



(19)  
 Bundesrepublik Deutschland  
 Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2006 020 253 B3** 2007.11.29

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2006 020 253.8**  
 (22) Anmeldetag: **27.04.2006**  
 (43) Offenlegungstag: –  
 (45) Veröffentlichungstag  
 der Patenterteilung: **29.11.2007**

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

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:  
**Fachhochschule Kiel, 24149 Kiel, DE**

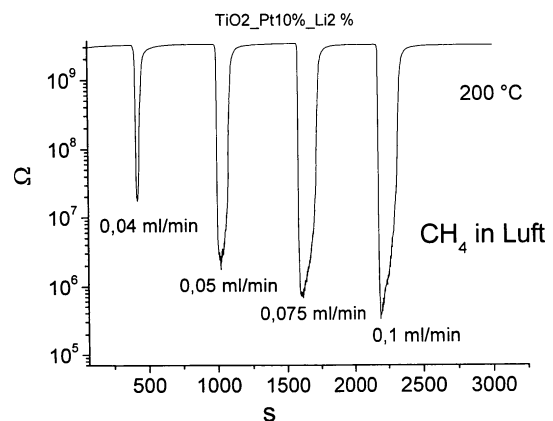
(74) Vertreter:  
**BOEHMERT & BOEHMERT, 24105 Kiel**

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

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
 gezogene Druckschriften:  
**DE10 2005 028021 A1**  
**US 53 42 701**  
**US 49 58 514**  
**JP 10-1 14 521 AA**

(54) Bezeichnung: **Dünnschicht-Gassensor für reduzierende Gase mit niedriger Arbeitstemperatur**

(57) Zusammenfassung: Sensor zur Messung reduzierender Gase umfassend eine aus wenigstens zwei Lagen Titandioxid gebildete Schicht auf einem Substrat sowie Elektroden, die auf wenigstens der ersten, dem Gasraum zugewandten, eine Sensoroberfläche bildenden Lage Titandioxid angeordnet sind, zur Messung des elektrischen Widerstands der Schicht als Maß für die Gaskonzentration, wobei die erste Lage überwiegend aus polykristallinem Anatas-Titandioxid besteht und katalytisch wirksame Nanopartikel im Bereich der Korngrenzen aufweist, und die zweite Lage überwiegend aus polykristallinem Anatas-Titandioxid besteht und Alkalimetall-Ionen auf Interkalations-Plätzen aufweist, und die zweite Lage unmittelbar unter der ersten zum Substrat hin angeordnet ist, so dass die Schicht eine Heterostruktur ist.



## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft einen Titandioxid(TiO<sub>2</sub>)-Sensor zur Messung von Konzentrationen reduzierender Gase wie Wasserstoff, Methan oder Ammoniak. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung des besagten Sensors in Dünnschicht-Technik mittels eines Sol-Gel-Verfahrens.

**[0002]** Metalloxid-Sensoren, deren elektrischer Widerstand sich in Anwesenheit bestimmter Gase mit der Konzentration ändert, sind Stand der Technik. Beispielsweise ist aus der US 4,958,514 ein Metalloxid-Sensor mit zwei Titanoxid enthaltenden Lagen bekannt. Ihre Vorteile liegen allgemein in der Einfachheit der Signalerfassung und -verarbeitung, der chemischen Robustheit sowie vor allem auch in der preiswerten Herstellbarkeit im industriellen Maßstab. Die übliche Fertigungsmethode ist heute der Siebdruck keramischer Pasten (Keramikpartikel in organischem Binder) auf hitzebeständige Substrate (Silizium, Glas, Metall usw.), das Ausbrennen der Organik im Sinterprozess und das abschließende Aufbringen von Elektroden (meist Metallisierung mit Edelmetall) mit irgendeinem adäquaten Verfahren. Gängig ist die Verwendung von Kammelektroden, so dass der Widerstand des Keramikkörpers entlang seiner Oberfläche gemessen wird.

**[0003]** Die durch Siebdruck gebildeten Metalloxid-Dickschichten weisen typisch Schichtdicken um 100 Mikrometer oder noch mehr auf und sind speziell für Sensoren oft mit hoher Porosität ausgestattet. Das Eintreten eines für den Sensor erkennbaren Gases in den Porenraum ändert die Leitfähigkeit des Metalloxids in einem größeren Volumen und steigert dadurch die Empfindlichkeit des Sensors erheblich.

**[0004]** Es ist bekannt, dass Oxide mancher Übergangsmetalle (z.B. Molybdän, Wolfram, Titan) als Sensoren für reduzierende Gase, insbesondere für Wasserstoff, in Frage kommen. Ein wesentlicher Nachteil solcher Sensoren ist aber die relativ hohe Arbeitstemperatur um oder oberhalb von 300°C, bei der sich erst eine ausreichende Sensitivität einstellt. Die dafür erforderliche Beheizung des Gasfühlers bedeutet zum einen ein Entzündungsrisiko für das Wasserstoff/Luftgemisch. Zum anderen erfordert das Beheizen elektrische Energie, so dass ein möglichst kleiner Fühler wünschenswert ist.

**[0005]** Ebenfalls Stand der Technik sind daher Metalloxid-Sensoren hergestellt in Dünnschicht-Technik (typisch 1 bis 10 Mikrometer Schichtdicke). Ein gängiges Verfahren ist dabei die Sol-Gel-Technik, bei der die Metall-Ionen zunächst in einer polymerisierbaren Precursor-Lösung bereitgestellt werden, deren Viskosität geeignet einstellbar ist. Der Precursor wird durch Sprühen, Schleudern oder Tauchen großflächig auf das Substrat gebracht. Das beschichtete

Substrat wird getrocknet und gesintert und weist danach eine i. a. kompakte polykristalline Metalloxidschicht auf, die u. a. für Sensoranwendungen anschließend noch metallisiert werden kann (z.B. durch Sputtern).

**[0006]** Es ist auch beim Sol-Gel-Verfahren gängig, beschichtete Substrate mit Heizmeandern auszustatten. So lassen sich im Vergleich zum Siebdruck deutlich kleinere Gasfühler anfertigen, deren Energiebedarf zum Beheizen entsprechend geringer ist.

**[0007]** Die Porosität von Sol-Gel-Beschichtungen lässt sich ebenfalls gezielt kontrollieren, um die Empfindlichkeit der Sensoren zu steigern (siehe hierzu DE 10 2005 028 021 A1). Überdies ist die Zugabe von Edelmetallsalzen bzw. -lösungen zum Precursor bekannt, um dadurch Katalysatorpartikel in die Schichten einzubauen.

**[0008]** Die JP 10114521 lehrt zum Beispiel, dass die Zugabe von Platinsalz zu einem Titan-Precursor unter bestimmten Bedingungen bei der abschließenden Wärmebehandlung dazu führt, dass sich eine Titanoxidschicht mit Platin-Nanopartikeln (durchschn. Teilchengröße < 10 nm) an den Korngrenzen der Oxidpartikel bildet. Diese Partikel sind katalytisch hoch aktiv und verbessern die Sensitivität. Außerdem wird von verbesserter Langzeitstabilität der Sensoren ausgegangen. Das Verfahren verwendet allerdings kontrollierte Atmosphären und ist somit technisch aufwendig.

**[0009]** Eine weitere Optimierungsmöglichkeit für die Sensoren liegt in der Herabsetzung der Arbeitstemperatur selbst, wodurch auch das Entzündungsrisiko verringert wird. Beispielsweise aus der US 5,342,701 ist dazu ein Verfahren zur Herstellung etwa eines Dünnschicht-Titandioxid-Sensors bekannt, dessen Arbeitstemperatur um etwa 120°C liegt bei einer Ansprechzeit unter einer Minute. Der Sensorwiderstand variiert dabei für Wasserstoffkonzentrationen zwischen 30 und 10<sup>4</sup> ppm um gut drei Größenordnungen. Das dort beschriebene Herstellungsverfahren ist allerdings relativ kompliziert: zunächst werden in eine Schichtverbindung (layered compounds, hier: TiO<sub>2</sub>) Lithium-Ionen interkaliert, danach wird das Material in wässriger Lösung durch chemische Reaktion des Lithiums in einzelne Lagen aufgetrennt. Durch gezielte Steuerung des pH-Wertes wird erreicht, dass diese kristallinen Lagen im Wesentlichen parallel orientiert auf einem Substrat abgeschieden werden. Das Ergebnis ist ein Dünnschichtfilm (1 µm), der sich aus einem Stapel praktisch monomolekularer Schichten zusammensetzt. Dieses Verfahren erscheint im Ganzen als zu exotisch für eine Serienfertigung.

**[0010]** Es ist die Aufgabe der Erfindung, einen möglichst einfachen Sensor für reduzierende Gase, insbesondere Wasserstoff, anzugeben sowie ein einfa-

ches Verfahren zu seiner Herstellung, das mit großindustriellen Prozessen kompatibel ist.

**[0011]** Diese Aufgabe wird gelöst durch einen Gassensor mit den Merkmalen des Hauptanspruches. Die Unteransprüche geben vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung an. Der Nebenanspruch beschreibt einen Weg zur Erzeugung des Gassensors.

**[0012]** Der erfindungsgemäße Sensor besteht aus wenigstens zwei Lagen polykristallinen Titandioxids ( $\text{TiO}_2$ ) auf einem beliebigen Substrat, von dem nur vorausgesetzt werden soll, dass es den Endtemperaturen von etwa  $500^\circ\text{C}$  zur Kristallisierung der Schichten standhält.

**[0013]** Die drei in der Natur auftretenden Modifikationen des  $\text{TiO}_2$  haben gemeinsam, dass sie aus Oktaedern aufgebaut sind, die aus einem Ti-Atom und jeweils sechs umgebende O-Atomen gebildet werden. In der Anatas-Modifikation ist jedes Oktaeder über vier gemeinsame Kanten mit benachbarten Oktaedern verbunden. Der erfindungsgemäße Sensor soll hauptsächlich Anatas- $\text{TiO}_2$  enthalten.

**[0014]** Die wenigstens zwei Lagen  $\text{TiO}_2$  sind übereinander angeordnet, jeweils zwischen 60 und 100 nm dick (diese Werte sind aber nicht kritisch) und unterscheiden sich wie folgt:

- a) die äußerste Lage, welche die Oberfläche des Sensors zum Gasraum hin bildet, ist mit Katalysatorpartikeln versehen, die sich vor allem im Bereich der Korngrenzen befinden,
- b) die unmittelbar darunter angeordnete Lage ist zur Verbesserung der elektrischen Eigenschaften mit einem Alkalimetall angereichert, wobei die Alkalimetall-Ionen auf Interkalations-Plätzen innerhalb der  $\text{TiO}_2$ -Oktaeder sitzen.

**[0015]** Es ist eine ganz besonders bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung, die vorgenannte Schichtabfolge mehrfach zu wiederholen. Es ist somit vorteilhaft, den Sensor als eine Mehrlagen-Heterostruktur mit alternierender Schichtabfolge entsprechend Typ a) und b) wie oben auszubilden. Dabei soll aber stets eine Schicht Typ a) mit Katalysator die Sensoroberfläche zum Gasraum hin bilden.

**[0016]** Nachfolgend wird eine konkrete Ausführung des erfindungsgemäßen Sensors beschrieben. Seine Eigenschaften werden anhand der folgenden Figuren belegt:

**[0017]** [Fig. 1](#) AFM-SSPM-Bild einer Typ a) Schicht. Die hellen Punkte an den Korngrenzen sind Platin-Nanocluster.

**[0018]** [Fig. 2](#) Sensorantwort (Widerstandsänderung) bei einer Arbeitstemperatur von  $310^\circ\text{C}$  für verschiedene Wasserstoffkonzentrationen im Argonträ-

gergas.

**[0019]** [Fig. 3](#) Dieselbe Messung wie für [Fig. 2](#), wobei die Arbeitstemperatur nur  $100^\circ\text{C}$  beträgt.

**[0020]** [Fig. 4](#) Messung zur Drift bzw. Langzeitstabilität der Sensorschicht.

**[0021]** [Fig. 5](#) Sensorantwort (Widerstandsänderung) bei einer Arbeitstemperatur von  $200^\circ\text{C}$  für verschiedene Methankonzentrationen in Luftträrgas.

**[0022]** Als Substrat dient beispielhaft ein oxidiertes Silizium (100) Wafer. Auf diesem werden insgesamt 10  $\text{TiO}_2$ -Lagen in Anatas-Modifikation gebildet, jeweils 5 Typ a) und 5 Typ b) alternierend, wobei Typ a) die Sensoroberfläche bildet. Als Katalysator wird Platin gewählt, das in der Form von ungefähr 5 nm durchmessenden Partikeln überwiegend an den Korngrenzen angeordnet ist, wie man in [Fig. 1](#) sieht.

**[0023]** Die Herstellung einer Typ a) Lage erfolgt durch Spincoating oder einem anderen Sol-Gel-Beschichtungsschritt mit einem Sol, dem Platin beigelegt wird, z.B. nach folgender Rezeptur:

Titan-isopropoxid wird mit Acetylaceton im Verhältnis von 1:2 (mol) stabilisiert. In einem zweiten Schritt wird Dihydrogenhexachloroplatinat in 2-Methoxyethanol gelöst und der Titaniumlösung zugegeben. Es wird mit 5, 8 und 10 Masse-% Platin (bezogen auf die Masse des entstehenden  $\text{TiO}_2$ ) dotiert. Die Lösung wird mit 2-Methoxyethanol auf eine Konzentration von 0,6 mol/l verdünnt.

**[0024]** Nach dem Beschichten wird jede  $\text{TiO}_2$ -Lage zuerst bei  $300^\circ\text{C}$  für 5 Minuten auf der Heizplatte getrocknet und dann bei  $500^\circ\text{C}$  für 10 Minuten im Ofen pyrolysiert. Dann kann die nächste Schicht aufgebracht werden.

**[0025]** Die Typ b) Lage von  $\text{TiO}_2$  wird mit Lithium angereichert, indem Lithium-Ionen einem Ti-Sol beigelegt werden. Beispielsweise ist folgendes Vorgehen möglich:

Titan-isopropoxid wird mit Acetylaceton im Verhältnis von 1:2 (mol) stabilisiert. Danach wird Lithiumacetat (0,01, 0,02 bzw. 0,05 mol im Verhältnis zu 1 mol Titanisopropoxid) zu der Lösung gegeben. Nach dem Lösen des Salzes wird die Lösung mit 2-Methoxyethanol auf eine Konzentration von 0,6 mol/l verdünnt.

**[0026]** Auftragen (Spincoating), Trocknen und Pyrolyse der Beschichtung erfolgen erneut wie oben beschrieben. Abschließend wird die Mehrlagen-Heterostruktur für 30 Minuten bei maximal  $500^\circ\text{C}$  einer Wärmebehandlung unterzogen. Die vorgenannten Beispielrezepturen beachten die Kompatibilität der Precursor mit den Lösungsmitteln der Beimengungen (Alkalisalz, Edelmetall-Komplex). Dies bedeutet, dass es nicht zu Ausfällungen in dem Gemisch

kommt.

**[0027]** Bei Temperaturen bis maximal 500°C wird die Anatas-Phase von TiO<sub>2</sub> gebildet. Die Beimengungen von Lithium und Platin ändern nichts an der Struktur, wie sich durch Raman Spektroskopie nachweisen lässt.

**[0028]** Die fertige Heterostruktur wird schließlich in an sich bekannter Weise mit Elektroden versehen, was die Herstellung des Gassensors abschließt.

**[0029]** Zur Erprobung eines derart erzeugten Gasfühlers mit einem Massenanteil von 10% Platin und 2 mol-% interkaliertem Lithium werden diese mit einem Testgasgemisch aus Argon und Wasserstoff beaufschlagt. Die Messergebnisse sind den [Fig. 2](#) bis [Fig. 5](#) zu entnehmen, wobei stets der Sensorwiderstand in  $\Omega$  gegen die Messzeit in Sekunden aufgetragen ist. Die gezeigten Kurven sind keiner Nachbearbeitung, also insbesondere keiner Glättung, unterzogen worden. Eine Begasungsrate von 0,1 ml pro Minute entspricht dabei ungefähr einer Wasserstoffkonzentration von 1000 ppm.

**[0030]** Es fällt auf, dass die erfindungsgemäßen Sensoren bei einer Arbeitstemperatur von 310°C ([Fig. 2](#)) ultrasensitiv reagieren, so dass bereits Wasserstoffkonzentrationen von einigen 10 ppm zu einer Reduktion des Widerstandes um eine Größenordnung führen. Die Ansprechzeit der Fühler (Zeit bis zum Maximalausschlag des Messsignals) liegt dabei bei etwa 5 Sekunden. Nimmt man die Wasserstoffkonzentration zurück, kehrt der Sensorwiderstand in wenigen Minuten auf seinen Ausgangswert (ca. 1 G $\Omega$ ) zurück (Abklingdauer). Bei einer Begasung mit 0,1 ml Wasserstoff pro Minute wird der Widerstand sogar um 4 Zehnerpotenzen verringert.

**[0031]** Wählt man die Arbeitstemperatur bei 100°C ([Fig. 3](#)), ist der Sensorwiderstand grundsätzlich sehr viel kleiner (wenige M $\Omega$ ) und seine Variabilität in Anwesenheit von Wasserstoff fällt sehr viel weniger dynamisch aus. Gleichwohl reagiert der Fühler immer noch mit einer Widerstandsänderung um einen Faktor 3–10 auf die verschiedenen Konzentrationen, was für diese niedrige Heizleistung als hervorragend anzusehen ist. Überdies hat die Arbeitstemperatur keinen wesentlichen Einfluss auf die kurze Ansprechzeit, sondern eher auf die Abklingdauer, die aber auch im Bereich einiger Minuten bleibt.

**[0032]** In [Fig. 3](#) ist gut die Drift des Nullniveaus (Maximalwiderstand) auszumachen, welche allerdings schon nach 1–2 Betriebsstunden verschwindet (siehe hierzu [Fig. 4](#)). Generell sind Sensoren auf Basis von Titandioxid für ihre Langzeitstabilität bekannt, was sich auch hier bestätigt findet. Nicht graphisch dargestellt ist überdies der experimentelle Befund, dass sich die Sensoreigenschaft der Mehrlagen-Hete-

rostruktur (typisch 1 Mikrometer dick) sogar noch bis Arbeitstemperaturen um 60°C nachweisen lässt.

**[0033]** Die [Fig. 5](#) zeigt eine Messreihe desselben Sensors bei Arbeitstemperatur 200°C, dem ein Methan-Luft-Gemisch zugeführt wird. Es ist hervorzuheben, dass der Sensorwiderstand um fast 4 Größenordnungen variiert, also sogar eine höhere Empfindlichkeit als für Wasserstoff aufweist. Offenbar findet hier schon bei unerwartet niedriger Temperatur eine massive chemische Umsetzung des Methans statt.

### Patentansprüche

1. Sensor zur Messung reduzierender Gase umfassend eine aus wenigstens zwei Lagen Titandioxid gebildete Schicht auf einem Substrat sowie Elektroden, die auf wenigstens der ersten, dem Gasraum zugewandten, eine Sensoroberfläche bildenden Lage Titandioxid angeordnet sind, zur Messung des elektrischen Widerstands der Schicht als Maß für die Gaskonzentration, **dadurch gekennzeichnet**, dass die erste Lage überwiegend aus polykristallinem Anatas-Titandioxid besteht und katalytisch wirksame Nanopartikel im Bereich der Korngrenzen aufweist, und die zweite Lage überwiegend aus polykristallinem Anatas-Titandioxid besteht und Alkalimetall-Ionen auf Interkalations-Plätzen aufweist, die zweite Lage unmittelbar unter der ersten zum Substrat hin angeordnet ist, so dass die Schicht eine Heterostruktur ist.

2. Sensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht mehr als zwei Lagen umfasst, wobei sie als alternierende Heterostruktur ausgebildet ist, in der sich erste und zweite Lage im Wesentlichen wiederholen.

3. Sensor nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch wirksamen Nanopartikel aus wenigstens einem Edelmetall bestehen.

4. Sensor nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Nanopartikel aus Platin bestehen.

5. Sensor nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Masse der Platin-Partikel 5 bis 15 Prozent der Gesamtmasse der ersten Lage ausmacht.

6. Sensor nach einem der vorangehenden Ansprüche, dass die Stoffmenge der interkalierten Alkalimetall-Ionen 1 bis 5 Prozent der Titanstoffmenge in der zweiten Lage ausmacht.

7. Sensor nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkalimetall-Ionen Lithium-Ionen sind.

8. Sensor nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die einzelnen Lagen zwischen 60 und 100 Nanometer dick sind.

9. Sensor nach einem der vorangehenden Ansprüche, dass die Gesamtdicke der Heterostruktur um 1 Mikrometer beträgt.

10. Verfahren zur Herstellung eines Sensors zur Messung reduzierender Gase, insbesondere von Wasserstoff, durch Beschichtung eines Substrats mit einem Sol-Gel-Verfahren, Wärmebehandlung der Schicht und Aufbringen von Elektroden zur Messung des elektrischen Widerstandes der Schicht als Maß für die Gaskonzentration, gekennzeichnet durch Bereitstellen eines ersten Titan-Precursors, dem eine kompatible Lösung wenigstens eines Edelmetall-Komplexes beigemischt wird, Bereitstellen eines zweiten Titan-Precursors, dem eine kompatible Lösung eines Alkalisalzes beigemischt wird, Abwechselnde Verwendung beider Precursor in wenigstens zwei Beschichtungsschritten zur Erzeugung wenigstens zweier Titandioxid-Lagen unterschiedlicher Zusammensetzung, Trocknen und Pyrolysieren der Lagen jeweils zwischen den Beschichtungsschritten bei Temperaturen bis maximal 500°C, Verwendung des ersten Precursors für die letzte Beschichtung, und abschließende Wärmebehandlung der Schicht bei Temperaturen bis höchstens 500°C.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

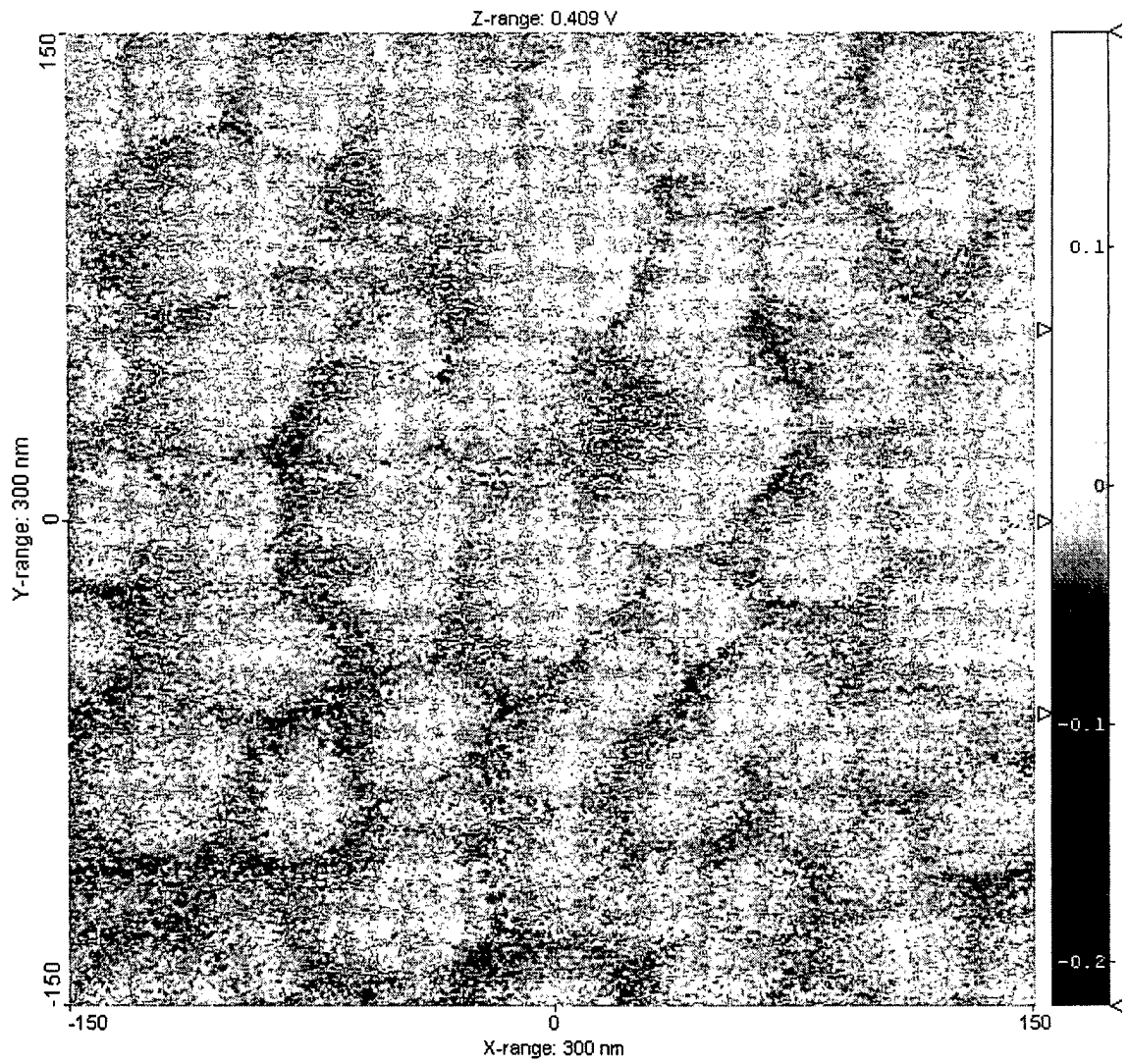


Fig. 1

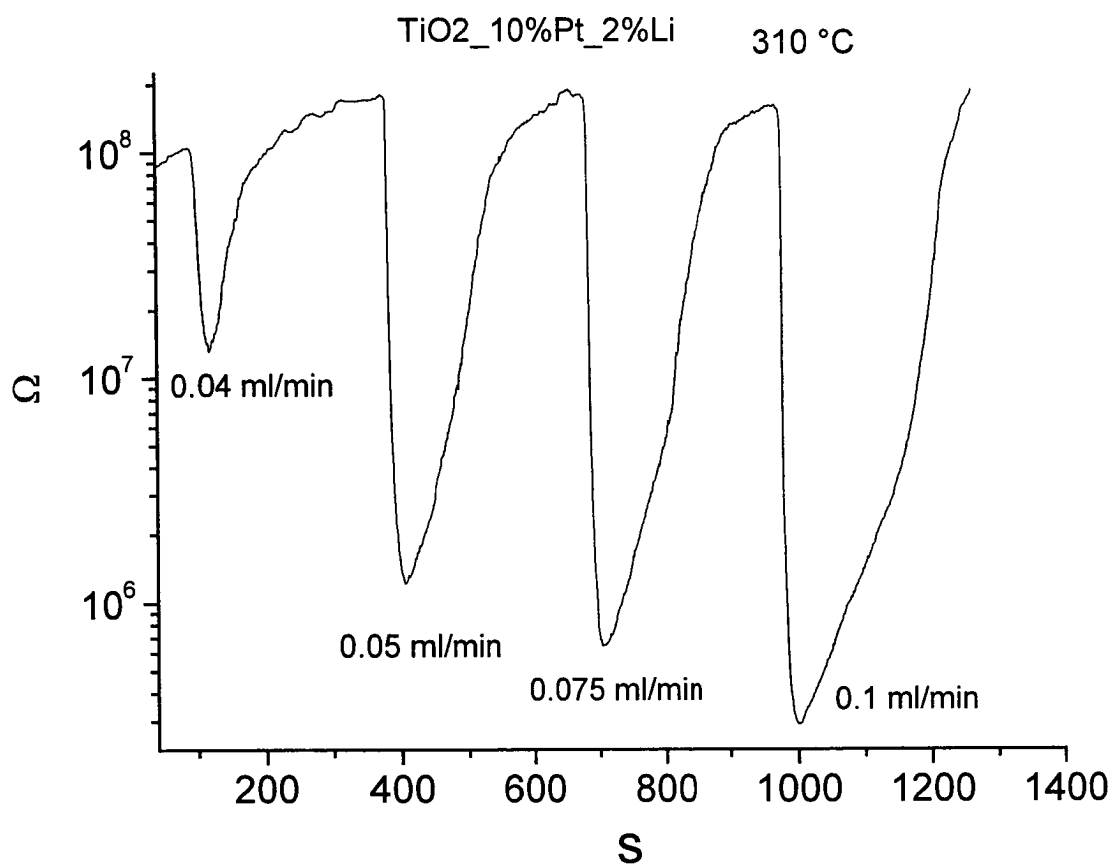


Fig. 2

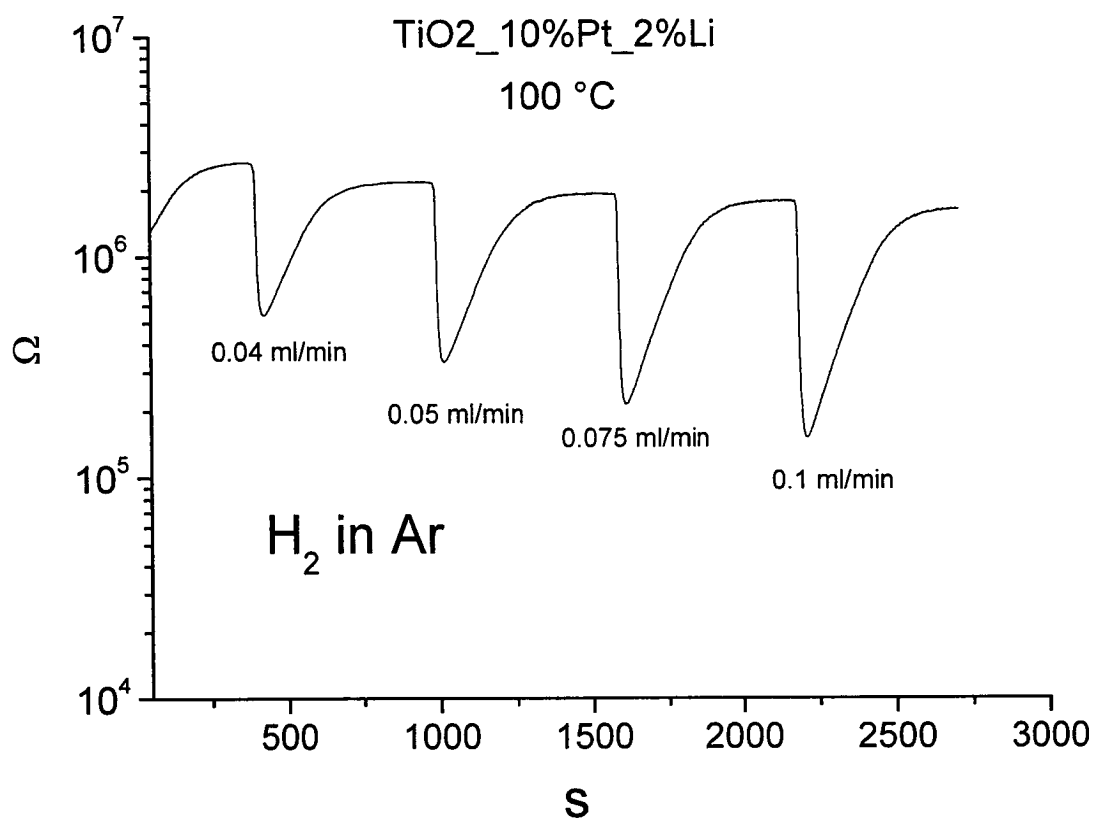


Fig. 3

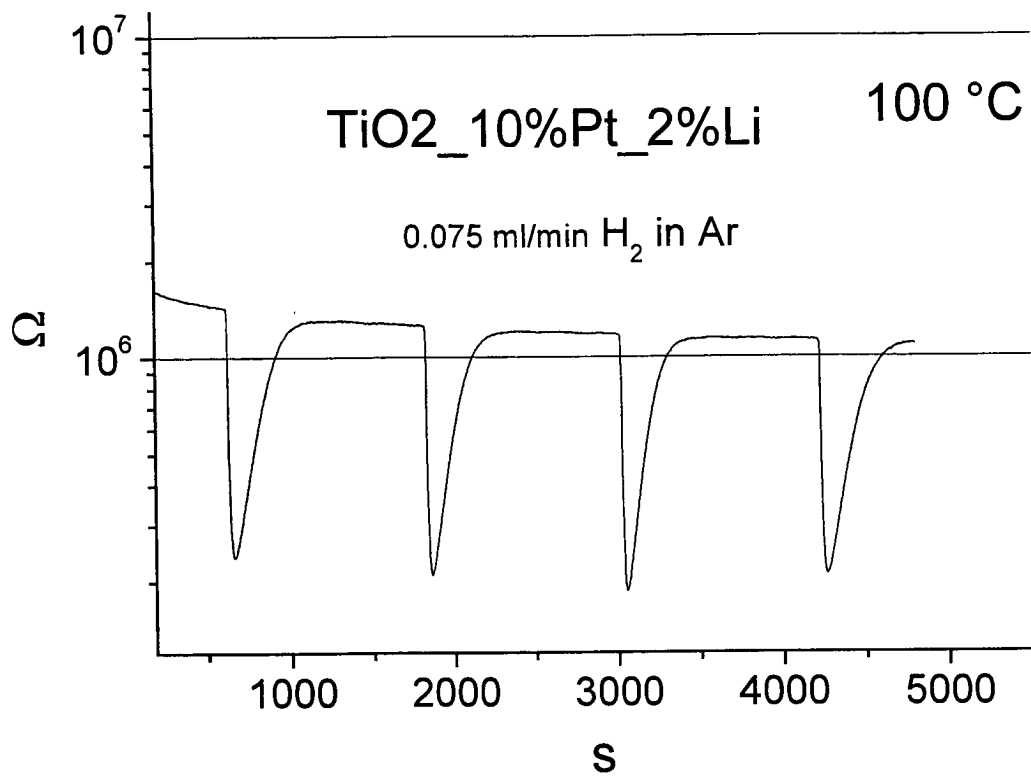


Fig. 4

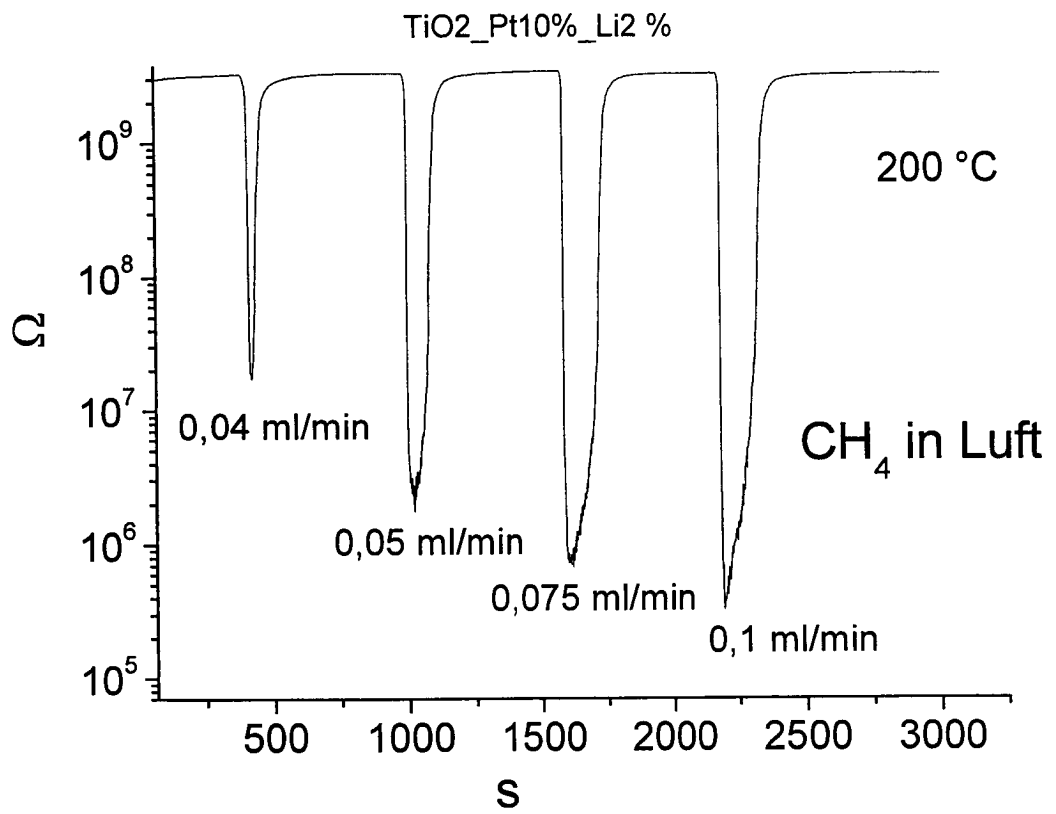


Fig. 5