

SENSORIK

Wie Mikrochips riechen lernen

Funktionsweise und Einsatzgebiete moderner Chemischer Sensoren

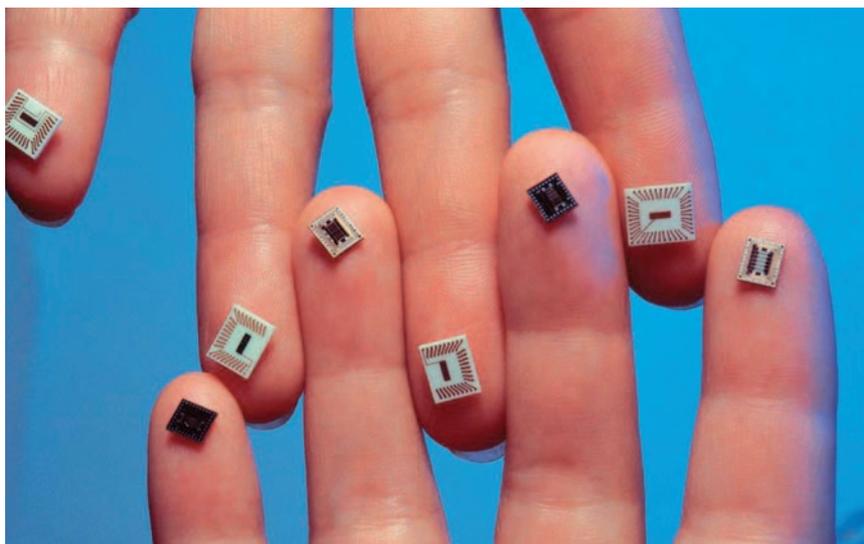
Maximilian Fleischer

Sensoren auf Mikrochips können chemische Stoffe in Verbrennungsgasen ebenso detektieren wie in der Umgebungsluft, im menschlichen Atem oder bei industriellen Prozessen. Sie erkennen verbrauchte Luft in Besprechungszimmern und Hinweise auf Krankheiten im Atem. Fortschritte der Technologie lassen erwarten, dass uns solche Sensoren künftig im Alltag auf Schritt und Tritt begleiten werden.

Unsere Nase ist ein oft unterschätztes, aber hochempfindliches Sinnesorgan. Die Fähigkeit, Gerüche zu klassifizieren, ist lebensnotwendig, beispielsweise um zu beurteilen, ob Speisen essbar oder verdorben sind. Doch nicht immer können wir nur auf unser Riechorgan vertrauen: Viele giftige oder explosive Gase sind geruchslos, und die Nase hilft auch nicht weiter, wenn es darum geht, Kohlendioxid-gefüllte Silos oder Gärkeller zu meiden. Daher versuchten sich die Menschen schon früh am Nachweis gefährlicher Gase. Ein Beispiel aus dem Untertagebau ist die Bergwerkslampe, in der der Wettersteiger eine offene Flamme mit sich führt und an Verpuffungen in einem abgeschlossenen Bereich die Anwesenheit von „schlagenden Wettern“ aus explosivem Grubengas (vorwiegend Methan) erkennt. Nach einem schrecklichen Grubenunglück ersann der japanische Ingenieur Taguchi den ersten in größeren Stückzahlen eingesetzten Gassensor, ein Bauteil aus halbleitendem Zinnoxid, dessen elektrische Leitfähigkeit sich bei Anwesenheit von brennbaren und explosiven Gasen ändert. Dieser Sensor revolutionierte ab den 1960er-Jahren die Gasdetektion in der Bergwerkstechnik.

Heute ist der Automobilbau ein wichtiger Technologie-Treiber für Chemische Gassensoren. Das klassische Einsatzgebiet ist hier die Messung des Restsauerstoffes im Abgas, um das richtige Gemisch aus Treibstoff und Luft zu bestimmen, und zunehmend auch von Schadstoffkomponenten, um die Emissionen zu minimieren.¹ Gassensoren dienen auch dazu, die Luft in der Fahrerkabine zu verbessern. Bei vielen Kfz werden bereits heute Außenluftfühler eingesetzt, die die Abgasfahnen anderer Fahrzeuge anhand von Leitgasen (NO für Diesel, CO für Otto-Abgase) erkennen und bei Bedarf auf Umluft schalten. Neuere Entwicklungen zielen auf Komfortfunktionen wie die richtige Luftfeuchte bei klimatisierter Luft.

Das zweite wichtige Einsatzgebiet ist die Analyse



des menschlichen Atems: Hier geht es beispielsweise um die Bestimmung des Alkoholpegels oder – vor allem in Fernost viel nachgefragt – den Nachweis der für Mundgeruch verantwortlichen Mercaptane und Thiole, aber auch zunehmend um medizinische Anwendungen. So war es in Europa im Mittelalter und ist es heute noch in der traditionellen chinesischen Medizin üblich, den Gesundheitszustand eines Patienten anhand seines Atems zu beurteilen. Ein Beispiel ist der typische Azetongeruch von Diabetikern. Zwar gibt es nicht für alle Krankheiten eindeutige und mit Gassensoren detektierbare Markergase, doch wichtige Beispiele wie die später diskutierte Asthmadetektion zeigen das Potenzial auf.

Ein anderes großes Anwendungsgebiet der Gasdetektion liegt in der Industrie – von der Arbeitsplatzsicherheit über die Prozesskontrolle bis zur Um-

Miniaturisierte Gassensoren können die unterschiedlichsten Gase detektieren.

KOMPAKT

- Miniaturisierte Gassensoren beruhen darauf, dass sich entweder die elektrische Leitfähigkeit eines Metalloxids oder die Austrittsarbeit einer empfindlichen Schicht ändert, wenn der Sensor einem Gas ausgesetzt ist.
- Metalloxid-Sensoren reagieren im Wesentlichen auf reduzierende Gase und müssen im Betrieb auf ca. 500 bis 800 °C geheizt werden.
- Sensoren, bei denen die Änderung der Austrittsarbeit mithilfe eines Feldeffekt-Transistors gemessen werden, lassen sich bei Raumtemperatur betreiben und können eine große Bandbreite an Gasen detektieren.

¹ vgl. T. Baunach et al., Physik Journal, Mai 2006, S. 33

Dr. Maximilian Fleischer, Siemens AG, Corporate Technology, CT PS 8, Otto-Hahn-Ring 6, 81739 München

2 D. Kohl, G. Heiland, W. Mokwa, Chemische Festkörpersensoren für Gase, Phys. Blätter, August 1991, S. 769

weltmesstechnik. Auch in Gebäuden lassen sich Gassensoren sehr sinnvoll einsetzen, etwa um die Heizung effizienter und emissionsärmer zu befeuern oder um austretendes giftiges Stadt- oder explosives Erdgas zu detektieren. Selbst die Automatisierung von Kochvorgängen mittels Gassensoren wird schon diskutiert. Alles in allem bilden Gassensoren einen interessanten Markt mit hoher wirtschaftlicher Relevanz. Studien der Intechno Consulting schätzen den Weltmarkt für Gassensor-Systeme auf ca. 2,9 Milliarden Euro im Jahr 2010.

Während sich Gassensoren vor 15 Jahren noch weitgehend in der Phase der Entwicklung befanden,² gibt es heute ausgereifte Lösungen. Im Folgenden werden speziell Sensorprinzipien für Raum-, Außen- und Atemluft diskutiert.

Die Vorteile höherer Temperaturen

In Raumluft betriebene Sensoren beruhen üblicherweise auf halbleitenden Metalloxiden: 1954 wies Heiland nach, dass sich die Leitfähigkeit von einkristallinem Zinkoxid durch die Gasadsorption und die Bildung geladener Adsorbate verändert. Schon bald danach begann man darüber nachzudenken, wie die reversible Bildung von Donatoren/Akzeptoren auf der Oberfläche zur Gasdetektion verwendet werden könnte. Da polykristalline Materialien stärkere Effekte zeigten, konzentrierten sich die Forscher vor allem auf Zinnoxid (SnO_2) als Sensormaterial. Bei porösem, polykristallinem SnO_2 hängt die elektrische Leitfähigkeit bei typischen Betriebstemperaturen von 150 bis 350 °C sehr stark von der Gasbelegung der Oberfläche ab. SnO_2 ist gründlich untersucht und auch modelliert worden [1, 2].

Während die ersten Gassensoren aus den 1960er-Jahren aus röhrenförmigen Strukturen bestanden, bildet heute ein planares, elektrisch nichtleitendes Substrat, aus isolierender Keramik oder in Silizium-Technologie erstellt, die mechanische Basis (Abb. 1). Mithilfe zweier Platinelektroden in Form ineinander geschobener Kämme (Interdigitalelektroden) wird der elektrische Widerstand einer Schicht des halbleitenden Metalloxides gemessen. Das Metalloxid soll – um stark

mit dem Gas wechselzuwirken – eine möglichst große Oberfläche haben. Es wird daher als kompakter, aber sehr dünner Film (z. B. mit Kathodenzerstäubung) oder als offenporiger Dickfilm (etwa mit Siebdruck oder Dispensiertechnik) aufgebracht. Eine auf der Rückseite angebrachte elektrische Heizung dient dazu, den Chip auf eine konstante Temperatur zu regeln. Dadurch wird die Temperaturabhängigkeit der Metalloxid-Leitfähigkeit eliminiert, und man erhält als einfaches Ausgangssignal einen elektrischen Widerstand von typischerweise 1 bis 100 k Ω , der sich in Abhängigkeit der adsorbierten Gase ändert.

Wie die Gase mit dem Metalloxid wechselwirken, hängt wesentlich von der Temperatur ab (s. Infokasten). Meistens liegt ein Gleichgewicht aus Adsorption und Desorption vor, wobei die Gaskonzentration in der Umgebung die entstehende Oberflächenbelegung bestimmt. Für den praktischen Einsatz muss dabei die Betriebstemperatur so hoch gewählt werden, dass sich die entsprechenden Gleichgewichte ausreichend schnell einstellen. Typische Zeitkonstanten für die Änderungen der Leitfähigkeit liegen bei 0,1 s bis 1 min. In besonders „hochgezüchteten“ Einzelfällen sind auch Ansprechzeiten bis hinab zu 10 ms möglich [3].

Die verwendeten SnO_2 -basierten Gassensoren besitzen zwar meist eine sehr hohe Gas-Sensitivität, in der Praxis treten jedoch für einige Anwendungen kritische Einschränkungen in der Stabilität und Reproduzierbarkeit des Grundleitwerts und der Gas-Sensitivität auf. Dies liegt daran, dass der Stromfluss durch den Sensor wesentlich durch Potentialbarrieren zwischen den einzelnen SnO_2 -Körnern beeinflusst wird [1, 4]. Diese Korngrenzenbarrieren ändern sich durch die Gasbeaufschlagung auf eine schwer vorhersagbare Weise. Zudem ist SnO_2 in aggressiven Umgebungen wie in Verbrennungsabgasen nur bedingt stabil.

Der Wunsch nach verbesserter Stabilität führte dazu, dass in den 90er-Jahren viele weitere Oxide auf ihre Eignung für Gassensoren untersucht wurden [5]. Dabei wurde in den Siemens-Labors die wichtige Erkenntnis gewonnen, dass es oft günstiger ist, Metalloxide zu verwenden, die bei höheren Temperaturen zwischen 500 und 900 °C betrieben werden: Zum einen ist dann

die Ladungsträgerbeweglichkeit nicht mehr durch die Potentialbarrieren an den Korngrenzen, sondern durch das Kristallgitter selbst bestimmt [6, 7]. Dadurch sind die elektrischen Eigenschaften stabiler und besser reproduzierbar. Die Gas-Sensitivität der elektrischen Leitfähigkeit ergibt sich bei diesen Materialien dann vor allem durch eine Veränderung der Ladungsträgerdichte [7]. Zum anderen werden bei höheren Temperaturen die Äquilibrierungszeiten der chemischen Gleichgewichte auf den Oberflächen kürzer. Beides führt dazu, dass bei hohen Tempera-

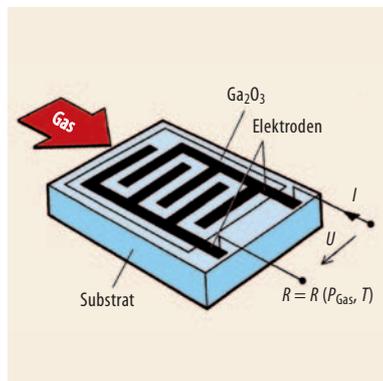


Abb. 1 Ein planarer Gassensor besteht typischerweise aus einer halbleitenden Schicht Galliumoxid (Ga_2O_3) auf einem Substrat sowie zwei Interdigitalelektroden.

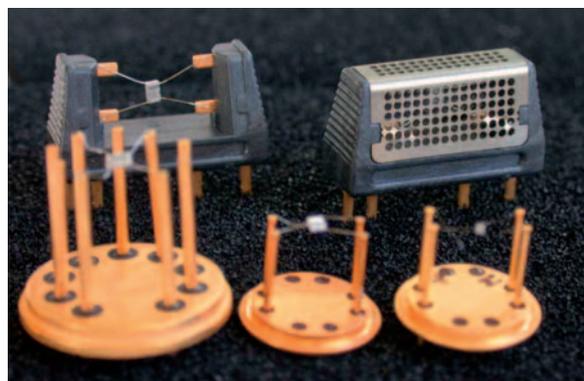


Abb. 2 Um die benötigte Heizleistung bei Gassensoren in keramischer Mikrosystemtechnologie auf 300 mW zu reduzieren, werden die Chipgrößen auf weniger als 1 mm verkleinert. Die thermischen Ausdehnungen werden durch die Aufhängung an Drahten abgefangen.

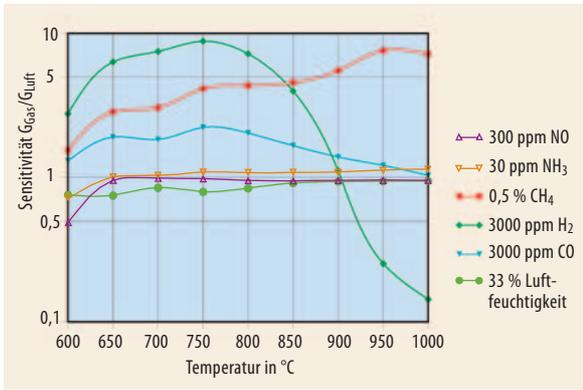


Abb. 3 Die Sensitivität (Faktor der Leitwertsänderung) eines Gassensors aus einer polykristallinen 2 µm dünnen Ga₂O₃-Schicht hängt vom Gas und der Betriebstemperatur ab. Die Empfindlichkeit auf ein bestimmtes Zielgas lässt sich durch Wahl der konstant gehaltenen Betriebstemperatur einstellen.

turen rascher – innerhalb von Sekunden – ein stabiler Grundwert erreicht wird, von dem aus dann die Messung starten kann. Eine besonders hohe Nullpunktstabilität weist β-Ga₂O₃ auf [7].

Abb. 2 zeigt typische „Hochtemperatur“-Gassensoren. Während moderne SnO₂-Gassensoren auf Membranen in Si-Technologie aufgebaut werden [8, 9], verwendet man für Gassensoren bei höheren Temperaturen Mikrosysteme auf keramischen Al₂O₃-Substraten. Diese in den Siemens-Labors entwickelten Hochtemperatur-Chips enthalten auf einer Seite die in **Abb. 1** gezeigte Grundstruktur; Diffusions-Sperrschichten verhindern dabei eine Interdiffusion der Materialien. Auf der anderen Seite ist ein stabilisierter und abgedeckter Platin-Heizmäander aufgebracht, der zugleich zur Temperaturmessung dient. Der Chip ist thermisch isoliert an vier Drähten in einem Gehäuse oder aus Kostengründen in einem Bohrloch in einer Elektronikplatine aufgehängt. Durch die hohen Temperaturen entsteht eine Mikrokonvektion, die das Sensorelement ausreichend mit Messgas versorgt.

Beim Betrieb eines solchen Gassensors wird der Faktor, um den sich die elektrische Leitfähigkeit des Sensors ändert („Sensitivität“), gemessen. Er hängt von dem Gas sowie von der Temperatur ab (**Abb. 3**). Dieser Sensortyp reagiert im Wesentlichen auf reduzierende (brennbare) Gase, aber kaum auf NO_x und NH₃. Außerdem reagieren Metalloxid-Gassensoren auch auf Änderungen der relativen Luftfeuchte. Mit zunehmender Temperatur nimmt diese Störgröße allerdings ab. Betreiben kann man die Sensoren auf zwei Arten:

- Bei konstanter Temperatur werden im gezeigten Fall reduzierende

Gase detektiert, wobei sich die Empfindlichkeit auf einen Gastyp durch die eingestellte Temperatur optimieren lässt. Da die Sensoren allerdings bei jeder Temperatur auf mehrere reduzierende Gase reagieren, erhält man keine Information darüber, welches Gas vorliegt. Dies stört allerdings nicht in Anwendungen, in denen ohnehin bloß ein spezifisches Gas auftritt. Die Messzeit ist kurz und entspricht der Reaktionszeit des Gases auf der Oberfläche.

- Zum anderen kann man die Chiptemperatur kontrolliert variieren und zwar schneller, als die Gasumgebung wechselt. Dann lässt sich der unterschiedliche Temperaturgang der einzelnen Gas-Sensitivitäten ausnutzen, um das Gas zu bestimmen. Die bessere Selektivität geht allerdings auf Kosten der benötigten Messzeit.

Der Messbereich von Gassensoren erstreckt sich typischerweise über zwei bis drei Größenordnungen der Gaskonzentration. Im optimierten Fall kann man Gaskonzentrationen auf 10 bis 30 % genau messen.

Erdgas, Alkohol und Ozon

Die modernen Gassensoren aus Ga₂O₃ ermöglichen eine Vielzahl von Anwendungen wie die Überwachung von Räumen, die Regelung von Heizungsanlagen, die Detektion von Alkohol im Atem oder die Messung von Ozon in der Luft.

In der Haustechnik können Sensoren verheerenden Gasexplosionen durch austretendes Erdgas (mit Methan CH₄ als Hauptkomponente) vorbeugen. Zusätzlich werden in den USA häufig CO-Warngeräte eingesetzt, die giftige Verbrennungsabgase aus einem falsch

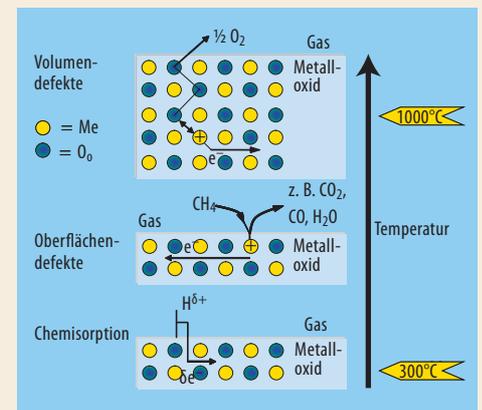
MECHANISMEN

Wie reagieren Metalloxid-Gassensoren auf Gase?

Je nach Temperatur dominieren unterschiedliche Mechanismen (s. Abb.):

- Bei tieferen Temperaturen um 300 °C dominiert die Chemisorption der Gase. Sie werden polar kovalent an die Oberfläche gebunden, das heißt, sie tragen eine Partialladung und geben das Pendant an Ladung an den Halbleiter ab. Hier wird im ersten Schritt z. B. Wasserstoff physisorbiert, H₂(Gas) → H₂ phys, dann wandelt sich der physisorbierte Wasserstoff in zwei chemisorbierte Atome um, H₂ phys → 2 H^{δ+} chem + 2 δ e⁻, die jeweils im Mittel ihre Partialladung δ e⁻ (0 < δ < 1) an das Sensormaterial abgeben. Aufgrund der thermischen Bewegung können die Gase die Oberfläche auch wieder verlassen, sodass sich hier das klassische Adsorptions/Desorptions-Gleichgewicht einstellt.
- Im Grenzfall hoher Temperaturen um 1000 °C verhindert die Entropie wesentliche Adsorbatbelegungen. Zugleich führt sie aber zu einem dynamischen Austausch des Sauerstoffs von Oxid und Umgebung. Fällt der Sauerstoffpartialdruck der Umgebung, entstehen zusätzliche Sauerstoff-Leerstellen, die als ionisierte Donatoren die Elektronendichte verändern: Aus einem Sauerstoffatom am regulären Sauerstoff-Gitterplatz O₀ entsteht Sauerstoff in der Gasphase ½ O₂, eine bezüglich des ungeladenen Gitters positiv geladene Sauerstoff-Vakanz V_O⁺, sowie ein freies Elektron e⁻: O₀ → ½ O₂ + V_O⁺ + e⁻. Auch diese Prozesse sind reversibel.

Bei mittleren Temperaturen ist der Sauerstoffaustausch aus dem Gitter kinetisch gehemmt. Hier bewirken reduzierende Gase die Bildung oberflächennaher Sauerstoff-Leerstellen. Auch diese werden ionisiert und verändern die Ladungsträgerdichte im Halbleiter. In einem dynamischen Gleichgewicht werden dann diese Sauerstoff-Leerstellen wieder mit Sauerstoff aus dem Umgebungsgas aufgefüllt.



eingestellten Gasheizgerät, Durchlauferhitzer oder einer schlecht funktionierenden Kamin-Feuerstelle entdecken. Die Nase ist dazu nicht in der Lage, da langsam ansteigende Gerüche in der Wahrnehmung des Menschen herausgefiltert werden. Die Liberalisierung des Gasmarktes und die damit einher gehende schwankende Gasqualität sowie die Tendenz, Heizungen als Platz sparende, an der Wand hängende Gasthermen auszuführen, machen es immer schwieriger, die Heizungen optimal über längere Betriebszeiten einzustellen. Die Abhilfe ist eine dynamische Regelung, bei der ein Gassensor im Rauchrohr die Abgasqualität über den Gehalt von CO oder O₂ beurteilt. Darauf aufbauend wird das Brennstoff-Luft-Verhältnis dynamisch so geregelt, dass ein möglichst guter Wirkungsgrad bei möglichst geringen Emissionen erreicht wird. Gerade in Ballungsräumen wird diese bereits in ersten Serien eingesetzte Technologie helfen können, die Luftqualität signifikant zu verbessern.

Wie alkoholisiert ein Menschen ist, lässt sich über den Alkoholgehalt der ausgeatmeten Luft bestimmen. Die Polizei verfügt dafür über aufwändige und teure Geräte. Zugleich gibt es auch bereits kleine elektronische „Alkomaten“, deren Messresultate nach einem Test des ADAC jedoch mit großer Vorsicht zu betrachten sind. Die neuartigen Ga₂O₃-Gassensoren, die bereits wenige Sekunden nach der Inbetriebnahme messbereit sind, erlauben es nun erstmals, diese Alkomaten-Funktion kostengünstig und zuverlässig zu realisieren (Abb. 4). Solche Tests können den Zugang zum Bedienen von Maschinen regeln und werden in den USA und neuerdings auch in der Europäischen Union als Wegfahrsperre für Kfz diskutiert.

Sensoren aus Ga₂O₃ reagieren nicht ausreichend auf O₃, um den Ozongehalt in der Umgebungsluft zu bestimmen. Das Oxid In₂O₃ reagiert andererseits stark auf O₃, weist aber leider eine recht instabile Grund-

leitfähigkeit auf. Daher haben wir beide Materialien kombiniert und eine dünne Schicht aus In₂O₃ auf die Ga₂O₃-Sensorschicht aufgebracht. Über den Feldeffekt verändert das sensitive In₂O₃ dann die elektrische Leitfähigkeit des Ga₂O₃. Derartige Sensoren weisen eine über Jahre stabile Grundleitfähigkeit auf und eignen sich dazu, O₃ im gesamten in der Atmosphäre vorkommenden Konzentrationsbereich zu detektieren. Dieses Beispiel zeigt, dass Chemosensoren auch sehr kleine Gas Mengen bis hinab in den ppb-Bereich detektieren können (Abb. 5) und sich in der Umweltmesstechnik und der Luftreinigung mit Ozon einsetzen lassen.

Dank der Miniaturisierung eignen sich diese weniger als einen Millimeter kleinen Sensoren auch für mobile Anwendungen: In ein Mobiltelefon integriert, könnten sie z. B. Menschen davon abhalten, betrunken Auto zu fahren. Personen mit Atemwegsbeschwerden oder Sportler könnten vor lokal hohen sommerlichen Ozonkonzentrationen gewart werden.

Austrittsarbeit als gassensitive Größe

Mit den neuen Metalloxidmaterialien lassen sich zwar einige Anforderungen an Gassensoren zufriedenstellend lösen, jedoch liegen zwei grundsätzliche Einschränkungen vor:

- Zum einen ist das chemische Rezeptormaterial auf Metalloxide – manchmal noch modifiziert mit Edelmetall-Katalysatoren – beschränkt. Da diese hauptsächlich auf redoxaktive Gase chemisch reagieren, lassen sich hiermit keine Sensoren für Gase wie CO₂ oder die Luftfeuchtigkeit hertellen.
- Die Sensoren benötigen hohe Betriebstemperaturen. Dies erfordert zum einen eine nicht zu vernachlässigende Energie, zum anderen lassen sich so nur bedingt komplexere Kohlenwasserstoffe (Geruchsmoleküle)

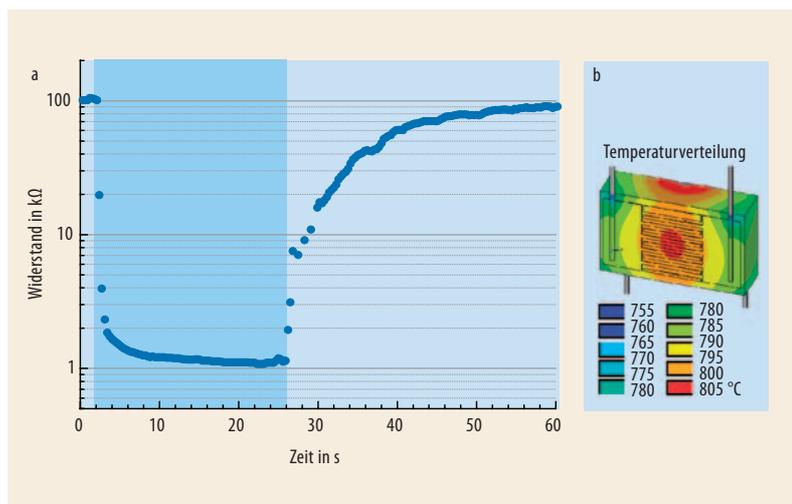


Abb. 4 Mit einem Ga₂O₃-Sensor lässt sich der Alkoholgehalt im Atem bestimmen. Hier wurde der Sensor zunächst einem Gas ausgesetzt, das einem Blutalkoholgehalt von 0,5 ‰ entspricht (a, dunkelblau) und anschließend in Raumluft regeneriert. Der Zeitverlauf zeigt, ob korrekt ausgeatmet wurde und ob der Alkohol gegebenenfalls aus der Mundhöhle stammt. Die Temperaturverteilung des Sensorchips aus einer numerischen Simulation (b) zeigt, dass die Temperatur im Bereich der sensitiven Schicht auf die benötigten ± 5 °C konstant gehalten wird.

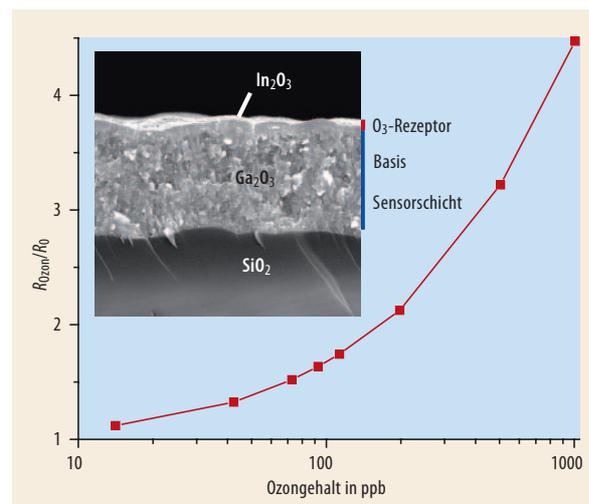


Abb. 5 Der Ozonsensor für Umgebungsluft besteht aus einer 2 µm dicken Ga₂O₃-Schicht, deren Oberflächen mit 100 nm In₂O₃ als Ozonrezeptor modifiziert wurden. Gezeigt ist hier die üblicherweise verwendete Darstellung der „Sensorkennlinie“ als Quotient aus Widerstand an Messgas Ozon zum Grundwiderstand an ozonfreier Luft, aufgetragen über der Gaskonzentration. Betrieben wird der Sensor bei 580 °C.

selektiv erkennen, denn diese zersetzen sich bei den hohen Temperaturen, sodass sich prinzipiell nur Abbauprodukte, aber nicht das ursprüngliche Molekül nachweisen lassen.

Tiefere Betriebstemperaturen bis hinunter zu Raumtemperatur sind mit dem Prinzip der Leitfähigkeitsmessung nur schlecht zu vereinbaren, da unüberschaubare Effekte an Grenzflächen zwischen Kristalliten sowie zwischen dem sensitiven Material und metallischen Kontaktelektroden (Schottky-Barrieren) auftreten. Dies gilt in ähnlicher Weise für bei Raumtemperatur leitende Metalloxide und für leitfähige Polymere.

Eine Lösung besteht darin, als Messgröße stattdessen die Änderung der Elektronenaustrittsarbeit des Rezeptormaterials zu verwenden [10]. Diese Änderung lässt sich mit einem Feldeffekt-Transistor mit abgehobenem Gate („Suspended Gate FET“) auslesen (Abb. 6) [11]. Dieses Prinzip hat etliche Vorteile:

- Ein makroskopischer Strom durch Grenzflächen ist ebenso wenig nötig wie das Heizen der Sensoren. Die Gasdetektion ist prinzipiell bei Raumtemperatur möglich.
- Eine große Anzahl von Gasen führt zu verwertbaren Änderungen der Austrittsarbeit (von 50 bis 100 mV).
- Da keine Anforderungen an die spezifische Leitfähigkeit des Materials gestellt werden, eignet sich eine große Klasse von Materialien als Rezeptor. Dazu zählen Metalle, metallische Stoffe, Oxide, Salze, organische Farbstoffe und Polymere.
- Prinzipiell lassen sich auch „natürliche“ Vorgänge wie die CO-Bindung an Molekülen, die der Häm-Gruppe in unserem Blut ähnlich sind, oder die Feuchte-Adsorption an Oberflächen direkt als Sensorgröße auswerten.

Zur Realisierung derartiger Sensoren mussten einige technische Probleme gelöst werden, die in der Aufbautechnologie, der Erzeugung der 0,1 bis 20 µm dicken und sehr planaren Rezeptorschichten sowie der Erzeugung der FET-Strukturen liegen (Abb. 7) [12].³

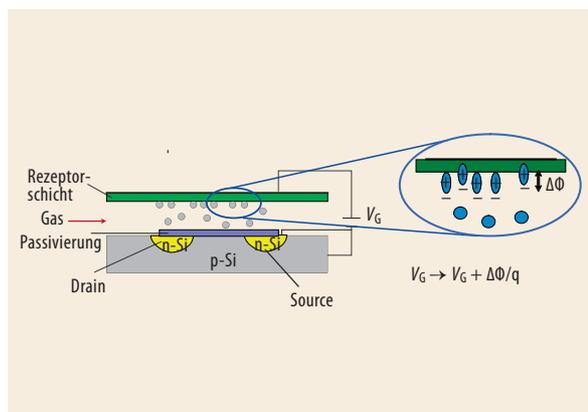


Abb. 6 Bei einem Gassensor zur Auslesung der Austrittsarbeit befindet sich die gasempfindliche Rezeptorschicht durch einen Luftspalt von ca. 3 µm getrennt über einer FET-Struktur mit chemisch inerte Passivierung. Adsorbierte Gase auf der Rezeptorschicht bewirken über eine Dipolschicht eine Potentialänderung $\Delta\phi$, die gemäß dem FET-Prinzip den Strom zwischen Source und Drainkontakt beeinflusst.

Dieses Messprinzip ermöglicht Gassensoren für eine große Bandbreite unterschiedlicher Gase, zum Beispiel H_2 , CO , O_3 , H_2O , NO_2 , NH_3 , CO_2 , Ethanol oder Aceton. Hervorzuheben ist, dass es mit komplexer aufgebauten Rezeptorschichten erstmals auch gelungen ist, Sensoren für das „unreaktive“ Gas CO_2 zu erhalten [13], welches bisher mit einfachen Festkörper-Gassensoren nicht detektierbar war. Derartige Aufbauten sind sehr vielseitig und werden zahlreiche Anwendungen erobern, sie können jedoch im Gegensatz zu Metalloxid-Gassensoren nicht in belasteten Umgebungen wie Verbrennungsabgasen eingesetzt werden, da sich z. B. Rußpartikel in dem nur 3 µm messenden Luftspalt absetzen würden.

Sensorarrays für neue Funktionen

In der Medizin lassen sich diese Sensoren zur Vorhersage von Asthmaanfällen einsetzen. Diese Krankheit befällt 5 bis 15 % der Bevölkerung der Industriestaaten. Die medizinische Forschung hat gezeigt, dass das als Botenstoff im Organismus bedeutsame NO ein relevanter Biomarker für entzündliche Prozesse der Lunge ist. Während der normale NO-Gehalt der ausgeatmeten Luft zwischen 5 und 30 ppm liegt, steigt er vor einem Asthmaanfall auf über 100 ppm an. Eine Überwachung des NO-Gehalts erlaubt es daher, frühzeitig vor einem Asthmaanfall zu warnen, rechtzeitig Medikamente einzunehmen und damit schwere gesundheitliche Beeinträchtigungen, die oft zum Krankenhausaufenthalt führen, zu vermeiden. Unserem Team gelang es mithilfe der GasFET-Technologie, Prototypen eines Sensorsystems zu bauen, die diesen NO-Anstieg störfrei detektieren können (Abb. 8). Hierzu wurden Rezeptorschichten aus Farbstoffen (Porphyrinen bzw. Phtalocyaninen) verwendet, deren Struktur dem roten Blutfarbstoff ähnelt. Diese besitzen die einzigartige Eigenschaft, hochselektiv Stickoxide zu binden und ein elektrisches Potential auszubilden. An-

3 Dazu hat die Siemens AG (sensitive Schichten und Aufbautechnologie) mit der Micronas GmbH (Si-Auslesechip), der Universität der Bundeswehr (Sensor-konzept) und der Universität Tübingen (Modellierung organischer Rezeptorschichten) zusammengearbeitet.

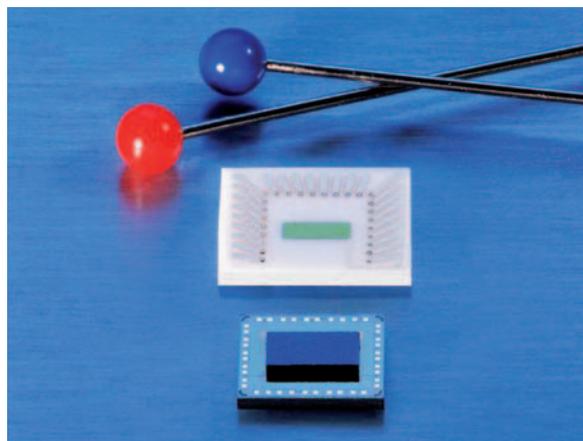


Abb. 7 Bei dem GasFET-Sensor wird der Auslesechip mit integrierter Elektronik mit dem mit der Rezeptorschicht versehenen Gate verbunden (unten). Alternativ kann die sensitive Schicht in einem Hochtemperaturprozess auf einem keramischen Träger erzeugt werden (oben, mittig auf dem Substrat die Rezeptorschicht).

dere Atembestandteile – etwa Wasser –, die mit einer um sechs Größenordnungen höheren Konzentration vorliegen, stören diese Detektion nicht.

Für die Branddetektion eröffnet der GasFET aufgrund seiner Vielseitigkeit ebenfalls neue Möglichkeiten (Abb. 9). Während herkömmliche Rauchmelder ein Feuer erst in einem späten Stadium üblicherweise durch Lichtstreuung detektieren, nimmt unsere Nase den Brandgeruch schon frühzeitig in der Schwelphase wahr. Daher liegt es nahe, Brände aufgrund der brandbegleitenden Gase zu detektieren. Allerdings gibt es sehr unterschiedliche Brandtypen und daher auch eine Vielzahl sog. Brandleitgase. Die Technologie erlaubt es, bis zu fünf FET-Strukturen auf den Si-Chip zu integrieren und diese mit sensitiven Schichten zu versehen, die auf die verschiedenen Brandleitgase reagieren. Dadurch liegt ein typisches Muster an Signalverläufen vor. Durch die Auswertung dieses Musters lassen sich sowohl der Brandtypus (z. B. Schwel- oder offener Brand) als auch z.T. das Brandmaterial klassifizieren. Ebenso können Fehlalarme, z. B. durch das Auftreten eines brandbegleitenden Gases aus anderen Quellen oder durch Sensorquerempfindlichkeiten, ausgeschlossen werden.

Eine der jüngsten Entwicklungen der Gassensorik ist ein „Wellness-Sensor“, der zur Steuerung der Belüftungs- und Klimatechnik messen soll, wie sich ein Mensch in einer bestimmten Umgebung fühlt. Hierfür werden mehrere Gasdetektionskanäle in ein miniaturisiertes Sensorarray integriert. Gemessen wird

- Verbrauchte Luft – über den Gehalt an ausgeatmetem CO₂. Steigt dieser Wert über 1000 ppm, so reagieren die Menschen mit Müdigkeit – ein Effekt, der aus überbesetzten Seminar- und Besprechungszimmern bekannt ist.
- Gerüche: Diese bestehen aus flüchtigen Kohlenwasserstoffen. Wenn drei bis vier Kanäle auf verschiedene

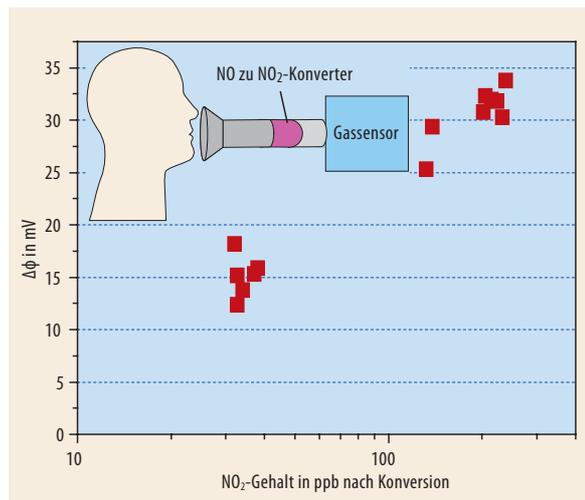


Abb. 8 Bei einem Atemluftsensor, der die für einen Asthmaanfall typischen Spuren von NO im menschlichem Atem detektieren kann, wird die in das austauschbare Mundstück eingeblasene Luft getrocknet und das NO mit einem Oxidationsmittel zu NO₂ konvertiert. Der hochempfindliche GasFET erlaubt es, zwischen noch akzeptablem (links) und erhöhtem NO-Gehalt (rechts) zu unterscheiden. Die Messung wurde mit synthetischer Atemluft durchgeführt.

Kohlenwasserstoffe unterschiedlich reagieren, kann man damit typische Geruchsbelastungen klassifizieren und entsprechend reagieren.

- Der Feuchtegehalt der Luft: Klimaanlage entfeuchten die Luft, auch Heizungen bewirken eine zu geringe relative Luftfeuchtigkeit. Dieses Signal muss mit der Temperatur bewertet werden, um festzustellen, ob wir eine Umgebung als zu trocken, angenehm oder als schwül empfinden.
- Kombiniert wird dies noch mit einer Messung der Wärmestrahlung. Eine Lufttemperatur von 20 °C wird üblicherweise als angenehm empfunden, wenn jedoch z. B. Sonnenstrahlung hinzukommt, empfinden wir diese Temperatur als zu hoch.

Ziel eines solchen Sensors ist, in klimatisierten/belüfteten Gebäuden eine bedarfsgerechte Belüftung zu erreichen. So muss etwa in nicht benutzten Räumen keine Klimaanlage laufen. Wenn der Raum voll besetzt ist, wird die Lüftung hoch gefahren, um auch dann eine gute Raumatmosphäre sicherzustellen. In Autos kann ein solcher Sensor nicht nur den Komfort, sondern auch die Sicherheit erhöhen: Die Luft im Inneren kann ohne Belüftung schon nach wenigen Minuten so verbraucht sein, dass der Fahrer Ermüdungserscheinungen zeigt. Zudem kann bei Kenntnis der Feuchte und Temperatur vorausgesagt werden, dass die Scheiben bald beschlagen werden. Die Klimaanlage kann dann genau das verhindern.

Wohin entwickelt sich die Chemosensorik?

Für die Zukunft erwarten wir eine weitere Entwicklung, die durch drei Trends gekennzeichnet ist.

- Systemintegration: Ein Gassensor, der üblicherweise eine Drift sowie Querempfindlichkeiten aufweist, bringt für sich genommen wenig Vorteile. Daher

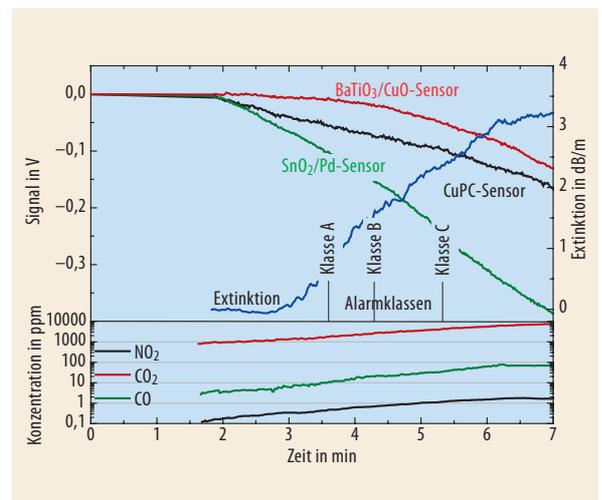


Abb. 9 Bei einem Brand (hier ein offenes Buchenholzfeuer) entwickeln sich die Konzentrationen charakteristischer Brandgase unterschiedlich (unten; Brandbeginn bei $t = 1,5$ min). Die Signale von drei verschiedenen GasFETs reagieren deutlich schneller auf diese Brandgase (oben) als die zum Vergleich gezeigte klassische Brandkenngröße Extinktion (Lichtschwächung) und die darauf basierenden Melder (eingezeichnet mit den Alarmklassen A, B und C).

müssen mehrere Gassensoren mit Elektronik, Gas-/Partikelfiltern und zusätzlichen Aufnehmern (z. B. für Schwankungen der Umgebungstemperatur) in miniaturisierte Systeme integriert werden [14]. Eine Bewertung des Sensorsignals kann dann eine robuste Funktion in der Anwendung sicherstellen [15].

■ **Nanotechnologie:** Die chemischen Rezeptorschichten müssen ausreichende Reaktivität – möglichst im ungeheizten Zustand – aufweisen. Die Verwendung nanokristalliner und dennoch stabiler Strukturen scheint hierfür ein Schlüssel zu sein [4]. Insbesondere dann, wenn die Funktionalität nicht auf Skaleneffekten, sondern auf Quanteneffekten beruht. Ein weiterer Aspekt ist die Verwendung nanoporöser Strukturen mit Kavitäten, die durch sterische Effekte bestimmte Molekülgrößen auswählen können.

■ **Autarke Sensorik:** Eine weitgehende Verbreitung von Gassensoren, die uns im täglichen Leben begleiten, setzt miniaturisierte Sensoren mit folgenden Eigenschaften voraus: Ihr Energiebedarf muss so niedrig sein, dass sie aus einer kleinen Batterie oder durch Umwandlung von Energie aus der Umgebung versorgt werden können. Und die Sensormikrosysteme müssen ihre Daten drahtlos übertragen und sich gegebenenfalls selbst zu Netzwerken organisieren können. Nur solche Sensoren können in Zukunft verstreut an Wänden, in Kleidung oder im Mobiliar fast unsichtbar ihre Dienste für uns verrichten, Energie sparen helfen, den Komfort erhöhen, gefährliche Einflüsse erkennen und Anzeichen körperlicher Fehlfunktion oder Überlastung erkennen.

Danksagung

Ich möchte herzlich meinen Mitstreitern Drs. J. Frank, U. Lampe, B. Ostrick, R. Pohle, E. Simon und K. Wiesner danken, durch deren gute Arbeit die gezeigten Ergebnisse zustande gekommen sind.

Literatur

[1] D. Kohl, J. Phys. D: Appl. Phys. **34**, R125 (2001)
 [2] N. Barsan und U. Weimar, J. Phys.: Condens. Matter **15**, R1 (2003)
 [3] M. Fleischer und H. Meixner, Sensors & Actuators B **43**, 1 (1997)
 [4] N. Barsan, M. Schweizer-Berberich und W. Göpel, Fres. J. of Analytical Chemistry **365**, 287 (1999)
 [5] U. Lampe et al., Sensors Update, Vol 2, 1-36, hrsg. von H. Baltes, W. Göpel und J. Hesse, VCH, Weinheim (1996)
 [6] M. Fleischer und H. Meixner, J. Appl. Phys. **74**/1, 300 (1993)
 [7] M. Fleischer und H. Meixner, Sensors & Actuators B **6-7**, 257 (1992)
 [8] A. Hierlemann, Integrated Chemical Microsensors in CMOS Technology, Springer, Berlin, Heidelberg (2005)
 [9] I. Simon, N. Barsan, M. Bauer und U. Weimar, Sensors & Actuators B **73**, 1 (2001)
 [10] I. Eisele und T. Knittel: Work function based devices for gas sensing, in: Encyclopedia of Sensors, hrsg. von C. A. Grimes et al.
 [11] B. Flietner, T. Doll, J. Lechner, M. Leu und I. Eisele, Sensors & Actuators B **22**, 109 (1994)
 [12] M. Fleischer et al., Sensors & Actuators B **80**, 169 (2001)
 [13] B. Ostrick, M. Fleischer, H. Meixner und D. Kohl, Sensors & Actuators B **68**, 197 (2000)
 [14] A. Hierlemann et al., Proc. of the IEEE Chemical and Biological Microsensors **91**, 839 (2003), hrsg. von S. Casalnuovo, R. B. Brown
 [15] D. Kohl, Electronic Noses in Nanoelectronics and Information Technology, 853 – 863, hrsg. von R. Waser, Wiley-VCH, Berlin (2003)

AUTOR

Maximilian Fleischer hat an der TU München Technische Physik studiert und dort 1992 promoviert. Anschließend ging er zur Siemens AG, wo er sich seither mit der Detektion von Gasen beschäftigt, inzwischen als Leiter des Kompetenzfeldes „Chemische Sensoren“. Im Jahr 2003 war er als Beteiligter an damals 118 Patentfamilien einer der „Erfinder des Jahres“ der Siemens AG. Im Folgejahr portraitierte ihn die Financial Times Deutschland in der Serie „101 Köpfe der deutschen Forschung“. Darüber hinaus habilitierte er sich 1998 an der TU Budapest.

