

Sensor-Screening

Hochdurchsatzmethode zur impedanzspektroskopischen Charakterisierung resistiver Gas-Sensoren**

Andreas Frantzen, Jens Scheidtmann, Gerald Frenzer,
Wilhelm F. Maier,* Jörg Jockel, Thomas Brinz,
Daniel Sanders und Ulrich Simon*

Sensoren und Sensorarrays werden zunehmend zur technischen Prozessüberwachung, im Umweltschutz und in der Medizin, aber auch im Privat- und Hausbereich sowie im Automobil eingesetzt. Die Entwicklung schneller und empfindlicher Gas-Sensoren mit geringer Querempfindlichkeit ist daher von großem Interesse. Die Forschung beschränkt sich allerdings meist auf die Modifizierung und Verbesserung bekannter Systeme; nach alternativen Sensoren wird eher

selten gesucht. Die größten Probleme der bekannten Materialien sind hohe Querempfindlichkeit und mangelnde Langzeitstabilität.^[1] Der Bedarf an selektiveren und stabileren Sensoren für unterschiedlichste Anwendungen ist entsprechend groß. Trotz steigender Nachfrage beschränken sich kommerziell verwertete, resistive Sensormaterialien auf einige wenige anorganische Halbleiter, wie Titandioxid oder Zinndioxid. Die Sensoren werden in entsprechend dotierter Form als Schicht auf einen keramischen Träger aufgebracht. Über das Substrat wird der elektrische Kontakt zur Messeinheit hergestellt, und ein separater Heizeleiter bringt den Sensor auf Betriebstemperatur. Der komplexe Aufbau erschwert ein schnelles Screening potenziell sensorisch aktiver Materialien.

Der Einsatz kombinatorischer Methoden in der Materialforschung verspricht eine deutliche Beschleunigung, vor allem in Material- und Parameteroptimierung sowie bei der Entdeckung neuer Materialien.^[2] Inzwischen gibt es einige Beispiele für die erfolgreiche Bearbeitung oxidischer Schichten für elektrische und elektronische Anwendungen. 1999 erschien eine Mitteilung über die automatisierte elektrochemische Analyse von Bibliotheksplatten mit einer Matrix aus 64 Elektroden auf einem Si-Wafer.^[3] Eine verwandte Entwicklung zur elektrochemischen Abscheidung und Charakterisierung von Proben auf einer ähnlich gestalteten Substratplatte wurde von Symyx Technologies zum Patent angemeldet.^[4] Andere Anwendungen nutzen die Herstellung von Gradientenbibliotheken zur Entdeckung von transparenten Transistoren auf der Basis von ZnO^[5] und von transparenten ferromagnetischen Mischoxiden (Co-dotiertes TiO₂).^[6] Weiterhin wurde über Verfahren zur Entdeckung neuer Mikrowellendielektrika berichtet.^[7] Auffällig bei allen diesen Anwendungen ist, dass die Herstellung dieser Substanzbibliotheken ausschließlich unter Verwendung von PVD(Physical Vapor Deposition)- und CVD(Chemical Vapor Deposition)-Methoden erfolgte. Derartige Materialbibliotheken sind für Untersuchungen hinsichtlich ihrer resistiv-sensorischen Eigenschaften wenig geeignet. Einerseits ist eine variable, homogene Dotierung unterhalb eines Atomprozents nur schwer zu erreichen, andererseits sind Porosität und Gefüge des Sensormaterials abhängig vom Herstellungsverfahren und von wesentlicher Bedeutung für die sensorischen Eigenschaften.^[8,9] Wir berichten hier über eine nasschemische Beschichtungsmethode unter Verwendung voroptimierter, nach dem Sol-Gel-Verfahren erzeugten Materialien zur Herstellung von Sensorbibliotheken.

Als Substrat für die Materialbibliotheken dienten nicht die häufig eingesetzten Si-Wafer, sondern speziell entwickelte dünne keramische Aluminiumoxid-Platten mit aufgedruckten Interdigitalstrukturen aus Platin (Abbildung 1).^[10] Das Testfeld selbst besteht aus einer quadratischen Anordnung von 64 Interdigitalelektroden (siehe Ausschnittsvergrößerung in Abbildung 1).

Kontaktiert wurden die Elektroden am Rand der Bibliotheksplatte und appliziert wurden die unterschiedlich dotierten Beschichtungsmaterialien in einem Reaktor, dessen Aufbau teilweise aus der kombinatorischen Katalyseforschung übernommen wurde (Abbildung 2).^[11] Der Reaktorkopf enthält entsprechend dem Bibliotheksdesign 64 Boh-

[*] Dr. A. Frantzen, Dipl.-Phys. J. Scheidtmann, Dr. G. Frenzer,
Prof. Dr. W. F. Maier
Universität des Saarlandes
Postfach 151 150, 66041 Saarbrücken (Deutschland)
Fax: (+49) 681-302-2343
E-mail: w.f.maier@mx.uni-saarland.de
D. Sanders, Prof. Dr. U. Simon
RWTH Aachen
Professor-Pirlet-Straße 1, 52056 Aachen (Deutschland)
Fax: (+49) 241-80-99003
E-mail: ulrich.simon@ac.rwth-aachen.de
Dr. J. Jockel, Dr. T. Brinz
Robert Bosch GmbH
Zentralbereich Forschung und Vorausentwicklung
Forschung 1, Angewandte Chemie und Energietechnik
(Deutschland)

[**] Die Autoren danken dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF-Förderkennzeichen 03C0305D) für die Unterstützung des Verbundvorhabens „KOMBISENS“.

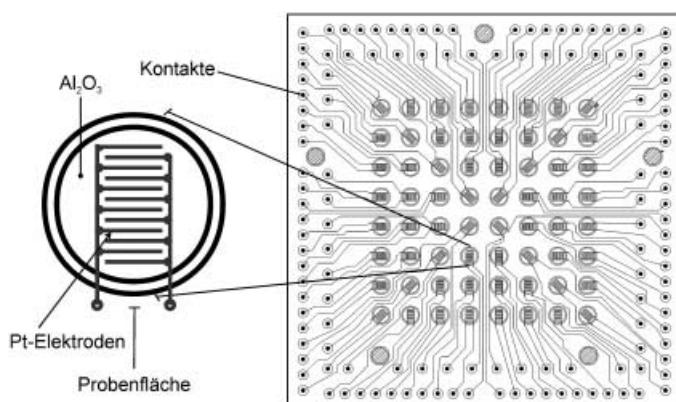


Abbildung 1. Bibliotheksplatte mit 8×8-Interdigitalelektroden-Array.^[10]

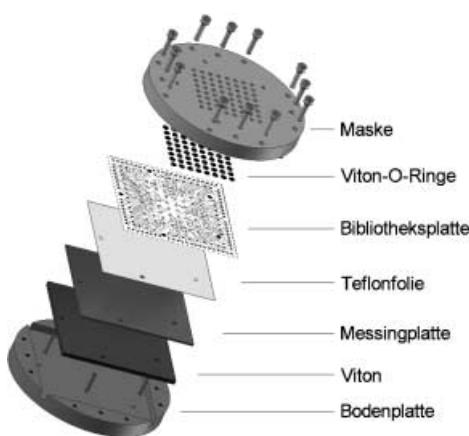


Abbildung 2. Aufbau des Reaktors zur Materialsynthese auf der Bibliotheksplatte.

rungen. Diese sind am substratseitigen Ende mit Aussparungen für Dichtungsringe versehen. Dieser Aufbau wurde gemeinsam mit der Aluminiumoxid-Platte auf einem Metallsockel verschraubt. Die gleichmäßige Verteilung des Anpressdrucks wird durch eine Matte aus Viton, eine Metallplatte sowie eine Teflonfolie zwischen Sockel und Keramiksubstrat gewährleistet. Die Prüfung des Sensorverhaltens von Sol-Gel-Materialien war von Interesse, da Sol-Gel-Prozesse bisher selten zur Herstellung von Feststoffsensoren verwendet wurden. Zugleich eignen sich Sol-Gel-Verfahren besonders gut für die automatisierte Synthese mittels Pipettierrobotern. Die Sol-Gel-Materialien zur Herstellung von Oxidfilmen wurde konventionell im Labor entwickelt. Vor der Herstellung der Bibliotheken wurden die Materialien hinsichtlich Haftung und Rissbildung optimiert. Der Ablauf wurde anschließend auf einen Pipettierautomaten übertragen, der die Sol-Mischungen direkt in den Reaktoröffnungen erzeugte. Zur Dotierung wurden entsprechende Salzlösungen im Reaktor zugegeben. Nach dem Gelieren und Trocknen der Schichten wurde der Reaktor geöffnet und die Bibliotheksplatten entnommen. Nach einer visuellen Bewertung wurden sie bei 700 °C kalziniert.

Als Basismaterial der Bibliothek wurde mit 0.5 Atom-% Tantal dotiertes Wolfram-(vi)-oxid verwendet. Die Oberflä-

chen wurden durch Imprägnieren mit chloridfreien Metallsalzlösungen unterschiedlich dotiert.

Die sensorische Charakterisierung erfolgte mittels Hochdurchsatz-Impedanzspektroskopie (HT-IS). Dazu wurden ein Messkopf, der die Probenplatte aufnimmt, wobei die Messelektroden einzeln elektrisch kontaktiert sind, in einen Ofen eingebracht, der Messungen bei Temperaturen bis 800 °C ermöglicht und in dem eine Testgasatmosphäre durch Mischen von Prüf- und Referenzgasen unter Verwendung von Massendurchflussreglern eingestellt wird. Der Messablauf sowie die Aufnahme der Messdaten werden von einer zentralen Software geregelt.^[12]

Die hier gezeigten Messungen beziehen sich auf synthetische Luft (20 % O₂, 80 % N₂) als Referenz, die außerdem als Trägergas der Prüfgase diente. Die Abfolge der Prüfgase war wie folgt: 50 ppm H₂, synthetische Luft, 50 ppm CO, synthetische Luft, 5 ppm NO, synthetische Luft, 5 ppm NO₂, synthetische Luft, 50 ppm Propen, synthetische Luft, synthetische Luft. Die Gase hatten eine relative Luftfeuchte von 45 % bei 25 °C. Die Messtemperatur betrug im Beispiel 350 °C, der Gasvorlauf vor jeder Messung dauerte 15 min. Der Begasungsraum (ca. 45 mL) wurde mit einem Volumenfluss von 100 mL s⁻¹ durchströmt. Insgesamt wurden 64 Proben unter zehn Begasungsbedingungen bei vier Temperaturen untersucht, also 2560 Messungen je Probenplatte durchgeführt.

Die Materialien der Bibliothek wurden mit einem Impedanz-Analysator (Agilent 4192A) im Frequenzbereich von 10 bis 10⁷ Hz mit einer Messspannung von 100 mV bei unterschiedlichen Temperaturen und Gasatmosphären elektrisch charakterisiert. Die Impedanzspektren zeigten typischerweise dielektrisches RC-Verhalten, sodass an die Daten ein entsprechendes Schaltkreisäquivalent angepasst werden konnte. Dadurch beschränkte sich die Auswertung des gesamten Frequenzverhaltens der Proben auf wenige Parameter: auf den elektrischen Widerstand R, die Kapazität C und die daraus abgeleitete Relaxationszeit τ. Abbildung 3 zeigt die Auftragung der komplexen Impedanz (Argand-Plot) einer exemplarischen Messung sowie ein daran angepasstes Schaltkreisäquivalent, ein paralleles RC-Glied. R wurde bei dieser Messung zu 2.49 × 10⁶ Ω, C zu 6.1 × 10⁻¹² F bestimmt.

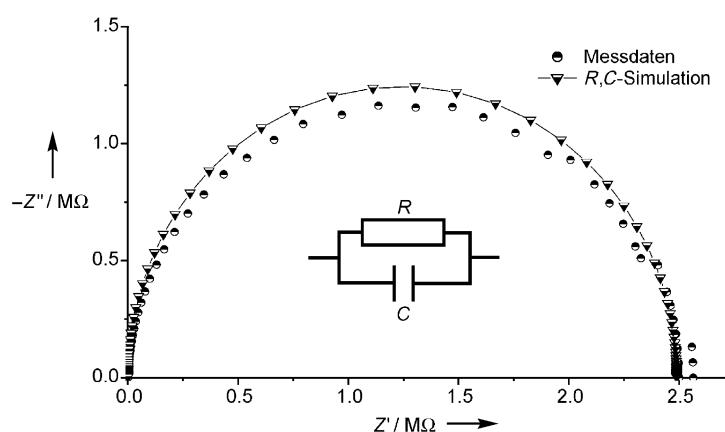


Abbildung 3. Komplexe Impedanz (Argand-Plot) einer exemplarischen Messung und Anpassung eines Schaltkreisäquivalents (paralleles RC-Glied)

Zur Beschreibung des Ansprechverhaltens auf die verschiedenen Testgase dient die Sensitivität S , die als $S = \pm (R_{\text{MAX}} - R_{\text{MIN}})/R_{\text{MAX}}$ definiert ist, wobei R_{MAX} der maximale Widerstandswert und R_{MIN} der minimale Widerstandswert aus dem Datenangleich mittels parallelem RC-Glied ist. Das Minuszeichen steht dabei für Widerstandszunahme bei Gasbeaufschlagung, das Pluszeichen für Widerstandsabnahme.

Die Sensitivitäten gegen die Prüfgasabfolge werden als Manhattan-Plots dargestellt. Diese Darstellung liefert charakteristische Fingerprints der einzelnen Materialien (Abbildung 4). Relativ zur Referenzatmosphäre nimmt der Wider-

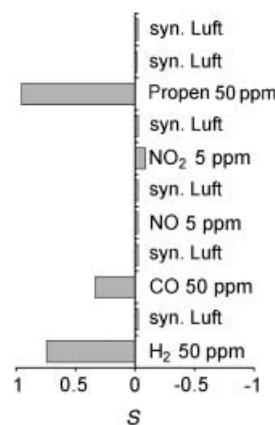


Abbildung 4. Fingerprint der Bibliotheksposition 6-6: WO_3 ; bulkdotiert mit 0.5 Atom-% Ta, oberflächendotiert mit 0.5 Atom-% Au.

stand bei Beaufschlagung mit H_2 , CO und Propen ab, während das Material auf eine NO_2 -haltige Atmosphäre mit geringer Widerstandserhöhung reagiert. Die auf jedes Prüfgas folgenden Messungen unter Referenzgas zeigen die Reversibilität der beobachteten Sensitivität im betrachteten Zeitraum (15 min).

In Abbildung 5 sind die Fingerprints der gesamten Bibliotheksplatte zusammengefasst. Die Dotierelemente sind am unteren Rand der Plots angegeben. Leere Diagramme stehen für Probenpositionen, deren elektrische Eigenschaften beim automatischen Datenangleich als rein kapazitiv klassifiziert wurden. Dies resultiert aus unzureichender Kontaktierung der Materialien auf den Elektrodenstrukturen.

Die Mehrfachbelegung von Positionen sowie die räumliche Verteilung der Dotierelemente auf der Bibliothek dienten der Kompensation von Konzentrationsgradienten der Gase, die aus der katalytischen Umsetzung der Testgase resultierten. Insbesondere bei CO wurde eine Konzentrationsabnahme vom Zentrum zum Rand der Platte festgestellt.

Bei den meisten der hier untersuchten Materialien konnte eine Widerstandverringerung in Gegenwart von 50 ppm Propen bei geringer Querempfindlichkeit gegenüber den anderen Testgasen gemessen werden. Ausnahmen bilden die mit Gold, Rhodium und Palladium imprägnierten Materialien. Hier wurde eine Widerstandsverringerung auch bei Begasung mit 50 ppm H_2 und 50 ppm CO beobachtet. Uneinheitliche Sensitivität des gleichen Materials, wie bei

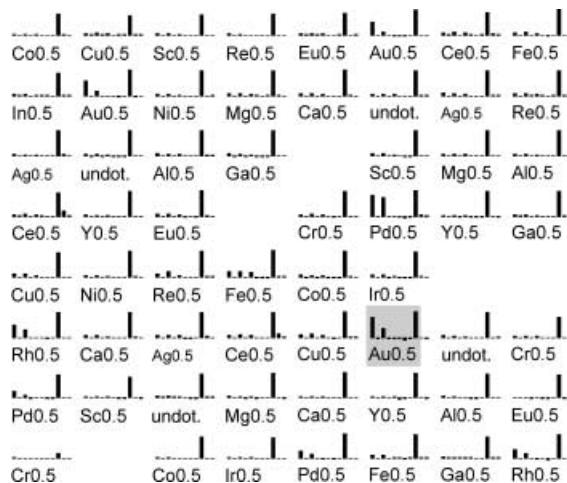


Abbildung 5. Sensorische Charakteristik der Materialien der Wolframoxid-Bibliothek. Erläuterungen siehe Text. Das grau unterlegte Feld entspricht der für Abbildung 4 verwendeten Position.

den Palladium-dotierten Positionen, wird auf einen Konzentrationsgradienten des Prüfgases zurückgeführt.

Die Verknüpfung von Materialsynthese, Einsatz von Multielektrodenarrays mit Interdigitalkondensatorstruktur und Hochdurchsatz-Impedanzspektroskopie eignet sich als Methode zum schnellen Screening neuer Sensormaterialien für den Einsatz in der Gas-Sensorik. Damit steht erstmals eine Methode zur Verfügung, mit der sich in kurzer Zeit eine Vielzahl neuer potenzieller Sensormaterialien untersuchen lässt. Auf die hier beschriebene Mehrfachbelegung zur Kompensation des CO-Konzentrationsgradienten kann in Zukunft verzichtet werden, da mittlerweile ein verbessertes Konzept der Prüfgasbeaufschlagung realisiert wurde.^[12] Somit können Materialien und Einsatzgebiete mit einer viel höheren Effizienz erschlossen werden, als dies bisher mit langwierigen Tests von Einzelsensoren möglich war. Darüber hinaus eignet sich diese Methode auch zur Entwicklung neuer Ferroelektrika, Dielektrika und Elektrokatalysatoren.

Eingegangen am 21. Juli 2003 [Z52424]

Stichwörter: Hochdurchsatz-Screening · Impedanzspektroskopie · Kombinatorische Chemie · Sensoren · Sol-Gel-Prozesse

- [1] N. Barsan, M. Schweizer-Berberich, W. Göpel, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1999**, 365, 287.
- [2] B. Janedeit, D. J. Schaefer, T. S. Powers, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2648; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2494.
- [3] M. G. Sullivan, H. Utomo, P. J. Fagan, M. D. Ward, *Anal. Chem.* **1999**, 71, 4369.
- [4] C. J. Warren, R. C. Haushalter, L. Matsiev, US 6187164 B1, 2001 [*CPlus AN* 2001, 110095].
- [5] J. Nishii, F. M. Hossain, T. Aita, Y. Ohmaki, S. Kishimoto, T. Fukumura, Y. Ohno, H. Ohno, S. Takagi, K. Saikusa, I. Ohkubo, A. Ohtomo, F. Matsukura, H. Koinuma, M. Kawasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2003**, 42, 347.

- [6] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, K. Nakajima, T. Chikyow, H. Koinuma, *Appl. Surf. Sci.* **2002**, *189*, 344.
- [7] H. Chang, X.-D. Xiang, *Integr. Ferroelectr.* **2000**, *28*, 113.
- [8] J. F. McAleer, P. T. Moseley, J. O. Norris, D. E. Williams, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1987**, *83*, 1323.
- [9] J. F. McAleer, P. T. Moseley, J. O. Norris, D. E. Williams, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1988**, *84*, 411.
- [10] U. Simon, D. Sanders, J. Jockel, C. Heppel, T. Brinz, *J. Comb. Chem.* **2002**, *4*, 511.
- [11] J. Scheidtmann, P.-A. Weiß, W. F. Maier, *Appl. Catal. A* **2001**, *222*, 79–89.
- [12] U. Simon, D. Sanders, J. Jockel, unveröffentlichte Ergebnisse.