

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: A 50377/2018
(22) Anmeldetag: 04.05.2018
(43) Veröffentlicht am: 15.11.2019

(51) Int. Cl.: **G01N 27/12** (2006.01)
G01N 27/414 (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:
WO 2014088403 A1
Graf M. et. al. "Smart single-chip CMOS microhotplate array for metal-oxide-based gas sensors" TRANSDUCERS '03. 12th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems, BOSTON 8-12 Juni 2003 [online], [Ermittelt am 28.02.2019] Ermittelt im Internet
<<https://ieeexplore.ieee.org/document/1215268/citations#citations>>
<doi:10.1109/SENSOR.2003.1215268>
WO 2008153593 A1
GB 2527340 A
US 2011120866 A1

(71) Patentanmelder:
Materials Center Leoben Forschung GmbH
8700 Leoben (AT)
(72) Erfinder:
Köck Anton Dr.
1130 Wien (AT)
Wimmer-Teubenbacher Robert Dipl.Ing.
8010 Graz (AT)
(74) Vertreter:
WIRNSBERGER & LERCHBAUM
Patentanwälte OG
8700 Leoben (AT)

(54) **Verfahren zur Herstellung eines Sensors und hiermit hergestellter Sensor**

- (57) Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung eines Sensors (1), mit dem eine Konzentration von CO₂ in einem Gas messbar ist, umfassend folgende Schritte: a) Bereitstellen eines Substrates (2);
b) Anordnen von mehreren elektrisch leitenden Strukturen (3) auf dem Substrat (2) in einem vorbestimmten Abstand (A) voneinander;
c) Oxidation der elektrisch leitenden Strukturen (3) unter Ausbildung von oxidischen Nanowires zwischen den elektrischen leitenden Strukturen (3);
d) Abscheiden von Nanopartikeln auf den Nanowires, sodass mit dem Sensor (1) CO₂ messbar ist.

Des Weiteren betrifft die Erfindung einen Sensor (1), mit dem eine Konzentration von CO₂ in einem Gas messbar ist, umfassend ein Substrat (2), mehrere elektrisch leitende Strukturen (3), die auf dem Substrat (2) in einem vorbestimmten Abstand (A) voneinander angeordnet sind, und oxidische Nanowires, welche durch Oxidation der elektrisch leitenden Strukturen (3) zwischen diesen gebildet sind, wobei auf den Nanowires Nanopartikel abgeschieden sind, sodass mit dem Sensor (1) CO₂ messbar ist.

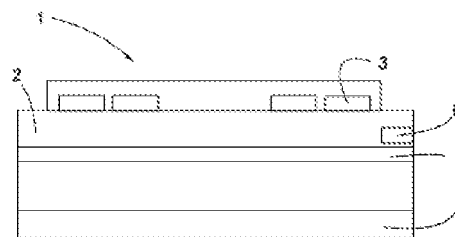


Fig. 6

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung eines Sensors (1), mit dem eine Konzentration von CO₂ in einem Gas messbar ist, umfassend folgende Schritte:

- 5 a) Bereitstellen eines Substrates (2);
- b) Anordnen von mehreren elektrisch leitenden Strukturen (3) auf dem Substrat (2) in einem vorbestimmten Abstand (A) voneinander;
- c) Oxidation der elektrisch leitenden Strukturen (3) unter Ausbildung von oxidischen Nanowires zwischen den elektrischen leitenden Strukturen (3);
- 10 d) Abscheiden von Nanopartikeln auf den Nanowires, sodass mit dem Sensor (1) CO₂ messbar ist.

Des Weiteren betrifft die Erfindung einen Sensor (1), mit dem eine Konzentration von CO₂ in einem Gas messbar ist, umfassend ein Substrat (2), mehrere elektrisch leitende
15 Strukturen (3), die auf dem Substrat (2) in einem vorbestimmten Abstand (A) voneinander angeordnet sind, und oxidische Nanowires, welche durch Oxidation der elektrisch leitenden Strukturen (3) zwischen diesen gebildet sind, wobei auf den Nanowires Nanopartikel abgeschieden sind, sodass mit dem Sensor (1) CO₂ messbar ist.

Verfahren zur Herstellung eines Sensors und hiermit hergestellter Sensor

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Sensors, mit dem eine Konzentration von CO₂ in einem Gas messbar ist.

5

Des Weiteren betrifft die Erfindung einen Sensor, mit dem eine Konzentration von CO₂ in einem Gas messbar ist.

10

Schließlich betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Messung einer CO₂-Konzentration in einem Gas.

15

Es ist aus verschiedenen Gründen von Interesse, einen Gehalt von Kohlenstoffdioxid (CO₂) in einem Gas, insbesondere in Luft, messen zu können. Zum einen wird CO₂ als eines jener Gase angesehen, welche zur globalen Erderwärmung beitragen. Zum anderen ist es beispielsweise in Ballungszentren von Belang, bei hohem Schadstoffausstoß lokal auch die Konzentration von CO₂ exakt bestimmen zu können. Darüber hinaus ist eine Bestimmung des CO₂-Gehaltes in einem Gas auch in weiteren Anwendungsgebieten von Relevanz, beispielsweise bei Operationen mit Narkose, wobei der CO₂-Gehalt im Atemgas überwacht wird, oder zur Bestimmung der Ovulationsphase einer Frau anhand des CO₂-Gehaltes im Atemgas.

20

25

Vorrichtungen zur Messung einer CO₂-Konzentration in einem Gas wie Luft sind aus dem Stand der Technik seit Langem bekannt. Ein jüngerer Trend geht dahin, diese bekannten, relativ umfassend bauenden Vorrichtungen durch kleinere zu ersetzen, insbesondere miniaturisierte Sensoren. Dies würde es ermöglichen, beispielsweise einen CO₂-Sensor in einem Mobiltelefon zu integrieren. Dadurch würden sich vielfältige Möglichkeiten ergeben. Beispielsweise wäre es möglich, dass ein Mobiltelefonbesitzer an einer beliebigen Position, beispielsweise im Stadtbereich, aber auch im Wohnbereich jederzeit rasch einen CO₂-Gehalt abrufen und mit einem Sollwert vergleichen könnte. Auch ein Atemgas des Mobiltelefonbesitzers könnte ohne Weiteres rasch analysiert werden.

30

Um entsprechend miniaturisierte Sensoren bereitstellen zu können, ist es des Weiteren bekannt geworden, CO₂-Sensoren herzustellen, die mit Nanowires bzw. Nanodrähten arbeiten. Durch die Anwendung von Nanowires, die in der Regel mit einem Durchmesser

im Querschnitt zur Längsachse von wenigen Nanometern (nm) ausgebildet sind, kann sensitiv CO₂ gemessen werden (S. Naama et al., CO₂ gas sensor based on silicon nanowires modified with metal nanoparticles, Materials Science in Semiconductor Processing 38, 2015, 367). Durch den Einsatz entsprechend kleiner Komponenten, welche auf eines oder mehrere Gase sensitiv reagieren und für eine Messung in einem Stromkreis integriert sind, kann ein Sensor minimiert werden, da die sensitive Einheit, hier Nanowires bzw. Nanodrähte, platzmäßig minimierte Anforderungen mit sich bringen.

Wenngleich es bekannt ist, Nanowires, die gegebenenfalls funktionalisiert sind, für eine Bestimmung von CO₂ in einem Gas einzusetzen, wäre es wünschenswert, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem ein CO₂-Sensor auf besonders einfache Weise und mit geeigneter Sensitivität erstellt werden kann.

Hier setzt die Erfindung an. Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren der eingangs genannten Art anzugeben, mit dem auf einfache Weise ein zuverlässiger Sensor hergestellt werden kann, der sensitiv für CO₂ ist.

Des Weiteren ist es ein Ziel, einen entsprechend hergestellten Sensor anzugeben.

Schließlich ist es ein weiteres Ziel der Erfindung, ein Verfahren zur Messung einer CO₂-Konzentration in einem Gas anzugeben, welches zuverlässig reproduzierbare Messwerte liefert.

Die verfahrensmäßige Aufgabe wird gelöst, wenn bei einem Verfahren zur Herstellung eines Sensors, mit dem eine Konzentration von CO₂ in einem Gas messbar ist, folgende Schritte vorgesehen sind:

- a) Bereitstellen eines Substrates;
- b) Anordnen von mehreren elektrisch leitenden Strukturen auf dem Substrat in einem vorbestimmten Abstand voneinander;
- c) Oxidation der elektrisch leitenden Strukturen unter Ausbildung von oxidischen Nanowires zwischen den elektrischen leitenden Strukturen;
- d) Abscheiden von Nanopartikeln auf den Nanowires, sodass mit dem Sensor CO₂ messbar ist.

Ein mit der Erfindung erzielter Vorteil ist darin zu sehen, dass ein besonders einfaches Verfahren angegeben wird, mit dem miniaturisierte Sensoren herstellbar sind, die insbesondere auf CO_2 reagieren bzw. für CO_2 sensitiv sind, sodass dessen Gehalt in einem Gas, beispielsweise in der Umgebungsluft, aber beispielsweise auch in einem

5 Abgas einer Verbrennungskraftmaschine zuverlässig bestimmbar ist. Hierfür wird zunächst in einem ersten Schritt ein Substrat bereitgestellt. Bei dem Substrat kann es sich grundsätzlich um ein beliebiges Objekt handeln. Möglich ist es, dass ein Siliciumwafer verwendet wird. Möglich ist es aber auch, dass das Substrat Teil eines elektronischen Chips ist, der später in einem Mobiltelefon verbaut wird. Auf dem Substrat werden
10 mehrere elektrisch leitende Strukturen angeordnet, die einen bestimmten Abstand voneinander aufweisen. In einem nächsten Schritt erfolgt eine Oxidation dieser elektrisch leitenden Strukturen, wobei sich Nanowires bzw. Nanodrähte zwischen den elektrisch leitenden Strukturen ausbilden, die in einen Stromkreis integriert sind oder werden. Schließlich werden die Nanowires zusätzlich mit Nanopartikeln versehen, sodass mit dem
15 Sensor CO_2 messbar ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich damit auch dadurch aus, dass auf einer Vielzahl von Substraten weitgehend beliebige elektrisch leitende Strukturen abgeschieden werden können, womit das Verfahren geometrisch flexibel in Bezug auf vorgegebene
20 räumliche Restriktionen, beispielsweise bei der Integration auf einem elektronischen Chip, ist. Der Abstand zwischen den einzelnen leitenden Strukturen wird dabei so gewählt, dass sich Nanowires bzw. Nanodrähte zur Überbrückung von einer elektrisch leitenden Struktur zur nächsten ausbilden können. Bei den Nanowires selbst handelt es sich aufgrund der vorgesehenen Oxidation um oxidische Nanowires, üblicherweise zusammengesetzt aus
25 einem oder mehreren Oxiden eines Metalls. Durch die zusätzliche Abscheidung von Nanopartikeln auf den Nanowires kann eine Sensitivität letzterer in Bezug auf CO_2 gesteigert werden. Ein derart erstellter Sensor erlaubt eine zuverlässige, reproduzierbare Messung von CO_2 , lässt sich einfach herstellen und das Messergebnis ist darüber hinaus zumindest weitgehend unabhängig von einer Feuchtigkeit im untersuchten Gas.

30 Die Oxidation der elektrisch leitenden Strukturen zur Ausbildung von oxidischen Nanowires zwischen denselben kann grundsätzlich auf beliebige, dem Fachmann bekannte Art durchgeführt werden. Bevorzugt wird die Oxidation im Schritt c) bei erhöhter Temperatur durchgeführt. Die Oxidation kann an Luft durchgeführt werden. Mit anderen

Worten: Der in der Luft vorhandene Sauerstoff ist für eine Oxidation zumindest der Oberfläche der elektrisch leitenden Strukturen innerhalb einer praktikablen Zeitspanne völlig ausreichend. Möglich ist es selbstverständlich aber auch, den Sauerstoffgehalt in der oxidierend wirkenden Gasatmosphäre über jenen von Luft anzuheben, wobei auch

5 reiner Sauerstoff zum Einsatz kommen kann. Auch ein Einsatz von Gasgemischen, beispielsweise einer Mischung eines Inertgases wie Argon mit Sauerstoff, ist möglich. Für die Oxidation bei erhöhter Temperatur werden Temperaturen von mehr als 280 °C, vorzugsweise 280 °C bis 420 °C, insbesondere 300 °C bis 400 °C, bevorzugt. Es wurde festgestellt, dass bei Temperaturen von etwa 280 °C Nanowires bzw. Nanodrähte

10 zwischen den in einem Abstand angeordneten elektrisch leitenden Strukturen ausgebildet werden. Bestehen die elektrisch leitenden Strukturen aus Kupfer, wird davon ausgegangen, dass sich bei der Oxidation zunächst Cu_2O bildet, wobei eine Dicke der Kupferschicht unter Ausbildung der Cu_2O -Schicht abnimmt. In weiterer Folge kommt es zur Bildung von CuO auf der Cu_2O -Schicht. Von der CuO -Schicht wachsen anschließend

15 oxidische Nanowires unter Überbrückung eines Abstandes zwischen den elektrisch leitenden Strukturen. Am Ende dieses Wachstumsprozesses ist die elektrisch leitende Struktur, die zu Beginn des Prozesses ausnahmslos aus Kupfer besteht, allenfalls noch im Kern aus Kupfer bestehend und im Übrigen aus Kupferoxiden gebildet. Für die Zwecke der Erstellung eines Sensors im Kontext der gegenständlichen Erfindung wurde gefunden,

20 dass ein optimales Temperaturfenster für die Herstellung entsprechender Strukturen im Temperaturbereich von 280 °C bis 420 °C, insbesondere 300 °C bis 400 °C, liegt.

Die elektrisch leitenden Strukturen sind in der Regel aus einem Metall gebildet, das in der Folge oxidiert wird. Als besonders geeignet haben sich hierfür Kupfer oder Zink erwiesen.

25 Beide Metalle lassen sich zunächst leicht in einer gewünschten Geometrie abscheiden und anschließend unter Ausbildung von Nanowires oxidieren. Dabei ist auch von Vorteil, dass für beide Verfahrensschritte, nämlich Abscheidung des Metalls einerseits und Oxidation desselben andererseits, moderate Temperaturfenster gewählt werden können. Dies ist insbesondere dann wichtig, wenn der Sensor Teil einer größeren Einheit ist,

30 welche sehr hohen Temperaturen nicht standhält, beispielsweise wenn der Sensor auf einem elektronischen Chip platziert ist.

Zum Aufbringen der elektrisch leitenden Strukturen stehen beliebige Methoden zur Verfügung, die es erlauben, mehrere elektrisch leitende Strukturen in einem zuvor

- gewählten Abstand voneinander auf dem Substrat aufzubringen. Hierzu zählen beispielsweise elektrochemische Abscheidungsprozesse in ausgewählten Bereichen, Verfahren zum gezielten Abtragen von Material wie die Laserablation oder Stamp-Molding-Prozesse. Besonders bevorzugt ist es jedoch, dass die elektrisch leitenden
- 5 Strukturen im Schritt b) aus der Gasphase abgeschieden werden. Hierfür wird üblicherweise eine Maske verwendet, die auf oder über dem Substrat angeordnet wird. Bei der Maske kann es sich auch um eine solche handeln, die mit fotolithografischen Methoden erstellt wird. Es wird dann eine Schicht aus einem Polymer auf dem Substrat abgeschieden, wonach das Polymer selektiv in jenen Bereichen abgetragen wird, in
- 10 welchen später die elektrisch leitenden Strukturen gebildet werden sollen. Nach Freilegen der entsprechenden Bereiche können die elektrisch leitenden Strukturen aufgebracht werden, insbesondere durch Abscheidung aus der Gasphase. Möglich ist es auch, dass auf dem Substrat zunächst eine Anbindungsschicht abgeschieden wird, wonach die elektrisch leitenden Strukturen abgeschieden werden. Die Anbindungsschicht liegt dann
- 15 unterhalb der elektrisch leitenden Strukturen. Die Anbindungsschicht ist lediglich für die Zwecke der Anbindung der darauf abgeschiedenen elektrisch leitenden Strukturen vorgesehen und kann daher relativ dünn gehalten werden, beispielsweise mit einer Dicke von weniger als 100 nm, insbesondere weniger als 50 nm, besonders bevorzugt weniger als 10 nm. Hierfür sind Metalle geeignet, zum Beispiel Titan oder Chrom. Die elektrisch
- 20 leitenden Strukturen, welche in der Folge für die Ausbildung von Nanowires benötigt werden und auch im Übrigen funktioneller Teil des Sensors sind, werden mit einer Dicke von weniger als 750 nm, vorzugsweise einer Dicke von 200 nm bis 600 nm, abgeschieden.
- 25 Ein Abstand der elektrisch leitenden Strukturen kann grundsätzlich in weiten Bereichen frei gewählt werden. Der Abstand sollte allerdings so bemessen sein, dass innerhalb einer vernünftigen Zeitspanne solche Nanowires zwischen den elektrisch leitenden Strukturen gebildet werden, welche auch ausreichende mechanische Stabilität aufweisen. Der Abstand kann daher bevorzugt auf etwa 1 μm bis 6 μm , vorzugsweise 2 μm bis 5 μm ,
- 30 eingestellt werden. Sind die Abstände nicht größer als die angegebenen Maximalwerte, ist eine ausreichende Stabilität der Nanowires zwischen den einzelnen elektrisch leitenden Strukturen gegeben. Die einzelnen Nanowires können sich dabei ohne Nachteil eines Funktionsverlustes auch überlappen und ein dichtes Geflecht zwischen den elektrisch leitenden Strukturen bilden.

Ein mit einem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellter Sensor wird bevorzugt bei einer erhöhten Temperatur, beispielsweise im Temperaturfenster von 300 °C bis 400 °C, betrieben. Hierfür kann der Sensor nachträglich mit einem Heizelement versehen oder gekoppelt werden, sodass jener Bereich, in welchem sich die elektrisch leitenden

5 Strukturen und die diese verbindenden Nanowires befinden, auf eine entsprechende Temperatur bringbar ist. Besonders bevorzugt ist es jedoch, dass im Schritt a) ein Substrat bereitgestellt wird, das ein Heizelement umfasst. Dabei ist insbesondere von Vorteil, dass der Oxidationsvorgang und damit die Ausbildung von Nanowires bereits mit dem Heizelement bewirkt werden kann, welches später ohnedies zur Einstellung von
10 erhöhten Messtemperaturen benötigt wird. Dabei kann insbesondere vorgesehen sein, dass das Heizelement eine Mikroheizplatte ist. Die Mikroheizplatte kann eine Abmessung von weniger als 100 µm mal 100 µm aufweisen. Eine Dicke kann kleiner als 20 µm gewählt werden. Bei derartigen Elementen spricht man von mikroeletromechanischen Systemen (MEMS). Ist eine derartige Mikroheizplatte vorgesehen, wird zur Oxidation im
15 Schritt c) eine erhöhte Temperatur durch Heizen mit der Mikroheizplatte eingestellt. Die Mikroheizplatte kann insbesondere auf einem Chip angeordnet sein. Ein solcher Chip kann beispielsweise in einem Mobiltelefon Verwendung finden. Damit in der Folge entsprechend hohe Messtemperaturen möglich sind, wird die Mikroheizplatte von einer Umgebung isoliert und steht lediglich über die erforderlichen elektrischen Kontakte mit
20 den übrigen Bestandteilen eines Chips in Verbindung, sodass auch bei hohen Messtemperaturen im Bereich von 300 °C bis 400 °C keine Beeinträchtigung anderer Einheiten oder Bereiche des elektronischen Chips gegeben ist.

Die Nanopartikel, mit welchen die Nanowires in Bezug auf CO₂ sensibilisiert werden,
25 weisen üblicherweise eine durchschnittliche Größe von weniger als 20 nm, insbesondere weniger als 10 nm, auf. Die Nanopartikel können beispielsweise Zirkoniumoxid und/oder Gold enthalten. Ebenfalls verwendet werden können Nanopartikel aus Silber. Auch Nanopartikel aus Bariumcarbonat oder Bariumtitanat sowie beliebige Mischungen dieser Materialien eignen sich.

30 Die Nanopartikel werden auf die Nanowires mit Beschichtungsverfahren wie Dip-Coating oder dergleichen aufgebracht. Möglich sind auch Prozesse, mit welchen sich ein höherer Grad an Strukturierung erreichen lässt. Hierzu zählt insbesondere das verfahrensmäßig bevorzugte Ink-Jet-Printing. Da die Nanopartikel in der Regel mit organischen Liganden

stabilisiert sind, kann es erforderlich sein, die Nanopartikel auf erhöhte Temperatur zu bringen, um damit die organischen Liganden zu verbrennen. Wenn metallische Nanopartikel vorgesehen sind, insbesondere solche aus Gold, können die Nanopartikel auch durch Aufspütern oder Aufdampfen und nachfolgende Temperaturbehandlung
 5 gebildet werden, da sich bei der Temperaturbehandlung eine Separierung des abgeschiedenen Materials in Nanopartikel einstellt.

Das weitere Ziel der Erfindung wird mit einem Sensor erreicht, mit dem eine Konzentration von CO₂ in einem Gas messbar ist, umfassend ein Substrat, mehrere
 10 elektrisch leitende Strukturen, die auf dem Substrat in einem vorbestimmten Abstand voneinander angeordnet sind, und oxidische Nanowires, welche durch Oxidation der elektrisch leitenden Strukturen zwischen diesen gebildet sind, wobei auf den Nanowires Nanopartikel abgeschieden sind, sodass mit dem Sensor CO₂ messbar ist.

15 Ein erfindungsgemäßer Sensor zeichnet sich durch eine robuste, einfach herstellbare und stabile Konfiguration aus, mit der CO₂ zuverlässig messbar ist. Der Sensor wird insbesondere bei erhöhten Temperaturen, vorzugsweise in einem Temperaturfenster von 300 °C bis 400 °C, betrieben und ist weitgehend unempfindlich gegenüber Luftfeuchtigkeit. Daher erübrigt sich in der Regel eine gesonderte Kalibrierung
 20 diesbezüglich.

Die elektrisch leitenden Strukturen können aus ganz oder teilweise oxidiertem Kupfer oder ganz oder teilweise oxidiertem Zink gebildet sein. Aus den bereits erläuterten Gründen eignen sich sowohl Kupfer als auch Zink in besonderer Weise für eine einfache
 25 Herstellung des Sensors.

Die elektrisch leitenden Strukturen sind bevorzugt mit einer Dicke von 750 nm, vorzugsweise einer Dicke von 200 nm bis 600 nm ausgebildet. Entsprechende Dicken sind ausreichend, um bei einem Abstand der elektrisch leitenden Strukturen von etwa
 30 1 µm bis 6 µm vorzugsweise 2 µm bis 5 µm, genügend Material für eine Oxidation und die Ausbildung von Nanowires zur nächstgegenüberliegenden elektrisch leitenden Struktur bereitzustellen.

Wird für die elektrisch leitenden Strukturen Kupfer oder Zink oxidiert, dann sind die Nanowires im Wesentlichen aus Kupferoxid oder Zinkoxid gebildet.

Besonders bevorzugt ist es, dass der Sensor mit einem Heizelement ausgestattet ist. Dies ermöglicht eine Messung einer CO₂-Konzentration bei erhöhten Temperaturen. Das Heizelement ist hierbei so angeordnet, dass sich die relevanten elektrisch leitenden Strukturen sowie die Nanowires auf eine gewünschte Temperatur, beispielsweise im Temperaturfenster von 300 °C bis 400 °C bringen lassen. Hierfür kann das Substrat, das die elektrisch leitenden Strukturen trägt, mit einem weiteren Träger verbunden werden, welcher das Heizelement trägt. Möglich ist es aber auch, dass das Substrat bereits vor der Abscheidung der elektrisch leitenden Strukturen mit einem Heizelement ausgestattet ist. Hierbei kann es sich insbesondere um eine Mikroheizplatte, bevorzugt mit der zuvor hierfür erläuterten Dimensionierung, handeln. Mit der Mikroheizplatte sind dann die elektrisch leitenden Strukturen erwärmbar, insbesondere auf eine Temperatur von mehr als 300 °C. Ist die Mikroheizplatte bereits mit dem Substrat verbunden oder in dieses integriert ehe die elektrisch leitenden Strukturen auf dem Substrat angeordnet werden, übernimmt die Mikroheizplatte oder gegebenenfalls auch eine andere Art eines Heizelementes drei Aufgaben:

- i) Einstellung einer erhöhten Temperatur zur Bildung von Nanowires;
 - ii) Einstellung einer erhöhten Temperatur nach Aufbringen der Nanopartikel, um organische Liganden der Nanopartikel zu verbrennen;
 - iii) Einstellung einer Messtemperatur, welche höher als die Raumtemperatur ist.
- Wenn die Nanopartikel durch Aufdampfen, Aufputtern oder dergleichen und Separierung bei erhöhter Temperatur gebildet werden, kommt eine vierte Aufgabe hinzu.

Die Mikroheizplatte kann insbesondere auf einem CMOS-Chip angeordnet sein. Dementsprechend kann allgemein ein Chip mit einem erfindungsgemäßen Sensor ausgebildet sein. Möglich ist es auch, dass ein einzelner Chip mehrere Sensoren aufweist.

Im Rahmen der Erfindung wurde festgestellt, dass ein erfindungsgemäßer Sensor insbesondere bei einer Temperatur von mehr als 250 °C eine hohe Sensitivität für CO₂ in

einem Gas aufweist. Dementsprechend stellt die Erfindung in einem weiteren Aspekt ein Verfahren zur Messung einer CO₂-Konzentration in einem Gas bereit, wobei ein erfindungsgemäßer Sensor eingesetzt wird und die Messung bei einer Temperatur von mehr als 250 °C, insbesondere mehr als 300 °C erfolgt.

5

Weitere Merkmale, Vorteile und Wirkungen der Erfindung ergeben sich aus den nachfolgend dargestellten Ausführungsbeispielen. In den Zeichnungen, auf welche dabei Bezug genommen wird, zeigen:

- 10 Fig. 1 Schritte einer fotolithografischen Herstellung von elektrisch leitenden Strukturen auf einem Substrat;
 Fig. 2a und 2b mögliche Geometrien von elektrisch leitenden Strukturen auf einem Substrat;
 Fig. 3 eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von elektrisch leitenden Strukturen
 15 sowie eine Vergrößerung der dazwischen gebildeten Nanowires;
 Fig. 4 einen Aufbau eines CO₂-Sensors;
 Fig. 5 eine rasterelektronenmikroskopische Darstellung einer in einen Chip integrierten Mikroheizplatte;
 Fig. 6 einen schematischen Aufbau eines in einen Chip integrierten CO₂-Sensors;
 20 Fig. 7 ein Diagramm zu CO₂-Messungen.

Ein erfindungsgemäßer Sensor 1 kann grundsätzlich auf beliebigen Substraten 2 hergestellt werden. Nachfolgend sind zwei exemplarische Herstellungsbeispiele dargestellt.

25

Herstellungsbeispiel 1

Ein erfindungsgemäßer Sensor 1 kann auf einem Siliciumsubstrat angeordnet werden. Hierfür können Wafer verwendet werden, welche in Stücke einer Größe von von 2 cm mal 2 cm geschnitten werden. Eine Dicke der Wafer kann etwa um 700 µm liegen.

- 30 Entsprechende Substrate 1 weisen in der Regel ein thermisch oxidiertes Siliciumdioxid mit einer Schichtdicke von 300 nm auf. Diese Oxidschicht kann wichtig sein, wenn mehrere Sensoren 1 parallel auf einem Substrat angeordnet werden.
 Im Konkreten kann ein Sensor 1 erstellt werden, wenn das Substrat 2 bereitgestellt wird. Anschließend werden mit Fotolithografie und Metallabscheidung oder alternativ

Elektronenstrahl-litografie elektrisch leitende Strukturen 3 auf dem Substrat 2 angeordnet. Dies ist in Fig. 1 schematisch dargestellt. Es können beliebige geometrische Muster aufgebracht werden. Nicht weiter limitierende Beispiele sind in Fig. 2a und 2b dargestellt.

- 5 Als Metall kann beispielsweise Kupfer oder Zink zum Einsatz kommen. Das Metall bildet zunächst die elektrischen Strukturen 3, wie diese in Fig. 2a und Fig. 2b ersichtlich sind, auf dem Substrat 2. Die Abscheidung von Kupfer oder Zink kann in einem Univex Evaporator 450 von Leybold GmbH im Vakuum erfolgen. Typische Schichtdicken der Metalllagen liegen zwischen 200 nm und 600 nm. Möglich ist es auch, vor Abscheidung
- 10 der elektrisch leitenden Strukturen 3 noch eine dünnere Anbindungslage abzuscheiden, insbesondere aus einem Metall, beispielsweise Titan oder Chrom. Mit der Anbindungslage können Spannungen in den elektrisch leitenden Strukturen 3 vermieden oder zumindest reduziert und eine Haftung verbessert werden. Anschließend erfolgt in einem weiteren Schritt eine thermische Oxidation der elektrisch leitenden Strukturen 3,
- 15 sodass Nanowires bzw. Nanodrähte zwischen benachbarten elektrisch leitenden Strukturen 3 ausgebildet werden. Ein Abstand A, wie dieser in Fig. 2a ersichtlich ist, kann beispielsweise 2 µm bis 4 µm betragen. In den nachstehenden Tabellen 1 und 2 sind für Kupfer oder Zink als Metall die einzelnen Prozessschritte typische Prozessparameter ersichtlich.

20

25

30

Tabelle 1: Prozessparameter für Kupferoxid-Nanowires

Schritt 1: Elektronenstrahlithografie	
PMMA Resist	AR-P 672.08 (ALLRESIST)
Umdrehungen beim spin coating [U/min]	2000
Abscheidungsdauer [s]	60
Temperatur Wärmenachbehandlung [°C]	180
Dauer Wärmenachbehandlung [s]	300
Entwickler	AR600-55 (ALLRESIST)
Entwicklungsdauer [s]	15
Stopper	AR600-60 (ALLRESIST)
Stoppdauer	60
Schritt 2: Thermische Verdampfung	
Metall 1	Titan
Dicke des Metalls 1 [nm]	5
Metall 2	Kupfer
Dicke des Metalls 2 [nm]	500
Schritt 3: Lift-off	
Lösungsmittel	Aceton
Dauer [h]	4
Schritt 4: Thermische Oxidation	
Oxidationstemperatur [°C]	335
Oxidationsdauer [h]	5
Relative Feuchtigkeit [%]	etwa 4

Tabelle 2: Prozessparameter für Zinkoxid-Nanowires

Schritt 1: Elektronenstrahlithografie	
PMMA Resist	AR-P 672.08 (ALLRESIST)
Umdrehungen beim spin coating [U/min]	1000
Abscheidungsdauer [s]	60
Temperatur Wärmenachbehandlung [°C]	150
Dauer Wärmenachbehandlung [s]	180
Entwickler	AR600-56 (ALLRESIST)
Entwicklungsdauer [s]	20
Stopper	AR600-60 (ALLRESIST)
Stoppdauer	30
Schritt 2: Thermische Verdampfung	
Metall 1	Titan
Dicke des Metalls 1 [nm]	5
Metall 2	Zink
Dicke des Metalls 2 [nm]	250
Schritt 3: Lift-off	
Lösungsmittel	Aceton
Dauer [h]	12
Schritt 4: Thermische Oxidation	
Oxidationstemperatur [°C]	400
Oxidationsdauer [h]	3 – 5

- 5 Fig. 3 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von elektrisch leitenden Strukturen 3, welche durch Nanowires verbunden sind. Wie im Ausschnitt ersichtlich, erstrecken sich die einzelnen Nanowires über eine freie Distanz bzw. einen Abstand A zwischen den elektrisch leitenden Strukturen.
- 10 Die Nanowires, wie diese in Fig. 3 ersichtlich sind, werden nachfolgend oder gegebenenfalls auch in einem späteren Stadium der Herstellung des Sensors 1 mit Nanopartikeln sensibilisiert. Die Nanopartikel können insbesondere Zirkoniumoxid (ZrO_2)

und/oder Gold (Au) enthalten. Entsprechende Nanopartikel sind am Markt erhältlich und können eine durchschnittliche Partikelgröße von weniger als 20 nm aufweisen.

Der Sensor 1 ist besonders geeignet zur Messung eines CO₂-Gehaltes in einem Gas, wobei die Messung bei erhöhter Temperatur, insbesondere bei mehr als 200 °C,

- 5 beispielsweise in einem Temperaturfenster von 300 °C bis 400 °C, erfolgt. Hierfür kann der Sensor 1 einen weiteren Träger 5 aufweisen, welcher ein Heizelement wie eine Mikroheizplatte 4 aufweist und/oder trägt. Dieser Träger 5 samt Heizelement kann mit dem Substrat 2 und den darauf angeordnet elektrisch leitenden Strukturen 3 bzw. dem Sensor 1 durch Kleben bzw. mit einem Kleber 7 verbunden werden. Darüber hinaus kann
10 auch ein Thermoelement 6 vorgesehen sein. Dies ist in Fig. 4 dargestellt. Wie nicht näher dargestellt, sind die einzelnen Komponenten auch elektrisch kontaktiert, soweit dies für eine Messung bzw. einen Betrieb der Komponenten erforderlich ist.

Herstellungsbeispiel 2

- 15 Entsprechend dem Herstellungsbeispiel 1 eignen sich grundsätzlich beliebige Substrate 2 für die Realisierung eines Sensors 1. In einer bevorzugten Variante wird der Sensor 1 auf einem Chip, insbesondere einem CMOS-Chip implementiert, der bereits mit einer Mikroheizplatte 4 ausgebildet ist. Auch eine andere Basis mit einer Mikroheizplatte 4 kann vorgesehen sein. In Fig. 5 ist eine rasterelektronenmikroskopische Draufsicht auf einen
20 Chip dargestellt, in dem eine Mikroheizplatte 4 integriert ist.

- In Fig. 6 ist eine schematische Darstellung des Aufbaus wiedergegeben. Über der Mikroheizplatte 4 ist ein Element 8 zur Wärmeverteilung angeordnet, welches allerdings nicht zwingend ist. Darüber ist thermisch isoliert die Sensoranordnung im engeren Sinn
25 angeordnet. Der gesamte Aufbau ist, wie aus Fig. 5 ersichtlich ist, nur durch eine spinnenartige elektrische Verbindung mit dem übrigen Chip verbunden, sonst allerdings frei tragend. Dadurch kann die Mikroheizplatte 4 trotz Integration auf dem Chip beispielsweise ohne Weiteres auf Temperaturen von 400 °C erwärmt werden, ohne dass übrige Bestandteile des Chips in Mitleidenschaft gezogen werden würden. Zu diesem
30 Zweck ist unterhalb der Mikroheizplatte 4 durch Abtragen von Silicium eine Vertiefung vorgesehen. Eine entsprechende Materialabtragung wird durch einen Ätzprozess erreicht. Die gesamte freitragend konzipierte Sensoranordnung samt Mikroheizplatte 4 ausreichend gegen die Umgebung isoliert. Ein Thermoelement 6 kann vorgesehen sein, ist aber nicht zwingend.

Messergebnisse

Mit einem erfindungsgemäßen Sensor kann insbesondere in einem Temperaturfenster von 300 °C bis 400 °C ein CO₂-Gehalt besonders sensitiv durch eine Widerstandsmessung bestimmt werden. Dabei sind die Messergebnisse weitgehend
 5 unabhängig von einer Luftfeuchtigkeit im untersuchten Gas. Dies bedeutet, dass für viele Zwecke eine Kalibrierung nicht erforderlich ist.

Wie aus Fig. 7 ersichtlich ist, reagiert ein Sensor 1, hergestellt nach einem der zwei vorstehenden Herstellungsbeispiele, empfindlich auf eine Variation der CO₂-
 10 Konzentration. Eine Betriebstemperatur betrug bei den Messungen, die in Fig. 7 dargestellt sind, 300 °C. Wie ersichtlich ist, sind die Messergebnisse lediglich in einem akzeptabel geringen Maß von der Luftfeuchtigkeit abhängig, die entsprechend der strichlierten Linie zwischen 25 % und 75 % variiert wurde. Ersichtlich ist auch, dass im relevanten Konzentrationsbereich von 250 ppm bis 2000 ppm die Messergebnisse mit
 15 den als Rechtecken dargestellten CO₂-Pulsen korrelieren. Bei Anwesenheit von CO₂-Molekülen kommt es zu einem Ladungsträgeraustausch (Elektronen-Transfer) zwischen der gassensitiven Oxidlage und den CO₂-Molekülen. Der elektrische Widerstand dieser Sensorschicht steigt mit zunehmender CO₂-Konzentration.

20 Ein erfindungsgemäßer Sensor 1 kann in einfacher Weise hergestellt werden, ist robust und eignet sich zur Messung einer CO₂-Konzentration in einem Gas insbesondere auch bei erhöhten Temperaturen. Insbesondere kann ein solcher Sensor 1 auf einem elektronischen Chip integriert werden, beispielsweise in Kombination mit einer Mikroheizplatte 4. Die Mikroheizplatte 4 kann dann bereits während der Herstellung zur
 25 Oxidation der elektrisch leitenden Strukturen 3 sowie zur Verbrennung organischer Bestandteile abgeschiedener Nanopartikel eingesetzt werden, was eine einfache Herstellung begünstigt. Darüber hinaus stellt die Mikroheizplatte 4 im Betrieb die gewünscht hohen Temperaturen für eine Bestimmung eines CO₂-Gehaltes sicher. Durch die isolierte Anordnung der Mikroheizplatte 4 samt Sensor 1 lässt sich eine
 30 entsprechende Sensoranordnung auf einem elektronischen Chip integrieren, da lediglich lokal hohe Temperaturen erreicht werden, welche für die Umgebung unerheblich sind.

Ein erfindungsgemäßer Sensor 1 kann neben den eingangs erwähnten Anwendungsgebieten auch für eine Reihe weiterer Einsatzzwecke vorgesehen sein, zum

Beispiel zur Überwachung der Raumluft in Gebäuden, zur Überprüfung einer Arbeitsatmosphäre einer Person oder zur Zustandsüberwachung bei Maschinen, welche durch Abrieb oder andere Prozesse Gase freisetzen, die auf den Zustand der Maschine schließen lassen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Sensors (1), mit dem eine Konzentration von CO₂ in einem Gas messbar ist, umfassend folgende Schritte:
 - 5 a) Bereitstellen eines Substrates (2);
 - b) Anordnen von mehreren elektrisch leitenden Strukturen (3) auf dem Substrat (2) in einem vorbestimmten Abstand (A) voneinander;
 - c) Oxidation der elektrisch leitenden Strukturen (3) unter Ausbildung von oxidischen Nanowires zwischen den elektrischen leitenden Strukturen (3);
 - 10 d) Abscheiden von Nanopartikeln auf den Nanowires, sodass mit dem Sensor (1) CO₂ messbar ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Oxidation im Schritt c) bei erhöhter Temperatur durchgeführt wird, vorzugsweise bei einer Temperatur von mehr als 280 °C,

15 vorzugsweise bei 280 °C bis 420 °C, insbesondere bei 300 °C bis 400 °C.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die elektrisch leitenden Strukturen (3) aus Kupfer oder Zink ausgebildet werden.
- 20 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die elektrisch leitenden Strukturen (3) im Schritt b) aus der Gasphase abgeschieden werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei im Schritt b) auf dem Substrat (2) eine Anbindungsschicht abgeschieden wird, wonach die elektrisch leitenden

25 Strukturen (3) abgeschieden werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die elektrisch leitenden Strukturen (3) mit einer Dicke von weniger als 750 nm, vorzugsweise einer Dicke von 200 nm bis 600 nm, abgeschieden werden.

30
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei der Abstand (A) auf etwa 1 µm bis 6 µm, vorzugsweise 2 µm bis 5 µm, eingestellt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei im Schritt a) ein Substrat (2) bereitgestellt wird, das ein Heizelement umfasst.

9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei das Heizelement eine Mikroheizplatte (4) ist.

5

10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei zur Oxidation im Schritt c) eine erhöhte Temperatur durch Heizen mit der Mikroheizplatte (4) eingestellt wird.

10

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, wobei die Mikroheizplatte (4) auf einem Chip angeordnet ist.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, wobei die Mikroheizplatte (4) thermisch isoliert wird.

15

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei im Schritt d) Nanopartikel mit einer durchschnittlichen Größe von weniger als 20 nm, insbesondere weniger als 10 nm, auf den Nanowires abgeschieden werden.

20

14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei Nanopartikel Zirkoniumoxid und/oder Gold enthalten.

25

15. Sensor (1), mit dem eine Konzentration von CO₂ in einem Gas messbar ist, umfassend ein Substrat (2), mehrere elektrisch leitende Strukturen (3), die auf dem Substrat (2) in einem vorbestimmten Abstand (A) voneinander angeordnet sind, und oxidische Nanowires, welche durch Oxidation der elektrisch leitenden Strukturen (3) zwischen diesen gebildet sind, wobei auf den Nanowires Nanopartikel abgeschieden sind, sodass mit dem Sensor (1) CO₂ messbar ist.

30

16. Sensor (1) nach Anspruch 15, wobei die elektrisch leitenden Strukturen (3) aus ganz oder teilweise oxidiertem Kupfer oder ganz oder teilweise oxidiertem Zink gebildet sind.

17. Sensor (1) nach Anspruch 15 oder 16, wobei die elektrisch leitenden Strukturen (3) mit einer Dicke von weniger als 750 nm, vorzugsweise einer Dicke von 200 nm bis 600 nm, ausgebildet sind.

5 18. Sensor (1) nach einem der Ansprüche 15 bis 17, wobei ein Abstand (A) zwischen den elektrisch leitenden Strukturen (3) etwa 1 µm bis 6 µm, vorzugsweise 2 µm bis 5 µm, beträgt.

19. Sensor (1) nach einem der Ansprüche 15 bis 18, wobei die Nanowires im
10 Wesentlichen aus Kupferoxid oder Zinkoxid gebildet sind.

20. Sensor (1) nach einem der Ansprüche 15 bis 19, wobei das Substrat (2) ein Heizelement aufweist.

15 21. Sensor (1) nach Anspruch 20, wobei das Heizelement eine Mikroheizplatte (4) ist.

22. Sensor (1) nach Anspruch 21, wobei die elektrisch leitenden Strukturen (3) mit der Mikroheizplatte (4) erwärmbar sind, insbesondere auf eine Temperatur von mehr als 300 °C.

20

23. Sensor (1) nach Anspruch 21 oder 22, wobei die Mikroheizplatte (4) auf einem CMOS-Chip angeordnet ist.

24. Elektronischer Chip mit einem Sensor (1) nach einem der Ansprüche 15 bis 23.

25

25. Verfahren zur Messung einer CO₂-Konzentration in einem Gas, wobei ein Sensor (1) nach einem der Ansprüche 15 bis 23 eingesetzt wird und die Messung bei einer Temperatur von mehr als 250 °C, insbesondere mehr als 300 °C, erfolgt.

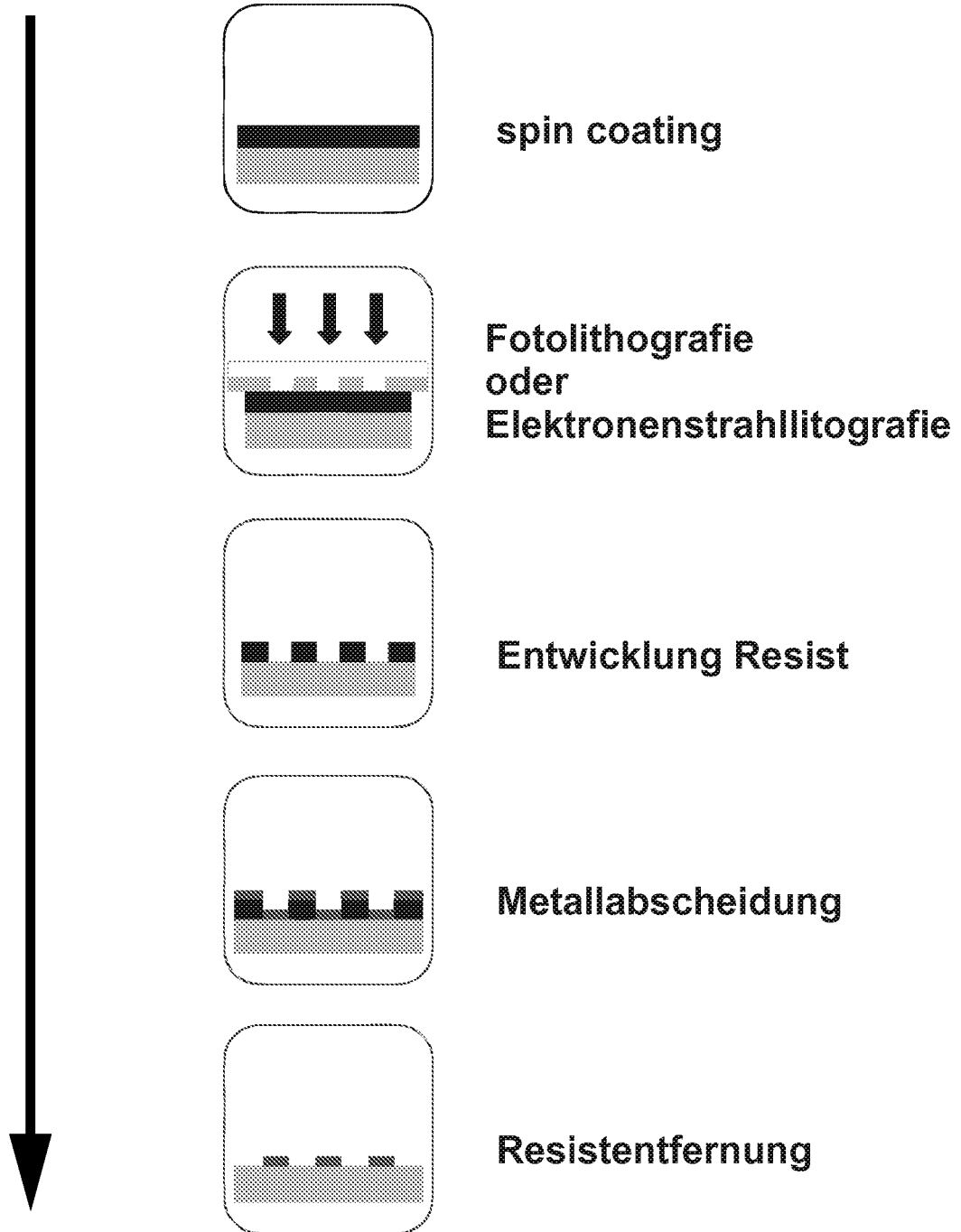


Fig. 1

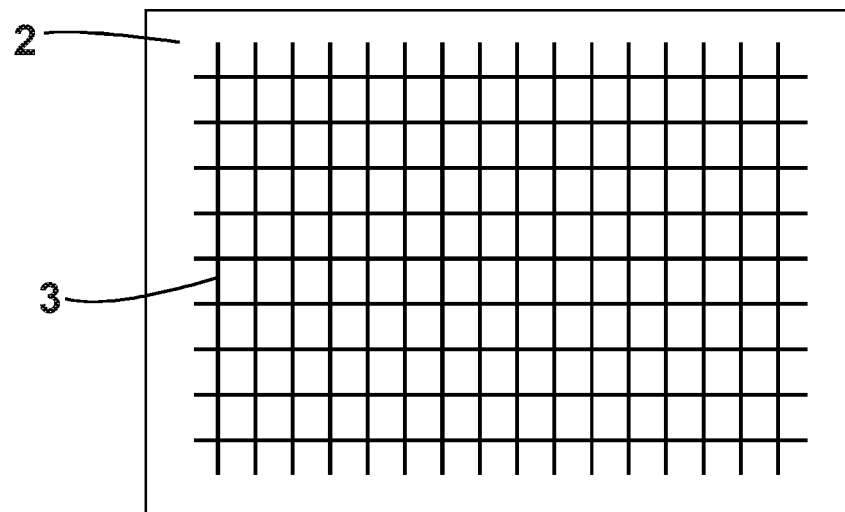
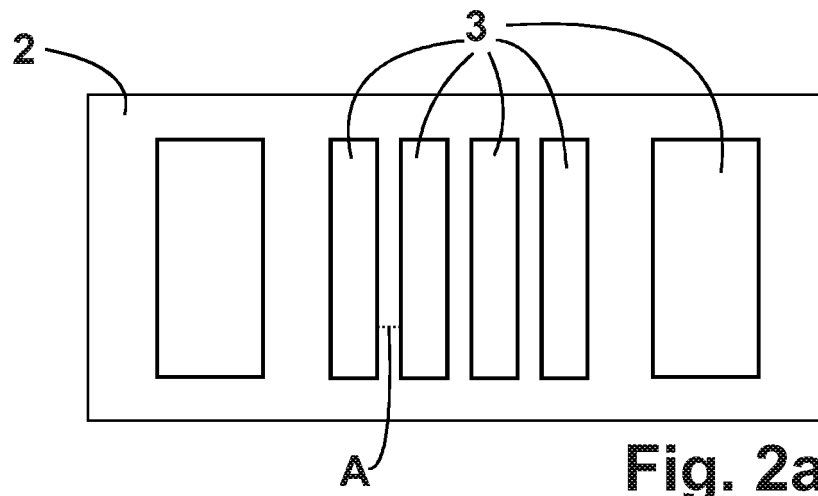


Fig. 2b

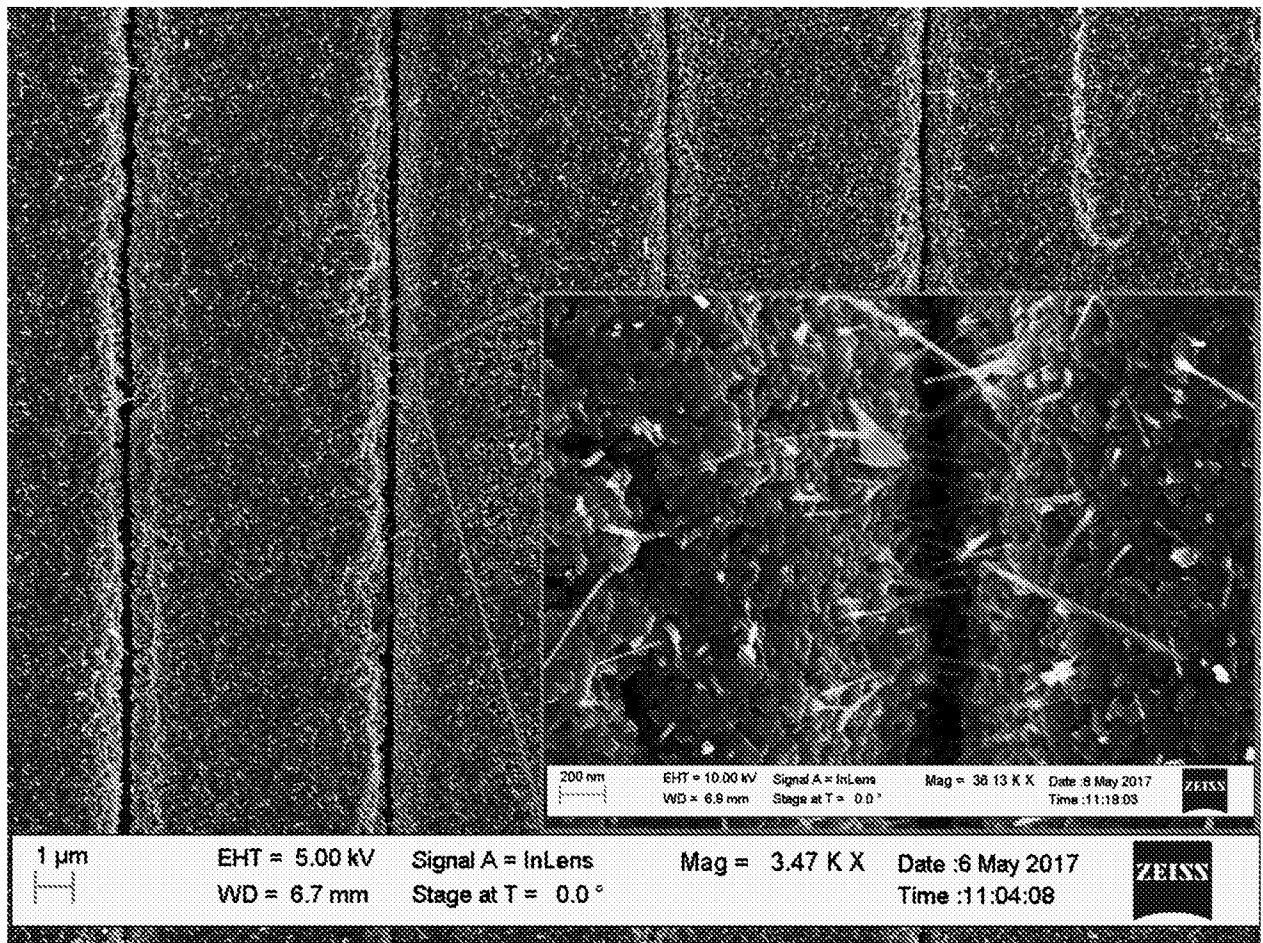


Fig. 3

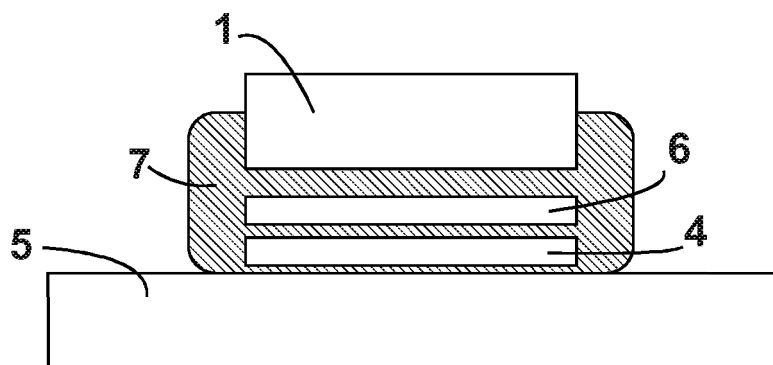


Fig. 4

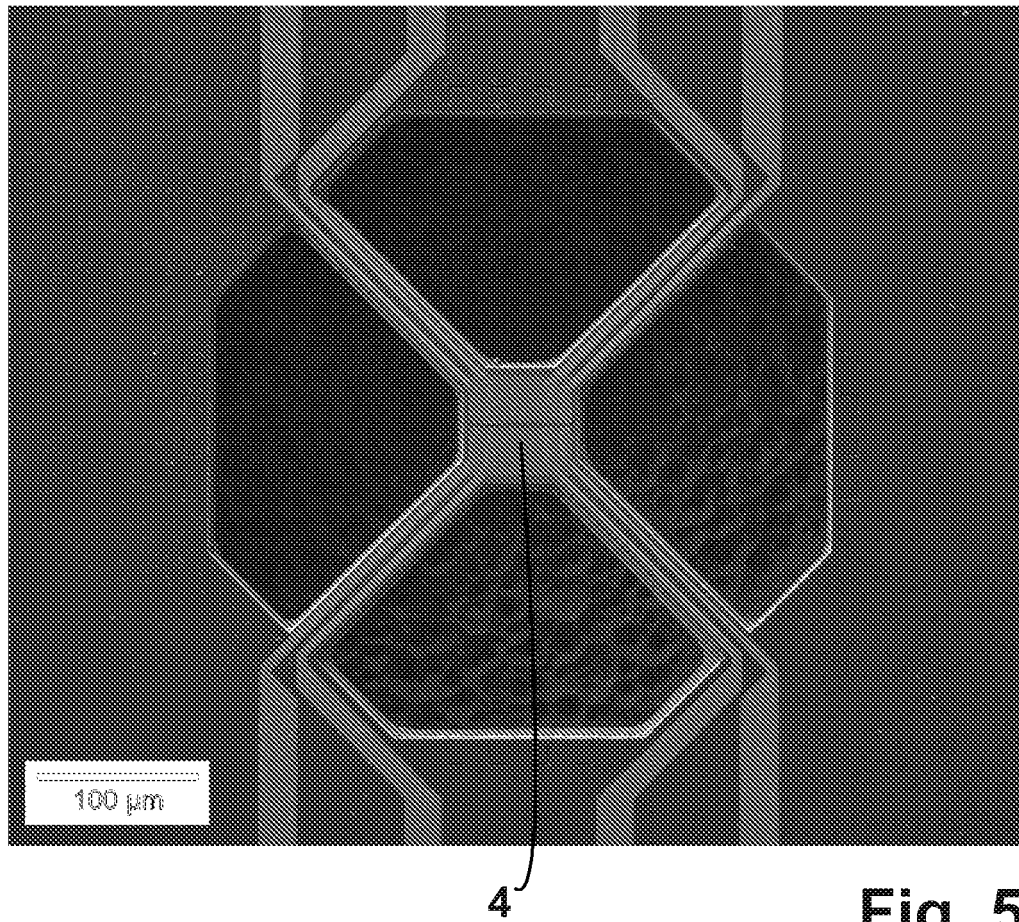


Fig. 5

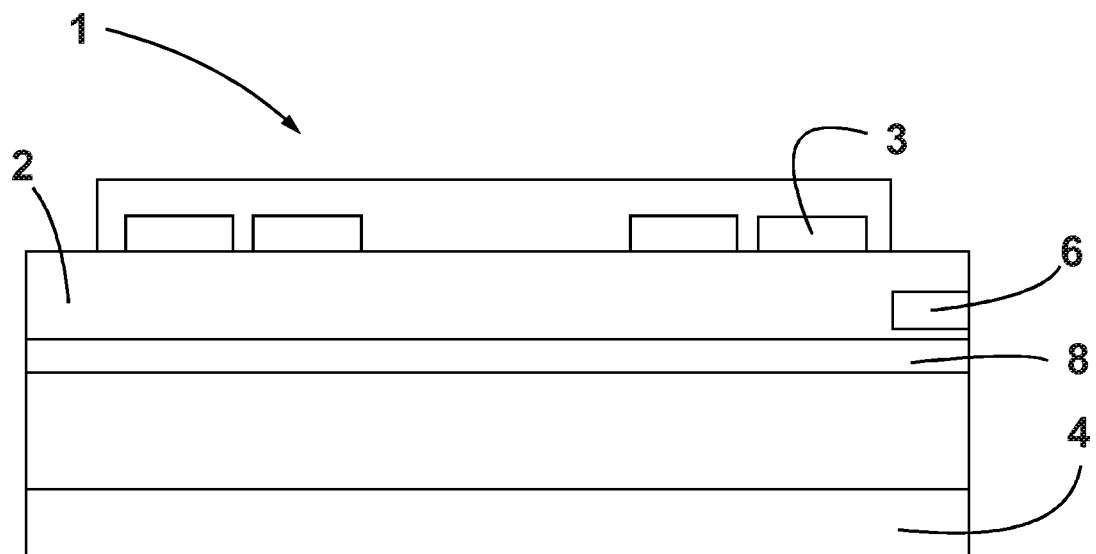


Fig. 6

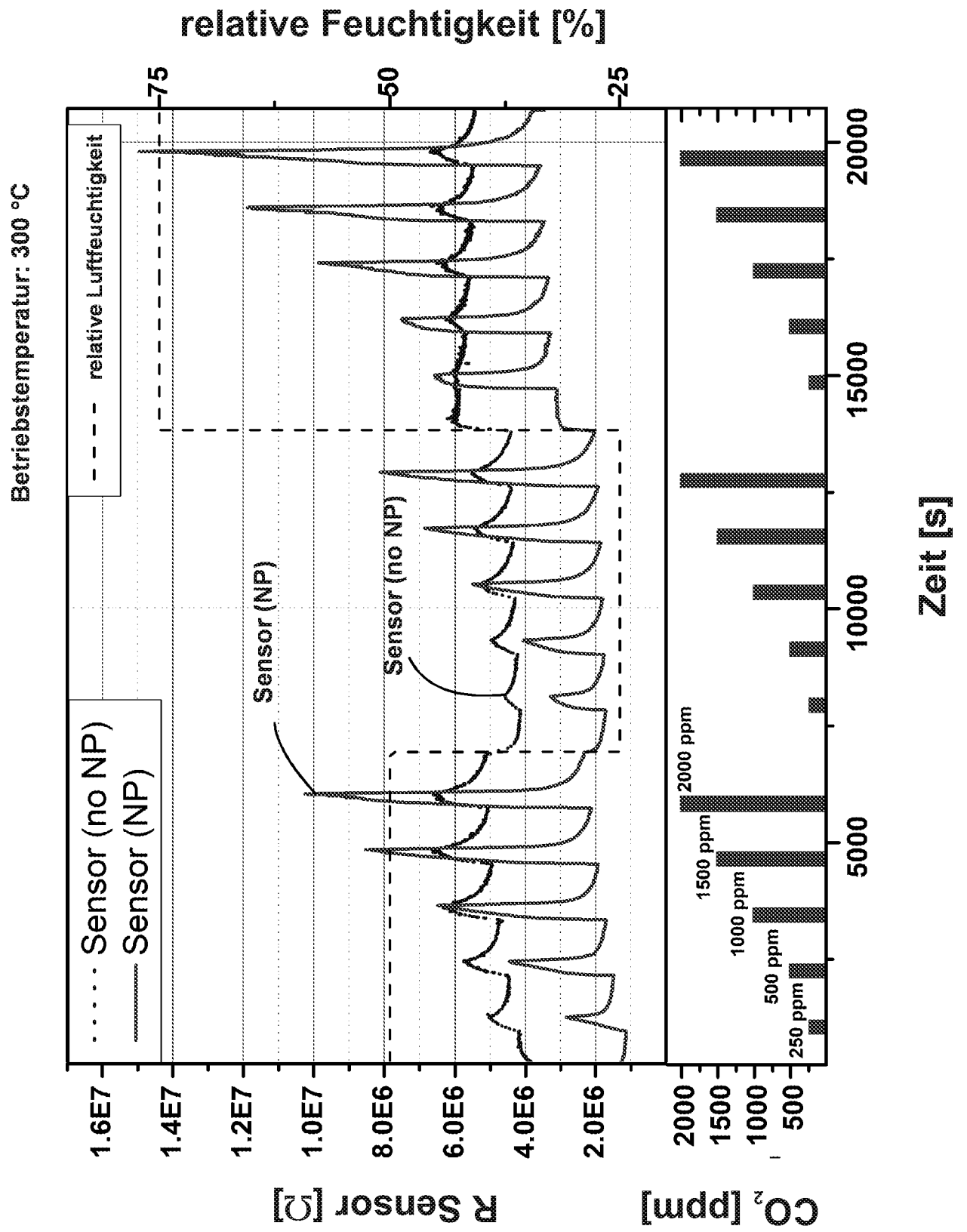


Fig. 7

Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß IPC:
G01N 27/12 (2006.01); **G01N 27/414** (2006.01)

Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß CPC:
G01N 27/127 (2013.01); **G01N 27/414** (2013.01); **G01N 27/4146** (2013.01); **G01N 27/4148** (2013.01)

Recherchierter Prüfstoff (Klassifikation):
G01N

Konsultierte Online-Datenbank:
EPODOC; WPIAP; TXTnn; GOOGLE; NPL

Dieser Recherchenbericht wurde zu den am **04.05.2018** eingereichten Ansprüchen **1-25** erstellt.

Kategorie ^{*)}	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
Y	WO 2014088403 A1 (MIMOS BERHAD) 12. Juni 2014 (12.06.2014) Gesamtes Dokument. Insbesondere Seite 4, Zeile 15 - Seite 5, Zeile 19 und Figuren 1 - 4.	1-25
Y	Graf M. et. al. "Smart single-chip CMOS microhotplate array for metal-oxide-based gas sensors" TRANSDUCERS '03. 12th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems, BOSTON 8-12 Juni 2003 [online], [Ermittelt am 28.02.2019] Ermittelt im Internet < https://ieeexplore.ieee.org/document/1215268/ citations# citations > <doi:10.1109/SENSOR.2003.1215268> Gesamtes Dokument. Insbesondere Abschnitte "SENSOR DESIGN" und "FABRICATION" und Figur 3.	1-25
A	WO 2008153593 A1 (BOURNS INC) 18. Dezember 2008 (18.12.2008) Gesamtes Dokument. Insbesondere Absätze [0056]-[0069]. und Figuren 1 - 4D.	1-25
A	GB 2527340 A (APPLIED NANODETECTORS LTD) 23. Dezember 2015 (23.12.2015) Gesamtes Dokument. Insbesondere Seite 8 - Seite 12, 1. Absatz und Figur 1.	1-25
A	US 2011120866 A1 (LEE SU JAE) 26. Mai 2011 (26.05.2011) Gesamtes Dokument. Insbesondere Absätze [0029]-[0036], Figur 1 und Anspruch 5.	1-25

Datum der Beendigung der Recherche:
01.03.2019

Seite 1 von 1

Prüfer(in):

LEHNER Johanna

^{*)} **Kategorien** der angeführten Dokumente:

- X** Veröffentlichung **von besonderer Bedeutung**: der Anmeldungs-
gegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf
erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden.
- Y** Veröffentlichung **von Bedeutung**: der Anmeldungsgegenstand kann nicht
als 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
einen Fachmann naheliegend** ist.

- A** Veröffentlichung, die den allgemeinen **Stand der Technik** definiert.
- P** Dokument, das von **Bedeutung** ist (Kategorien **X** oder **Y**), jedoch **nach
dem Prioritätstag** der Anmeldung veröffentlicht wurde.
- E** Dokument, das **von besonderer Bedeutung** ist (Kategorie **X**), aus dem
ein „**älteres Recht**“ hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch
nachveröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage
stellen).
- &** Veröffentlichung, die Mitglied der selben **Patentfamilie** ist.

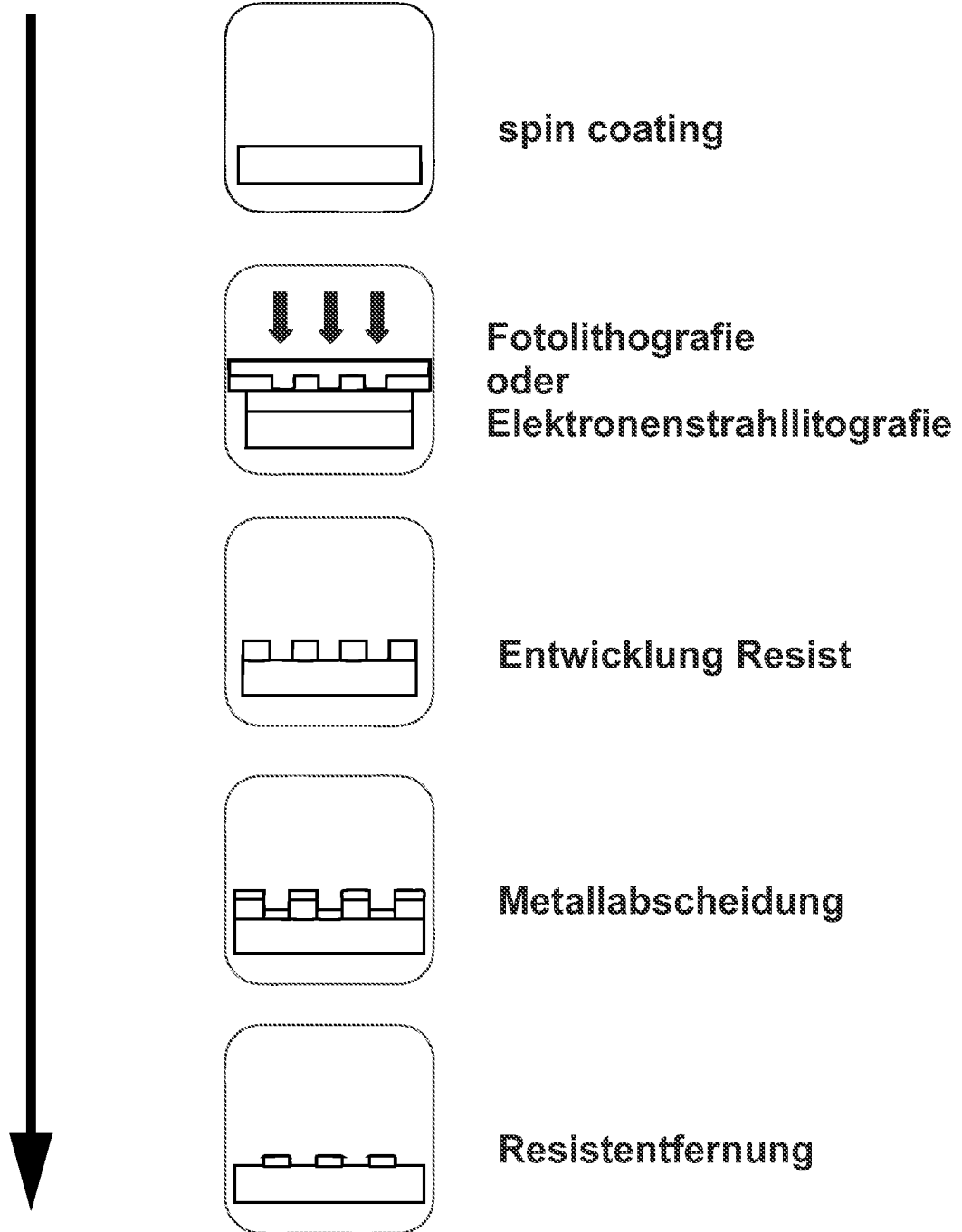


Fig. 1

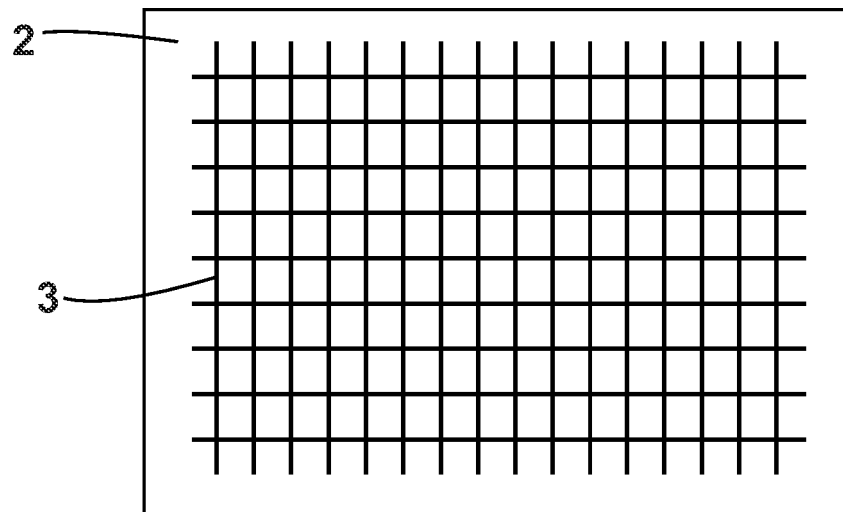
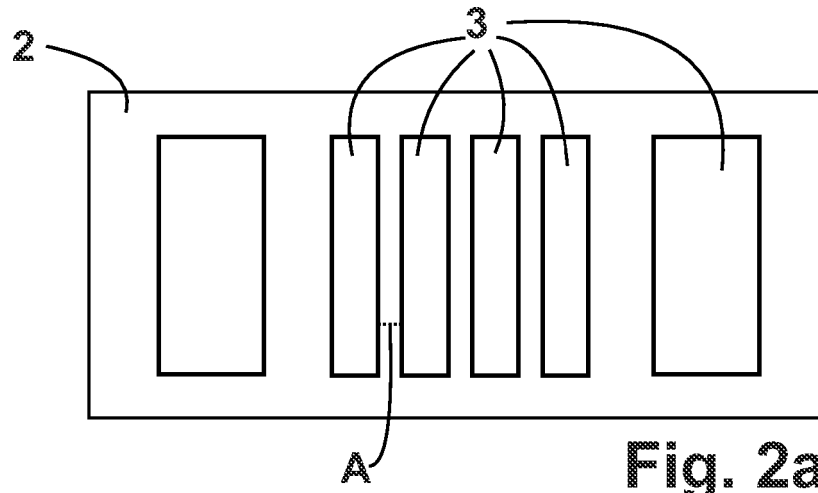


Fig. 2b

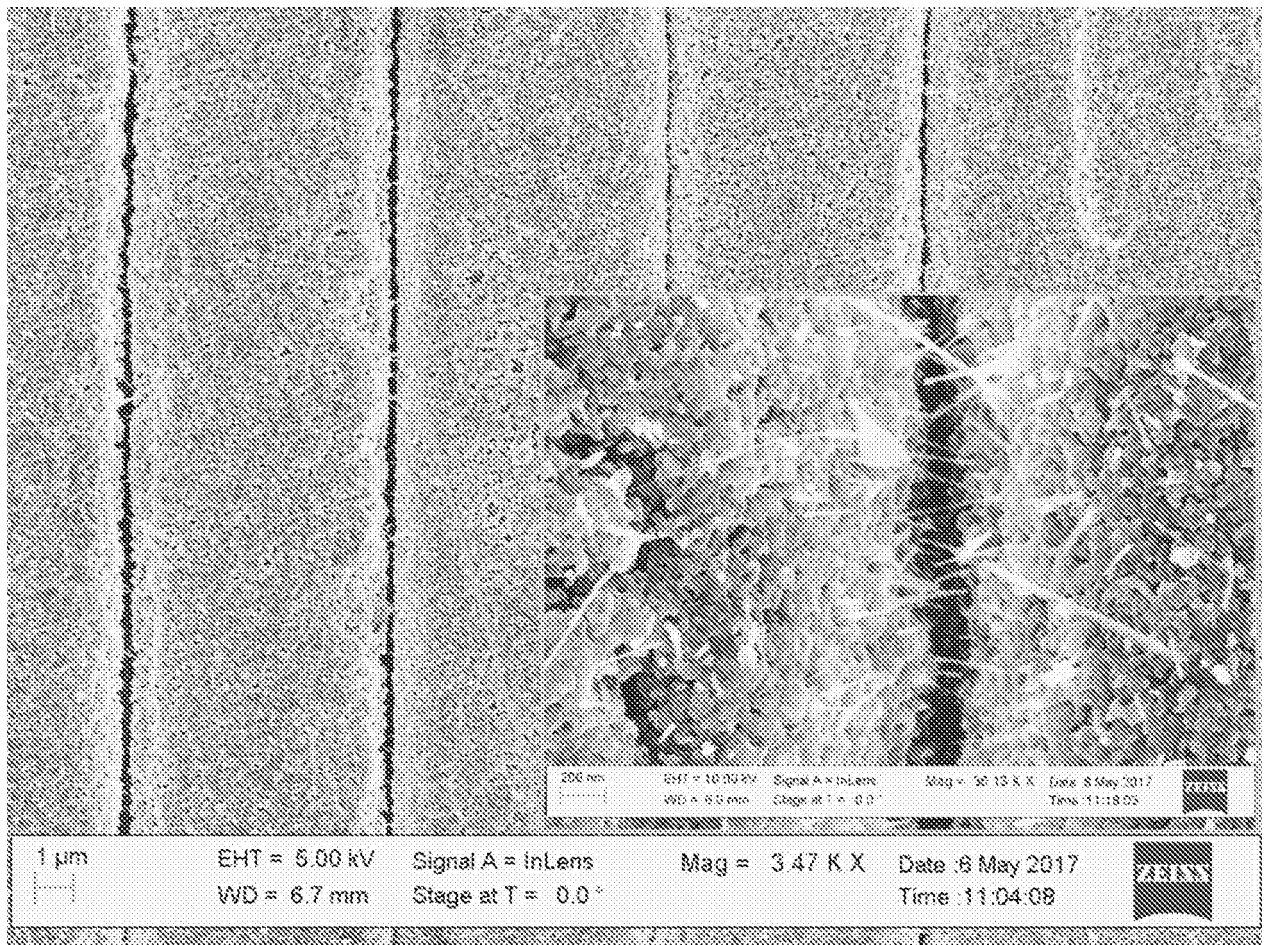


Fig. 3

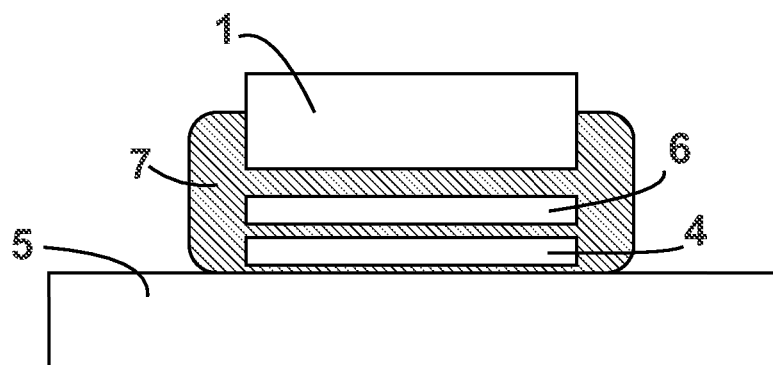
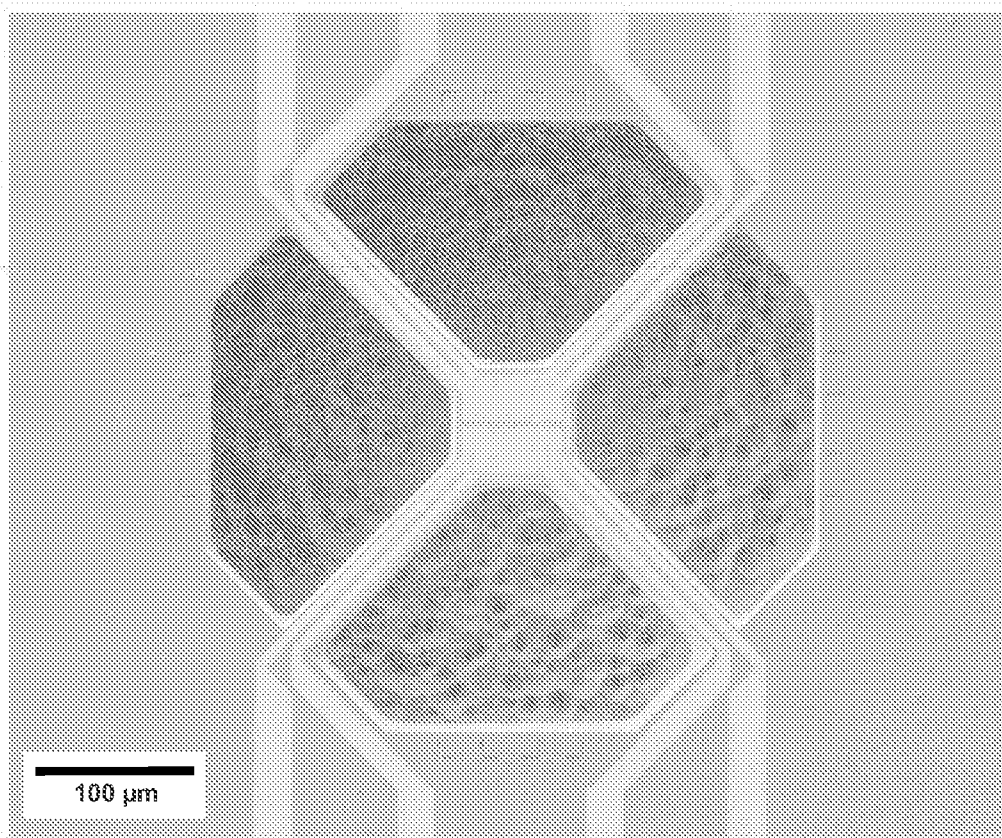


Fig. 4



4

Fig. 5

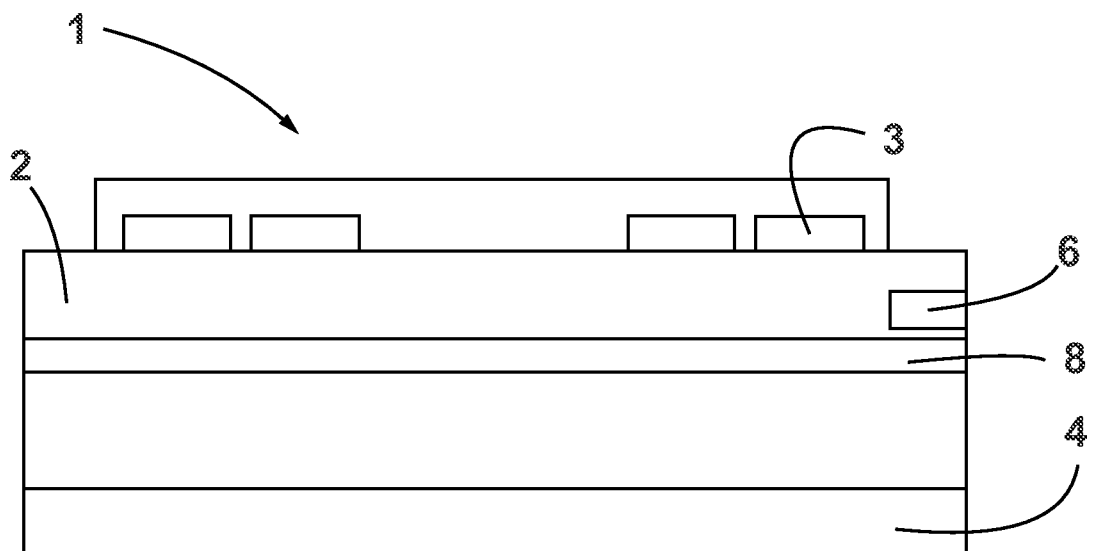


Fig. 6

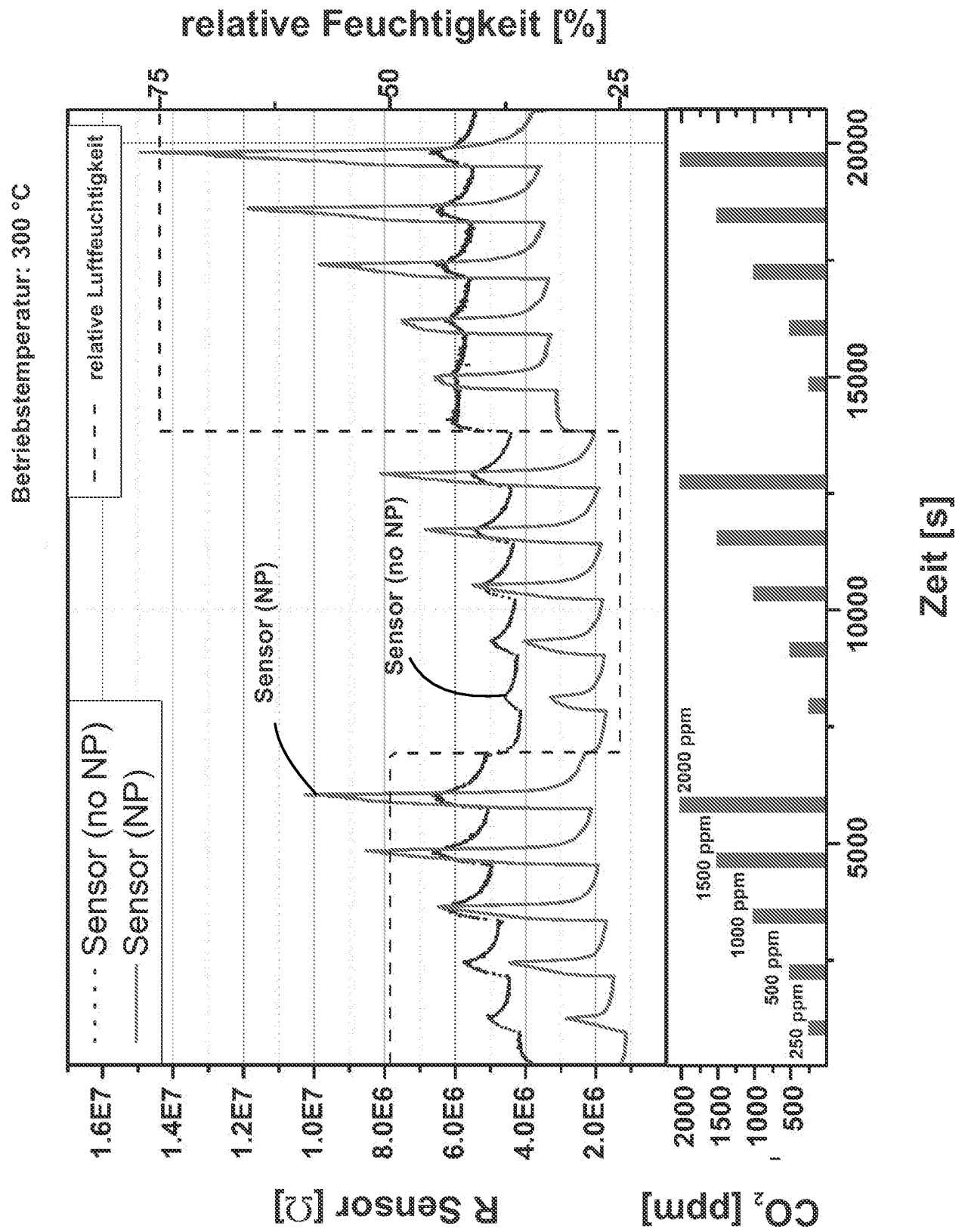


Fig. 7