

(12) **GEBRAUCHSMUSTERSCHRIFT**

(21) Anmeldenummer: 439/99

(51) Int.Cl.⁷ : **G01N 15/00**

(22) Anmeldetag: 23. 6.1999

(42) Beginn der Schutzdauer: 15. 5.2000

(45) Ausgabetag: 26. 6.2000

(73) Gebrauchsmusterinhaber:

AVL LIST GMBH
A-8020 GRAZ, STEIERMARK (AT).

(72) Erfinder:

SELIC ROLAND DIPL.ING.
LANNACH, STEIERMARK (AT).
KREML PETER W. DR.
KAINBACH, STEIERMARK (AT).
SCHIEFER ERICH DR.
GRAZ, STEIERMARK (AT).

(54) **ANORDNUNG ZUR QUANTITATIVEN UND QUALITATIVEN ANALYSE VON PARTIKELN IN GASEN**

(57) Eine Anordnung zur quantitativen und qualitativen Analyse von Partikeln in Gasen insbesondere von Partikeln im Abgas von Verbrennungskraftmaschinen, umfaßt ein Schwingensystem mit einem Schwingensensor, der mit einer Auffangelektrode mit sensitiver Oberfläche für die zu analysierenden Partikel versehen ist, eine Schaltung zur Ermittlung von charakteristischen Schwingungsparametern, sowie Leit- und Transporteinrichtungen für das zu analysierende Gas. Um sowohl die qualitative als auch die quantitative Analyse der Partikel mit größtmöglicher Genauigkeit zu ermöglichen, ist die Auffangelektrode (5) als offenporige (7) Struktur ausgebildet, in der sich die zu messenden Partikel (1) verhaken und damit optimal an der Auffangfläche (5) anhaften können.

AT 003 690 U1

Die Erfindung betrifft eine Anordnung zur quantitativen und qualitativen Analyse von Partikeln in Gasen, insbesondere von Partikeln im Abgas von Verbrennungskraftmaschinen, umfassend ein Schwingssystem mit einem Schwingensensor, der mit einer Auffangelektrode mit sensibler Oberfläche für die zu analysierenden Partikel versehen ist, eine Schaltung zur Ermittlung charakteristischer Schwingungsparameter sowie Leit- und Transporteinrichtungen für das zu analysierende Gas. Die Erfindung betrifft weiters auch ein Verfahren zur Herstellung eines Schwingensensors für eine derartige Anordnung.

In vielen Bereichen der Technik werden Luft oder andere Gase auf ihren Gehalt an Partikeln analysiert. Speziell auf dem Sektor der Automobilindustrie werden Abgasanalysen durchgeführt, wobei insbesondere der Partikelgehalt von Dieselmotoren einer der Hauptansatzpunkte ist. Bekannt sind Verfahren, welche die Opazität des Abgases bestimmen oder die Verfärbung eines Filterelementes nach Durchgang eines bestimmten Volumens des zu analysierenden Gases.

Weiters ist es bekannt, mittels Impaktion und elektrostatischer Ausfällung die zu bestimmenden Teilchen auf der Oberfläche eines piezoelektrischen Resonators zu sammeln und über die Änderung von dessen Resonanzfrequenz die Massenbeladung zu errechnen. Damit können Teilchen im Bereich von 10nm bis 10µm erfaßt werden. Allerdings sind nach Studien zu diesen Verfahren solche Systeme für die genaue Erfassung speziell von Partikeln im Abgas von Dieselmotoren ungeeignet, da sie im Vergleich mit anderen, erprobten Meßmethoden teilweise nur 2%, günstigstenfalls 13% des tatsächlichen Wertes anzeigen, da die Partikel extrem schlecht auf den bislang eingesetzten Elektrodenoberflächen haften. Auch beim Verfahren und der Anordnung der EP 0 779 510 werden die Partikel aus dem Gas auf einer Elektrodenfläche eines Piezokristalls gesammelt und anschließend durch Erwärmen in oxidierender Atmosphäre wieder freigesetzt, wobei wieder durch die sehr schlechte Haftung der Partikel auf diesen Elektrodenflächen die Meßwerte viel zu niedrig gegenüber dem tatsäch-

lichen Gehalt ausfallen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher eine Anordnung zur sowohl qualitativen aber auch quantitative Analyse der Partikel in einem Gas mit größtmöglicher Genauigkeit, durch die der Nachteil der bisherigen Meßanordnungen vermieden wird. Eine weitere Aufgabe war die einfache Herstellung eines auch für die genaue quantitative ^{Analysis} geeigneten Schwingsensors für eine derartige Anordnung.

Die erste Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Auffangelektrode als offenporige Struktur ausgebildet ist. Die zu messenden Partikel können sich so in den Hohlräumen der offenporigen Struktur verhaken und haften damit optimal an der Auffangfläche an. Vorteilhafterweise wird die Porengröße auf die zu erwartende Größe der zu messenden Partikel abgestimmt.

Vorzugsweise ist vorgesehen, daß die offenporige Struktur aus einem katalytischen Metall, vorzugsweise Platin oder Palladium, besteht.

Gemäß einem weiteren Merkmal der Erfindung ist die offenporige Struktur auf einem nicht schwingungsaktiven Teil des Schwingsensors vorgesehen. Dabei ist im Falle von einseitig eingespannten Sensoren der nicht schwingungsaktive Teil vorteilhafterweise gegenüberliegend von dieser besagten Einspannstelle vorgesehen.

Eine besonders vorteilhafte Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, daß der Schwingsensor ein piezoelektrischer Resonator ist.

Das Verfahren zur Herstellung eines geeigneten Schwingsensors ist erfindungsgemäß durch einen Schritt gekennzeichnet, in dem auf diesen Schwingsensor oder einem nicht schwingungsaktiven Teil davon eine offenporige Struktur aufgebracht wird.

Gemäß einer ersten vorteilhaften Variante wird die offenporige Struktur durch Sputtern hergestellt, wobei durch entsprechendes Anpassen der Substrattemperatur, des Gasdruckes oder der Biasspannung die Porengröße der entstehenden Beschichtung beeinflusst werden kann.

Andererseits könnte gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung auch vorgesehen sein, daß die offenporige Struktur durch Aufdampfen hergestellt wird. Hier läßt sich über den Einfallswinkel der verdampfenden Teilchen zur Substratoberfläche die Porengröße einstellen.

Die offenporige Struktur kann gemäß einer weiteren Variante der Erfindung auch dadurch hergestellt werden, daß vor oder während der Beschichtung des Trägers mit dem Material für die Auffangfläche bzw. zwischen zwei Beschichtungsvorgängen zusätzlich Fremdteilchen aufgebracht und anschließend zur Erzeugung der Porenstruktur wieder entfernt werden. Hier kann über die Größe der Fremdteilchen die Porengröße eingestellt werden.

In der nachfolgenden Beschreibung soll die Erfindung näher erläutert werden, wobei die beigefügte Zeichnungsfigur in schematischer Darstellung eine Ausführungsform mit einem piezoelektrischen Resonator als Schwingsensor einer erfindungsgemäßen Anordnung darstellt.

Über herkömmliche und nicht dargestellte Probennahme-Vorrichtungen, enthaltend übliche Leit- und Transporteinrichtungen, Ansaugpumpen und dgl. für das mit den zu analysierenden Partikeln 1 beladene Gas, wird dieses Gas in eine Kammer gebracht, in dem sich ein Schwingsystem befindet, in welchem es durch die Massenbeladung einer sensitiven Oberfläche eines Schwingsensors mit dem zu analysierenden Partikeln aus dem Gas zu einer Veränderung der akustischen Parameter kommt. Dabei kann sowohl die gepulste als auch kontinuierliche Schwingungsanregung verwendet werden. Diese Parameter umfassen beispielsweise die Dicke, die Oberflächenmassendichte, die mechanische Impedanz an der Oberfläche oder die Schallgeschwindigkeit im Bereich der Oberfläche, wobei je nach Art des Schwingsystems, d.h. Volums- oder Oberflächenschwingsysteme, Änderungen der Resonanzfrequenz bzw. der zugehörigen Periodendauer, der Laufzeit eines Schallpulses od. dgl. resultieren. Diese Änderungen werden am elektroakustischen Wandler des Schwingsystems detektiert und dann in an sich bekannter Weise zur Bestimmung der Massenbeladung heran-

gezogen. Eines der typischerweise verwendeten Schwingssysteme enthält einen piezoelektrischen Resonator mit einem piezoelektrischen Schwingensensor 2. Der piezoelektrische Resonator ist noch u. a. mit einem Oszillatorkreis 3 und einer Schaltungsanordnung 4 zur Steuerung des Oszillatorkreises 3 sowie zur Meßdatenerfassung, -speicherung und -anzeige versehen.

Auf dem piezoelektrischen Schwingensensor 2 sind eine Auffangelektrode 5 für die zu analysierenden Partikel 1 und auf der der Auffangelektrode 5 gegenüberliegenden Seite des Resonators 2 eine Gegenelektrode 6 aufgebracht. Die Auffangelektrode 5 ist als offenporige Struktur mit Poren 7 ausgeführt, in welchen Poren 7 sich die Partikel 1 verhaken, die durch elektrostatisches Ausfällen oder durch Impaktion auf dem piezoelektrischen Resonator 2 gesammelt werden.

Die Größe der Poren 7 der Auffangelektrode 5 kann an die zu erwartende Größe der zu messenden Partikeln angepaßt werden, wozu bei der Herstellung eines geeigneten piezoelektrischen Schwingensensors 2, speziell der Auffangelektrode 5, die Verfahrensparameter entsprechend gewählt werden. So kann bei gesputterten Schichten durch die Variation von Substrattemperatur, Gasdruck und/oder Biasspannung die Porengröße gesteuert werden. Beispielsweise ergibt eine Substrattemperatur von 400°C, ein Gasdruck von $3,5 \cdot 10^{-5}$ mbar und einer Biasspannung von 24V bei einer Sputterleistung von 870W in einer 100nm dicken Goldschicht auf einem GaPO_4 -Resonator Poren mit einer lateralen Ausdehnung zwischen 50 und 400nm. Bei aufgedampften Schichten kann durch den Einfallswinkel der verdampfenden Teilchen zur Substratoberfläche die Porengröße eingestellt werden, wobei die Porengröße im allgemeinen mit steigendem Einfallswinkel sinkt. Auch durch vor oder während der Aufbringung des Materials für die Auffangelektrode eingelagerte und anschließend entfernte Fremdteilchen kann über die Größe dieser Fremdteilchen die Porengröße der fertigen Beschichtung gesteuert werden. Diese Fremdteilchen können aber auch zwischen zwei Beschichtungsvorgängen aufgebracht und nach dem jeweils zweiten Vorgang

entfernt werden.

Selbstverständlich muß die Auffangelektrode 5, und das gilt auch für die Gegenelektrode 6, nicht unmittelbar auf dem aktiven Abschnitt des piezoelektrischen Schwingsensors 2 vorgesehen sein, sondern könnte auch auf einer nicht piezoelektrisch aktiven Verlängerung aufgebracht sein, vorzugsweise und bei optimaler Auswirkung auf die Veränderung der Resonanzfrequenz auf der der Einspannung gegenüberliegenden Seite.

Bei Verwendung von hochtemperaturtauglichen Materialien, etwa eines schon erwähnten GaPO_4 -Resonators mit einer Platinelektrode, ist die Reinigung der Auffangelektrodenfläche 5 durch Abbrennen der gesammelten Teilchen möglich, wobei allenfalls während des Aufheizvorganges durch laufende Aufzeichnung der Resonanzfrequenz und Temperatur auch eine Analyse über die Art und die Teilmengen der vorhandenen, gesammelten Partikel durchgeführt werden kann.

Der beschriebene piezoelektrische Resonator kann auf Basis von Volums (BAW - Bulk Acoustic Waves)- oder Oberflächenschwingsystemen (SAW - Surface Acoustic Waves) aufgebaut sein, wobei es durch die Massenbeladung des piezoelektrischen Schwingsensors 2 mit den zu analysierenden Partikeln zu einer Veränderung der Resonanzfrequenz bzw. der zugehörigen Periodendauer kommt. Für andere Schwingsysteme, bei welchen die je nach Massenbeladung veränderte Laufzeit eines Schallpulses gemessen wird, sind in erster Linie Oberflächenschwingsysteme (SAW) von Bedeutung.

Ansprüche:

1. Anordnung zur quantitativen und qualitativen Analyse von Partikeln in Gasen, insbesondere von Partikeln im Abgas von Verbrennungskraftmaschinen, umfassend ein Schwingssystem mit einem Schwingsensor, der mit einer Auffangelektrode mit sensitiver Oberfläche für die zu analysierenden Partikel versehen ist, eine Schaltung zur Ermittlung charakteristischer Schwingungsparameter sowie Leit- und Transporteinrichtungen für das zu analysierende Gas, dadurch gekennzeichnet, daß die Auffangelektrode als offenporige Struktur ausgebildet ist.
2. Anordnung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die offenporige Struktur aus einem katalytischen Metall, vorzugsweise Platin oder Palladium, besteht.
3. Anordnung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die offenporige Struktur auf einem nicht schwingungsaktiven Teil des Schwingsensors vorgesehen ist.
4. Anordnung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Schwingsensor ein piezoelektrischer Resonator ist.
5. Verfahren zur Herstellung eines Schwingsensors für eine Anordnung nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß auf ^{dem} ~~einem~~ Schwingsensor oder einem nicht schwingungsaktiven Teil davon eine offenporige Struktur aufgebracht wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die offenporige Struktur durch Sputtern hergestellt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die offenporige Struktur durch Aufdampfen hergestellt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß vor oder während der Beschichtung des Trägers mit dem Material für die Auffangfläche bzw. zwischen zwei Beschichtungsvorgängen zusätzlich Fremdteilchen aufgebracht und anschließend zur Erzeugung der Porenstruktur wieder entfernt werden.

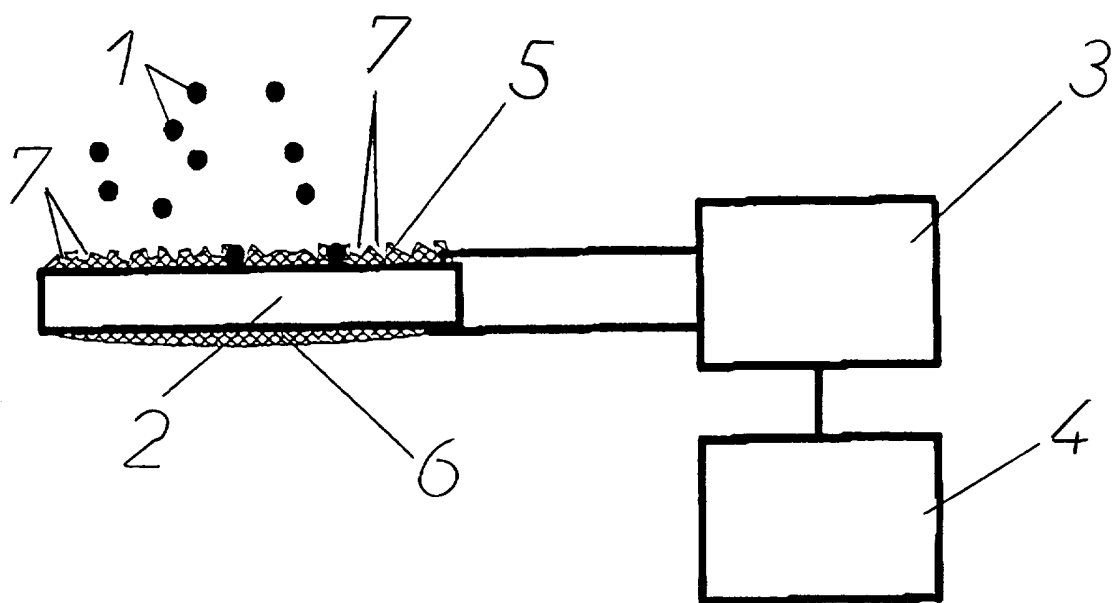


Fig.



ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT

A-1014 Wien, Kohlmarkt 8-10, Postfach 95
 TEL. +43/(0)1/53424; FAX +43/(0)1/53424-535; TELEX 136847 OEPA A
 Postscheckkonto Nr. 5.160.000; UID-Nr. ATU38266407; DVR: 0078018

RECHERCHENBERICHT

zu 3 GM 439/99

Ihr Zeichen: AV-1797

Klassifikation des Antragsgegenstandes gemäß IPC⁶ : G 01 N 15/00

Recherchierter Prüfstoff (Klassifikation): G 01 N 15/00, 15/06, 15/10

Konsultierte Online-Datenbank: WPI

Die nachstehend genannten Druckschriften können in der Bibliothek des Österreichischen Patentamtes während der Öffnungszeiten (Montag bis Freitag von 8 - 12 Uhr 30, Dienstag 8 bis 15 Uhr) unentgeltlich eingesehen werden. Bei der von der Hochschülerschaft TU Wien Wirtschaftsbetriebe GmbH im Patentamt betriebenen Kopierstelle können schriftlich (auch per Fax, Nr. 01 / 533 05 54) oder telefonisch (Tel. Nr. 01 / 534 24 - 153) Kopien der ermittelten Veröffentlichungen bestellt werden.

Auf Anfrage gibt das Patentamt Teilrechtsfähigkeit (TRF) gegen Entgelt zu den im Recherchenbericht genannten Patentdokumenten allfällige veröffentlichte „Patentfamilien“ (denselben Gegenstand betreffende Patentveröffentlichungen in anderen Ländern, die über eine gemeinsame Prioritätsanmeldung zusammenhängen) bekannt. Diesbezügliche Auskünfte erhalten Sie unter der Telefonnummer 01 / 534 24 - 132.

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung (Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur (soweit erforderlich))	Betreffend Anspruch
A	EP 0 779 510 A2	1

☐ Fortsetzung siehe Folgeblatt

Kategorien der angeführten Dokumente (dient in Anlehnung an die Kategorien bei EP- bzw. PCT-Recherchenberichten nur zur raschen Einordnung des ermittelten Stands der Technik, stellt keine Beurteilung der Erfindungseigenschaft dar):

„A“ Veröffentlichung, die den **allgemeinen Stand der Technik** definiert.

„Y“ Veröffentlichung von Bedeutung; die Erfindung kann nicht als neu (bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend) betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese **Verbindung für den Fachmann naheliegend** ist.

„X“ Veröffentlichung von **besonderer Bedeutung**; die Erfindung kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu (bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend) angesehen werden.

„P“ zwischenveröffentlichtes Dokument von besonderer Bedeutung (**älteres Recht**)

„&“ Veröffentlichung, die Mitglied derselben **Patentfamilie** ist.

Ländercodes:

AT = Österreich; AU = Australien; CA = Kanada; CH = Schweiz; DD = ehem. DDR; DE = Deutschland;
 EP = Europäisches Patentamt; FR = Frankreich; GB = Vereinigtes Königreich (UK); JP = Japan;
 RU = Russische Föderation; SU = ehem. Sowjetunion; US = Vereinigte Staaten von Amerika (USA);
 WO = Veröffentlichung gem. PCT (WIPO/OMPI); weitere siehe WIPO-Appl. Codes

Datum der Beendigung der Recherche: 5. Jänner 2000

Prüfer: Dr. Erber