von IMS-Geräten unterliegt deshalb strengen gesetzlichen Richtlinien und bedarf besonders ausgebildeten Personals. Ein weiterer gravierender Nachteil ist, dass die radioaktive Ionisation alle, insbesondere auch nicht-interessierende Hauptbestandteile der Luft ionisiert und Untergrundspektren auch in solchen Fällen generiert, in denen interessierende Analytgase gar nicht vorhanden sind. Es besteht deshalb die Gefahr, dass die Spektren möglicher Analytgase überdeckt und somit nicht nachgewiesen werden können.

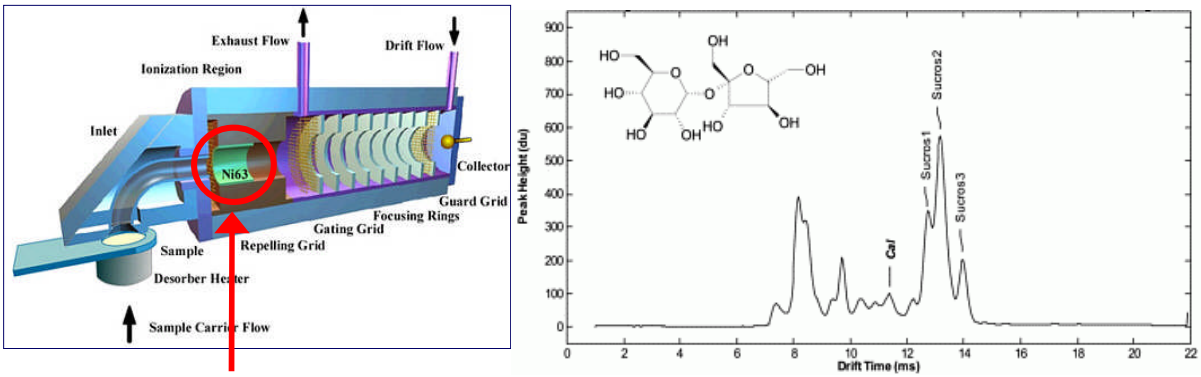

Abb.2: *Ionen-Mobilitäts-Spektrometer (IMS) zum Nachweis von Spurenstoffen. Links: Schnitt durch ein Gerät; rechts: molekülspezifisches Driftspektrum.*

Kommerzielle und kostengünstige Gassensoren basieren auf Metalloxiden und detektieren Leitfähigkeitsänderungen, die von adsorbierten Gasen herrühren. Hierbei tauschen adsorbierte Gase Leitungselektronen mit den Metalloxid-Halbleitern aus und erzeugen somit eine elektrisch nachweisbare Leitfähigkeitsänderung. Mit diese Sensoren

können gute Sensitivitäten erzielt werden sie sind aber leider nicht besonders selektiv [Ahl03, Ahl05, Ahl06, Hel97, Dal02, Fan02, Zha05].

Eine bisher wenig beachtete Methode der Gasdetektion basiert auf dem Phänomen der Oberflächen-Ionisation. Sears et al. [Mor87] z.B. beobachteten die Emission positiver Ionen von der Oberfläche eines beheizten Platin (Pt)-Drahts, wenn dieser Kohlenwasserstoffmolekülen ausgesetzt wurde. Rasulev und Nazarov [Ras95, Ras96] untersuchten Oberflächenionisation an Molybdänoxid-Oberflächen. Letztere Autoren beobachten bereits bei relativ niedrigen Temperaturen von 375°C eine sehr effiziente Ionisierung von Aminen. Letztere Stoffe zeichnen sich durch eine besonders niedrige Ionisationsenergie aus und konnten deshalb vor einem hohen Hintergrund weniger reaktionsfähiger, aber häufig vorkommender Gase wie z.B. H_2O, CO, CO_2 etc. nachgewiesen werden ***(Abb. 3)***.

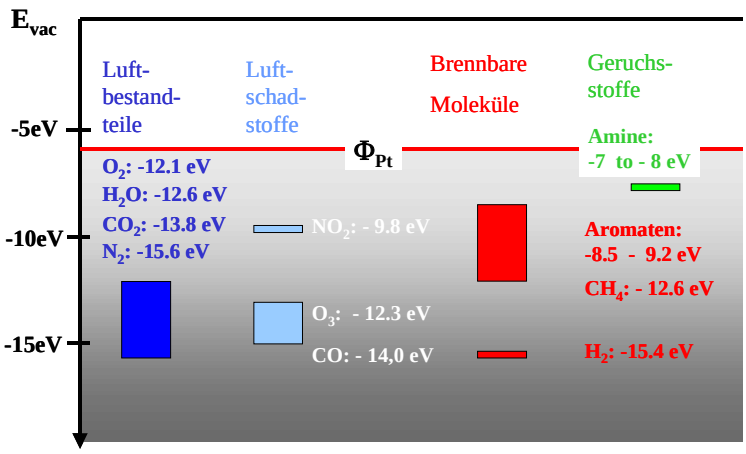

Abb.3: *Ionisierungsenergien von Luftbestandteilen und einer Reihe für die Gasdetektion relevanter Spurengase.*

Innerhalb des Teilprojekts von EADS Innovation Works wurde der Effekt der Oberflächenionisation gründlich erforscht im Hinblick auf unterschiedliche Dünnfilmmaterialien, unterschiedliche Nano-Oberflächenmorphologien und chemische Eigenschaften unterschiedlicher Analytgasmoleküle. Einerseits konnten einfache OI-Sensorelemente auf Basis kommerzieller Metalloxidgassensoren aufgebaut werden; andererseits ist es gelungen nicht-radioaktive OI-quellen für die Ionen-Mobilitäts-Spektrometrie zu realisieren. Es konnte auf Vorarbeiten im Bereich der Mikrosystemtechnik aufgesetzt werden und die dort entwickelten Hotplates konnten mit Funktionsschichten für die Oberflächenionisation versehen werden. Es wurde herausgefunden, dass Funktionsschichten mit Morphologien im Nanometerbereich die Effizienz der Ionenextraktion und damit die Nachweisgrenzen drastisch verbessern.