



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2005 028 021 A1 2006.12.28**

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2005 028 021.8**

(22) Anmeldetag: **16.06.2005**

(43) Offenlegungstag: **28.12.2006**

(51) Int Cl.⁸: **G01N 27/12 (2006.01)**

(71) Anmelder:
Fachhochschule Kiel, 24149 Kiel, DE

(74) Vertreter:
BOEHMERT & BOEHMERT, 24105 Kiel

(72) Erfinder:
Es-Souni, Mohammed, Prof., 24247 Mielkendorf, DE

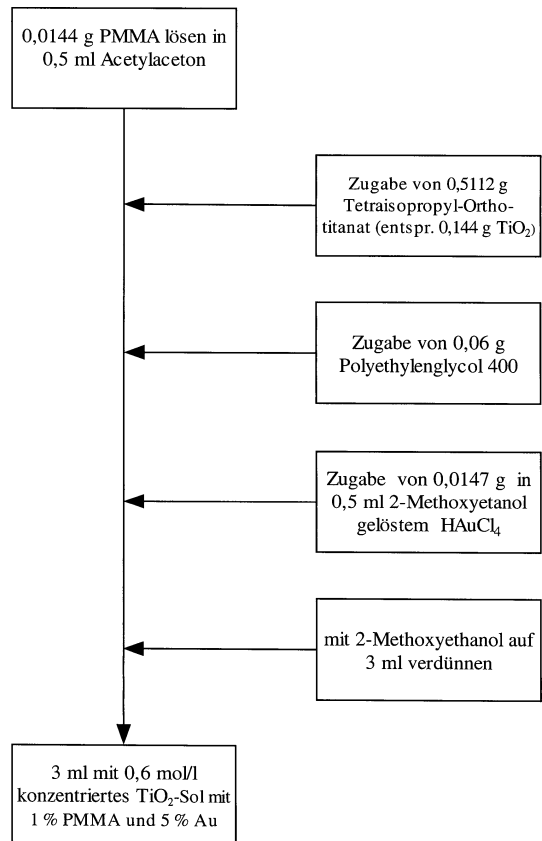
(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
US2004/02 47 791 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Halbleiteroxid-Gassensoren**

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Halbleiteroxid-Gassensoren durch Sol-Gel-Beschichtung von Substraten, wobei ein Precursor aus wenigstens einem Halbleiteroxid-Sol und wenigstens einer Edelmetallsalz-Lösung gemischt, der Precursor als Schicht auf das Substrat aufgetragen und das beschichtete Substrat erhitzt wird, und dem Precursor eine Polymerlösung beigelegt wird, so dass die aufgetragene Schicht Nanopartikel des Polymeren aufweist, und durch eine Wärmebehandlung die Polymerpartikel vollständig entfernt werden.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Halbleiteroxid-Gassensoren nach dem Oberbegriff des Hauptanspruches, insbesondere von gassensitiven Schichten auf Substraten.

Stand der Technik

[0002] Halbleiteroxide wie SnO_2 , TiO_2 oder In_2O_3 werden vielfach als aktive Schichten zum Detektieren von Gasen (Kohlenmonoxid, Wasserstoff, Stickoxide, Methan, etc.) eingesetzt. Das Funktionsprinzip liegt dabei in der messbaren Änderung des elektrischen Widerstandes durch adsorbierte Gase.

[0003] Die Herstellung der Sensorelemente erfolgt in der Regel mit Hilfe einer Dickschichttechnik, insbesondere mittels Siebdruck. Dabei wird Oxidpulver mit einem organischen Binder vermischt und die entstandene Paste auf ein Substrat aufgetragen. Sodann wird das beschichtete Substrat einer Wärmebehandlung unterzogen, bei der alle organischen Reste verbrennen. Man erhält eine mikroporöse, polykristalline Oxidschicht, auf der man in weiteren Herstellungsschritten noch Elektroden und ggf. katalytisch wirksame Schichten anordnen kann.

[0004] Gängige Optimierungen solcher Sensoren betreffen die Steigerung der Selektivität, das Herabsetzen der Arbeitstemperatur und die Erhöhung der Empfindlichkeit, d.h. kürzere Ansprechzeit, niedrigere messbare Minimalkonzentration der Gasspezies, höheres Widerstandsverhältnis RG/RL (RG : Widerstand im Gas; RL : Widerstand in reiner Luft). Zu diesen Zwecken werden den Oxidschichten Edelmetalle wie z.B. Gold, Platin, Palladium, Rhenium oder Silber zugesetzt. Dies geschieht gewöhnlich bereits vor dem Siebdruck, indem die Pulverteilchen des Oxids zuerst in einer Salzlösung des Edelmetalls getränkt, nachträglich getrocknet und gebrannt werden, bevor man sie mit dem Siebdruckträger vermischt. Insgesamt sind die Arbeitsschritte für die Siebdruckfertigung von Gassensoren zeitintensiv und bedürfen einer genauen Prozesskontrolle.

[0005] Es wurde daher bereits vorgeschlagen, Halbleiteroxid-Gassensoren anstelle mit Siebdruck über ein Sol-Gel-Verfahren herzustellen. Letzteres ist ein ebenso akzeptiertes Standardverfahren der industriellen Fertigung, das für die Beschichtung von Oberflächen genutzt wird.

[0006] Maßgeblich für die Vorteilhaftigkeit eines Sol-Gel-Verfahrens ist die Präparation einer günstigen Precursorlösung, die es idealerweise gestattet, eine gassensitive Schicht mit guten Eigenschaften in einem einzigen Arbeitsgang (z.B. Schleudern, Sprühen oder Tauchen) aufzubringen. Eine Precursorlösung ist ein Vorläuferprodukt für die zu erzeugende

Schicht, z.B. eine Mischung aus Salzen in organischem Lösungsmittel.

[0007] Insbesondere ist es möglich, die oben genannten Edelmetallzusätze direkt in die Precursorlösung einzumischen, so dass sich feindisperse Nanoteilchen aus Edelmetall in den nanokristallinen Oxidschichten bilden. Mit dieser Dünnschichttechnik lassen sich am besten Schichtdicken unter 1 Mikrometer realisieren.

[0008] Ein entsprechender Vorschlag ist aus der Druckschrift JP 11 118 746 A bekannt, wo ein TiO_2 -Film mit Edelmetallzusatz auf einem keramischen Substrat erzeugt wird. Ein TiO_2 -Sol wird dort zunächst mit einem Precursor enthaltend Titan und Edelmetall vermischt und anschließend zur Beschichtung verwendet. Die genannte Druckschrift stellt fest, dass die erzeugte Sensorschicht einen ausreichenden Porenraum aufweisen muss, damit das zu messende Gas gut in die Schicht hinein diffundieren kann. Überdies senkt eine ausreichende Porosität die erforderliche Betriebstemperatur und verkürzt die Ansprechzeit des Gassensors.

[0009] Die JP 11 118 746 A schlägt zu diesem Zweck vor, die aufgetragene Schicht während der Wärmebehandlung bei 350-600 °C einer reduzierenden Atmosphäre (z.B. Argon mit 3 % Wasserstoff) auszusetzen. Die Einhaltung spezieller Atmosphärenbedingungen ist aber bei der industriellen Fertigung stets aufwendig und daher unerwünscht. Zudem ist eine genaue Kontrolle der Porosität nicht möglich, da die Bildung von Poren infolge von Reaktionen mit reduzierenden Gasen eher stochastischer Natur ist (unterliegt Diffusionsprozessen, Zusammenwachsen von Leerstellen) und vielfach von der Struktur der Schicht und den Prozessbedingungen abhängt. Die Kontrolle der Porosität ist allerdings für reproduzierbare Eigenschaften der Sensorschichten unabdingbar.

Aufgabenstellung

[0010] Es ist die Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren anzugeben, das die Herstellung einer ausreichenden und zugleich kontrollierbaren Porosität in der gassensitiven Dünnschicht gestattet, ohne dass eine spezielle Atmosphäre während der Herstellung erforderlich ist.

[0011] Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1. Die Unteransprüche geben vorteilhafte Ausgestaltungen an.

[0012] Die Erfindung zielt darauf ab, eine einzige Precursorlösung bereitzustellen, die im Wesentlichen nach dem Stand der Technik in einem Sol-Gel Prozess auf ein beliebiges Substrat (einzige Voraussetzung: Hitzebeständigkeit) aufgebracht und ausgehär-

tet wird. Die dann entstehende Dünnschicht ist ein Nanokomposit aus nanokristallinem Halbleiteroxid und feindispersen Nanoteilchen aus Edelmetall, und sie weist ausreichende Porosität für die Verwendung als Gassensor auf.

[0013] Kerngedanke der Erfindung ist es, den Precursor unter Beimengung einer organischen Polymerlösung herzustellen. Polymernanopartikel werden dann bei der Sol-Gel-Beschichtung mit auf das Substrat gebracht und bei der anschließenden Wärmebehandlung entfernt. Das Verbrennen der organischen Partikel hinterlässt den gewünschten Porenraum.

[0014] Die Erfindung besteht daher in einem Verfahren, das die Herstellung dieser besonderen Precursorlösung und das Entfernen aller organischen Bestandteile nach der konventionellen Beschichtung umfasst.

[0015] Grundsätzlich kommen für die Erfindung alle Polymere in Frage, die sich in Ketonen lösen lassen. Vorteilhaft ist die Verwendung von Polymethylmethacrylat (PMMA), Polystyrol (PS) oder auch Polymethacrylat (PMA).

[0016] Es ist erforderlich, dass das Lösungsmittel des Polymers mit dem Oxid-Sol kompatibel ist, d.h. dass keine Ausfällungen auftreten. Günstigerweise wirken solche Lösungsmittel sogar oft als Sol-Stabilisatoren. Bevorzugt lässt sich Acetylaceton verwenden.

[0017] Zur Beimengung von Edelmetallzusätzen werden Edelmetallsalze zunächst gelöst. Das dazu erforderliche Lösungsmittel muss ebenfalls mit dem ersten Lösungsmittel des Polymers und mit dem Oxid-Sol kompatibel sein. Vorzugsweise kann man 2-Methoxyethanol verwenden, das z.B. ein Lösungsmittel sowohl für Pt- und Au-Chlorat als auch für das Oxid-Sol und die PMMA-Lösung ist.

Ausführungsbeispiel

[0018] Zur Verdeutlichung der Erfindung sind zwei schematische Ausführungsbeispiele mit Mengenangaben dargestellt (siehe unten).

[0019] In beiden Beispielen dient Polyethylenglycol (PEG) der Verfeinerung der Mikrostruktur und der Vermeidung von Rissen bei konzentrierten Solen.

[0020] Die erfindungsgemäße Precursorlösung wird wie üblich mittels Spin-, Spray- oder Dipcoating auf das Substrat gebracht. Es empfiehlt sich, die entstandene Schicht zunächst auf der Heizplatte bei Temperaturen zwischen 250 und 350 °C zu trocknen. Danach erfolgt die Wärmebehandlung bei Temperaturen zwischen 450 und 600 °C, die zur Entfernung al-

ler organischen Bestandteile, inkl. PMMA, und zur Kristallisation der Schichten führt.

[0021] Der Zusatz von PMMA führt zur Einstellung einer kontrollierbaren Porosität. Die Porosität kann durch den Gehalt an PMMA, bezogen auf den Feststoffgehalt (Oxid-Gehalt im Sol) eingestellt werden. Für den obigen Ansatz ist die Porosität schätzungsweise 1 %, sie kann aber durch Erhöhen des PMMA-Gehalts auf bis zu 10% gesteigert werden.

[0022] Aufgrund der relativ geringen Maximaltemperatur bei der Wärmebehandlung ist das Verfahren mit der Siliziumtechnologie kompatibel.

[0023] Eine vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung betrifft die Herstellung von Heterostrukturen durch mehrfaches Beschichten des Substrates. Mit Hilfe des hier vorgeschlagenen Verfahrens können verschiedenen Sole vorbereitet und nacheinander appliziert werden. Damit ergeben sich Variationsmöglichkeiten nicht nur in der Materialwahl des Oxids oder Edelmetalls, sondern erstmals auch in der Porosität allein bei ansonsten gleich bleibenden Massenverhältnissen von Oxid zu Edelmetall. Derartige Heterostrukturen können dahingehend optimiert werden, dass sie besonders selektiv auf einzelne Gaspezies ansprechen bzw. Querempfindlichkeiten unterdrücken.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Halbleiteroxid-Gassensoren durch Sol-Gel-Beschichtung von Substraten, wobei ein Precursor aus wenigstens einem Halbleiteroxid-Sol und wenigstens einer Edelmetallsalz-Lösung gemischt wird, der Precursor als Schicht auf das Substrat aufgetragen wird und das beschichtete Substrat erhitzt wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass dem Precursor eine Nanopartikel eines Polymer aufweisende Polymerlösung beigegeben wird, und durch eine Wärmebehandlung die Polymernanopartikel vollständig entfernt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerlösung durch Lösen eines Polymers in einem Keton erzeugt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Polymer Polymethylmethacrylat (PMMA) verwendet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Polymer Polystyrol (PS) verwendet wird.

5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Polymer Polymethacrylat (PMA) verwendet wird.

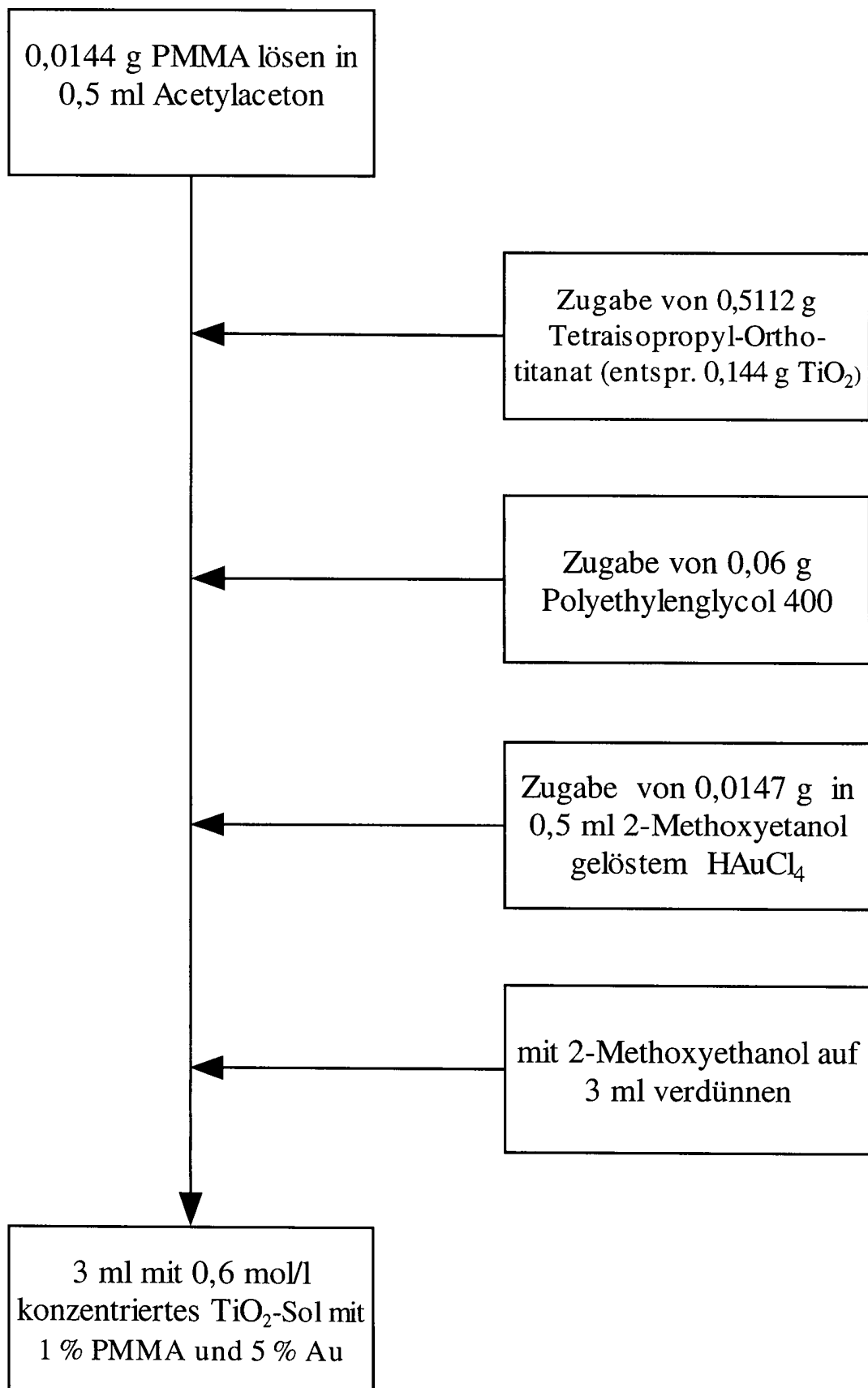
6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösungsmittel des Polymers Acetylaceton verwendet wird.

7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Wärmebehandlung zuerst einen Trocknungsschritt bei Temperaturen zwischen 250 und 350 °C und dann einen Kristallisationsschritt bei Temperaturen zwischen 450 und 600 °C umfasst.

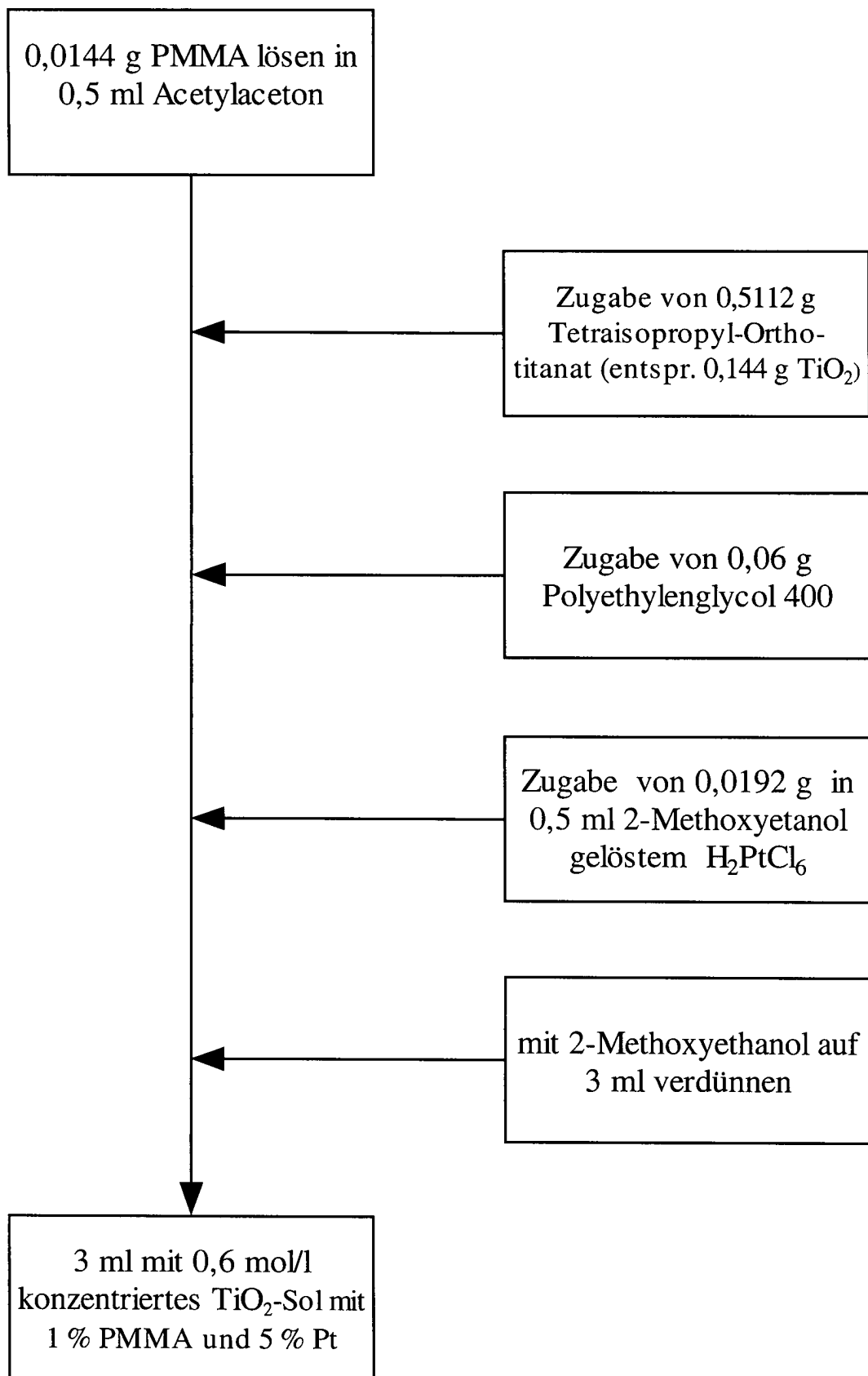
8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass durch mehrfaches Beschichten des Substrats eine gassensitive Heterostruktur gebildet wird, wobei zwischen den einzelnen Beschichtungen die Zusammensetzung des Precursors hinsichtlich des Polymergehalts verändert wird.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen



Beispiel 1



Beispiel 2