

KURZBERICHT

Entwicklung von Detektionssystemen mit elektrochemisch aktiven Oberflächen zur online Überwachung von Filteranlagen

In der Reinraumtechnik liegt auf Grund steigender Anforderungen an reine Produktionsumgebungen das Augenmerk bei der Verringerung von chemischen Verunreinigungen (Airborne Molecular Contamination - AMC) in der Raumluft. Die Integration des Sensors ins Filtersystem ist in Abbildung 1 dargestellt.

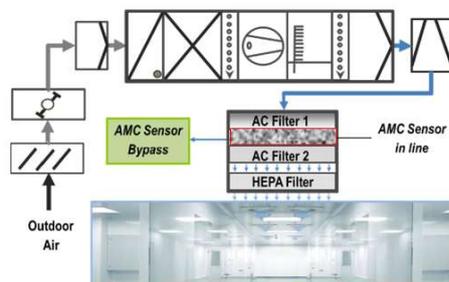


Abb. 1: In Line Anordnung über gesamten Filterquerschnitt

Die verwendeten AMC-Filter bestehen aus unterschiedlichen Aktivkohlen oder Ionenaustauschern mit begrenzter Aufnahmekapazität. Ein Durchbruch tritt bei Überladung des Materials unbemerkt auf und kann zu erheblichen Produktionsausfällen führen. Daher müssen AMC-Filter in regelmäßigen Abständen vorsorglich vor Ende der möglichen Nutzungsdauer ausgewechselt werden. Dies verursacht hohe Kosten und große Abfallmengen. Einfache und kostengünstige Sensoren zur Echtzeit-Überwachung stehen aktuell nicht zur Verfügung.

Das Ziel des Projekts „AMC Control II“ war die Entwicklung von einfach aufgebauten und kostengünstig herstellbaren Durchbruchdetektoren für die AMC Kontaminanten Ammoniak und Formaldehyd. Schwerpunkte im Vorhaben lagen in der Entwicklung von gassensitiven Oberflächen für die Reaktion mit Schadgasen (fem) und der Detektion von Widerstandsänderungen auf Grund der Gas-Festkörperwechselwirkung unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses von Änderungen der Luftfeuchtigkeit und Temperatur (IUTA). Hierfür wurden in erster Linie elektrochemische Abscheidung von leitfähigen Polymeren (Polyanilin, Polypyrrol) untersucht. Hinsichtlich Elektrolytstabilität und Schichtqualität wurde Polyanilin für fortschreitende Versuche verwendet. Es wurden Proben wie in Abb. 2 dargestellt mittels potentiostatischen und potentiodynamischen Abscheidebedingungen hergestellt. Diese Polymerschichten wurden auf Interdigitalelektroden aufgebracht sowie metallische Nanopartikel galvanisch mittels Pulse Plating Technik abgeschieden bzw. in die Polymerschichten eingebaut.

Mit der potentiodynamischen Abscheidung (Abb. 3) lassen sich verbesserte Schichteigenschaften mit ausreichender Reproduzierbarkeit abscheiden.



Abb. 2: Interdigitalelektrode mit Goldleiterbahnen, potentiostatische Abscheidung von Polyanilin bei 0,85V – Schichtdicke ca. 0,5-1µm

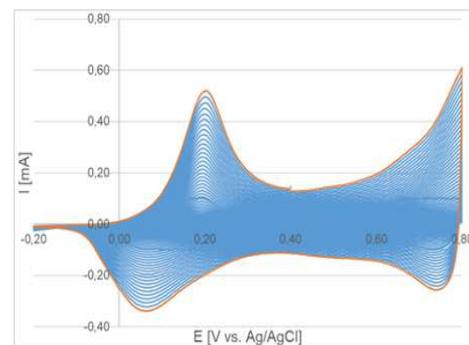


Abb. 3: Orange Kurve: Cyclovoltammogramm der Elektropolymerisation von Anilin auf ITO-Glas (0,5 M) in H₂SO₄ (1,0 M); blaue Kurven: potentiodynamische Elektropolymerisation, Cyclovoltammogramm 50 Zyklen, 50mV/s

Die Proben wurden hinsichtlich ihrer Eignung charakterisiert und Untersuchungen in einer Prüfkammer bei unterschiedlicher Schadgas-Konzentration, Temperatur und Luftfeuchtigkeit durchgeführt. Eine entwickelte Auswerteelektronik detektiert die Widerstandsänderung der Polymerschichten bei Gasexposition und kompensiert Änderungen von Temperatur und Luftfeuchtigkeit.

Während der Projektlaufzeit konnte gezeigt werden, dass sich leitfähige Polymere auf diversen Substraten elektrochemisch mittels unterschiedlicher Strommodulationen abscheiden lassen und sich die hergestellten Schichten als elektrochemisch aktive Oberflächen eignen. Die Herausforderung bestand darin dünne Polymerschichten im 100nm Bereich zu erzeugen, welche trotzdem die 10µm Lücke zwischen den Leiterbahnen schließen. Bei den potentiostatisch abgeschiedenen Proben bildet sich eine feine kompakte Polymerlage direkt auf dem

Substrat worauf ein loses wenig haftendes Polymernetzwerk folgt (Abb. 4-6). Dieses liefert ohne Vorbehandlung keine zufriedenstellenden Messsignale. Als Referenzproben werden Schichten mittels Spin Coating hergestellt. Von diesen können direkt Messsignale abgegriffen werden, aber die Sensitivität war zu gering. Die besten Ergebnisse als elektrochemisch aktive Oberflächen zeigen die potentiodynamisch abgeschiedenen Proben (Abb. 7-9), da diese bei Konzentrationen von 5ppm Ammoniak eine ähnliche Sensitivität liefern vergleichbar mit einem MOX-Sensor.

Die Ergebnisse der Schichtmorphologie sind als Rasterelektronenmikroskopaufnahmen dargestellt. Die FIB-Schnitte (Abb. 6 und 9) zeigen das unterschiedliche Polymerwachstum und die unterschiedliche Schichtdicke auf und zwischen den Goldleiterbahnen der Interdigitalelektroden.

Potentiostatisch:

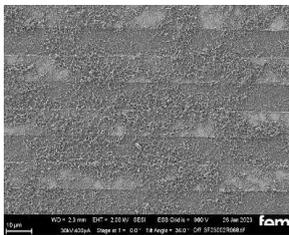


Abb. 4: Übersicht IDE, Polymernetzwerk

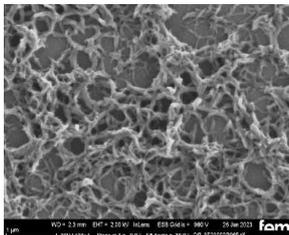


Abb. 5: Detail Polymerschicht Fibrillenstruktur

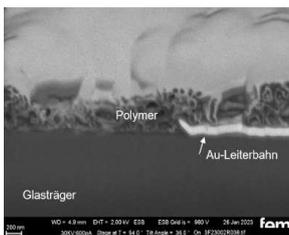


Abb. 6: FIB-Schnitt, Schichtdicke ca. 0,5-1 μm

Potentiodynamisch:

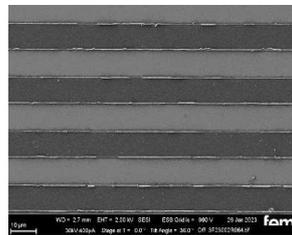


Abb. 7: Übersicht die Polymerschicht

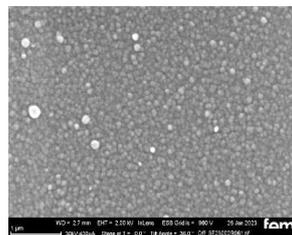


Abb. 8: Detail Polymerschicht globulare Struktur

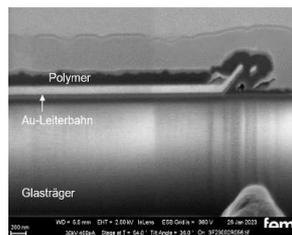


Abb. 9: FIB-Schnitt, Schichtdicke ca. 150nm

Zu erkennen im Diagramm der Abbildung 10 ist, dass die rote Kurve (potenziostatische Abscheidung) wenig Signal liefert. Die mittels Spin Coating abgeschiedene Referenzprobe (schwarz) zeigt ausreichend Signal. Dahingegen weisen zwei Proben, die mittel potentiodynamischer Abscheidung appliziert wurden sehr gute Detektionsergebnisse auf (gelb und grüne Kurven).

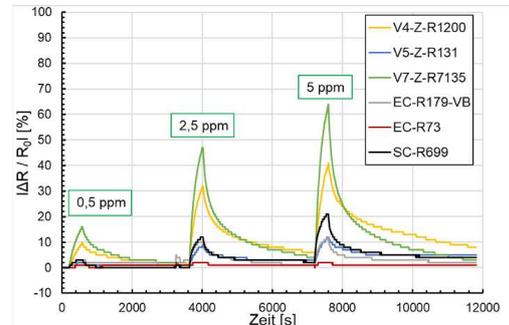


Abb. 10: Widerstandsänderung vs. NH_3 -Konzentration 0,5ppm, 2,5ppm und 5ppm bei T 24 $^\circ\text{C}$, rH 31%

Ein Ziel des Vorhabens wurde hinsichtlich der Detektion von Ammoniak-Gas erreicht. Insbesondere konnten Vorteile des Polymer-Durchbruchdetektors gegenüber einem dem Stand der Technik entsprechenden Halbleiter-Sensor gezeigt werden bzgl. der Anwendbarkeit im sub-ppm-Bereich und der Unempfindlichkeit gegenüber VOC-Dämpfen. Die Schichtentwicklung für das Gas Formaldehyd wurde zurückgestellt, da das Interesse der Mitglieder des Projektbegleitenden Ausschusses auf Grund der aufstrebenden Brennstoffzellen-Technologie bei dem Schadgas Ammoniak lag. Mit den dargestellten Entwicklungen und Untersuchungen wurden die angestrebten Ergebnisse zur Anwendung gassensitiver Oberflächen auf Basis von leitfähigen Polymeren zur Durchbruchdetektion von NH_3 -Konzentrationen im sub-ppm-Bereich erfolgreich abgeschlossen.

Danksagung

Das Vorhaben 21279 N wird über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

FORSCHUNGSPARTNER

IUTA Institut für Energie und Umwelttechnik | Bliersheimer Str. 58 – 60 | 47229 Duisburg

ANSPRECHPARTNER

fem | Forschungsinstitut Edelmetalle + Metallchemie | Katharinenstraße 13–17 | 73525 Schwäbisch Gmünd | Deutschland
B. Eng. Gloria Lanzinger, lanzinger@fem-online.de, +49 7171 1006-309