



Forschungszentrum Karlsruhe
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6893

E L M I N A

Elektronische Mikronasen für Überwachungs- und Regelaufgaben in Gebäuden und Produktionsanlagen

Abschlussbericht des HGF-Strategieprojektes

J. Goschnick, T. Walter (Hrsg.)

Institut für Instrumentelle Analytik
Institut für Mikrostrukturtechnik
Institut für Angewandte Informatik
Institut für Prozessdatenverarbeitung und Elektronik

Oktober 2003

Forschungszentrum Karlsruhe
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6893

E L M I N A

Elektronische Mikronasen für Überwachungs- und Regelaufgaben in Gebäuden und Produktionsanlagen

**Abschlussbericht des Strategieprojektes der
Helmholtz-Gemeinschaft Deutscher Forschungszentren
am Forschungszentrum Karlsruhe**

Förderkennzeichen: 01SF9934

J. Goschnick, T. Walter (Hrsg.)

**Institut für Instrumentelle Analytik
Institut für Mikrostrukturtechnik
Institut für Angewandte Informatik
Institut für Prozessdatenverarbeitung und Elektronik**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
2003**

Impressum der Print-Ausgabe:

**Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)**

ISSN 0947-8620

Das Vorhaben „Entwicklung Elektronischer Nasen
als hochintegrierte Mikrosysteme (ELMINA)“
wurde im Zeitraum 1999 bis 2002 gefördert
mit Mitteln der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)
unter dem Förderkennzeichen 01SF9934.

Zusammenfassung

Ziel: Das Projekt ELMINA galt der Entwicklung einer neuen Qualität Elektronischer Nasen als kompakte Module auf Basis hochintegrierter Mikrosysteme, die hohe analytische Leistung, große Zuverlässigkeit und geringen Energieverbrauch mit niedrigen Kosten und geringem Platzbedarf verbinden können. Die Machbarkeit solcher Module demonstriert die Möglichkeit, in Räumen, Geräten oder Anlagen in Produktion oder Haushalt intelligente Funktionen ohne wesentlichen finanziellen, räumlichen oder energetischen Mehraufwand zu realisieren, indem kontinuierlich chemische Informationen für Überwachung oder Regelung bereitgestellt werden. Um der Komplexität von Gebäuden oder Produktionsanlagen Rechnung zu tragen, war auch die Entwicklung eines Netzwerks von EN gefragt, mit dem das Potential multilokaler Überwachung erkennbar ist, u.a. Quellen von Gasen oder Gerüchen zu lokalisieren, ihre Ausbreitung zu verfolgen und vorherzusagen.

Nutzen: Kontinuierliche Überwachung und Regelung durch Integration anwendungsgerechter Elektronischer Nasen (EN) schafft die Basis, eine Vielzahl intelligenter Prozesse und Produkte zu realisieren, die selbstregelnd Energie und Material sparen, inhärenten Umweltschutz ermöglichen, die Sicherheit in Gebäuden und Industrieanlagen erhöhen und nicht zuletzt durch autonome Prozesslenkung zu mehr Qualität verhelfen. Zugleich ist die Steigerung des Komforts durch Automatisierung und eine erweiterte Funktionalität wertvoll. Neben beträchtlichem innovativen Potential für Produkte oder Anlagen, die schon jetzt Gasanalytik einsetzen, wird mit den Fortschritten der neuen Module in der gasanalytischen Leistung, bei Platzbedarf, Energieverbrauch und Kostenaufwand eine weite Palette neuartiger gasanalytischer Anwendungen erst erschlossen, die weder mit klassischer Gasanalytik noch mit herkömmlichen EN realisierbar sind.

Realisation: Zwei Messprinzipien sind instrumentell, einzeln und in Kombination, umgesetzt worden: die gasempfindliche Leitfähigkeit halbleitender Metalloxidfilme und die gasabhängige Schallgeschwindigkeitsänderung akustischer Oberflächenwellen auf sensitiven Polymermaterialien. Ausgehend von der am Institut für Instrumentelle Analytik entwickelten Technologie der **Karlsruher Mikronase KAMINA** mit ihrem Gradienten-Mikroarray auf Metalloxidbasis und dem **SAW Aroma** und **Gas Analyse System SAGAS** auf Grundlage akustischer Oberflächenwellen wurde eine neue EN-Generation geschaffen, die wesentlich kleiner und kompakter, gasanalytisch leistungsfähiger und verbrauchsgünstiger ist als die Vorgänger. Zudem ist eine Kombiversion der beiden EN-Typen (SAMONA) aufgebaut worden, welche die teilweise komplementären Analyseleistungen bündelt.

Verkleinerung der Mikrostrukturen und neue chemische Ausrüstung der Mikrosensoren, verbesserte Fertigungstechnik, neue Aufbau- und Verbindungstechnik, wesentlich kompaktere und schaltungstechnisch verbesserte Betriebselektronik, eine vielfältig erweiterte onlinefähige Signalmusteranalyse und neue Probenahmetechnik haben zur Leistungssteigerung der EN-Module beigetragen. Zur multilokalen Überwachung mit einem Netz von EN ist eine intelligente Netzsoftware ausgearbeitet worden, welche die Daten zusammenführt, visualisiert, speichert und Gasbewegungen in Raum und Zeit erfasst.

Exemplarische Anwendungen: Die Entwicklung orientierte sich repräsentativ für die Vielzahl potentieller Anwendungen an drei Einsatzfeldern: Die Raumluftüberwachung (Raumluftqualität und Brandmeldung) als Anwendungsziel der KAMINA, Erdgasanalytik und Kontrolle von Chemikalienlagern als potentielle Anwendungsgebiete beider Sensorsysteme.

Fortschritte am KAMINA-System: Im Rahmen des Projekts ist ein neuer KAMINA-Chip geschaffen worden, bei dem auf einer Fläche von nur $3 \times 3.5 \text{ mm}^2$ 16 Sensorsegmente und zwei Temperatursensoren untergebracht sind. Bei der üblichen Sensorbetriebstemperatur von 300°C konnte damit die notwendige Heizleistung auf < 1 Watt reduziert werden. Die Einführung von Al_2O_3 als Substrat erlaubt wegen geringerer Wärmeleitung als beim bislang benutzten Si/SiO_2 eine höhere Temperaturdifferenzierung der Sensorsegmente. Der neue vollständig einseitige Aufbau der Funktionsschichten auf dem Chip trägt zur Senkung des Energieverbrauchs bei und erlaubt automatisches Bonden. Für eine Vielzahl innenraumrelevanter Gase ergaben Testexpositionen selbst bei Messungen im Sekundentakt, dass Nachweisgrenzen $\leq 0.1 \text{ vppm}$ mit platinotiertem SnO_2 erzielbar sind. Die Einführung einer Golddotierung für WO_3 -Gasdetektorschichten steigerte deren Empfindlichkeit für stickstoff- und schwefelhaltige Gase. Mit der Entwicklung von Al_2O_3 -Membranschichten konnte das Gasunterscheidungsvermögen gesteigert werden. Die Online-Auswertung des KAMINA-Signalkollektivs ist um diverse Funktionen erweitert worden, wie sie für die Raumluftüberwachung notwendig sind, so die Online-Validierung der Signale, die automatische Bestimmung der Raumluftreferenz, prognostische Signalfilter, die Kontrolle transienter Raumluftsituationen und die Kalibrierbarkeit in humansensorischen Geruchswerten.

Ergänzend ist eine neue chemisch und thermisch resistente keramische Trägerkarte entwickelt worden, in welcher der KAMINA-Chip energieverbrauchssenkend an den Bonddrähten hängend befestigt ist. Schließlich ist eine mikroprozessorgesteuerte Betriebselektronik in Taschenrechner-Format entwickelt worden, die zugleich ein Auslesen aller Sensorsegmente und die Heizungsregelung des Temperaturgradienten im Sekundentakt ermöglicht sowie über eine CAN-Datenschnittstelle für die Kommunikation mit dem Steuerrechner bzw. dem Netzwerk verfügt.

Fortschritte am SAGAS-System: Die Neuentwicklungen waren vor allem dem SAW-Sensordesign gewidmet sowie der Ausarbeitung einer neuartigen Beschichtungstechnik, die die Herstellung von Sensoren mit Polymerschichten von bisher unerreichter Homogenität und Qualität erlaubt. Herzstück der Entwicklung ist ein neuartiges sehr kompaktes Mikroarraymodul für 8 SAW-Sensoren, das dank eines geringen Volumens ($80 \mu\text{l}$) und der chemisch inerten Auslegung der Oberflächen der Gaskanäle Ansprechzeiten der Sensoren von nur 1 – 2 Sekunden ermöglicht. Eine weiter optimierte Elektronik zur Ansteuerung der Sensoren kann nun direkt auf der Rückseite des Mikroarrays platziert werden. Sie weist einen weiter reduzierten elektrischen Leistungsverbrauch von nur noch 100 mW auf. Zusätzlich wurde eine optional verwendbare Anreicherungsstufe entwickelt, die dem SAGAS-System modular vorschaltbar ist. Damit konnte die Nachweisgrenze vieler Analyte bis in den mittleren bzw. niedrigen ppb-Bereich gesenkt werden.

Kombisystem SAMONA: Im Zuge des Projekts sind die beiden neuen monotypischen EN-Systeme KAMINA und SAGAS in einem 19“-Gehäuse zum SAMONA-Kombiinstrument vereinigt worden, welches ebenfalls mit einer Datenschnittstelle vom CAN-Typ ausgerüstet ist, womit sowohl die Steuerung des Systems als auch das Auslesen der Messdaten ermöglicht wird. Parallele Gasführung durch die beiden Teilmesssysteme verhindert die gegenseitige Beeinflussung und ermöglicht, die Beprobung der beiden Messsysteme typspezifisch optimieren zu können. Zudem ist eine Signalverarbeitung geschaffen worden, die nach separater typspezifischer Vorverarbeitung der primären Messdaten eine Standardisierung der beiden Datentypen vornimmt, um sie dann zu vereinigen und anschließend einer gemeinsamen multivariaten Auswertung zu unterziehen. Die Komplementarität der sensorspezifischen Informationen ermöglicht, die Analyseergebnisse auf Basis der vereinigten Daten aus den beiden Sensorsystemen im Vergleich zur Einzelauswertung zu verbessern.

Intelligentes Netzwerk: Um eine multilokale Überwachung von komplexen Anlagen – seien es Gebäude oder Fertigungslinien – zu ermöglichen, ist ein intelligentes Netzwerksystem für Elektronische Nasen ausgearbeitet worden. Die neu entwickelte ICE-Leitstellensoftware (Integrated Component Environment) steuert die EN im Netz und dient der Anzeige, Verarbeitung sowie Archivierung der Daten. Das übergeordnete Überwachungssystem INSPECT-S nutzt die Informationen aller EN zur Bestimmung der räumlichen Konzentrationsverteilung und der zeitlichen Entwicklung, um auf dieser Basis u.a. Gasquellen lokalisieren zu können sowie dynamische Ausbreitungsprognosen für den Überwachungskomplex zu erstellen.

Praxistests: In Zusammenarbeit mit Partnern aus Forschung und Industrie sind Tests unter den Praxisbedingungen der repräsentativen Anwendungen durchgeführt worden, die das hohe Leistungspotential der entwickelten Mikrosysteme, der instrumentellen Peripherie und des Netzwerks nachgewiesen haben. So wurde in Tests mit dem für die Raumluftüberwachung entwickelten KAMINA-Modul die Verfolgbarkeit von Luftqualitätseinflüssen durch anwesende Personen sowie die Möglichkeit, eine humansensorisch analoge Bewertung des Luftkomforts vorzunehmen, demonstriert. Außerdem konnte eine differenzierte Branderkennung und die schnelle Detektion von Schadstofffreisetzungen nachgewiesen werden. In einem Netzwerk von KAMINA-Modulen ist zudem die Verfolgung und Prognose einer Schadstoffausbreitung unter Beweis gestellt worden. Der Einsatz des Kombigeräts SAMONA ist in den zwei vorgesehenen repräsentativen industriellen Anwendungsfeldern erfolgreich praktisch getestet worden. So wurde an einer Odorierungsstation für Erdgas der Zusatz des Odorierungsmittels kontrolliert. In einem Großchemikalienlager wurde mit einem Netzwerk von SAMONA-Systemen die Störfallerkennung erprobt. Die Freisetzung von Lösemitteln, die Differenzierung der Lösemittelart und die Lokalisation des Freisetzungsortes konnten mit dem Netzwerk demonstriert werden.

Perspektive: Die überzeugenden Ergebnisse des ELMINA-Projekts sowie die positive Resonanz aus Industrie und Forschung haben entscheidend dazu beigetragen, Fertigung und Vertrieb des KAMINA-Systems in eine Ausgründung einzubringen. Insofern ist bereits jetzt ein Transfer der Erkenntnisse, Verfahren und Instrumente aus ELMINA im Gange. Mit Abnehmern von Sensorsystemen für die Luftüberwachung sind Projekte angelaufen, das KAMINA-Modul in der Praxis zu testen. Darüber hinaus sind für industrielle Überwachungsaufgaben mit SAW-basierten Messsystemen Lizenzverhandlungen mit einem namhaften Hersteller gasanalytischer Instrumente im Gange.

Ein hoher Anteil der Entwicklungsergebnisse des Projekts ELMINA ist von allgemeiner Bedeutung und daher auch für andere Anwendungsgebiete vorteilhaft einsetzbar. In etlichen Kooperationen mit Industrie und Forschungspartnern werden bereits jetzt die ELMINA-Entwicklungen auch in weiteren Einsatzfeldern erprobt, wie beispielsweise bei der Altlastensondierung, der Luftqualitätsüberwachung der Außenluft, der Brandanalytik, der Biogaskontrolle u.a. Insofern ist auch in der Breite der Anwendungen für die praktische Umsetzung der ELMINA-Ergebnisse gesorgt.

Summary

Aim. The ELMINA project aimed at the development of a new generation of electronic noses – designed as compact modules on the basis of highly integrated micro systems, combining high analytical performance and reliability with low energy consumption, inexpensive price and little spatial requirements. These modules are meant to demonstrate the feasibility of intelligent functions for monitoring and controlling industrial production or the household, without causing any substantial additional costs, spatial requirements or energy consumption. Considering the complexity of buildings or production facilities, the development of a network of ENs is required as it shows the greatest potential for multi-location monitoring, for instance for locating the emission sources, watching the spreading and predicting the dissemination of gases or odours.

Benefit. Continuous monitoring and control with electronic noses (EN) provides the basis for numerous intelligent processes and products, allowing self-regulated and economic energy and material consumption, inherent environmental protection, higher safety in buildings and last but not least process control for greater stability and higher quality in industrial fabrication. Automation and enhanced functionality further leads to a higher user-friendliness. In addition to the innovative potential for devices or facilities that already employ gas analysis, a wide range of novel gas analytical applications are now becoming feasible thanks to the substantial progress in gas analytical power, in reducing the space requirements, lowering the power consumption and shrinking the expenditure, obtained with the novel electronic nose modules.

Realization. Two measurement principles have been implemented individually and in combination: the gas sensitive conductivity of semi-conducting metal oxides and the gas dependence of the velocity of surface acoustic waves on appropriate polymer materials. Based on the two instruments developed at the Institute of Instrumental Analysis, – the Karlsruhe Micronose **KAMINA** with its unique metal oxide gradient microarray and the SAW Aroma and Gas Analysis System **SAGAS** that works with acoustic surface waves – a new EN generation has been developed which is much smaller and more compact and which has a higher gas analytical performance and a lower power consumption than the EN generation before. Moreover, a combi-version of the two EN types (**SAMONA**) has been designed that merges the two partly complementary techniques into one EN instrument of even further enhanced analytical power.

Reconstruction and down sizing of the micro structures, new chemical equipment of the microsensor systems, improved manufacturing technique, novel packaging, more compact operating electronics with improved circuitry, a largely extended multivariate data analysis for online application and a new sampling arrangement have contributed to the great performance leap for EN modules. For multi-location monitoring with a net of ENs, an intelligent network software has been developed, capable of collecting, visualizing and storing the data online and furthermore capable of determining the spatiotemporal spreading of the gases or odours.

Exemplary Applications. Development was focused on three representative areas of application: Indoor air monitoring (air quality control and fire alarm) with the KAMINA, natural gas analysis and monitoring storehouses for chemicals – potential application fields of both sensor systems and especially of the combi system SAMONA.

KAMINA-System Advances. A novel KAMINA chip was designed, bearing 16 sensor segments and 2 temperature sensors on an area of $3 \times 3.5 \text{ mm}^2$ only. With an operating temperature of 300°C , heating capacity could be reduced to $< 1 \text{ W}$. The use of Al_2O_3 as new substrate material means lower thermal conduction and thus enables higher temperature differentiation between the individual sensor segments compared to the previously used substrate material Si/SiO_2 . The novel, one-sided design of the functional layer of the chip also contributes to a lower energy consumption and allows automatic wire bonding. For several indoor air relevant gases, the test exposures showed detection limits of $\leq 0.1 \text{ vppm}$ with Pt doped SnO_2 layers, even at a measuring frequency of 1 Hz . The sensitivity of WO_3 gas detection layers could be improved introducing gold as dopant. With the development of Al_2O_3 membrane layers, gas discrimination power could be considerably increased. The online-evaluation of the KAMINA signal suite includes various novel features especially suitable for indoor air monitoring, as online validation of the signals, automatic air reference determination, prognostic signal filters, monitoring of transient air situations and calibration versus human olfactory sense.

In addition, a novel chemically and thermally robust ceramic carrier of low-cost has been developed. Further, the micro-processor controlled operating electronics have been reduced to pocket-calculator size but contain an increased detectable resistance range, allowing a read-out of all sensor segments and the heating control of the temperature gradient within 1 s . The communication with the control computer or network has been enabled by a CAN data interface.

SAGAS-System Advances. The novel developments were mainly devoted to the SAW sensor design and to devising a new deposition technique, enabling production of polymer sensor layers of an extremely high homogeneity and quality. Heart of the development is a novel very compact microarray module with 8 SAW sensors. Thanks to its little gas volume ($80 \mu\text{l}$) and chemically inert surfaces of the gas channels, improved response times of 1-2 seconds only could be achieved. A further optimised electronics for sensor control can be placed directly on the rear side of the microarray. The latter also has a reduced energy consumption of 100 mW only. Additionally, a new preconcentrator stage was developed which is optionally preconnected to the SAGAS system module. The results after appropriate trapping in the preconcentrator module were considerably lower detection limits for many analytes in the mid or even lower ppb range.

Combi system SAMONA. Within the project the two new monotypical EN systems KAMINA and SAGAS have been merged into one combi instrument in a $19''$ housing. The combi instrument is also equipped with a CAN data interface that allows system control and read-out of the measurement data. The completely parallel gas guidance to the two sensor systems avoids mutual interference and thus allows sensor type-specific optimisation of the gas supply. Additionally, a new signal processing has been devised so that after a separate, type-specific pre-processing of the raw data, the sensor specific data are standardized in

order to merge them properly and carry out a combined multi-variate evaluation. The high extent of complementarity in the sensor specific information allows improved analysis results of the merged data compared to the results obtained from a single sensor system.

Intelligent network. For multi-location monitoring of complex facilities – whether buildings or production lines – an intelligent network system of electronic noses has been devised. The new developed ICE software (Integrated Component Environment) controls all the ENs in the network and is meant for visualization, processing and archiving of the data. A super ordinate monitoring system INSPECT-S uses all the information provided by the ENs in the net to determine the spatiotemporal gas or odour dissemination in the network controlled area. On the basis of this data, e.g. gas sources can be localized and spreading predictions can be made.

Practical tests: In cooperation with partners from research and industry, application tests were carried out which have demonstrated the high performance potential of the developed micro systems, their instrumental periphery and the EN network system under practical conditions of the three chosen representative applications. The KAMINA-module adapted for room air monitoring within the ELMINA project showed the ability to sensitively detect air quality changes caused by human emanations including an air comfort evaluation according to human olfactory perception. In addition, a highly selective fire recognition and the rapid detection of released pollutants were demonstrated. With a network of KAMINA-modules, monitoring and prediction of the spreading of pollutants proved successful. The combi device SAMONA was also successfully tested under practical conditions in two representative industrial application fields. At an odorization station for natural gas the adding of the odorant was controlled successfully. In a chemicals storehouse, multi-location air monitoring for accident detection was tested, using a network of SAMONA systems. The release of solvents was detected including the distinction of solvent types and an accurate localization of the source of solvents could be demonstrated.

Prospects. The convincing results of the ELMINA project, as well as the positive feedback received from industry and research facilities have encouraged to set up a business for manufacturing and distribution of the KAMINA-System. In this respect, a transfer of ELMINA knowledge, processes and instruments is already taking place. Air pollution monitoring with the KAMINA system has already found customers so that projects are being undertaken in which the KAMINA module is tested in practice. Further, negotiations have just started with a reputable producer of gas analytical instruments concerning a license for SAW based measurement systems for industrial monitoring.

Many development results obtained within the ELMINA project are of general applicability and thus of interest to other application fields as well. In various projects with industry and research partners the ELMINA developments are now being tested in other fields of application, such as soil screening for volatile pollutants, ambient air monitoring, fire gas analysis, biogas control and others. In so far, the results of the ELMINA project are also being implemented in a wide range of further applications showing the high extent of versatility the developed EN microsystems provide.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung.....	1
2	Strategische Bedeutung und Projektziele	4
3	Ausgangssituation.....	5
3.1	Grundlagen.....	5
3.2	KAMINA vor Projektbeginn.....	7
3.3	SAW-System vor Projektbeginn	12
4	Ergebnisse	14
4.1	Institut für Instrumentelle Analytik (IFIA) Dr. M. Rapp, Dr. F. Bender, Dr. K. Lubert, A. Voigt, Dr. J. Goschnick, Dr. M. Frietsch, Dr. T. Walter, Dr. C. Arnold, Dr. D. Häringer.....	14
4.1.1	Aufgaben im Rahmen des Projekts.....	14
4.1.2	Surface-Acoustic-Wave-Mikroarray (SAWMA).....	15
4.1.2.1	Aufbau und Ausrüstung des SAW-Mikroarrays	15
4.1.2.2	Probenahmetechnik für das SAW-Mikroarray.....	26
4.1.2.3	Analyseleistung des SAW-Mikroarrays.....	29
4.1.2.4	Resümee	34
4.1.3	Metalloxid-Gradienten-Mikroarray (MOGMA).....	37
4.1.3.1	Standardmethoden zur Materialuntersuchung und zur Datenauswertung..	37
4.1.3.2	Entwicklung an Substrat und Struktur.....	41
4.1.3.3	Entwicklung der chemischen Ausrüstung	46
4.1.3.4	Analyseleistung des Gradienten-Mikroarrays	58
4.1.3.5	Trägerentwicklung.....	68
4.1.3.6	Probenahmetechnik und Anwendungsentwicklung für die Raumluftüberwachung	69
4.1.3.7	Signalaufbereitung, Signalauswertung und Signalinterpretation	82
4.1.3.8	Resümee	99
4.1.4	Kombigerät Surface-Acoustic-Wave- und Metalloxid-Nase (SAMONA)..	102
4.1.4.1	Datenzusammenführung.....	103
4.1.4.2	Raumluftüberwachung	107
4.1.4.3	Erdgasüberwachung	107
4.1.5	Praxistests.....	109
4.1.5.1	Messungen zur Erdgasodorierung im Gaswerk Philippsburg	109
4.1.5.2	Messungen in Chemikalienlagern von Sigma-Aldrich, Steinheim.....	116
4.2	Institut für Mikrostrukturtechnik (IMT) Dr. M. Guttmann, Dr. C. Kramer	133
4.2.1	Aufgaben im Rahmen des Projektes.....	133
4.2.2	Durchführung von Dienstleistungen	133

4.2.3	Vergrößerung der Nutzfläche von Schattenmasken.....	134
4.2.3.1	Standardlayout.....	134
4.2.3.2	Minichip-Layout.....	134
4.2.4	Herstellungsverfahren für Schattenmasken	135
4.2.4.1	Substrat	136
4.2.4.2	Spincoaten des Resists	136
4.2.4.3	Entwicklung des Resists	137
4.2.4.4	Galvanoformung	137
4.2.4.5	Strippen und Abheben der Masken	138
4.2.4.6	Arbeiten nach DIN ISO 9001 am IMT	138
4.2.4.7	Erfüllung Forderungen aus Lastenheft.....	138
4.2.5	Erhöhung der Standzeit von Schattenmasken	140
4.2.5.1	Umsetzung der Standzeiterhöhung – Fertigung von Masken mit höherer Nickeldicke.....	140
4.2.5.2	Wechsel des Resistsystems und Strukturierung auf Titansubstraten.....	141
4.2.5.3	Weiterführende Untersuchungen.....	142
4.2.5.4	Beidseitige Verwendung der Schattenmasken	143
4.2.6	Zusammenfassung der Arbeiten zur Fertigung von Schattenmasken	143
4.3	Institut für Prozessdatenverarbeitung und Elektronik (IPE)	
	T. Blank, H. Bouquet, V. Reiling, V. Hartmann	144
4.3.1	Aufgaben im Rahmen des Projekts.....	144
4.3.2	MOGMA: Mess-, Regel- und Kommunikationselektronik in zwei Entwicklungsstufen	145
4.3.2.1	Elektronische Auswertung der MOX-Gradientensensorarrays	146
4.3.2.2	Elektronik zur Temperaturregelung.....	148
4.3.2.3	Datenerfassung und Verarbeitungseinheit (Mikrocontroller).....	152
4.3.2.4	Kommunikationsschnittstellen und Vernetzung	152
4.3.2.5	Spannungsversorgung.....	153
4.3.2.6	Systemaufbau KAMINA III, KAMINA IV	153
4.3.3	MOGMA: Aufbau und Verbindungstechnik (AVT) für Gassensor- Mikroarrays	156
4.3.3.1	Entwicklung eines automatisch häusbaren Chips.....	156
4.3.3.2	Aufbau eines Wechselträgersystems.....	158
4.3.4	SAWMA: Mess-, Regel- und Kommunikationselektronik sowie Steuerelektronik für das Anreicherungsmodul (Trap).....	162
4.3.4.1	Elektronikaufbau	162
4.3.4.2	Ansteuerung des Sensorkopfs und Auswertung der Signale.....	163
4.3.4.3	Thermostatisierung des Sensorkopfes	164
4.3.4.4	Steuerung der fluidischen Komponenten.....	165
4.3.4.5	Systemsteuerung.....	165
4.3.5	SAWMA: Entwicklung eines miniaturisierten Sensorkopfes mit integrierter analoger HF-Elektronik	166
4.3.6	SAMONA: Mess-, Regel- und Kommunikationselektronik für das Kombigerät.....	168
4.3.6.1	Aufbau der SAMONA.....	168

4.3.6.2	Thermisches Verhalten der SAMONA	169
4.3.7	Anbindung der SAMONA ans Sensornetz und Softwareentwicklung zur Gebäude- und Produktionsstättenüberwachung	171
4.3.7.1	MOGMA und SAWMA: Software zur Steuerung der Mess- und Regelelektronik	171
4.3.7.2	Punkt-zu-Punkt Kommunikation.....	172
4.3.7.3	Feldbusanbindung	175
4.3.7.4	Anwendungsspezifische Software für das KAMINA-System	177
4.3.7.5	Anwendungsspezifische Software für SAGAS.....	179
4.3.7.6	ICE – Die Leitstellensoftware für die Steuerung der SAMONA-Netzwerke und Anbindung an die Gebäude- und Produktionsstättenüberwachung...	180
4.3.8	Fazit	184
4.4	Institut für Angewandte Informatik (IAI) Dr. H. Keller, J. Matthes, C. Fouda Manga	185
4.4.1	Aufgaben im Rahmen des Projekts.....	185
4.4.2	Sensornetzmanagementsystem INSPECT-S.....	186
4.4.2.1	Einleitung	186
4.4.2.2	INSPECT-S-Server.....	186
4.4.2.3	Grafische Benutzeroberflächen (GUI).....	188
4.4.2.4	INSPECT-S-Gateway	189
4.4.2.5	Einsatz moderner Methoden der Software-Entwicklung.....	189
4.4.3	Auswertung der Daten räumlich verteilt messender elektronischer Nasen.....	191
4.4.3.1	Lokalisierung von Emissionsquellen.....	191
4.4.3.2	Prognose der Ausbreitung von Emissionen.....	202
4.4.3.3	Optimierung der Messstellenanordnung.....	204
4.4.4	Ergebnisse praktischer Untersuchungen	205
4.4.4.1	Flurversuche im IFIA-Institutsgebäude	205
4.4.4.2	Überwachung eines Chemikalienlagers der Firma Sigma-Aldrich.....	208
4.4.5	Zusammenfassung und Ausblick	216
5	Publikation und Verwertung der Ergebnisse	218
5.1	Veröffentlichungen und Präsentationen.....	218
5.2	Messesteilnahmen	225
5.3	Verwertung und Ausgründung	226
6	Danksagung	227
7	Mitarbeiter und Kooperationspartner aus Industrie und Forschung.....	228
7.1	Maßgeblich beteiligte Mitarbeiter	228
7.2	Kooperationspartner aus Industrie und Forschung.....	228
8	Literatur.....	229

1 Einführung

Nachhaltiges umweltschonendes Wirtschaften bedarf der ständigen Überwachung von Prozessen, um sowohl Energieaufwand und Materialverbrauch als auch die Umweltbeeinträchtigungen zu minimieren und um Gefahrenzustände zu vermeiden. Dies gilt gleichermaßen für private Haushalte wie für industrielle Produktionsstätten. So führt der Trend zum umweltschonenden Energiesparhaus, das einerseits möglichst geringe Luftaustauschraten bei gleichzeitig hoher Luftqualität, andererseits optimierte Heizungstechnik mit niedrigem Energiekonsum und geringer Umweltbelastung ermöglicht, zu erheblichem sensorischen Bedarf, um Regelungstechniken kontinuierlich mit den nötigen Informationen zu versorgen. Strom- wie Gasversorgung sowie der heute vielfältige und teilweise unbewusste Umgang mit Chemikalien bergen ein beträchtliches Gefahrenpotential, zu dessen Beherrschung ständige sensorische Überwachung signifikant beitragen kann. Im Fall industrieller Produktion ist sowohl aus gesamtgesellschaftlichen als auch aus marktwirtschaftlichen Überlegungen heraus eine Regelungstechnik gefordert, die eine Minimierung von Verbrauchsmaterialien, eine kontinuierliche Produktkontrolle zur Vermeidung unnötigen Ausschusses sowie eine permanente Überwachung des Schadstoffausstoßes realisiert. Der Bedarf an kontinuierlicher Kontrolle industrieller Produktionsanlagen ist angesichts des meist weitaus höheren Gefahrenpotentials evident.

Gassensorische Methoden sind zur Regelung automatisierter Systeme besonders geeignet, da sie kostengünstig, sehr empfindlich und mit hoher Ansprechgeschwindigkeit in-situ durchgeführt werden können. Vielfach sind diese Methoden auch dann einsetzbar, wenn Gase primär gar nicht eingesetzt oder produziert werden, weil dennoch charakteristische Emissionen flüchtiger Stoffe den Prozess begleiten. Meist sind Gaskompositionen komplexer Zusammensetzung zu untersuchen, bei welchen einerseits die zuverlässige Messung weniger Leitkomponenten kostenträchtig wie auch informell unzureichend wäre, andererseits aber die klassische, möglichst detaillierte Erfassung des gesamten Gaskollektivs für die Problemstellung überdimensioniert ist. So hat die Detektion von CO₂ und Luftfeuchte allein für die Überwachung und Belüftung von Innenräumen nur begrenzten Informationswert. Wünschenswert wäre zudem, Schadstoff- oder Geruchsemissionen aus Möbeln, Teppichen, Gardinen und Büromaschinen zu erkennen sowie einen Geruchs- oder Schadstoffeintrag aus dem Außenbereich, beispielsweise durch verkehrsbelastete Luft, zu verhindern. Ebenso sinnvoll wäre ein Gefahrenmelder, der präventiv Brandursachen wie Überlastung elektrischer Installationen oder Erdgaslecks erkennt und entsprechend handelt. Es ist also weniger relevant, einzelne Gaskomponenten zu analysieren als vielmehr Gaskollektive zu charakterisieren, um entsprechend der Geruchswahrnehmung einer menschlichen Nase bei einem schmorenden Elektrokabel den Gefahrenzustand festzustellen und entsprechend der menschlichen Vorgehensweise Gegenmaßnahmen einzuleiten.

Insofern sind Elektronische Nasen (EN) gefragt, die auf der Basis gasempfindlicher Sensorfelder (Sensorarray) ein breites Empfindlichkeitsspektrum aufweisen und in der Lage sind, Gaszusammensetzungen nach Art und Quantität durch Musteranalyse der Signale des Sensorarrays zu differenzieren. So ist bereits die Feststellung der Abweichung von einem Sollwert der Luftqualität oder des Produktionsprozesses von erheblichem Wert für Überwachungsaufgaben. Die Charakterisierung der Abweichung durch weitere Signalmuster-

analyse ermöglicht, Gaskollektive oder sogar einzelne Gase zu erkennen und zu quantifizieren. In welchem Ausmaß dies möglich ist, hängt vor allem vom Selektionsvermögen der EN und der Komplexität der zu untersuchenden Luftprobe ab.

Gebäude oder Produktionsanlagen sind meist in mehr oder weniger miteinander kommunizierende Kompartimente unterteilt, seien es Zimmer in einem Wohnhaus, Büros in einem Dienstleistungskomplex oder die Fertigungsstufen einer Produktionsanlage. Die Luftqualitätsbewertung zur Kontrolle des Luftkomforts, zur Brandfrüherkennung wie auch die Gasanalytik zur Steuerung von Produktionsanlagen erfordert für eine umfassende Überwachung und eine lokal zutreffende Regelung die Installation mehrerer EN, deren Messdaten zentral erfasst und ausgewertet werden. Dadurch können die Dynamik von Gas- oder Geruchsströmen im Gesamtsystem erkannt, Störfälle lokalisiert und Ausbreitungsprognosen erstellt werden.

Neben der gasanalytischen Aufgabenstellung und den dafür wichtigen Leistungsmerkmalen der EN sind die Kosten des Systems von entscheidender Bedeutung. Die Anwendung im Verbraucherbereich (Überwachung privater Haushalte) erfordert Herstellungskosten für das Gesamtsystem, die 100 € deutlich unterschreiten müssen. Dies gilt auch für die Überwachung öffentlicher oder gewerblich genutzter Großgebäude, bei der mehrere Messpunkte geringe Kosten des einzelnen EN-Systems erfordern, damit das gesamte Überwachungsnetz finanzierbar bleibt. Allerdings hilft der Absatz größerer Stückzahlen in diesem Anwendungsegment. Darüber hinaus wird ein unkomplizierter Dauerbetrieb, ein niedriger Leistungsverbrauch und ein möglichst geringer Platzbedarf gefordert.

Im Bereich industrieller Produktionsanlagen sind häufig höhere Kosten für eine Überwachung tragbar, ein Sensorsystem unter 500 € Herstellungskosten kann hier durchaus als bereits sehr kostengünstig eingestuft werden. Allerdings sind hier die Anforderungen an die Zuverlässigkeit der Probenahme und der Messung wie auch an die Gasselektivität und die Quantifizierbarkeit meist deutlich höher. Bei einer Produktionsanlage, die an verschiedenen Stellen überwacht werden soll, ergeben sich aber umso engere Preisgrenzen für das einzelne System, je mehr Messstellen eingerichtet werden sollen. Platzbedarf und Leistungsverbrauch sind weit weniger restriktiv zu beurteilen als beim Massenprodukt, und die Bedienung durch Fachpersonal ermöglicht zudem eine anspruchsvollere Handhabung. Während also verglichen mit dem Massenprodukt mehr analytische Leistung abverlangt wird, treten andere Anforderungen eher zurück, solange nur die Aufgabenstellung zuverlässig erfüllt werden kann.

Mit dem Strategieprojekt ELMINA ("Elektronische Mikronasen für Überwachungs- und Regelaufgaben in Gebäuden und Produktionsanlagen") wurde am Forschungszentrum Karlsruhe in institutsübergreifender Zusammenarbeit das Ziel verfolgt, EN auf Basis der Mikrosystemtechnik zu entwickeln, welche zu niedrigen Kosten hohe analytische Leistung bei geringem Leistungsverbrauch und Platzbedarf realisieren. Ausgehend von den bereits entwickelten EN des Instituts für Instrumentelle Analytik auf der Basis von Metalloxid- bzw. SAW-Sensorik (Gassensoren Karlsruher Mikronase KAMINA und SAGAS) sollte auf breiter Front durch Kompaktbauweise der Sensorarrays, Verkleinerung und Umbau der vorhandenen Mikrostruktur, Verbesserung der chemischen Ausrüstung sowie der Aufbau- und Verbindungstechnik und eine hybride Integration der Gassensorenarrays mit der zugehörigen Elekt-

ronik eine neue Generation modulartiger EN-Systeme entstehen, die gasanalytisch chemische Zustände momentan und kostengünstig erfassen sowie diese Information zur Darstellung intelligenter Systeme nutzen kann, um auf Umgebungszustände autonom zu reagieren. Hiermit soll vorrangig eine weite Palette neuartiger gasanalytischer Anwendungen erschließbar gemacht werden, die aufgrund eines ungenügenden Preis/Leistungs-Verhältnisses weder mit klassischer Gasanalytik noch mit Elektronischen Nasen gegenwärtiger Bauart realisiert werden kann. Zusätzlich wird das Verbesserungspotential für bereits bestehende, gasanalytisch geregelte Systeme demonstriert.

Die Entwicklung orientierte sich repräsentativ an drei konkreten Anwendungen, einem Luftqualitätsmonitor als Niedrigpreisprodukt für die Gebäudetechnik, einem Überwachungssystem für die Erdgasverarbeitung sowie einem EN-gestützten Kontrollsystem für chemische Lager- und Produktionsanlagen, in denen zusammen mit anwendungserfahrenen Industrie- und Forschungspartnern die Einsatzfähigkeit der Elektronischen Mikronasen erprobt wurde. Angesichts der Komplexität bestimmter Überwachungsobjekte wurde ein intelligentes Netzwerk für Elektronischen Nasen entwickelt, welches eine netzweite Kontrolle, die Lokalisierung auftretender Störfälle sowie eine Prognose der Ausbreitungsvorgänge ermöglicht.

2 Strategische Bedeutung und Projektziele

Im HGF-Strategieprojekt ELMINA (Elektronische Mikronasen) wurden die im Forschungszentrum Karlsruhe entstandenen Elektronischen Nasen (EN) in Mikrosystembauweise konsequent weiterentwickelt, um insbesondere durch weitere Verkleinerung, gasanalytische Leistungssteigerung und deutliche Reduktion der Kostenfaktoren die breite Einsatzfähigkeit Elektronischer Nasen zu demonstrieren. Vergleichbar mit der durch Verkleinerung und kontinuierlich verbessertem Preis-Leistungs-Verhältnis vervielfachten Verbreitung der Mikroelektronik wird die Anwendung Elektronischer Nasen beträchtlich anwachsen, wenn durch Mikrosystembauweise erhebliche Fortschritte in der analytischen Leistung, der Zuverlässigkeit und nicht zuletzt im Preis erzielt werden. Mit vergleichsweise geringem Aufwand werden dann intelligente Systeme zu realisieren sein, die Energie und Material sparen, inhärenten Umweltschutz bieten und Sicherheit wie Komfort erhöhen.

Dieses Leistungspotential und die außerordentliche Anwendungsvielfalt Elektronischer Nasen für die Multikomponenten-Gasanalytik zur Luftqualitätsbewertung, zur Brandfrüherkennung, für die Brenngas- und Abgaskontrolle zur Steuerung von Verbrennungsvorgängen (bei Heizsystemen wie im Kraftfahrzeug), zur Kontrolle von Lebensmittelprozessen (Aromakontrolle, Frischetests, Verarbeitungssteuerung in der Produktion wie im Haushalt), zur Überwachung von Transport und Umgang mit Gefahrstoffen sowie zur Atemluft- und Körpergeruchsanalyse für medizinische Diagnostik und Therapiekontrolle – um nur einige zu nennen – weisen die weitgreifende strategische Relevanz der Entwicklung Elektronischer Nasen in Mikrosystembauweise aus.

Wesentlicher Gegenstand der Entwicklung war die Weiterentwicklung der gasanalytischen Mikrosysteme in Größe, Struktur und chemischer Ausstattung, um die Empfindlichkeit und Selektivität zu steigern sowie den Energieverbrauch zu senken. Darüber hinaus wurde eine gleichermaßen leistungsfähige wie zuverlässige Probenahmetechnik entwickelt. Zudem war eine hoch integrierte Mess- und Regelelektronik zu realisieren, die ihre Funktion bestens erfüllt und zugleich durch entsprechend preiswerte Massenfertigungsmethoden hergestellt werden kann. Dabei soll die vernetzbare, mikroprozessorgesteuerte Elektronik möglichst vielseitig einsetzbar und auf unterschiedliche Anwendungen anpassbar sein. Auf diese Weise können teure spezifische Einzellösungen aufgrund niedriger Stückzahlen bei einzelnen Anwendungen vermieden werden.

Von besonderer Bedeutung für die Qualität des EN-Outputs war die Entwicklung eines statisch wie dynamisch zuverlässig funktionierenden multivariaten Auswerteverfahrens für die Signalmuster der Sensorarrays, welches die Spezifika der beiden Messprinzipien berücksichtigt und die Daten der beiden Systeme bei der kombinierten Anwendung für eine gemeinsame Verarbeitung angleicht. Schließlich wurde eine intelligente Auswertung der Signale von EN-Netzen ausgearbeitet, die auf einem zentralen Rechner das Luftinventar multilokal und dynamisch analysiert sowie zu erwartende Zustände prognostiziert, um daraus gezielte und vorausschauende Eingriffe in Gebäuden oder Produktionskomplexen ableiten zu können.

3 Ausgangssituation

3.1 Grundlagen

Gassensoren sind chemische Sensoren, die nach allgemein anerkannter Definition ein kleines Instrument zur Umwandlung chemischer Zustände in ein elektrisches Signal darstellen [1]. Deswegen wird ein chemischer Sensor auch häufig als Transducer bezeichnet. Der chemische Zustand, den ein Gassensor erfassen soll, ist die Konzentration eines einzelnen Gases oder einer bestimmten Klasse von Gasen. Klassische Sensoren liefern nur ein einziges elektrisches Signal und können damit prinzipiell auch nur eine einzige Konzentration erfassen. Die Messung voneinander unabhängiger elektrischer Eigenschaften und / oder ein periodischer Wechsel der Betriebsbedingungen [2,3] können das Informationsangebot derart erweitern, dass die Erkennung und Quantifizierung einiger weniger Gase oder Gasklassen möglich ist. Weitaus mehr Informationsinventar weisen Sensorfelder aus vielen unterschiedlichen Gassensoren (sog. Arrays), die sich in ihrem Empfindlichkeitsspektrum unterscheiden, auf. Im Gegensatz zum einparametrischen Einzelsensor, bei dem eine geringe Selektivität die Gasbestimmung in Gemischen erheblich beeinträchtigen kann, ist eine mittlere Selektivität beim Sensorarray von Vorteil, weil die Bandbreite der detektierbaren Gase dadurch entsprechend zunimmt. Solche Arrays werden als Elektronische Nasen (EN) bezeichnet, weil sie ähnlich zur Funktionsweise der menschlichen Nase ein Signalmuster erzeugen, mit dem Gase und Gerüche unterschieden sowie Konzentrationen bestimmt werden können. Dabei ist die EN lediglich hinsichtlich der Signalverarbeitung mit einer menschlichen Nase vergleichbar, während das Messprinzip und damit auch das Empfindlichkeitsspektrum deutlich davon abweichen. Ein Großteil der Anwendungsvielfalt ist nicht als Ersatz der menschlichen Nase durch elektronische Geräte zu verstehen, sondern eher als Ergänzung, beispielsweise bei der Detektion des giftigen Gases CO, für das die menschliche Nase unempfindlich ist, oder bei der Überwachung von Abgasen. Wenn es um den Geruchskomfort von Innenraumluft geht, ist die EN allerdings in der Tat ein Pendant für die menschliche Nase, das dann aufgrund des unterschiedlichen Empfindlichkeitsspektrums einer Kalibration gegen den menschlichen Geruchssinn bedarf.

Einzelne Gassensoren sind schon seit geraumer Zeit Gegenstand von Forschung und Entwicklung [4], und vor allem in Japan wurde bereits vor längerer Zeit deren hoher Gebrauchswert erkannt. In den 60er Jahren erfolgten erste kommerzielle Einsätze, Anfang der 80er Jahre wurden MOS-(Metalloxidhalbleiter)-Gassensoren der Fa. Figaro Engineering Inc. (Japan) als Leckdetektoren für die Brenngasüberwachung in großen Stückzahlen (> 1Mio./Jahr) hergestellt und massenhaft eingesetzt. Wenngleich solche Sensoren kostengünstig sind und in japanischen Haushalten bereits eingesetzt werden, sind die Selektivität, die Stabilität und die Austauschbarkeit dieser Sensoren in vielen Fällen auch heute noch unbefriedigend. Darüber hinaus sind sie als einparametrische Sensoren grundsätzlich nicht für die Unterscheidung von Gasen geeignet. Anspruchsvollere Aufgabenstellungen wie Brandfrüherkennung oder Luftqualitätserfassung können ohne eine qualitative Erkennung verschiedener Gase nicht realisiert werden. Selbst in den einfacheren Anwendungen wie der Lecküberwachung mit nur einem einzigen und außerdem bekannten Zielgas ist eine zufriedenstellende Selektivität bei allen Sensortypen nicht erreicht. Unliebsame Querempfindlichkeiten sind nur durch Diskriminierung von Störgasen oder durch zusätzliche Sensoren zu vermeiden.

Insofern sind Gassensordsysteme gefragt, die ein möglichst hohes Gasunterscheidungsvermögen besitzen. Dies ist mit Multisensordsystemen (Sensorarrays) erreichbar, die auch als Elektronische Nasen (EN) bezeichnet werden und erst in den 80er Jahren Eingang in die Gassensorddiskussion fanden [5]. Auch erste Laborrealisationen wurden vorgestellt [6]. Wenig selektive Gassensoren, meist des gleichen Sensortyps, werden chemisch so variiert, dass sie unterschiedliche Empfindlichkeitsspektren aufweisen, d.h. auf jedes Gas aus einem gegebenen Gemisch unterschiedlich empfindlich reagieren. Ein derart mit geeigneten Sensoren bestücktes Array liefert sowohl für einzelne Gase als auch für Gaskollektive (Gerüche) charakteristische Signalmuster, deren Auswertung Gaserkennung und Quantifizierung erlaubt. Für Sensorarrays wird aus dem Nachteil der begrenzten Selektivität bei einparametrischen Sensoren ein Vorteil, weil dadurch erst die Voraussetzung für eine Vielzahl nachweisbarer und damit auch unterscheidbarer Gase geschaffen wird.

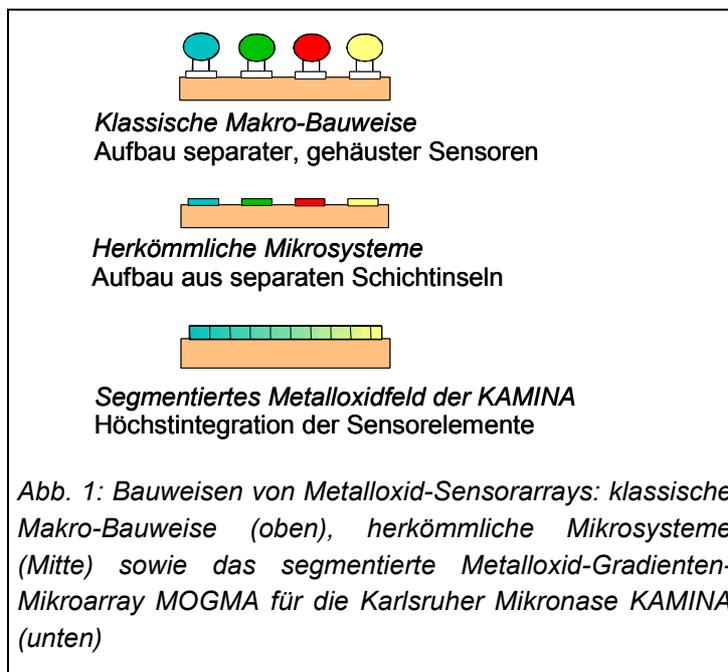
Ein wesentlicher Grund für die hohen Preise kommerzieller Systeme liegt darin, dass die Möglichkeiten und Vorteile, die die Mikrosystemtechnik bietet, gar nicht oder nicht ausreichend genutzt werden. Die angebotenen Gassensordarrays im Makroformat sind Zusammenstellungen einzelner, vorgefertigter Sensorelemente, die auf einen Träger montiert werden, welcher wiederum weit entfernt von der Elektronik platziert ist. Der Fertigungsaufwand wie auch der Platzbedarf sind daher entsprechend groß. Zudem ist eine aufwendige Fluidik zur gleichartigen Heranführung des zu analysierenden Gases an die großräumig verteilten Sensoren erforderlich. Die separate Installation der Sensorelemente bedingt ferner einen unnötig hohen Verbrauch an Heizleistung.

Die ersten kommerziellen Mikrosensordarrays sind kleine Kopien der Makrosysteme, indem sie immer noch einzelne Sensor-Pads einsetzen und die hohen Integrationsmöglichkeiten der Mikrosystemtechnik nicht konsequent nutzen. Mikrointegration und mikrosystemtypische Produktionstechnik bieten zweifellos das geeignete Fundament, Elektronische Nasen nicht nur billiger sondern auch leistungsstärker zu machen, um Akzeptanz für Überwachungs- und Regelaufgaben zu gewinnen. Darüber hinaus sind intelligente Mikrostrukturen gefragt, die nicht die klassische Geometrie der Sensorarrays lediglich verkleinern, sondern vielmehr versuchen, bekannte Defizite der herkömmlichen Sensorgestaltung zu vermeiden.

3.2 KAMINA vor Projektbeginn

Prinzip des Gradientenmikroarrays

Das Messprinzip der Metalloxiidsensorarrays beruht auf der Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit halbleitender Metalloxide von der Gaszusammensetzung. Metalloxiidsensorarrays klassischer Makrobauweise setzen einzeln gefertigte Metalloxiidsensoren ein, die mit Steckern in Fassungen auf einen Träger aufgebracht werden (Abb. 1 oben). Die übliche Verwendung chemisch unterschiedlicher Sensoren zur Differenzierung der Gasselektivität, etwa in Form von verschiedenen Metalloxiden oder gleichen Metalloxiden mit unterschiedlichen Dotierungen, macht eine individuelle Alterung der Arrayelemente unumgänglich. Da das Gasunterscheidungsvermögen auf gas-charakteristischen Signalmustern beruht, die auf Signalrelationen gründen, führt die Alterung bei dieser Art von Sensorarrays zum schleichenden Verlust des Trennvermögens für Gase. Bei Mikroarrays konventioneller Bauart mit separaten Sensorelementen werden die separaten Mikrosensoren ebenfalls mit unterschiedlicher chemischer Ausrüstung zusammengestellt, was die gleichen Probleme individuellen Alterns wie bei der Makrobauweise hervorruft (Abb. 1 Mitte).



Die Karlsruher Mikronase KAMINA basiert dagegen auf einem am Institut für Instrumentelle Analytik des Forschungszentrums Karlsruhe entwickelten neuartigen gassensorischen Metalloxiid-Gradienten-Mikroarray (MOGMA), dessen Arraykonstruktion auf einfachste und deshalb kostengünstige Weise eine besonders hohe Integration der Sensorelemente erreicht (Abb. 2). Die Neuartigkeit der Karlsruher Technologie besteht in der Bauweise des Multisensorfelds, auf nur einem monolithischen Metalloxiidfeld viele Sensoren unterzubringen und unterschiedliche Gasselektivität

durch einfache physikalische Differenzierung zu bewerkstelligen (Abb. 1 unten). Das Metalloxiidfeld wird durch parallele Elektrodenstreifen in Sensorsegmente unterteilt, die durch Gradiententechnik in ihren gassensorischen Eigenschaften differenziert werden. Ein kontrollierter Temperaturgradient in Kombination mit einer Dickevariation einer über der Metalloxiidlage aufgetragenen Membranschicht sorgt für eine Sensorreaktion, die von Segment zu Segment graduell variiert (siehe Abb. 3), so dass einzelne Gase oder auch Gaskollektive wie Gerüche charakteristische Leitfähigkeitsmuster erzeugen. Diese sind Grundlage der gaserkennenden Eigenschaften des Multisensorfelds.

Am IFIA wurde eine Kleinserienfertigung von 10 mm * 12 mm großen Gassensorchips mit 40 Sensorsegmenten und zwei Temperaturfühlern auf der Frontseite sowie vier Heizmäandern auf der Rückseite aufgebaut, die mit Dünnschichtverfahren arbeitet. Grundmaterial waren vor Projektbeginn beidseitig oxidierte Siliziumscheiben (Substratdicke 375 µm) in 3"- bzw. 6"-

Größe, auf denen 26 bzw. 122 Gassensorchips gleichzeitig prozessiert werden können. Zur Herstellung des Metalloxidfelds, der Elektroden- und der Heizstruktur werden HF-Sputterverfahren eingesetzt, wobei einfache Schattenmaskentechnik für die laterale Strukturierung der deponierten Schichten sorgt. Die dafür eingesetzten Masken werden am IFIA strukturell ausgearbeitet und am IMT gefertigt. Die Heizmäander wie auch die Elektroden zur Unterteilung des Metalloxidfilms werden für eine gute elektrische Leitfähigkeit und aufgrund hoher Korrosionsfestigkeit aus Platin hergestellt. Die Dicke dieser Platinbeschichtung beträgt $0.5\ \mu\text{m}$ auf der Elektrodenfeldseite und $1.5\ \mu\text{m}$ auf der Seite der Heizmäander.

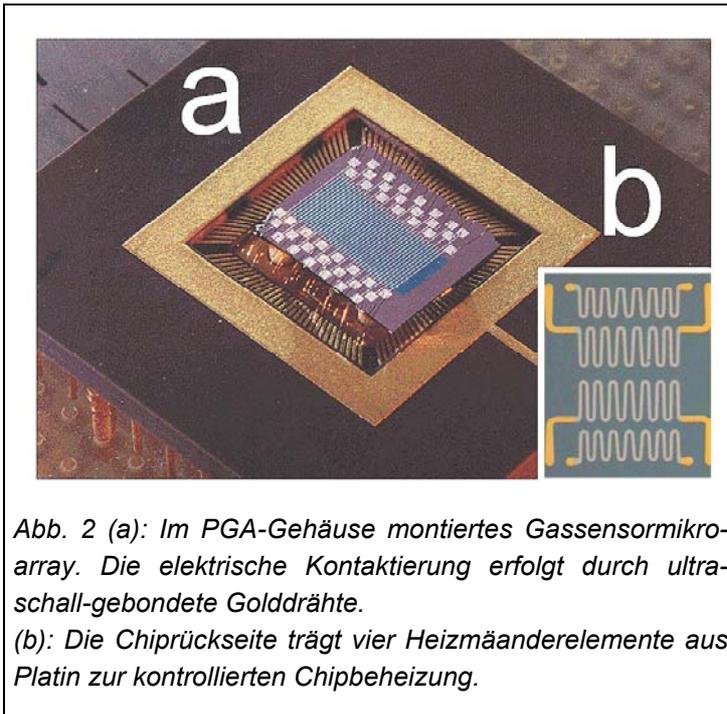


Abb. 2 (a): Im PGA-Gehäuse montiertes Gassensormikroarray. Die elektrische Kontaktierung erfolgt durch ultraschallgebundene Golddrähte.

(b): Die Chiprückseite trägt vier Heizmäanderelemente aus Platin zur kontrollierten Chipbeheizung.

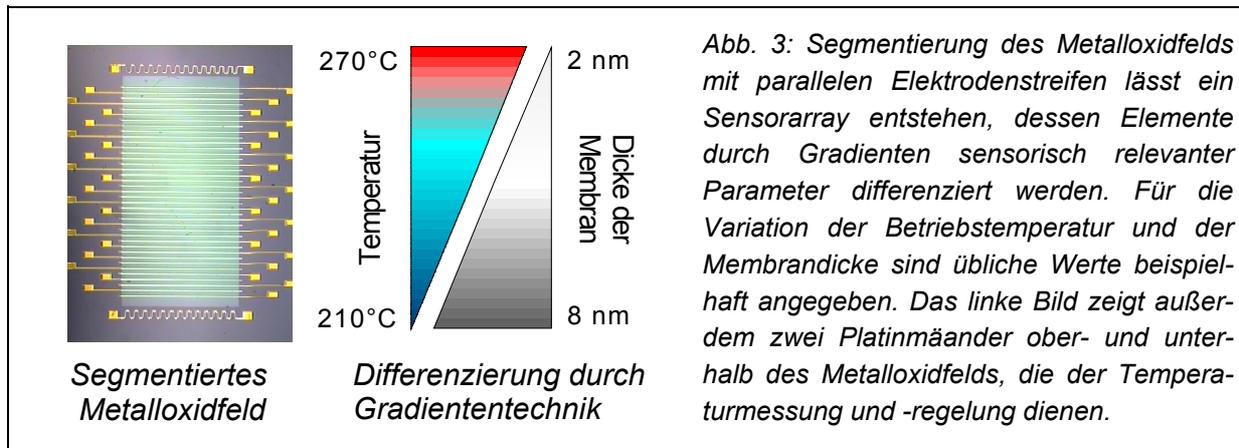
Nach Vereinzelung der Chips, deren Montage auf einen sog. PGA-Träger (Abb. 2) und beidseitiger elektrischer Kontaktierung durch Ultraschallbonden mit Golddrähten (Durchmesser $25\text{-}50\ \mu\text{m}$) erfolgt, wird durch ionenstrahlgestützte Gasphasenabscheidung (IBAD = Ion Beam Assisted Deposition) die nanometerdicke SiO_2 -Keilmembran als abschließende Schicht auf dem Mikroarray abgeschieden. Durch die speziellen Beschichtungsbedingungen wird eine kompakte und dennoch gaspermeable SiO_2 -Schicht erzeugt, deren Schichtdicke üblicherweise im Bereich von $2\ \text{nm}$ bis $20\ \text{nm}$ variiert. Für die Gasdetektion

finden vor Projektbeginn SnO_2 (mit und ohne Platindotierung) bzw. undotiertes WO_3 Verwendung.

Der Aufbau des MOGMA hat entscheidende Vorteile gegenüber den herkömmlichen Makro- oder Mikrokonstruktionen von Gassensorarrays. Es ist sehr kostengünstig herstellbar, weil das Aufbringen der Elektrodenstruktur in einem einzigen Fertigungsschritt das gesamte Array entstehen lässt. Für die gassensitive Schicht sowie für die Gradientenmembran wird jeweils nur ein Material eingesetzt. Ferner ist das Gradienten-Mikroarray durch die physikalische Differenzierung keiner wesentlichen sensorindividuellen Alterung unterworfen, so dass die Signalrelationen selbst bei chemischer Alterung des Sensormaterials erhalten bleiben und damit das Gasunterscheidungsvermögen hohe Stabilität besitzt.

Die Differenzierung durch das Gradientenprinzip hat weitere wesentliche Vorteile. Zum einen wird eine Zuverlässigkeitsprüfung der Sensorsegmente ermöglicht, da der graduelle Unterschied der sensorischen Eigenschaften Fehlverhalten einzelner Sensorsegmente sofort erkennbar macht. Zum anderen erlaubt der kontinuierliche Verlauf der Widerstände von Sensorsegment zu Sensorsegment eine einfache Rauschreduktion durch Glättung und damit günstigere Nachweisgrenzen durch das verbesserte Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Dazu ist keine Mehrfachmessung mit verlängerter Messzeit wie bei der herkömmlichen Bauweise des

Arrays aus separaten Sensorelementen notwendig. Schließlich ist die mechanische Stabilität hoch, weil das gesamte Sensorarray monolithisch aufgebaut ist.



Der **Fertigungsprozess** – wie er am Institut für Instrumentelle Analytik in kleiner Stückzahl gehandhabt wird – verläuft in fünf Stufen. Die Abscheidung des Metalloxydfelds sowie die Metallisierung zur Erzeugung der Elektroden, Temperatur-Messstreifen und Heizmäander erfolgt mittels HF-Sputtern. Für die Abscheidung der wenige nm dünnen SiO₂-Gradientenmembran kommt eine ionenstrahlgestützte Gasphasenabscheidung zum Einsatz. Die Fertigungsstufen sind im einzelnen:

1. Aufbringung eines Metalloxydfilms durch HF-Reaktivsputterprozess
2. Erzeugung von Elektrodenstrukturen, Temperatur-Messstreifen und Heizmäander-Strukturen aus Platin (Metallisierung) durch HF-Sputterprozess
3. Vereinzelung, Gehäusemontage und elektrische Kontaktierung
4. Beschichtung mit SiO₂-Membran durch ionenstrahlgestützte Gasphasenabscheidung
5. Abschließende sensorische Prüfung nach Konditionierung durch mehrtägiges Tempern

Beim **HF-Sputterprozess** (Abb. 4) wird im Sputtergas (Inertgas wie Ar oder Reaktivgas wie O₂) bei Drücken zwischen 10⁻³ und 10⁻² mbar eine Gasentladung erzeugt. Im elektrischen Feld zwischen Kathode und Substrat werden die Gasionen beschleunigt und treffen mit einigen keV auf das Target, wobei Atome und Molekülfragmente abgelöst werden. Das zerstäubte Material scheidet sich in der Randzone der Gasentladung auf dem Substrat in dünnen Schichten ab. Zum Zerstäuben von elektrisch schlecht leitenden Materialien wird ein Hochfrequenzfeld (f = 13,56 MHz) angelegt, da beim DC-Verfahren durch die positive Aufladung des Targets der Zerstäubungsprozess zum Erliegen kommen würde. Zur Erhöhung der Abscheiderate wird beim Magnetron dem elektrischen Feld der Glimmentladung ein magnetisches Feld durch Permanentmagnete hinter der Kathodenplatte überlagert. Dadurch werden die Elektronen in der Nähe der Targetoberfläche konzentriert, der Ionisationsgrad des Plasmas steigt und die Erosion des Targets nimmt zu.

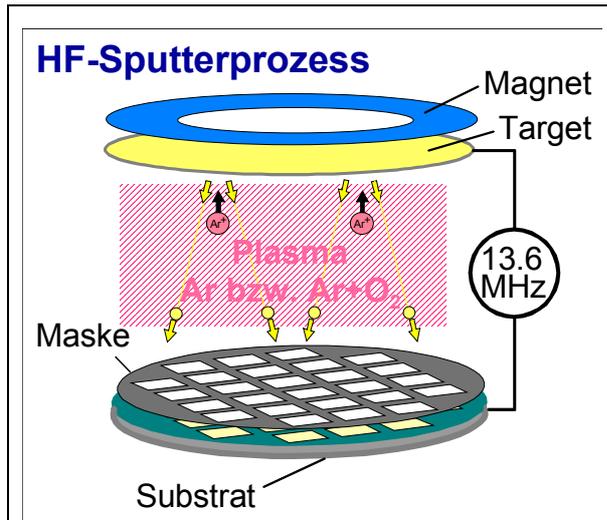


Abb. 4: Prinzip des HF-Sputterprozesses zur Abscheidung des gassensitiven Metalloxids (HF-Reaktivsputterprozess mit sauerstoffhaltigem Sputtergas, $\text{Ar}+\text{O}_2$) sowie der Metallstrukturen aus Platin (Elektroden, Temperatur-Messstreifen und Heizmäander; HF-Sputterprozess mit Inertgas Ar).

Nicht immer kann das Targetmaterial unter Erhalt der vorgegebenen Stöchiometrie übertragen werden. Die Abscheidung von Oxiden entsprechend der Targetzusammensetzung gelingt jedoch nur durch Reaktivsputtern, d.h. mit sauerstoffhaltigem Sputtergas (z.B. Ar/O_2 80/20 Vol%).

Mit **Ionenstrahl-gestützter Gasphasen-abscheidung** (IBAD = Ion Beam Assisted Deposition) wurden bislang ausschließlich Membranen aus SiO_2 für die Multisensorchips hergestellt. IBAD ermöglicht die kontrollierte Abscheidung von SiO_2 -Schichten mit einem Dickegradienten im Bereich von wenigen nm. Die Methode beruht auf der Aktivierung einer auf dem Substrat adsorbierten Vorläufersubstanz (Precursor) durch Beschuss mit einem Ionenstrahl. Auf diese Weise wird das zur SiO_2 -Erzeugung als Precursor eingesetzte Phenyltriethoxysilan

(Phenyl-TEOS) zu einer SiO_2 -Schicht unter Bildung gasförmiger Nebenprodukte umgesetzt.

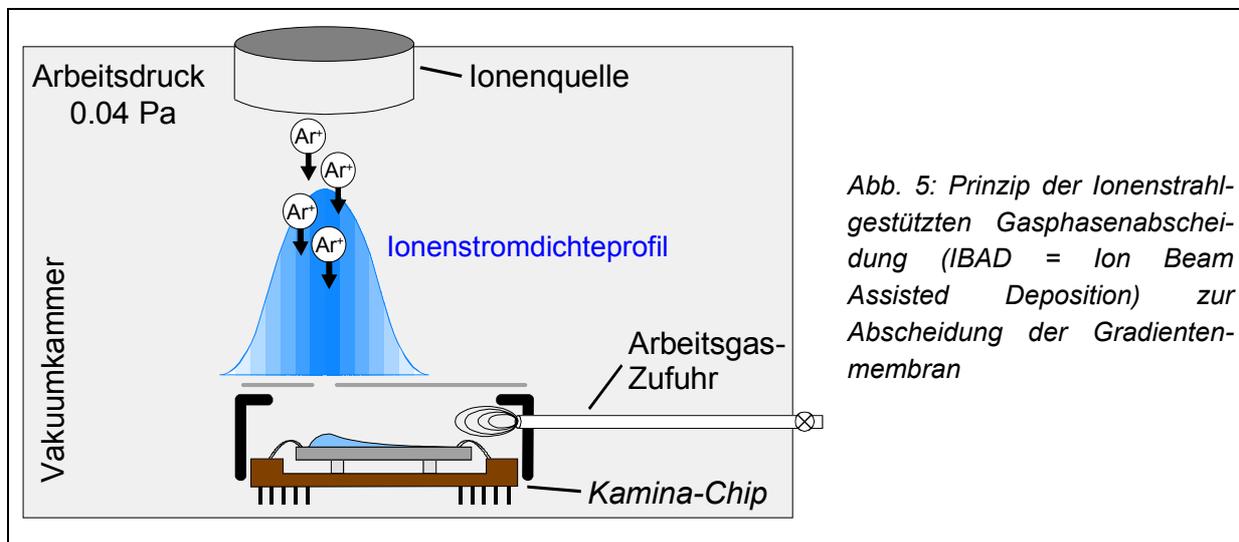


Abb. 5: Prinzip der Ionenstrahl-gestützten Gasphasenabscheidung (IBAD = Ion Beam Assisted Deposition) zur Abscheidung der Gradientenmembran

Die Umsetzung der Vorläufersubstanz erfolgt durch Beschuss mit Argonionen der Energie 1 bis 5 keV bei einem Partialdruck von wenigen Millibar. Die Umsetzung des gasförmigen Phenyl-TEOS zu einer räumlich vernetzten SiO_x -Struktur mit eingelagertem Kohlenstoff gelingt bereits bei Raumtemperatur. Durch thermische Nachbehandlung bei 300°C wird die kohlenstoffhaltige SiO_x -Struktur vollständig zu SiO_2 umgesetzt und eine gasdurchlässige, kohlenstofffreie Schicht erhalten. Durch Steuerung des Strahlprofils des anregenden Ionenstrahls lässt sich eine lateral kontrolliert inhomogene Gradientenmembran abscheiden (Abb. 5) und damit die Gasselektivität und das Gasunterscheidungsvermögen des Multisensor-

chips gezielt steuern. Ein wesentliches Ziel des Projekts bestand darin, eine Gradientenmembran aus Al_2O_3 herzustellen und dafür den IBAD-Prozess entsprechend auszuarbeiten.



In Abb. 6 ist der Entwicklungsstand der **Betriebselektronik** für das Metalloxid-Gradienten-Mikroarray vor Projektbeginn dargestellt. Hier bestanden die Ziele des ELMINA-Projekts darin, den Platzbedarf der Betriebselektronik zu verkleinern und gleichzeitig deren Herstellung kostengünstiger zu gestalten.

Abb. 6: Entwicklungsstand der Betriebselektronik für das Metalloxid-Gradienten-Mikroarray vor Projektbeginn; Betriebsgerät mit angehobenem Sensorkopf (links) sowie das darin befindliche Platinengerüst (rechts).

3.3 SAW-System vor Projektbeginn

Das SAW-System nutzt die hohe Empfindlichkeit von akustischen Oberflächenwellen (SAW, Surface Acoustic Wave) im UHF-(Ultrahochfrequenz-)Bereich bezüglich Masseanlagerung aus. Ein SAW-Sensor besteht aus einem piezoelektrischen Substrat, auf das Interdigitalwandler (IDT, Interdigital Transducer) aufgebracht werden (Abb. 7). Ein IDT ist eine planare Elektrodenstruktur, die beim Anlegen einer elektrischen Wechselspannung aufgrund des

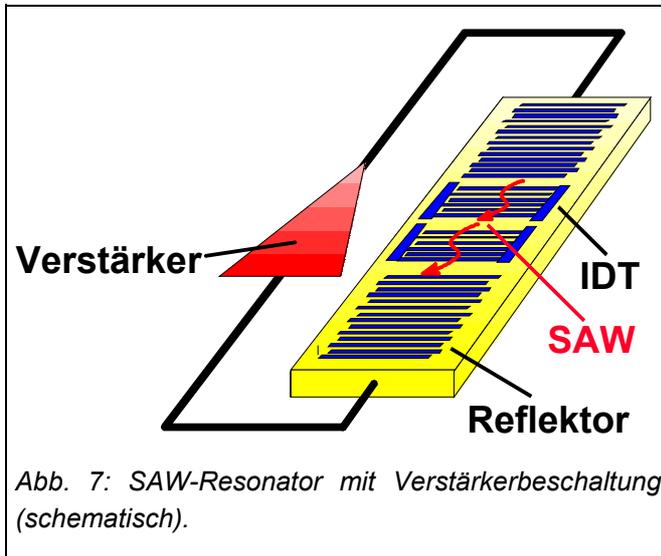


Abb. 7: SAW-Resonator mit Verstärkerbeschaltung (schematisch).

piezoelektrischen Effekts im Substrat eine SAW erzeugt bzw. eine empfangene SAW wieder in eine Wechselspannung umwandelt. Im Falle eines SAW-Resonators wird eine stehende SAW erzeugt, die mithilfe von IDTs zwischen planaren Reflektorstrukturen angeregt wird. Im UHF-Bereich können schon kleinste relative Änderungen der Resonanzfrequenz von $< 10^{-7}$ gemessen werden. Bei geeignetem Sensordesign reicht dies zur Detektion einer Masseanlagerung von weniger als einem pg/mm^2 aus.

Im bisherigen SAW-Sensorkopf wurden handelsübliche SAW-Resonatoren vom Typ Siemens/ESCOM R2632 verwendet (Abb. 8). Diese Bauteile wurden ursprünglich für Fernbedienungsanwendungen entwickelt. Sie arbeiten bei einer Frequenz von 433,9 MHz, sind in



Abb. 8: Der SAW-Sensorkopf vor Beginn des ELMINA-Projekts.

kleine Gehäuse (Typ TO39) geklebt und mittels feiner Bonddrähte elektrisch kontaktiert. Die Gehäuse werden einfach über Steckkontakte angeschlossen, wodurch sich das Bauteil leicht auswechseln lässt. Dies war auch einer der Hauptgründe für die Auswahl des R2632-Resonators für das SAW-System. Für die Anwendung als Sensor wurde das Gehäuse geöffnet und eine chemisch selektive Polymerbeschichtung für die Analytsorption aufgebracht. Acht SAW-Resonatoren mit verschiedenen Polymerschichten wurden dann in einem gemeinsamen Sensorkopf gemessen kombiniert. Ein neuer, ungeöffneter Sensor diente als Referenz.

Im Laufe des ELMINA-Projekts wurde jedoch deutlich, dass der Klebstoff unter den Sensoren einen Konkurrenzabsorber für die Polymerschichten darstellte und die Sensordynamik negativ beeinflusste. Des Weiteren war das Probevolumen im Sensorbereich maßgeblich durch das TO39-Gehäuse bestimmt und mit jeweils $80 \mu\text{l}$ pro Sensor unnötig groß, was sich

bei geringen Gasflussraten ebenfalls ungünstig auf das Ansprechverhalten der Sensoren auswirkte. Bei Austausch der Sensoren musste das TO39-Gehäuse mit entsorgt werden, was einen zusätzlichen Kostenfaktor bei der Wartung der Module darstellte.

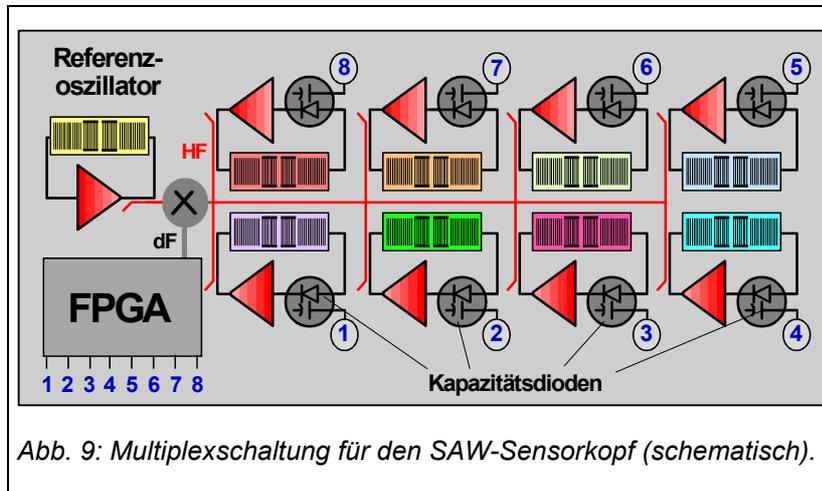


Abb. 9: Multiplexschaltung für den SAW-Sensorkopf (schematisch).

Der Sensorkopf beinhaltete auch die Elektronik, die für jeden SAW-Resonator einen miniaturisierten Oszillator-schwingkreis enthielt (Abb. 9). Nach Differenzbildung mit dem ungeöffneten Referenz-Sensor musste von der Elektronik nur noch das niederfrequenterere Differenzsignal ausgegeben werden. Die elektrische Ansteuerung der Sensoren erfolgte über

eine Multiplextechnik der UHF-Oszillatoren, welche eine weitere Miniaturisierung des Systems erlaubte. Das Auslesen aller acht beschichteten Sensoren erfolgte einmal pro Sekunde. Der Sensorkopf enthielt gefräste Gaskanäle, über die die Sensoren in Serie beprobt wurden.

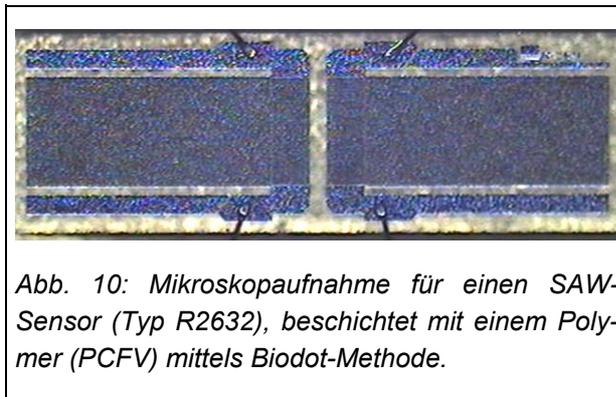


Abb. 10: Mikroskopaufnahme für einen SAW-Sensor (Typ R2632), beschichtet mit einem Polymer (PCFV) mittels Biodot-Methode.

Die Beschichtung der SAW-Sensoren geschah mit dem Biodot-Verfahren. Dies ist ein Sprühverfahren, bei dem ein feiner Nebel aus Tröpfchen der jeweiligen Polymerlösung erzeugt und auf dem Sensor abgeschieden wird. Dies führte zu akzeptablen Schichten, die jedoch aufgrund der Tröpfchengröße feinkörnig strukturiert waren. Da diese Strukturen immer noch größer waren als die Wellenlänge der SAW,

resultierte daraus ein zusätzlicher Beitrag zur Schalldämpfung des Bauteils. Dies begrenzte die maximal erreichbare Dicke der abgeschiedenen Polymerschichten. Einen Eindruck von der mit der Biodot-Methode erreichbaren Schichtqualität gibt Abb. 10.

4 Ergebnisse

4.1 Institut für Instrumentelle Analytik (IFIA)

**Dr. M. Rapp, Dr. F. Bender, Dr. K. Lubert, A. Voigt,
Dr. J. Goschnick, Dr. M. Frietsch, Dr. T. Walter,
Dr. C. Arnold, Dr. D. Häringer**

4.1.1 Aufgaben im Rahmen des Projekts

Die Schwerpunkte des IFIA bestanden in der Weiterentwicklung der chemischen und strukturellen Ausrüstung der Sensormikrosysteme Karlsruher Mikronase KAMINA auf Metalloxid-Basis (MOX) bzw. SAGAS auf SAW-Basis (Surface Acoustic Wave) zur Steigerung der analytischen Leistung und zur Verringerung des Energieverbrauchs für die Beheizung. Darüber hinaus sollte eine Probenahmetechnik und eine chemometrische Datenverarbeitung für die repräsentativen Anwendungen Raumluft- und industrielle Produktionsüberwachung erarbeitet werden. Ein weiteres wichtiges Ziel neben der Leistungssteigerung und der Energieverbrauchs-Minimierung ist auch die Senkung der Gesamtkosten der beiden Sensorensysteme, um eine möglichst breite Akzeptanz dieser Elektronischen Nasen (siehe Kap. 2) zu erreichen.

Die Entwicklung neuer gassensitiver Metalloxid- und Polymer-Schichten bzw. die Weiterentwicklung zu Projektbeginn bereits vorhandener Schichten, deren chemische (Auswahl des geeigneten Basismaterials und gegebenenfalls einer Dotierung) und morphologische (Ausarbeitung einer geeigneten Träger- und Kontaktierungstechnik) Optimierung sowie letztlich deren Anpassung an die vorgesehenen Anwendungen hinsichtlich Selektivität, Sensitivität und Langzeitstabilität standen dabei im Mittelpunkt. Wesentliche Voraussetzung für eine leistungsfähige Gassensorik ist zudem eine geeignete Probenahmetechnik (Gastransport, Filtertechnik). Deren Entwicklung und Optimierung machte daher ebenfalls einen erheblichen Teil der Arbeiten am IFIA aus. Außerdem wurden effiziente Datenaufbereiteroutinen und Auswerteverfahren zur Transformation der Signalmuster in qualitative und quantitative Analysen von Einzelgasen oder Gaskollektiven entwickelt. Für das Kombigerät SAMONA – der Kombination der beiden Gassensor-Mikroarrays auf MOX- und SAW-Basis – wurde darüber hinaus eine Datenanpassung und nachfolgende Datenvereinigung ausgearbeitet, die der Unterschiedlichkeit der Messgrößen der beiden Sensorsysteme (Frequenz und elektrischer Widerstand) Rechnung trägt.

4.1.2 Surface-Acoustic-Wave-Mikroarray (SAWMA)

Im Rahmen des ELMINA-Projekts wurden am SAW-System folgende Entwicklungsfelder bearbeitet:

- Entwicklung und Einsatz neuartiger Sensordesigns
- Etablierung neuer Verfahren für die Sensorbeschichtung
- Untersuchung neuer Materialien für die Sensorbeschichtung
- Miniaturisierung von Gehäuse und Sensorkopf, Entwicklung eines Mikroarrays
- Entwicklung einer geeigneten Voranreicherungsstufe
- Entwicklung tragbarer Analysegeräte
- Durchführen von Tests zur Evaluierung der Analyseleistung des Geräts und zur Optimierung der Entwicklungsparameter
- Aufbau eines Moduls zur Integration mit dem MOGMA-Gerät in ein gemeinsames Messsystem

Die im einzelnen durchgeführten Maßnahmen und erzielten Ergebnisse sind in den folgenden Unterabschnitten aufgeführt.

4.1.2.1 Aufbau und Ausrüstung des SAW-Mikroarrays

Entwicklung und Miniaturisierung von Sensorkopf und Gehäuse

Bei der Konzeption des zukünftigen SAW-Mikroarrays (SAWMA), das einen Teil der späteren SAW-Metalloxid-Mikronase (SAMONA) darstellt, verdienen speziell die zu erwartenden Temperaturflüsse eine besondere Betrachtung. Hierfür wurde ein empirisches Temperaturbilanzschema entwickelt, das als Richtschnur für den weiteren Aufbau von SAWMA, die Auswahl der hierfür verwendeten Materialien und deren Dimensionierung dient. Bei der Genauigkeit der Thermostatisierung muss in absteigender Reihenfolge Wert gelegt werden auf das Polymer als sensitive Substanz, das SAW-Mikroarray selbst und zuletzt auf die HF-Elektronik. Die Polymertemperatur lässt sich in erster Linie über die Temperatur des Messgases und in zweiter Linie über die des SAW-Mikroarrays festlegen. Die HF-Elektronik braucht nur einem relativ konstanten Temperaturgradienten ausgesetzt zu sein. Aus diesen Überlegungen folgt, dass das Temperatur-einstellende Peltierelement möglichst direkt mit dem Probenraum sowie mit dem Mikroarray verbunden sein sollte und erst in zweiter Linie mit der Elektronik.

Parallel hierzu wurden neue Verfahren zur elektrischen Kontaktierung eines zukünftigen SAW-Mikroarrays erprobt. Hierbei konnte gezeigt werden, dass eine *kapazitive Kopplung* der HF-Signale an den SAW-Transducer prinzipiell realisierbar ist. Für SAWMA ergeben sich damit weitreichende Vorteile und Konsequenzen:

- Bonddrähte werden nicht mehr benötigt
- Mikroarray integrierbar mit Elektronik *bei gleichzeitiger Auswechselbarkeit*
- Uneingeschränktes Aufbringen sensitiver Beschichtungen *vor* Montage
- Upside-down Lagerung des Mikroarrays
- Kleinstmögliches Probevolumen
- Ideale Kopplung des Wärmeflusses zum Peltierelement

Das erste Konzept für das SAWMA beruhte auf dem Design eines einzigen SAW Multichip Arrays, bei dem 8 Sensorstrukturen auf einem Quarzsubstrat konzipiert wurden, das auf einer mit kapazitiven Koppelstrukturen und einem gefrästen Gaskanal versehenen Trägerplatine aufliegt. Bei IPE wurde ein solches Funktionsmuster auf Basis von einzelnen auf einer Dickschicht-Hybridschaltung verklebten und gebondeten SAWs gefertigt. Aus Gründen der Wirtschaftlichkeit bei der Produktion von SAW-Sensoren (Sensor-Einzelausfall bedingt Wegwerfen des gesamten Multichip-Arrays) wurde diese Variante wieder fallengelassen. Statt dessen wurden zum Test der kapazitiven Kopplung und zur fluidischen Charakterisierung im IFIA Koppelplatinen für jeweils unterschiedliche Sensorbauelemente entwickelt, die das analytische Potential des zukünftigen Mikroarrays 1:1 abbilden und mit der bisherigem Sensorkopfelektronik betrieben werden können.

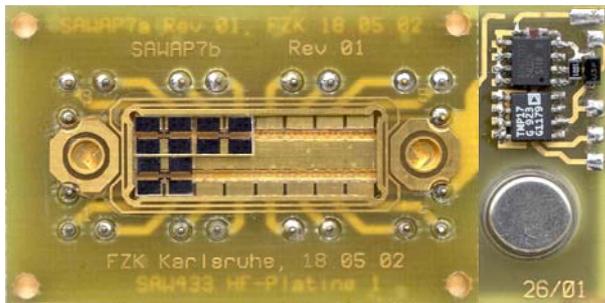


Abb. 11: Sensorchip-Adapter (6 cm x 3 cm) mit 3 (von 8) eingelegten Sensorchips, 1 gekapselter Referenz-SAW, Temperatursensor und EEPROM.

Mit diesen Adaptern war es möglich, Erfahrungen in der Aufbau- und Verbindungstechnik (Kleben, Abdichten, Gasanschlüsse), in der HF-Layoutführung und in der kapazitiven Kopplung zu gewinnen. Die Fluidik besteht aus 2 parallelen vergoldeten Fräskanälen mit insgesamt 80 μl Gasvolumen. Die Gaszuführung bzw. der Auslass geschieht über auf die Fluidanschlüsse montierte Teflon-Dichtelemente, die in metallische Gasanschlüsse im Sensorkopf übergehen. Die Sensor-Chips werden über eine PTFE/NBR Verbunddichtung fixiert und nach außen druckdicht (2 bar) über eine segmentierte Rahmendichtung abgedichtet.

Der Adapter wird von einer externen Leiterplattenfirma als doppelseitige vergoldete FR4 Platine gefertigt und enthält jeweils 2x4 Sensorchips, einen EEPROM, auf dem Sensorarbeitspunkte und Sensorkopfkennung gespeichert werden, und einen Temperatursensor zur Temperaturregelung.

Gesamtkonzept SAWMA

Die Erfahrungen in Betrieb und Aufbau der Koppeladapter fließen in die Entwicklung SAWMA Chip Array mit integrierter HF-Elektronik ein. Es ergibt sich folgendes Gesamtkonzept für das SAWMA:

Die Leistungsaufnahme dieser Gesamtkonzeption kann durch eine neue Schaltungstechnik der Oszillatoren der HF-Elektronik von bisher 1,2 W auf 0,3 W verringert werden. Die Thermostatisierung mittels Peltierelement erfolgt direkt auf der Rückseite der Sensor-Chips über eine 1 mm dünne Dichtung, die eine leistungseffizientere Thermometrie ermöglicht im Vergleich zur Ausgangssituation, bei der der gesamte Sensorkopf thermostatisiert wurde.

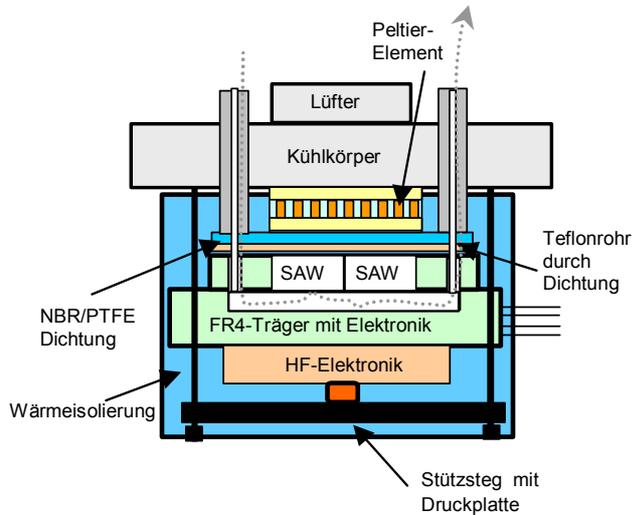


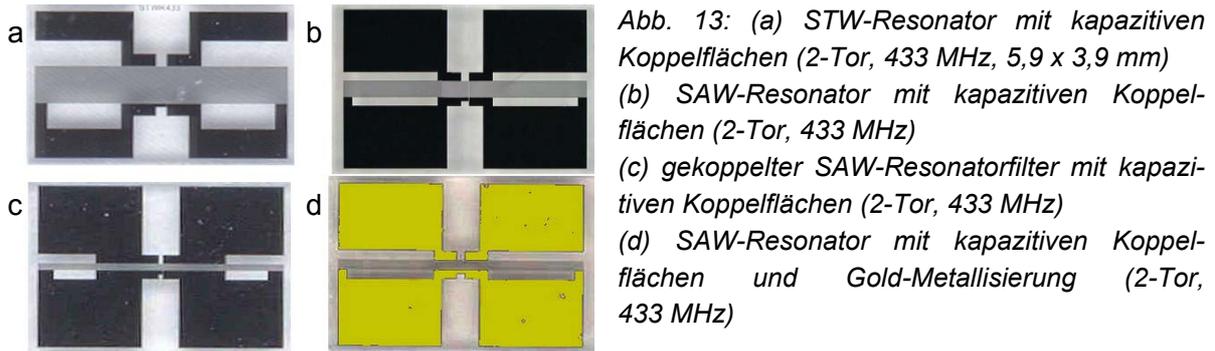
Abb. 12: Schema des SAWMA-Gesamtkonzepts.

Die Hochfrequenzplatine mit Fluidkanal und eingelegten SAW Sensor-Chips wird mittels eines Montagestegs mit einem kostengünstigen CPU Kühlkörper verschraubt. Der Stützsteg hat in der Mitte eine nichtmetallische Druckplatte, welche den Flächen-Anpressdruck der NBR/PTFE Dichtung kompensiert und somit eine Durchbiegung der FR4-Platine verhindert. Die Gasanschlüsse werden zur mechanischen Entlastung der HF-Platine im Kühlkörper integriert und dichten ebenfalls über die NBR/PTFE Dichtung auf der Platinenoberfläche ab. Der Gesamtaufbau enthält noch ein HF-dichtes Blechgehäuse mit Wärmeisolation zur Kompensation von Umgebungstemperaturschwankungen und Luftströmungen.

Neuartige Sensordesigns

Für Anforderungen der Gassensorik wurde in Zusammenarbeit mit dem Institut für Festkörperphysik in Sofia, Bulgarien, ein spezielles STW (Surface Transverse Wave) Resonatorbauteil für die Anwendung in der chemischen Sensorik entwickelt. Die Erwartungen waren eine größere Massenempfindlichkeit und geringere Dämpfungszunahme bei Beschichtung durch die höhere Schallgeschwindigkeit und den verwendeten Wellentyp (Schernoden).

Gleichzeitig sollte mit diesen Bauteilen eine neue AVT Technik getestet werden, bei der die Sensorchips nicht verbondet, sondern kapazitiv an eine Oszillatorelektronik angekoppelt werden sollten. Ziel dabei war der Aufbau eines miniaturisierten Arrays mit geringstem Probevolumen ohne unerwünschte Absorber im Probenraum, wie z.B. ein Montagekleber. Speziell für dieses Bauteil wurde Mitte 2001 ein spezieller oben beschriebener Chip-Adapter entwickelt. Damit ausgerüstete "alte" Sensorköpfe zeigen nun hervorragende Signaldynamiken (siehe unten). Die Erwartungen bezüglich einer merklichen Steigerung der intrinsischen Sensitivität und einer besseren Beschichtbarkeit dieser Bauteile konnten allerdings nicht erfüllt werden. Aus diesem Grunde wurden in 2002 weitere Sensordesigns (ein neues Resonator- und ein Resonatorfilter-Design) entwickelt, aufgebaut und getestet, die dem Standard-SAW-Prinzip näher stehen, jedoch die spezielle Anschlussgeometrie der Pads für kapazitive HF-Kopplung aufweisen.



Die verschiedenen für ELMINA in Betracht gezogenen Sensordesigns können mit einer am Institut existierenden Beschichtungsanlage charakterisiert werden. Dabei wird im Vakuum ein Polymer (Parylen-C) abgeschieden, das oft als Schutzschicht oder Haftvermittler für die Sensoren dient. Für diese Anlage wurde eine geeignete Software entwickelt, die es ermöglicht, Frequenz und Dämpfung eines Sensors während der Beschichtung on-line aufzuzeichnen und mit der gleichzeitig durch einen Schwingquarz gemessenen Polymerschichtdicke zu korrelieren. Dadurch können Aussagen über die Masseempfindlichkeit des Sensors und seine Dämpfungstoleranz gewonnen werden.

Die Resultate sind für die vier verschiedenen Sensordesigns in Abb. 14 zusammengestellt. Dabei handelt es sich um ein Scherwellendesign (STW), zwei Oberflächenwellendesigns auf einem Sensorchip (SAW_neu) bzw. in einem Metallgehäuse (SAW_alt) sowie ein neuartiges Oberflächenwellendesign (Coupled Resonator Filter, CRF). Alle Bauteile haben etwa die gleiche Startfrequenz (um 433 MHz).

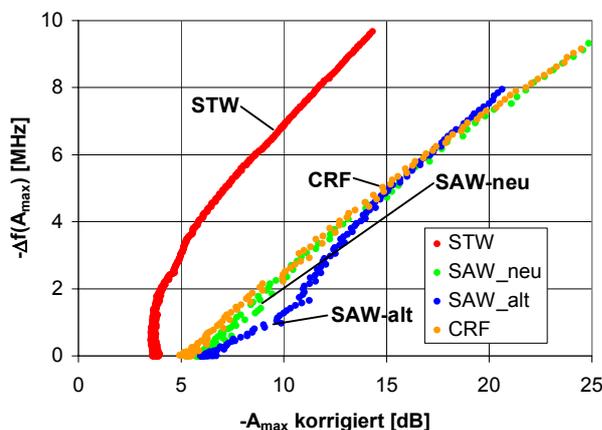


Abb. 14: Frequenzänderung Δf und Verlauf der Dämpfung A_{\max} für vier Sensordesigns während der Beschichtung mit Parylen-C.

Die gemessene Frequenzänderung $-\Delta f$ ist dabei ein Maß für die Polymerschichtdicke und bestimmt somit die erreichbare Masseempfindlichkeit des Sensors; eine hohe Dämpfung A_{\max} lässt dagegen ein hohes Signalrauschen erwarten. Wie das Diagramm zeigt, verträgt bei gleicher Dämpfung das STW-Design die größte Frequenzänderung und besitzt damit potentiell die größte Masseempfindlichkeit. Jedoch sind prinzipiell alle Designs für die eingesetzte Oszillatorschaltung verwendbar, die bis zu 20 dB Dämpfung ausgleichen kann.

Das STW-Design arbeitet allerdings nur bei einer Transmissionsphase um 0° . Der dadurch in unserer integrierten HF-Elektronik (180° Phase) benötigte Phasenschieber erzeugt eine

zusätzliche Einfügedämpfung, die den nutzbaren Dämpfungsbereich der STW-Bauteile bei Beschichtung und Beprobung leider deutlich einschränkt. Aus diesem Grunde wurden viele Messungen stattdessen mit dem SAW-Sensorchip durchgeführt, der bei einer Transmissionsphase von 180° arbeitet und somit keinen Phasenschieber benötigt.

Das Goldbauteil wurde im Hinblick auf eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit gegenüber den Aluminiumbauteilen entwickelt. Es zeigt im noch während der Projektlaufzeit erfolgten ersten Design-Iterationsschritt jedoch noch unbefriedigende elektrische und sensorische Charakteristiken, die weitere Design-Iterationsschritte nötig machen.

Beschichtungsverfahren

Da für das Sensorarray ursprünglich ein Konzept verfolgt wurde, das die Verwendung von mehreren SAW-Sensoren auf einem einzigen Chip vorsah, wurde für das Beschichten dieses Chips mit entsprechend vielen verschiedenen Polymerschichten ein Verfahren gesucht, das eine laterale Ortsauflösung des Beschichtungsvorganges ermöglicht. Zunächst wurde deshalb das Microdrop-Verfahren eingesetzt, das mit einer Lösung der betreffenden Substanz arbeitet und diese mit einem piezoelektrischen Dispensionsprinzip in Form eines Strahles von Mikrotröpfchen auf die Sensoren aufbringt. Da die Strahlbreite nur etwa $30 - 70 \mu\text{m}$ beträgt, muss der Strahl mäanderförmig über das SAW-Bauelement laufen. Dies geschieht mit einer Positioniereinheit, welche die Dispenser entsprechend verfährt. Die Positioniergenauigkeit hierbei liegt bei etwa $10 \mu\text{m}$. Abb. 15 zeigt links die Mikroskopaufnahme einer auf diese Weise hergestellten Schicht eines Polymers (PCFV).

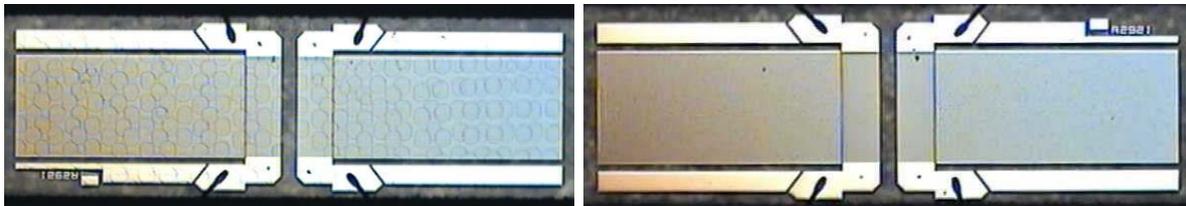


Abb. 15: Mikroskopaufnahmen für SAW-Sensoren, beschichtet mit einem Polymer (PCFV) mittels Microdrop-Methode (links) bzw. Elektro spray (rechts).

Obwohl sich für das Microdrop-Verfahren reproduzierbarere Sensoreigenschaften ergaben als für das zuvor verwendete Biodot-Verfahren, zeigen die Mikroskopaufnahmen immer noch eine deutliche Strukturierung der Oberfläche, d.h. eine ungleichmäßige Beschichtung, die sich aus dem mäanderförmigen Verfahren erklärt. Als sich im Fortgang des ELMINA-Projekts das Konzept des Mikroarrays mit seinen einzeln auswechselbaren, kapazitiv gekoppelten Sensoren als erfolgreich erwies, wurde eine weitere Beschichtungsmethode untersucht, die auf einem abgewandelten Elektro spray-Verfahren beruht. Wie Abb. 15 (rechts) am Beispiel von PCFV zeigt, sind dadurch äußerst homogene Schichten erzielbar. Dass dieser bessere optische Eindruck auch mit einer Verringerung der erhaltenen Schalldämpfung im Polymer einhergeht, ist in Abb. 16 gezeigt.

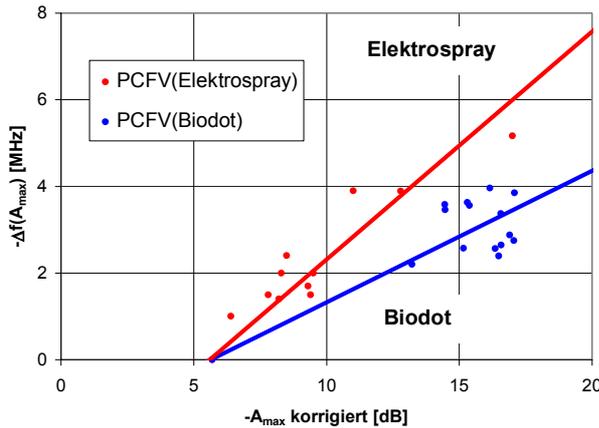


Abb. 16: Frequenzänderung Δf und Verlauf der Dämpfung A_{\max} für zwei Beschichtungsverfahren am Beispiel von PCFV.

Es ist zu sehen, dass bei gleicher Anforderung an die maximale Dämpfung (A_{\max}) des Bauteils für das Elektro spray-Verfahren eine signifikant größere Frequenzänderung ($-\Delta f$) erreicht werden kann; d.h. es kann mehr Polymer abgeschieden werden, und entsprechend steigt die Masseempfindlichkeit des Sensors.

Neue Schichtmaterialien

Polymere und andere gasabsorbierende Materialien für Sensoranwendungen lassen sich einfach und systematisch mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) auf ihre Eignung untersuchen. Dabei wird die Probe einem kontrollierten Temperaturprogramm in einer definierten Atmosphäre unterworfen und eine physikalische oder chemische Eigenschaft der Probe (z.B. Massenzunahme) als Funktion der Temperatur oder der Zeit gemessen.

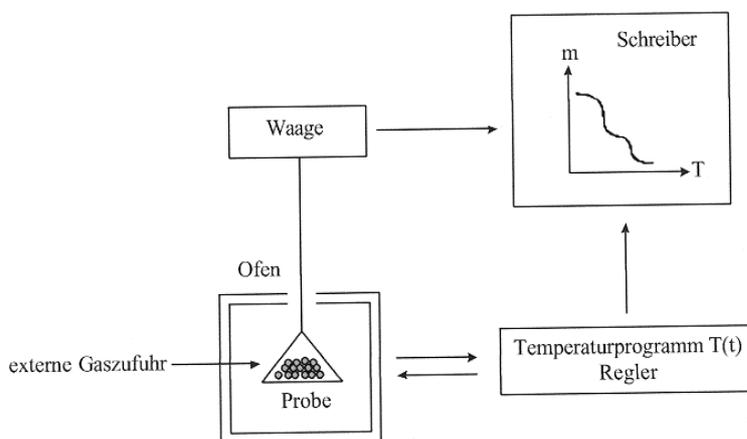


Abb. 17: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung zur Thermogravimetrie (TGA).

Die Versuchsanordnung ist eine Thermowaage, bestehend aus einem Ofen zur Einhaltung des Temperaturprogramms, gesteuert von einem Reglersystem. Eine weitere Steuereinrichtung kontrolliert die Gaszufuhr, im einfachsten Fall einen konstanten Spülgasstrom. Die Messeinrichtung, eine hochempfindliche Waage, registriert geringste Masseänderungen und liefert das Messsignal. Die Sorption (Ad- bzw. Absorption) von Gasen in Polymerfilmen oder Sorptionsmaterialien kann mittels TGA untersucht werden. Dafür sprechen folgende Vorteile:

- TGA ist wie die Messung mit SAW-Sensoren eine gravimetrische Methode und sollte aus diesem Grunde als Referenzmethode besonders geeignet sein.
- Einsatz sehr dünner Schichten bzw. Filme des Sorptionsmittels durch die Verwendung von Metallnetzen als Träger der dünnen Schichten möglich.
- Genauigkeit der Methode: TGA ermöglicht die Detektion von Masseänderungen im μg -Bereich, i.a. mit einer Genauigkeit von $\leq 1 \mu\text{g}$.

Ein Nachteil der Methode sind die vergleichsweise großen Ansprechzeiten. Dies lässt sich aber in Kauf nehmen, da die Messungen automatisiert ablaufen. Zur Durchführung der Versuche mit neuen Schichtmaterialien wurde eine dünne Schicht bzw. ein Film der organischen Verbindung (als Modell für die betreffende Sensorbeschichtung) auf ein Metallnetz aufgebracht. Die Proben werden im Ofen bei konstanter Temperatur zunächst mit Stickstoff und anschließend mit dem analythaltigen Spülgas gespült, wobei die Masseänderungen der Probe mit der Thermowaage gemessen werden. Anschließend wird wiederum mit Stickstoff gespült, so dass sowohl die Sorption des Analyten in der Probe als auch die Desorption verfolgt werden können.

Als Beispiel für charakteristische TGA-Kurven sind in Abb. 18 die relativen Masseänderungen $\Delta m/m$ (Δm = Masseänderung durch Sorption des Analyten; m = Masse des Sorptionsmittels) als Funktion der Zeit während der Sorption bzw. Desorption von Benzol an einigen Calixaren-Derivaten gezeigt.

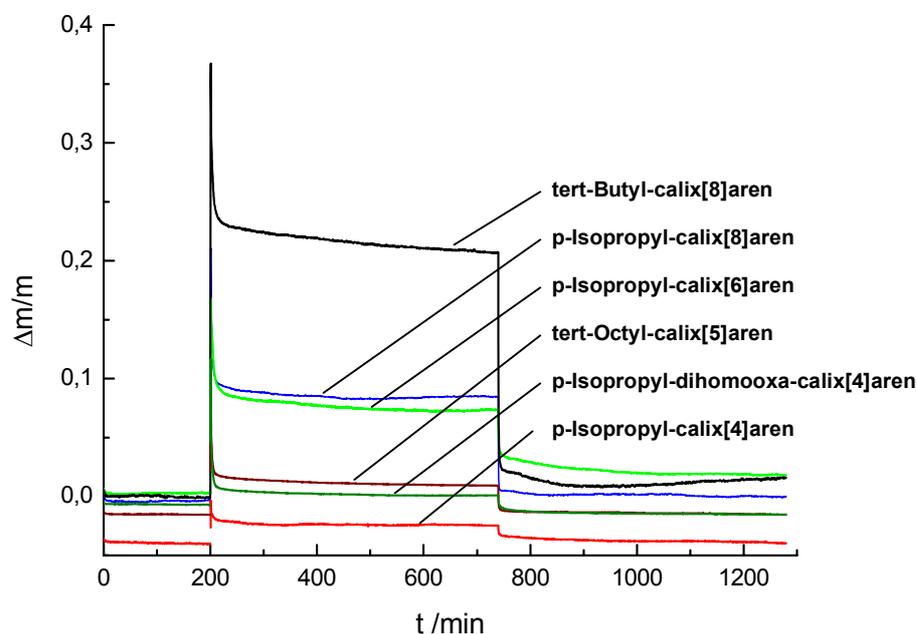


Abb. 18: Charakteristische TGA-Kurven der Benzol-Sorption an dünnen Schichten von Calixaren-Derivaten.

Die TGA ist dabei als Screening-Methode zur Messung der Sorption von Gasen sowohl in potentiellen SAW-Sensorbeschichtungen als auch von potentiellen Sorptionsmaterialien für die Voranreicherung (siehe unten) sehr gut geeignet. So können aus dem Sorptions-Desorptions-Verhalten z.B. Rückschlüsse auf die Reversibilität dieser Vorgänge gezogen werden. Aus den Messungen mit Toluol als Analyt konnte des weiteren gefolgert werden, dass sich die untersuchten Calixaren-Derivate – außer dem p-Isopropyl-calix[6]aren – zur Beschich-

tung eignen, während andererseits das *p*-Isopropyl-Derivat und die untersuchten Makrozyklen wegen unvollständiger, sehr langsamer oder stufenweiser Desorption des Toluols ungeeignet sind (Abb. 19).

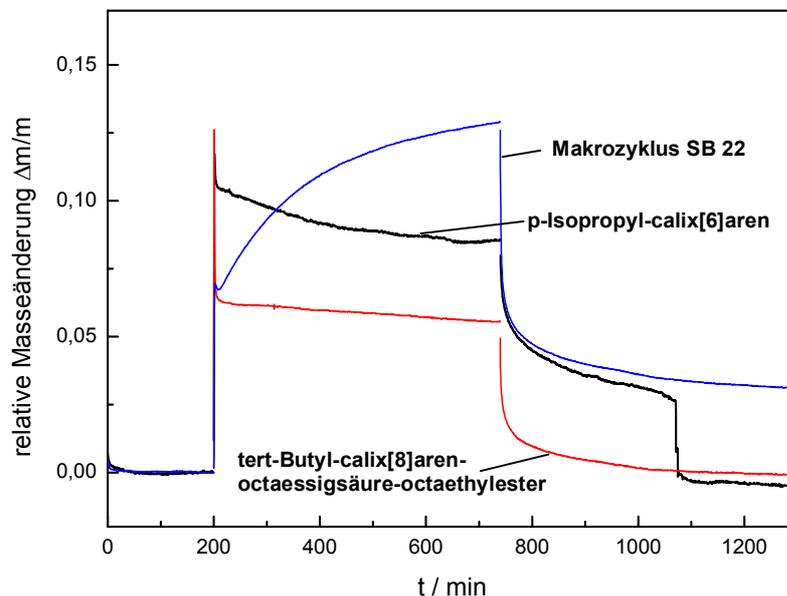


Abb. 19: TGA-Kurven für *p*-Isopropyl-calix[6]aren, *t*-Butyl-calix[8]aren-octaessigsäureoctaethylester und Makrozyklus SB22 zur Toluol-Sorption als Beispiele für schnelle und langsame Sorption sowie vollständige, unvollständige und stufenweise Desorption.

Darüber hinaus können in einigen Fällen auch quantitative Schlussfolgerungen gezogen werden, z.B. über die Geschwindigkeiten der Sorption von Analyten in den potentiellen Schicht- bzw. Voranreicherungsmaterialien.

Während die Sorption in den Polymer- oder Oligomerschichten schnell erfolgen sollte, sind für die Voranreicherung der Analyte insbesondere solche Materialien geeignet, in denen die angereicherte Analytmenge mit der Zeit linear zunimmt und beim Erwärmen schnell desorbiert wird.

Der Vergleich der Ergebnisse der TGA-Messungen zur Sorption von Toluol mit entsprechenden Sensormessungen zeigt, dass die Ergebnisse nicht streng korrelieren (Abb. 20). Betrachtet man nur die vier eingesetzten Calixarene, so erhält man aber eine sehr gute Korrelation ($R = 0,9663$).

Vermutlich haben die Substratoberfläche, die Dicke und die Porosität der betreffenden Schicht und eventuell weitere Parameter einen Einfluss auf deren Sorptionseigenschaften, so dass die unterschiedlichen Bedingungen bei TGA-Messungen einerseits und den Bestimmungen mit SAW-Sensoren andererseits die beobachteten Differenzen verursachen.

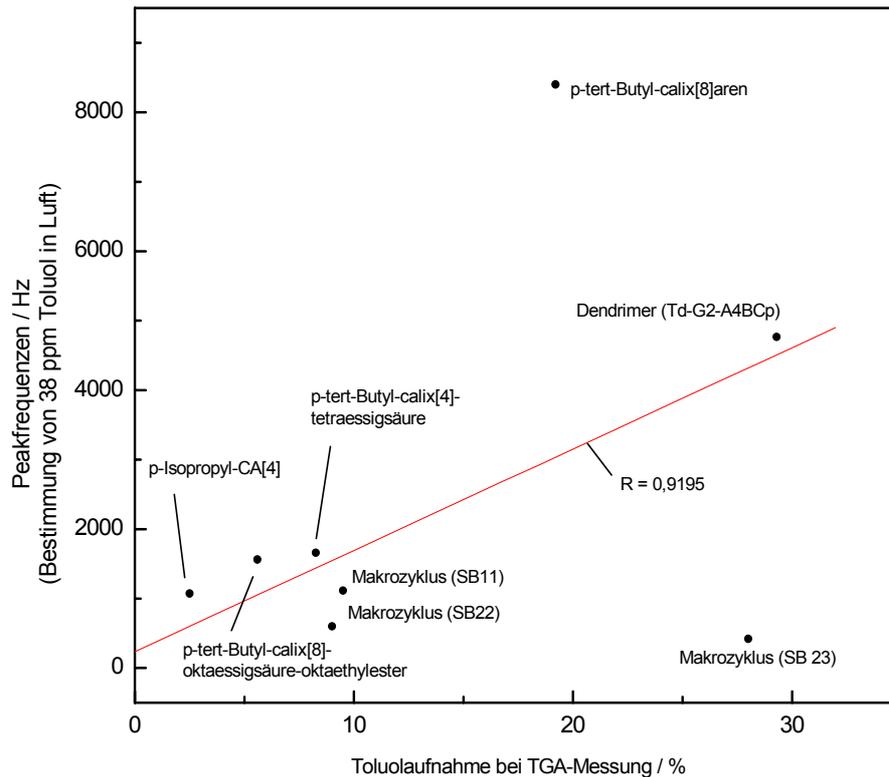


Abb. 20: Korrelation der Toluol-Bestimmung mit SAW-Sensoren mit der Toluol-Sorption bei TGA-Messungen. Die dargestellte Gerade und der Korrelationskoeffizient beziehen sich auf 6 Messpunkte (*p*-tert-Butyl-calix[8]-aren und Makrozyklus SB23 wurden nicht berücksichtigt).

Neuartige Sensorbeschichtungen

Als chemisch selektive Sensorbeschichtungen wurden für die SAW-Sensoren bisher hauptsächlich Polymere verwendet, die Analytgase reversibel ad- oder absorbieren können. Darüber hinaus können aber auch weitere Wechselwirkungen chemischer Verbindungen mit Gasen ausgenutzt werden, wie die Inklusion in Molekülen mit Hohlräumen, den sogenannten Cavitanden. Die Gase werden als Gastmoleküle durch van-der-Waals-Kräfte oder zwischenmolekulare Kräfte von den Wirtsmolekülen gebunden. Für Versuche mit derartigen Molekülen bietet sich die Stoffklasse der Calixarene an.

Neben den kettenförmigen Polymeren gewinnen zunehmend die dendritischen Polymere an Bedeutung, die auch als Dendrimere bezeichnet werden. Es handelt sich um baumartige Strukturen, oft mit einer großen Zahl von gleichartigen funktionellen Gruppen an den Enden der Strukturen. Einige Vertreter dieser Polymere sowie einige Makrozyklen, die aus Ringen mit 6 bis 12 aromatischen, über Methylene- oder Amidgruppen miteinander verbundenen Sechsringen bestehen, wurden auf ihre Eignung als gassensitive Schichten getestet.

Die Calixarene sind zyklische, kelchförmige Verbindungen, die als Oligomere aus n gleichen Baueinheiten zusammengesetzt sind; im allgemeinen ist $n = 4 - 8$. Charakteristisch für die Calixarene sind Hohlräume im Innern des Moleküls. Die Größe der Hohlräume hängt von der Zahl der Baueinheiten ab, der innere Durchmesser ist z.B. im Calix[4]aren 6,3 Å und im Calix[6]aren 7,9 Å. Diese Hohlräume ermöglichen die Bindung von Kationen und Neutralmolekülen mit entsprechender Molekülgröße. Zur Detektion organischer Gase und Dämpfe mit SAW-Sensoren sind die Calixarene bisher nur selten eingesetzt worden.

Für die mittels TGA untersuchten Calixarene wurde eine Korrelation der sorbierten Benzolmenge mit der Größe des Calixarens festgestellt (siehe Abb. 21). Die drastische Abweichung

des tert-Butyl-calix[8]arens zeigt allerdings, dass die Sorption nicht nur von der Größe des Hohlraums, sondern auch von der Struktur der Calixarene abhängt.

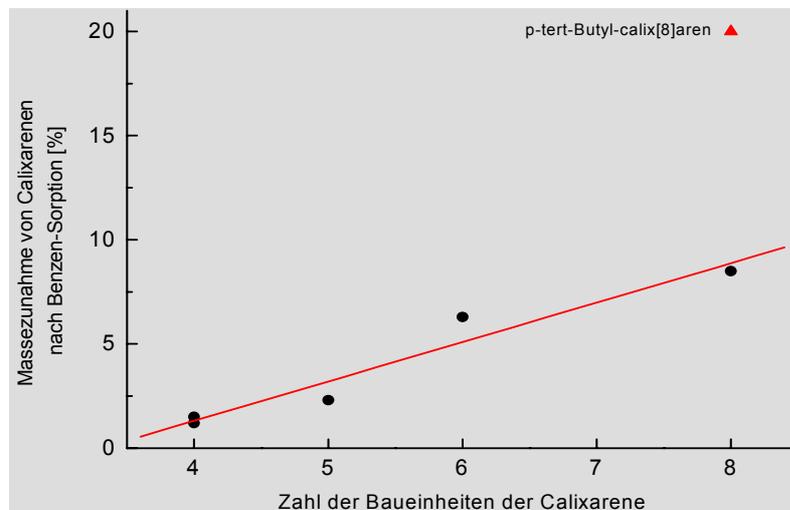


Abb. 21: Abhängigkeit der Benzol-Sorption von der Molekülgröße der Calixarene. Die Gerade zeigt die Korrelation für fünf Calixarene (●) an (Korrelationskoeffizient $R = 0,9707$).

Nach den Ergebnissen aus der TGA wurden von den untersuchten Materialien acht Substanzen ausgewählt und damit SAW-Sensoren beschichtet. Dabei wurden Vertreter aller untersuchten Verbindungsklassen (Calixarene, Makrozyklen, Dendrimere) ausgewählt und innerhalb der Stoffklassen solche Verbindungen, die in der TGA die höchsten Sorptionsraten für Benzol und andere aromatische Kohlenwasserstoffe aufwiesen. Die Beschichtung der Sensoren erfolgte zunächst mit dem Biodot-Verfahren, später auch mit dem Elektrospray-Verfahren. Im einzelnen wurden folgende Verbindungen ausgesucht:

- Makrozyklen: SB11 (6 aromatische Sechsringe, verbunden durch 4 Amidgruppen); SB22 (12 aromatische Sechsringe, verbunden durch 8 Amidgruppen); SB23 (wie SB11, aber eine Sulfoamid- anstelle einer Amidgruppe)
- Calixaren-Derivate: p-Isopropyl-calix[4]aren; p-tert-Butyl-calix[8]aren; p-tert-Butyl-calix[4]aren-tetraessigsäure; p-tert-Butyl-calix[8]aren-oktaessigsäureoktaethylester
- Dendrimer: Td-G2-A₄BCp (Polyphenylen-Dendrimer mit 104 Benzolringen)

Zunächst wurden die Sensoren bei der Messung der BTX-Aromaten Benzol, Toluol und Xylol in einem weiten Konzentrationsbereich überprüft. Die Sensorantworten waren im untersuchten Bereich linear von der Konzentration der Analyte abhängig. Außerdem wurde bei Testmessungen mit den Aromaten festgestellt, dass die Empfindlichkeit der Sensoren mit der Molmasse der aromatischen Kohlenwasserstoffe ansteigt. Der dekadische Logarithmus der Empfindlichkeit E hängt in guter Näherung linear von der Molmasse M ab (für die Schichten 5, 7 und 8 aus obiger Liste: $R = 0,9995$; $0,9691$ bzw. $0,9999$), wobei sich der Anstieg der Geraden (in der $\lg E$ - M -Darstellung) für die verschiedenen Sensoren und damit für die betreffenden Schichten nur wenig unterscheidet. Demgegenüber ist das Absolutglied dieser Geraden stark von dem jeweiligen Schichtmaterial abhängig.

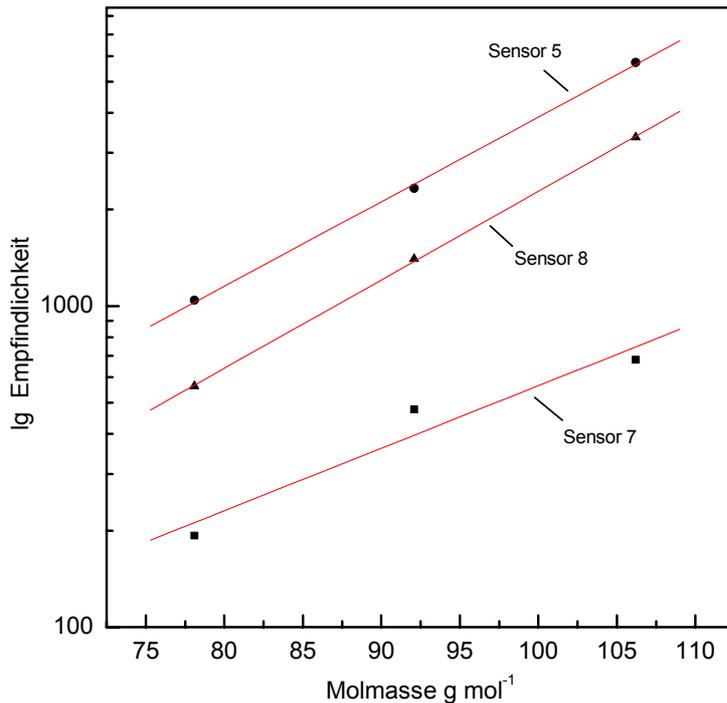


Abb. 22: Abhängigkeit der Empfindlichkeit der Sensoren mit neuen Schichten von der Molmasse bei der Bestimmung der BTX-Aromaten.

In Tab. 1 sind die Ergebnisse der Bestimmungen der BTX-Aromaten sowie Tetrachlorethen und Essigsäureethylester (Essigester) mit Standard-Polymeren und mit den neuen Schichten dargestellt.

Analyt	Standard-Polymere	Neue Schichten
Benzol	835	1000
Toluol	5800	2200
Xylol	16000	3600
Tetrachlorethen	5200	12000
Essigester	970	~1,5

Tab. 1: Empfindlichkeit (in Hz/ppm) verschiedener Sensorschichten bei der Bestimmung der BTX-Aromaten, Tetrachlorethen und Essigester. (SAGAS mit Tenax-Trap, Zykluszeit 240 s.)

Die neuen Schichten reagieren selektiv auf ein anderes Analytspektrum als die bisherigen Polymerfilme; insbesondere chlorierte Kohlenwasserstoffe lassen sich empfindlicher nachweisen. Wegen der verringerten Empfindlichkeit für Toluol und Xylol lässt sich aber auch Benzol leichter von den anderen Aromaten unterscheiden. Aus der sehr niedrigen Empfindlichkeit der neuen Schichten für Essigsäureethylester kann man jedoch schließen, dass sich diese Sensorschichten nicht für die Bestimmung des schwefelfreien Erdgas-Odoriermittels (siehe Kap. 4.1.5.1) eignen, dessen Hauptbestandteile der Ethylester und der Methylester der Acrylsäure sind. In ersten Versuchen konnte bisher keine Verbesserung der Bestimmung kleiner und polarer Moleküle erreicht werden.

4.1.2.2 Probenahmetechnik für das SAW-Mikroarray

Übliche Sensorsysteme sind oft hinsichtlich ihrer Messempfindlichkeit bzw. durch Störung durch Hauptkomponenten in vielen Anwendungsfällen beschränkt. Die Verwendung einer zusätzlichen Voranreicherungseinheit – basierend auf Analytsorption und thermischer Desorption – ist in vielen analytischen Anwendungen wohl bekannt (z.B. GC/MS).

Die Verwendung einer solchen Voranreicherungseinheit ("Trap") in Kombination mit dem Sensorsystem verbessert die Leistungsfähigkeit in verschiedener Weise:

1. Für eine Vielzahl von organischen Komponenten können in Abhängigkeit von der Beprobungsdauer und der Sorptionsfähigkeit des Trapmaterials die Messempfindlichkeiten gesteigert und die Nachweisgrenzen somit verbessert werden.
2. Ebenso ist eine Verbesserung der Selektivität aufgrund selektiver Anreicherung im Trapmaterial möglich. Die Anreicherungscharakteristik kann durch geeignete Wahl des Adsorptionsmaterials und die entsprechende Wahl der Sorptionstemperatur an den jeweiligen Anwendungsfall angepasst werden. Somit ist eine Unterscheidung von Störkomponenten möglich und Querempfindlichkeiten können minimiert werden.
3. Bei geeigneter Wahl des Trapmaterials können störende Einflüsse durch Konzentrationsschwankungen der Hauptkomponenten (z.B. Luftfeuchtigkeit) ebenfalls signifikant unterdrückt werden.
4. Da nur zwei unterschiedliche Trapzustände (vorangereichert / nicht angereichert) gemessen und verglichen werden, kann auf ein Referenzgas verzichtet werden, was eine unabdingbare Voraussetzung für kostengünstige Handgeräte oder Sensornetze zur Unfallüberwachung in Industriebetrieben darstellt.
5. Schließlich können durch den Einsatz der Trap Sensordriften (Störungen im mittleren Zeitbereich) effektiv reduziert werden. Selbst längere Messzeiten im Bereich von 10 – 60 min lassen sich auf etwa 30 s zeitlich konstant komprimieren. Dies ist überall dort wichtig, wo nur langsame Konzentrationsänderungen zu erwarten sind, zum Beispiel bei Luftqualitätsmonitoren.

Entwicklung einer Voranreicherungsstufe

Wegen der kurzen Ansprechzeiten des SAW-Mikroarrays wurde abgestimmt auf dieses eine schnelle, miniaturisierte Voranreicherungseinheit (μ TRAP) entwickelt. Die Bestimmung der flüchtigen Komponenten in den Gasproben erfolgt mittels folgender Schritte:

- schnelles Ansaugen eines großen Gasvolumens durch das Trapmaterial
- adsorptive Anreicherung der Analyten aus dem Gasstrom im Trapmaterial
- rasche Desorption der Analyten durch Aufheizen des Trapmaterials bei angehaltenem Gasstrom
- Beprobung des Sensorsystems mit desorbierten Analyten in einem kleinen Gasvolumen

Vorgaben für die Entwicklung der μ TRAP-Einheit waren eine geringe Leistungsaufnahme des Moduls im Hinblick auf eine zukünftige Integration in ein mobiles SAGAS-, SAWMA- oder SAMONA-System, kurze Zeitkonstanten beim Heizen und Kühlen sowie leichte Handhabbarkeit beim Auswechseln des Trapmaterials. Außerdem sollte die μ TRAP modular an alle bestehenden SAW-Systeme angeschlossen werden können. Diese Vorgaben können von kommerziell erhältlichen Systemen nicht erfüllt werden, wohl aber durch eine geeignet

konzipierte Eigenentwicklung. Der prinzipielle Aufbau der Voranreicherungseinheit (Sorptionröhrchen mit Widerstandsheizung und Temperaturfühler) ist in Abb. 23 gezeigt.

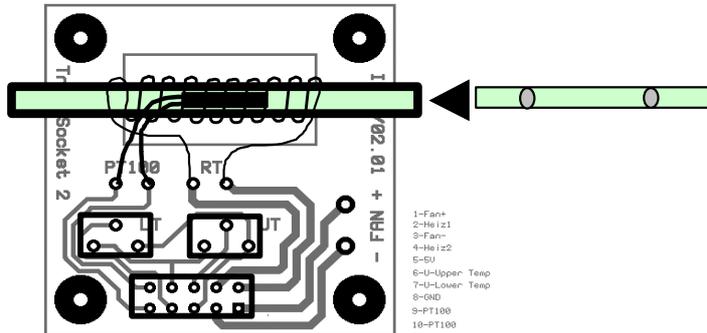


Abb. 23: Schemazeichnung der μ TRAP mit auswechselbarem Sorptionsröhrchen.

Das Sorptionsröhrchen kann aus Polytetrafluorethylen (PTFE, Teflon) oder aus Glas bestehen und fasst je nach Ausführung 30 bis 400 mg eines Sorptionsmaterials (z.B. Tenax oder Carboxen), welches in einer ersten Ausführung mit Hilfe von Glaswolle, im weiteren Verlauf jedoch mit porösen Glasstopfen oder Metallnetzchen positioniert wurde. Zur thermischen Desorption wurde das Sorptionsröhrchen mittels eines Platindrahtes je nach Anwendung auf 200 – 400°C beheizt, wobei die Temperatur des Bauteils mit Hilfe einer Temperaturregelung gesteuert wurde. Für den automatischen Messablauf wurde eigens eine kompatible Ansteuerelektronik für Fluidik und Thermometrie entwickelt (Abb. 24).

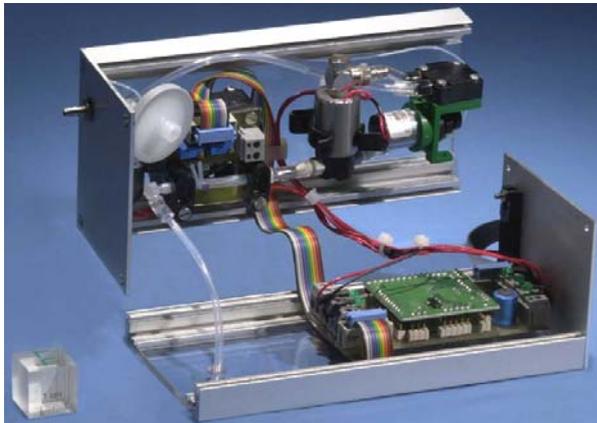


Abb. 24: Foto des geöffneten μ TRAP-Moduls mit Ansteuerelektronik. Es kann optional zu allen SAGAS-Geräten verwendet werden.

Typische Spezifikationen der μ TRAP:

- Abmessungen: 40 x 40 x 33 mm³
- Prinzip: Thermostatisierte Teflon- / Glasröhrchenheizer mit Lüfter
- Sorptionsmaterialien flexibel durch eingeschobene gefüllte Röhre austauschbar
- Leistungsaufnahme: 12 V, 2 – 4.5 W max
- Dynamik Heizen: 5 s (40° → 50°C)...39 s (40° → 200°C)
- Dynamik Kühlen: 65 s (220°C → 40°C)
- Temperaturarbeitspunkte von Sorption und Desorption am Trapmodul einstellbar

Trap-Ansteuerelektronik:

- Abmessungen: 90 x 40 x 16 mm³
- 1 PWM, polaritätsgesteuerter Pumpentreiberausgang
- 1 externer Lüfterausgang
- 3 Pumpen- / Ventilsteuerausgänge
- Microcontroller-gesteuerte PWM Trap-Thermostatisierung und Pumpen- / Ventilsteuerung
- Über Dipschalter bis zu 16 verschiedene Steuerprogramme auswählbar

Fluidik:

- 1 Pumpe 12 V, 400 ml/min
- 1 Pumpe 5 V, 100 ml/min (PWM geregelt und mittels Kapillarschlauch auf ca. 10 ml/min gedrosselt)
- 1 12 V 2/3-Wege-Ventil
- 1 Kapillarschlauch L = 200 mm, iD = 100 µm

Test verschiedener Sorptionsmaterialien

In den meisten Experimenten wurden Tenax TA sowie verschiedene Carboxene als Sorptionsmaterialien für die Trap eingesetzt. Einige weitere Materialien wurden mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) auf ihre Eignung für die Trap untersucht. Dazu wurden die Masseänderungen nach der Sorption einer Reihe von Analyten (bei Raumtemperatur bzw. bei 30°C) und der anschließenden Thermodesorption bei 230°C gemessen. Als Analyte wurden insbesondere kleinere und/oder polare Moleküle eingesetzt, deren Bestimmung mit SAW-Sensoren durch die neuen Trap-Materialien verbessert werden sollte: Aceton, Ethanol, Dichlormethan, Tetrachlormethan, Essigsäure und Essigsäureethylester. Benzol wurde als Vergleichssubstanz eingesetzt.

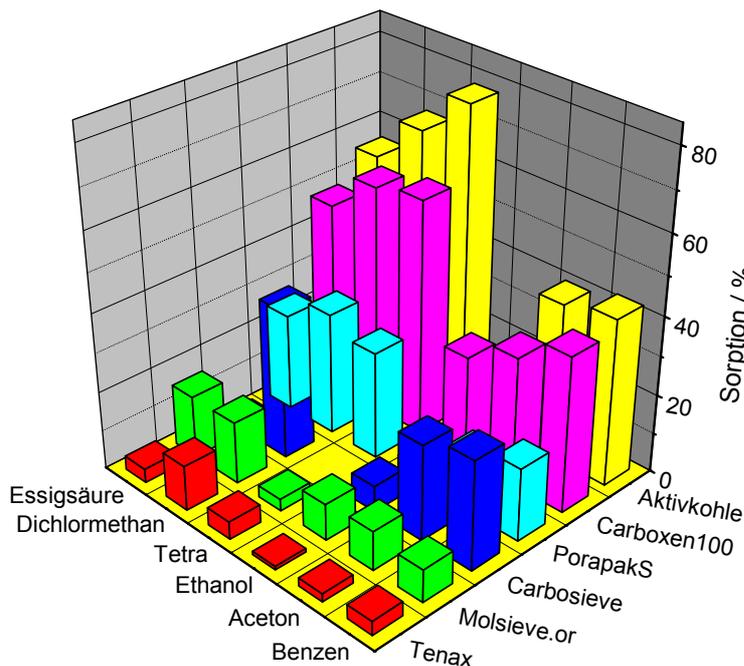


Abb. 25: Ergebnisse der TGA-Messungen zur Sorption von Analyten an potentiellen Trap-Materialien. Die Sorption wird in Masse-% angegeben, bezogen auf die Masse des betreffenden Trap-Materials.

An Sorptionsmaterialien wurden getestet: Tenax TA, Carboxen 1003, Carbosieve S III, Porapak S (alle von Supelco), Molekularsieb organophil (Aldrich) sowie Aktivkohle 0,5 – 0,85 µm (Merck). Eine Übersicht über die Sorption der untersuchten Analyte an diesen Sorptionsmitteln zeigt Abb. 25.

Bei Messungen mit dem Sensorsystem (mit Standard-Schichten) und einer Porapak-Trap wurden die folgenden Empfindlichkeiten ermittelt (Tab. 2). Zum Vergleich werden die entsprechenden Werte für Messungen mit einer Tenax-Trap angegeben.

Tab. 2: Empfindlichkeit (in Hz/ppm) des SAGAS-Systems für Toluol, Octan, Dichlormethan (DCM), Tetrachlormethan (TCM) und Tetrachlorethen (PER) in Abhängigkeit vom Trap-Material (Zykluszeit 240 s).

Sorbens	Toluol	Octan	DCM	TCM	PER
Tenax	5.800	11.000	55	410	5.200
Porapak	2.100	3.540	355	580	5.700

Die Ergebnisse zeigen die höhere Empfindlichkeit der Porapak-Trap für niedere chlorierte Kohlenwasserstoffe bei gleichzeitiger Verringerung der Empfindlichkeit für Aliphaten gegenüber der Verwendung einer Tenax-Trap. Das Beispiel zeigt, dass mit der Auswahl entsprechender Trap-Materialien zur Voranreicherung von Analyten die potentiellen Möglichkeiten zur Anpassung des Sensorsystems an das jeweilige Messproblem erweitert werden.

Darüber hinaus wurden auch einige Werkstoffe (Glasfritten, Kleber, Teflonschlauch), die zum Aufbau des Sensorsystems mit Trap verwendet werden sollten, mittels TGA auf ihre Eignung getestet. Voraussetzung für den Einsatz dieser Werkstoffe in Traps ist, dass die Gase und Dämpfe, die angereichert werden sollen, nicht mit den Werkstoffen reagieren.

4.1.2.3 Analyseleistung des SAW-Mikroarrays

Es wurden insbesondere zwei Sensorarrays auf ihre Eignung für das SAGAS-System untersucht: das SAW-Array, das 8 kommerziell erhältliche, mit einem Klebstoff in einem Metallgehäuse fixierte und über Bond-Drähte kontaktierte SAW-Sensoren enthält, sowie das neu entwickelte Mikroarray, dessen 8 STW- oder wahlweise SAW-Sensoren kapazitiv kontaktiert und rein mechanisch fixiert werden, so dass auf die Verwendung des Klebstoffes sowie der feinen Bond-Drähte verzichtet werden konnte. Abb. 26 zeigt das Ansprechverhalten der beiden Arrays auf eine abrupte Konzentrationsänderung eines Analyten (Tetrachlorethen).

Der alte SAGAS-Sensorkopf zeigt eine Ansprechzeit von über einer Minute, was mit hoher Wahrscheinlichkeit auf eine Wechselwirkung des Analyten mit dem in den kommerziell erhältlichen Sensoreinheiten bereits enthaltenen Klebstoff zurückzuführen ist. Demgegenüber liegt die Ansprechzeit des Mikroarrays bei unter zwei Sekunden; es kann also auch kurzen Analytpulsen noch adäquat folgen. Dies erwies sich auch für die weiter unten besprochene Voranreicherungseinheit als entscheidender Vorteil.

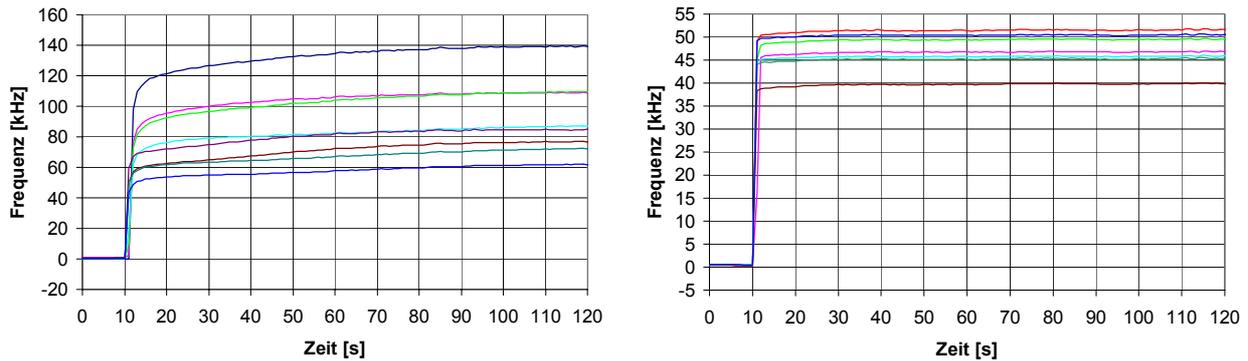


Abb. 26: Ansprechverhalten des SAW-Arrays (links) und des Mikroarrays (rechts).

Zur Abschätzung der Leistung des Systems zur selektiven Stofferkennung wurden mehrere Analyte aus den Gruppen der Aliphaten und Aromaten ausgewählt, auch im Hinblick auf die gestellte Teilaufgabe der Überwachung von Erdgasbohrstellen. Als Beispiel ist in Abb. 27 die Detektion von Hexan und Xylol als Minorkomponenten in Methan als Trägergas gezeigt. Es wurden die Reinstoffe sowie mehrere Mischungen beider Analyte in unterschiedlichen Konzentrationen vermessen. Die Stofferkennung wurde mittels PCA (principal component analysis) durchgeführt und dargestellt. Wie zu sehen ist, können nicht nur die Reinstoffe, sondern auch die verschiedenen Mischungsverhältnisse leicht voneinander getrennt werden.

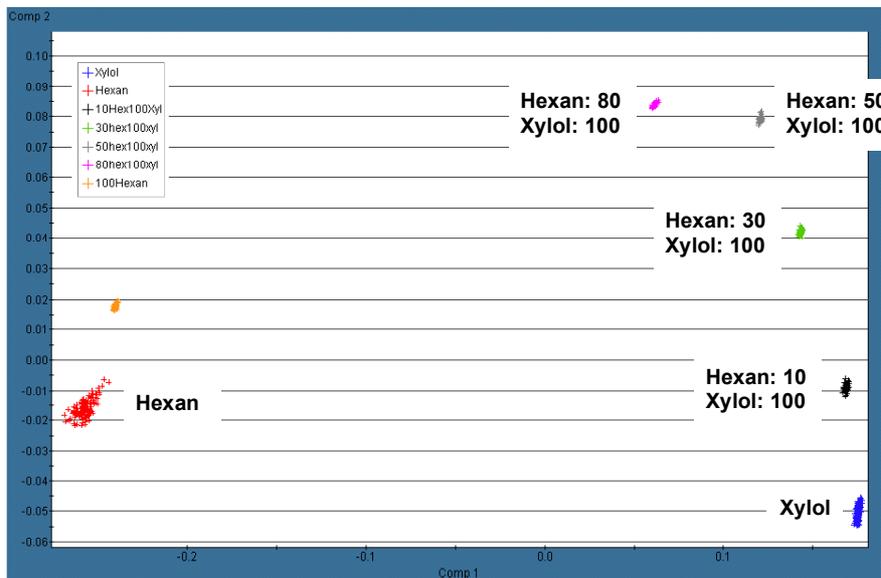


Abb. 27: PCA-Graph der Messungen von unterschiedlichen Konzentrationen von Xylol und Hexan in Methan als Trägergas. Es können sowohl die Reinstoffe (Hexan links, Xylol rechts im Bild) als auch die Mischungen gut getrennt detektiert werden. Die Ziffern in der Legende geben den Öffnungsgrad der verwendeten Masseflussregler an.

Analyseleistung des SAWMA mit Voranreicherungseinheit

Die Voranreicherungsstufe wurde während des Berichtszeitraums kontinuierlich weiterentwickelt. Dabei wurden verschiedene Sorptionspolymere, Ausheiztemperaturen und Anreicherungszeiten untersucht und außerdem die Größe der verwendeten Trap variiert. Für das ELMINA-Projekt erscheint Tenax TA als geeignetes Sorptionsmaterial; eine Ausheiztemperatur von 200°C sowie Anreicherungszeiten von lediglich 1 bis 3 Minuten erwiesen sich für viele Zwecke als ausreichend. Die Verwendung von Tenax TA minimiert Störeinflüsse durch Schwankungen der Luftfeuchtigkeit. Mit einer Trapzeit von 10 min kann eine Signal-

verstärkung bis zu einem Faktor 3000 erreicht werden, was zu einer signifikanten Verbesserung der Nachweisgrenze bis in den unteren ppb-Bereich führt.

In den verschiedenen Entwicklungsphasen wurden folgende SAGAS-Prototypen implementiert: ein kompaktes tragbares System, das für sich alleine oder zusammen mit einem PC für die Gasetektion eingesetzt werden kann, sowie mehrere für Labortestzwecke entworfene Systeme, die den Innenraum speziell gefertigter Plexiglasten verschiedenen Rauminhalts (bis zu 270 l) analysieren, in denen wohldefinierte Konzentrationen der verschiedenen Analyte freigesetzt werden können. Die Systeme werden im folgenden beschrieben.

Tragbares SAWMA-Demonstrationsgerät

Auf Basis des SAWMA-Adapters wurde mit integrierter Anreicherung als Labormuster ein Gerät in 10-Zoll-Technik mit Microcontrollersteuerung aufgebaut, um damit simulierte Außenluft-Alarmsituationen an Erdgasbohrstellen zunächst im Labor messen zu können (Abb. 28).



Abb. 28: Labormuster mit SAW-Mikroarray zur Überwachung von Außenluft-Alarmsituationen.

Die Front des Gehäuses zeigt den Lufteintritt. Um einen großen Umluftdurchsatz für die Außenluft-Analyse zu erreichen, arbeitet das System mit einem leistungsstarken Lüfter, der einen Luftdurchsatz von 35 l/min liefert. Von diesem Luftstrom werden ca. 0.8 l/min Geräteintern für die Gasanalyse entnommen. Dieses System wurde auch in Kombination mit dem KAMINA-Gerät getestet (siehe unten).

Laborsysteme für die quantitative Gasanalyse

Ebenfalls auf Basis des SAWMA-Adapters wurden weitere Systeme in kompakter Bauweise mit integrierter Voranreicherung aufgebaut. Hierfür zeigt Abb. 29 ein Beispiel.

Um reelle Bedingungen ideal zu simulieren, wurden die Systeme mit Plexiglas-Rezipienten zur Bereitstellung definierter Gaskonzentrationen verbunden. Rezipienten verschiedener Größe wurden realisiert; das in Abb. 30 gezeigte Exemplar fasst 130 l.

Der Rezipient ermöglicht durch definiertes Einbringen flüssiger Proben mittels Mikroliter-spritze und deren sofortige Verteilung im Raum durch einen integrierten Lüfter eine genaue Konzentrationseinstellung von Luftschadstoffen in einem bekannten Volumen. Durch mini-

male, aber zeitlich konstante Leckstellen des Gefäßes lassen sich kontinuierliche Konzentrationsabnahmen über definierte Zeiträume simulieren. An einer Seitenwand befindet sich das SAW-Sensorsystem mit integrierter Voranreicherungseinheit und dessen Gasdurchführungen in den Probenraum. Die Beprobung erfolgt insgesamt im Kreisprozess, d.h. das bei den Messungen entnommene Messgas wird dem Rezipienten zurückgeführt.



Abb. 29: Kompaktes SAW-System mit Mikroarray (links) und Voranreicherungseinheit (rechts).



Abb. 30: Rezipient für genaue Raumluft-Kontaminationsmessungen.

Messungen zu den Nachweisgrenzen

Mithilfe der Rezipienten konnten nun sehr leicht die neuen Nachweisgrenzen des SAWMA-Adapters mit integrierter Anreicherung unter realistischen Bedingungen erfasst werden. Abb. 31 zeigt exemplarisch zwei Messungen für Benzol bzw. n-Octan. Es wurde eine Voranreicherungseinheit mit Tenax TA als Sorptionspolymer verwendet.

Aus Abb. 31 lassen sich Nachweisgrenzen von 410 ppb für Benzol bzw. 46 ppb für n-Octan abschätzen. Auf die gleiche Weise wurden die Nachweisgrenzen für eine Reihe weiterer Analyten bestimmt. Tab. 3 fasst die Ergebnisse für einige der für dieses Projekt relevanten Analyte zusammen.

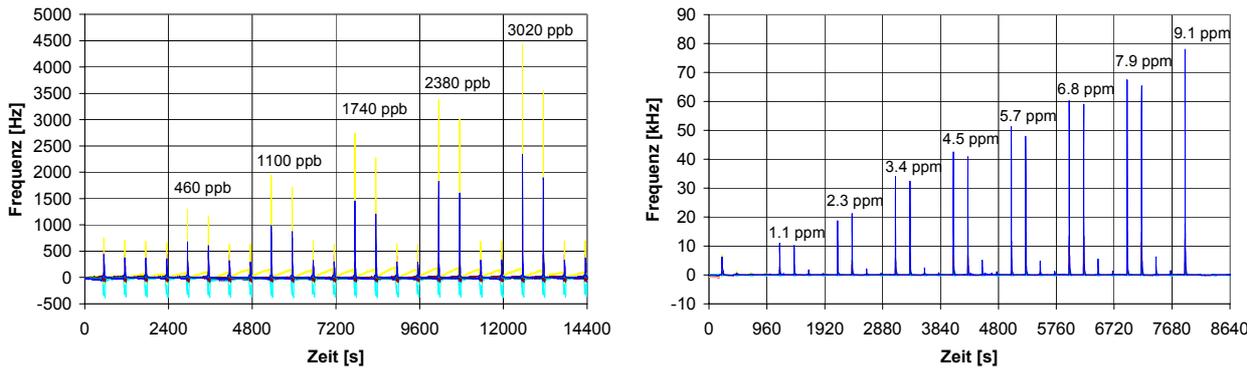


Abb. 31: Antwort des SAGAS-Systems auf die Beprobung mit Benzol (links) und n-Octan (rechts) für die in den Graphiken angegebenen Konzentrationen in Laborluft.

Wie Tab. 3 zeigt, werden für einige Analyte bereits Nachweisgrenzen deutlich unter 100 ppb erreicht. Die Kreuzempfindlichkeit für Methan ist sehr gering: es wurde selbst für eine Methankonzentration von 0.4% (= 4×10^6 ppb) keine signifikante Sensorreaktion gemessen.

Analyt	NWG [ppb]
n-Decan	15
Xylol	31
Ethylbenzol	38
n-Octan	46
Toluol	86
Benzol	410
n-Heptan	550
n-Hexan	2300

Tab. 3: Nachweisgrenzen (NWG) eines Testsystems mit Plexiglastasten und Tenax-Trap für verschiedene aliphatische sowie aromatische Kohlenwasserstoffe.

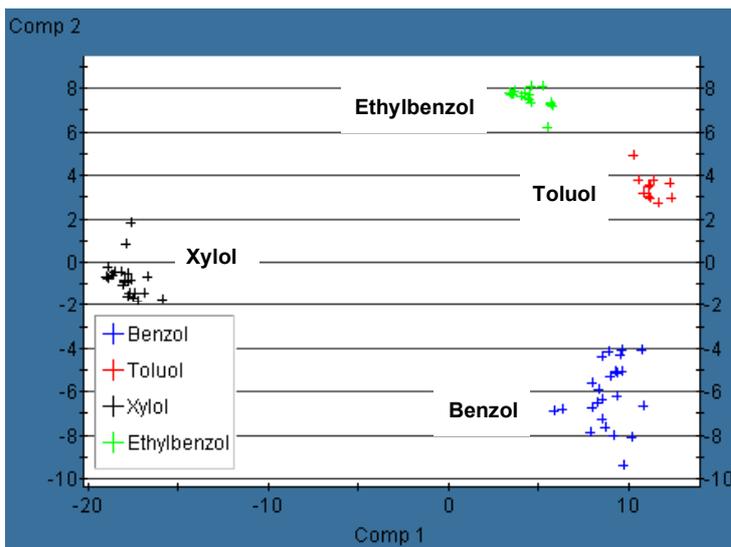


Abb. 32: LDA-Graph der Messungen mit der BTXE-Stoffgruppe im unteren ppm- und sub-ppm-Konzentrationsbereich.

Messungen zur Stofferkennung

Um die Fähigkeit des Systems zur spezifischen Unterscheidung auch chemisch eng verwandter Analyte zu charakterisieren, wurde als Modellsystem die BTXE-Stoffgruppe (Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol) ausgewählt. Diese Aromaten wurden im Konzentrations-

bereich von etwa 400 – 3000 ppb vermessen und eine Mustererkennung mittels LDA (Linear Discriminant Analysis) durchgeführt. Dank der verwendeten Voranreicherungseinheit können alle Analyte auch in diesem niedrigen Konzentrationsbereich noch sauber getrennt werden, wie Abb. 32 demonstriert.

4.1.2.4 Resümee

Sensorentwicklung

Die zu Beginn des ELMINA-Projekts noch verwendeten kommerziellen SAW-Resonatoren zeichneten sich durch einige gute Eigenschaften aus. Dazu gehörte ihre leichte Austauschbarkeit, die hohe Arbeitsfrequenz (433,9 MHz) sowie der durch Massenfertigung erzielbare geringe Preis. Allerdings erwies sich das Konzept eines in ein Gehäuse geklebten und mittels Bonddrähten kontaktierten Sensors als unvorteilhaft für die Gasanalyse, weshalb nach Alternativen gesucht wurde, die ohne Klebstoff und ohne Bonddrähte auskommen sollten, ohne jedoch die oben genannten positiven Eigenschaften aufzugeben.

Das Konzept der kapazitiven Kopplung der Sensoren erwies sich dabei als erfolgreich. Es wurden verschiedene Sensordesigns entwickelt, von denen der SAW-Resonator mit Aluminiumelektroden und einer Arbeitsfrequenz von 433 MHz sich im Laborbetrieb und bei Praxistests insgesamt als das beste Design bewährte. Damit konnte gezeigt werden, dass das Konzept der kapazitiven Kopplung mit flexiblem Einzelsensoraustausch funktioniert. Ein parallel entwickelter STW-Resonator zeigte zwar ein höheres Potential für die erreichbare Massenempfindlichkeit, jedoch muss hierfür die Phasenlage der Resonanz noch korrigiert werden, was bei diesem neuartigen Design kein trivialer Entwicklungsschritt ist. Ähnliches gilt für das ebenfalls neuartige gekoppelte SAW-Resonatorfilter-Design. Vor dem Hintergrund eines eigentlich anzustrebenden SAW-Resonators mit Goldelektroden erscheint eine separate Designoptimierung des Aluminium-Transducers nicht sinnvoll. Ein Gold-basierendes Design ist derzeit in Arbeit. Erste gassensorische Ergebnisse werden zum Ende dieses Jahres erwartet.

Mit den entwickelten SAW-Sensordesigns ist es möglich geworden, das Volumen der Gasflusszelle drastisch zu verringern. Außerdem kann auf die empfindlichen Bonddrähte sowie auf Klebstoffe und andere eventuell als Konkurrenzabsorber wirkende Materialien verzichtet werden. Dies hatte eine erhebliche Verbesserung des dynamischen Verhaltens des SAW-Systems zur Folge: sowohl Ansprechzeit als auch Abklingzeit liegen jetzt bei unter 2 Sekunden.

Neue Schichtmaterialien und Beschichtungsmethoden

Zu Beginn des Projekts enthielt das SAW-Sensorarray nur polymerbeschichtete Sensoren. Für das ELMINA-Projekt wurden auch andere Substanzklassen auf ihre Eignung für die Gassensorik untersucht. Hierzu wurden Messreihen mit einem TGA-System (Thermogravimetrische Analyse) durchgeführt. Insbesondere wurden Calixarene, Dendrimere und makrozyklische Verbindungen näher untersucht. Es erwies sich, dass diese Verbindungen wegen ihrer chemischen Präferenzen, die von denen der verwendeten Polymere verschieden sind, als wertvolle Ergänzung in einem Sensorarray dienen können. So konnte z.B. eine höhere Empfindlichkeit für chlorierte Kohlenwasserstoffe erreicht werden.

Zu Beginn des ELMINA-Projekts wurden die Polymerschichten mit dem Biodot-Sprühverfahren auf die SAW-Sensoren aufgebracht. Die resultierenden Schichten waren jedoch nicht homogen; die Tröpfchengröße der aufgesprühten Polymerlösungen führte zu einer Strukturierung der Polymerschicht, die ihrerseits eine unerwünschte Erhöhung der Dämpfung der SAW bewirkte. Deswegen wurden zwei weitere Beschichtungsverfahren untersucht. Das Microdrop-Verfahren, das dem Tintenstrahldruck-Verfahren analog ist, ermöglichte zwar im Gegensatz zum Biodot-Verfahren eine gezielte Beschichtung nur eines Teils des Sensorchips, es resultierten daraus aber immer noch inhomogene, strukturierte Schichten. Dagegen konnten mit einer auf dem Elektrospray-Verfahren basierenden Beschichtungsmethode sehr homogene Schichten produziert werden, die auch nur eine geringe Schalldämpfung bewirkten. Dies wurde zunächst für Polymerschichten untersucht, jedoch haben erste Versuche gezeigt, dass auch Vertreter der oben genannten alternativen Schichtmaterialien mit dem Elektrospray-Verfahren aufgebracht werden können.

Mithilfe des Elektrospray-Verfahrens ist es jetzt möglich, die Sensorbeschichtungen dicker auszuführen als bisher, was zu einer Steigerung der Messempfindlichkeit führt. Außerdem kommt dieses Verfahren mit sehr geringen Mengen des gelösten Schichtmaterials aus, was den Einsatz auch von teuren oder schwer synthetisierbaren Schichtmaterialien erlaubt.

Probenahme

Auf diesem Gebiet hat das ELMINA-Projekt zu den tiefgreifendsten Änderungen am SAW-System geführt. Wesentliche Neuentwicklungen betreffen v.a. das Mikroarray und die Voranreicherungsstufe (Trap). Das Mikroarray wurde im Hinblick auf die kapazitive Kopplung der SAW-Sensoren entwickelt. Es ermöglicht die Reduzierung des Gasvolumens im Sensorkopf auf 80 μl . Durch die kapazitive Kopplung sowie die Vergoldung der gefrästen Gaskanäle wurden unerwünschte Wechselwirkungen des Analyten mit dem Sensorkopf minimiert. Somit hat die Entwicklung des Mikroarrays erheblichen Anteil an der Verkürzung der Ansprech- bzw. Abklingzeit des Sensorkopfes auf unter 2 Sekunden.

Die schnelle Kinetik der Systemantwort ist von besonderem Nutzen bei Verwendung einer Trap. Hier wird über einen längeren Zeitraum Analytgas in einem Sorptionsmaterial vorangereichert, welches dann durch Ausheizen die sorbierten Analyte wieder abgibt. Um möglichst große Voranreicherungsfaktoren zu erreichen, sollte die Desorptionsphase auf wenige Sekunden komprimiert werden, was ein schnelles Ansprechverhalten des Sensorarrays nötig macht. Um die Systemkomponenten optimal aufeinander abzustimmen, wurden Mikroarray und Trap Hand in Hand entwickelt.

Auch bei der Auswahl geeigneter Sorptionsmaterialien für die Trap wurden wiederum TGA-Messungen durchgeführt. Obwohl die Eignung eines Sorptionsmaterials von der spezifischen Anwendung abhängt, ergab sich für viele Messungen im Rahmen des ELMINA-Projekts, dass Tenax TA wegen seiner hohen Selektivität für unpolare oder schwach polare Analyte und insbesondere wegen seiner geringen Querempfindlichkeit für Luftfeuchte besonders geeignet ist. Der Einsatz einer Trap ermöglichte eine Senkung der Nachweisgrenzen für viele organische Verbindungen bis in den mittleren oder unteren ppb-Konzentrationsbereich. Außerdem kann das System im zyklischen Betrieb die nichtangereicherte Probe als Referenz für die vorangereicherte Probe nutzen. Dadurch wird die Verwendung eines Referenz-

gases überflüssig, und der Einfluss langsamer Grundliniendriften der Sensoren auf das Messergebnis wird vernachlässigbar gering.

Fertigung von Prototypen

Im Laufe des ELMINA-Projekts wurden verschiedene Prototypen des SAW-Systems entwickelt und eingesetzt. Dazu gehört ein Gerät im 10-Zoll-Gehäuse, in das ein SAW-Sensorkopf mit Mikroarray und Trap sowie ein Microcontroller integriert sind. Dieses tragbare Gerät wurde für Testmessungen sowohl einzeln als auch im Verbund mit dem KAMINA-System eingesetzt. Es analysiert die über einen Ventilator angesaugte Umgebungsatmosphäre.

Weitere Prototypen wurden für die Charakterisierung und Optimierung der verschiedenen Systemkomponenten angefertigt. Hierfür wurden SAW-Messsysteme (mit und ohne Trap) mit eigens gefertigten Plexiglaskästen kombiniert, in denen wohldefinierte Analytkonzentrationen ausgebracht und rasch homogenisiert werden können. Diese Prototypen ermöglichten es, die Nachweisgrenzen eines Systems für eine repräsentative Auswahl an Analyten zu bestimmen und mit einem Entwicklungsparameter (beispielsweise dem Sorptionsmaterial einer verwendeten Trap) zu korrelieren. Dies erlaubte eine Optimierung der Entwicklungsparameter eines SAW-Systems, bis bestimmte Vorgaben von dem System erfüllt wurden, z.B. eine Unterscheidung der BTXE-Verbindungen (Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol) im sub-ppm-Konzentrationsbereich.

Auch die Fertigung eines Moduls für dessen Integration mit dem KAMINA-System in einem gemeinsamen Gehäuse wurde durchgeführt. Das kombinierte System (SAMONA) wurde auf seine Funktionstüchtigkeit getestet. Sowohl die beiden Einzelsysteme als auch das gemeinsame SAMONA-System wurden in Praxistests auf ihre Eignung untersucht (siehe Kap. 4.1.5).

Abschließende Bemerkung

Die im Projekt angestrebten Ziele wurden seitens der SAW-Sensortechnik im wesentlichen erreicht und die Erwartungen hinsichtlich der Steigerung der analytischen Leistungsfähigkeit sogar bei weitem übertroffen. Erreicht wurden eine weitere Miniaturisierung und die systemische Integration der Probenahme. Da durch diese Ansätze gleichzeitig die Fertigungskosten solcher Systeme effektiv reduziert werden können, ist man damit auch dem übergeordneten Ziel von ELMINA, nämlich der Massenmarkttauglichkeit der elektronischen Nasen, ein großes Stück näher gerückt.

4.1.3 Metalloxid-Gradienten-Mikroarray (MOGMA)

Ausgehend vom Entwicklungsstand der Karlsruher Mikronase KAMINA vor Projektbeginn (siehe Kap. 3.2) wurden im Rahmen des HGF-Strategieprojekts ELMINA vorwiegend neue Materialien für Substrat, Detektorfeld und Gradientenmembran erprobt, neue Träger- und MOGMA-Strukturen entwickelt sowie die Probenahmetechnik und die Datenauswertung optimiert.

4.1.3.1 Standardmethoden zur Materialuntersuchung und zur Datenauswertung

Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS)

Die Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS) ist ein Analyseverfahren, bei dem durch Beschuss einer festen Probe mit Primärionen (z.B. Ar^+) schichtweise ein Materialabtrag (Sekundärteilchen) stattfindet, dessen Zusammensetzung nach Ionisierung kontinuierlich mit einem Massenspektrometer analysiert wird [7]. Da der Materialabtrag mit zunehmender Sputterzeit sukzessive immer tiefere Bereiche erreicht, resultiert eine tiefenaufgelöste Analyse mit Nanometerauflösung. Die eingesetzte Anlage (Ionen-Neutralteilchen-Analysator INA3, Leybold-Heraeus, Köln) arbeitet mit einem Elektron-Zyklotron-Plasma als Primärionenquelle und als Nachionisationsmedium für die Sekundärteilchen (überwiegend Atome und wenige niedermolekulare Aggregate) sowie einem Quadrupol-Massenspektrometer für die Analyse der nachionisierten Teilchen (Abb. 33).

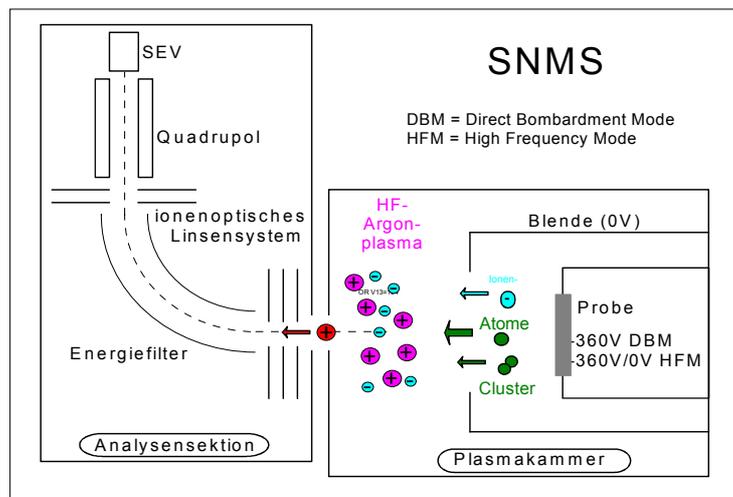


Abb. 33: Aufbau der SNMS-Anlage (Ionen-Neutralteilchen-Analysator INA3, Leybold-Heraeus, Köln)
(Druck $p = 5 \cdot 10^{-3}$ mbar in der Plasmakammer bzw. $p = 5 \cdot 10^{-5}$ mbar in der Analysensektion)

Der Analysebereich der Probe ist durch die dem Primärionenbeschuss ausgesetzte Fläche bestimmt und wird üblicherweise durch Masken festgelegt, die auf die Probe aufgelegt werden und Kreisöffnungen von wenigen mm Durchmesser aufweisen. Da die Zahl der erzeugten Sekundärteilchen und damit deren messbare Intensität proportional zur Fläche des Analysebereichs ist, wurde als bestmöglicher Kompromiss zwischen genügend hoher Signalintensität und hoher lateraler Auflösung bezüglich des Analysebereichs mit einer Maske von 2 mm Durchmesser gearbeitet (Bestimmung der mittleren Schichtdicke von etwa 10 Sensorsegmenten). Zur Prüfung der Reinheit, der Dotierungskonzentration und Dotierungsverteilung sowie zur Schichtdickenbestimmung wurde die SNMS an nackten Metalloxidschichten angewandt. Zur Übersichtsprüfung der Gradientenmembran wurde ein

spezielles Verfahren ausgearbeitet, das über die Schichtdickebestimmung an drei Messpositionen – jeweils einer an den beiden Rändern des Metalloxidfelds und einer in der Mitte – den Dickegradienten approximiert. Damit ist zwar im Gegensatz zur ellipsometrischen Prüfung (siehe unten) nicht die Bestimmung der Schichtdicke jedes einzelnen Sensor-segments möglich, dafür aber eine Übersichtsprüfung, die außer über das Vorhandensein der Membran und deren ungefähren Dickegradienten vor allem zusätzliche Aussagen zur An- bzw. Abwesenheit von Verunreinigungen erlaubt (hier insbesondere zu Kohlenstoff, der beim abschließenden Tempern des Mikroarrays vollständig aus der Membranschicht verdrängt wird). Um eine möglichst hohe Tiefenauflösung von wenigen nm zu erzielen, wurde eine Beschussenergie von 400 eV für die Argon-Ionen aus dem HF-Plasma gewählt, was eine mittlere Erosionsrate von ca. 0.8 nm/s für Metall- bzw. Halbmetallverbindungen ergibt, die für die Tiefenkalibrierung eingesetzt wurde (siehe Kap. 4.1.3.2).

Röntgenangeregte Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)

Die Photoelektronen-Spektroskopie [8] wurde für die Kontrolle der Oberflächenzusammensetzung der funktionsrelevanten Schichten eingesetzt. Sie beruht auf dem photoelektrischen Effekt. Wird ein Festkörper mit Röntgenstrahlen ausreichender Energie bestrahlt, können auch Rumpfelektronen aus den inneren Schalen der Elektronenhülle der Atome herausgelöst werden. Um ein Spektrum dieser emittierten Photoelektronen zu erhalten, wird die Anzahl und die Energielage der Photoelektronen bestimmt, die unter Beschuss mit Röntgenstrahlung einer bestimmten Wellenlänge ausgesandt werden. Die Intensität der Elektronen, die den Festkörper ohne Energieverlust verlassen können, nimmt exponentiell mit der Tiefe ihres Entstehungsorts ab. Die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Festkörper zwischen zwei inelastischen Stößen beträgt nur einige nm, daher stammen 95% der gemessenen Elektronen aus einer Tiefe kleiner 10 nm. Dies macht die Röntgenangeregte Photoelektronen-Spektroskopie zu einer sehr oberflächenempfindlichen Analysemethode. Die Untersuchung der Proben wird im Ultrahochvakuum durchgeführt, um Intensitätsverluste durch Stöße der Elektronen mit Gasmolekülen sowie durch Adsorption von Gasen an der Probenoberfläche zu verhindern.

Die kinetische Energie eines austretenden Rumpfelektrons ist charakteristisch für das Element, aus dem es stammt. Dadurch ist eine Identifizierung der chemischen Elemente in der untersuchten Oberfläche möglich. Je nach Oxidationsstufe und chemischer Umgebung eines Elements können die Elektronen eines Orbitals unterschiedliche Ionisierungsenergien aufweisen. Diese sogenannte chemische Verschiebung hat je nach Element eine Größenordnung von bis zu einigen eV und ermöglicht dadurch die Bestimmung der Oxidationsstufe eines Elements.

Die oberflächenanalytischen XPS-Untersuchungen wurden mit einem ESCALAB 5 Multi-Methoden-Spektrometer (Vacuum Generators, East Grinstead, UK) durchgeführt, welches neben der XPS auch AES (Auger-Elektronen-Spektroskopie) sowie Argonionen-Ätzen als materialabtragendes Verfahren im selben UHV-System (Basisdruck $< 10^{-10}$ mbar) ermöglicht (Abb. 34). Die XPS-Spektren wurden mit nicht-monochromatischer Mg- bzw. Al- K_{α} -Strahlung mit 200 Watt Röntgenröhrenleistung und einem Strahl-Durchmesser von 6 mm angeregt. Die kinetischen Energien der Photoelektronen wurden mit einem hemisphärischen 150° Sektorfeldanalysator im CAE-Mode (Constant Analyser Energy) mit einer Durchlassenergie von 20 eV für Elementspektren und 50 eV für Übersichtsspektren gemessen. Die Energiekalibrie-

nung erfolgte mittels der bekannten Photolinien für metallisches Au, Ag und Cu; die Energieauflösung betrug 1.2 eV FWHM für die Au $4f_{7/2}$ -Linie. Die Bindungsenergien wurden generell auf die Gold-Photolinie Au $4f_{7/2} = 84.0$ eV bzw. die Photolinie des eventuell als Kontamination an der Probenoberfläche vorliegenden Kohlenstoffs C $1s = 285.0$ eV referenziert.

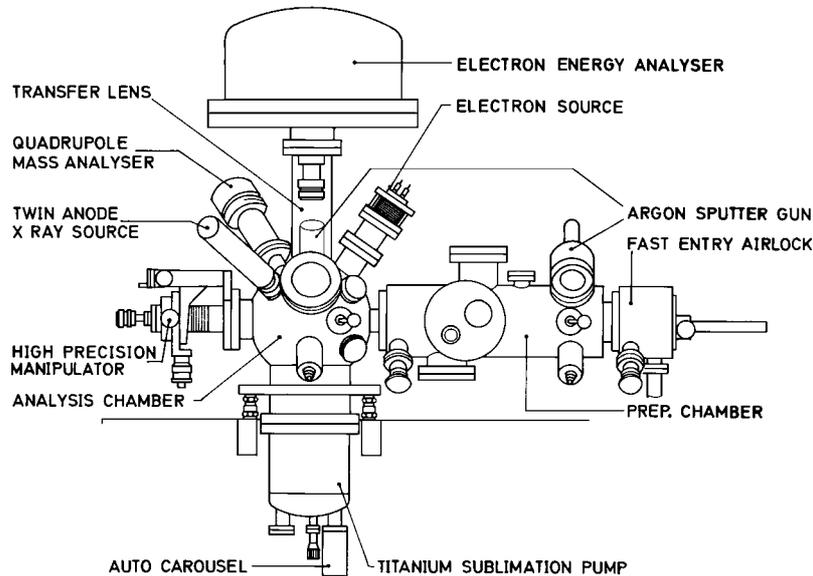


Abb. 34: Aufbau der XPS-Anlage (ESCALAB 5 Multimethoden-Spektrometer, Vacuum Generators, East Grinstead, UK)

Die Spektrometersteuerung und Datenerfassung während des Experiments wurden mit dem Softwarepaket *COLLECT* durchgeführt. *UniFit für Windows* [9] erlaubt zur Analyse von Multipletts die Anpassung von bis zu 15 Gauß-Peaks mit variablen Lorentzbeiträgen und Asymmetrien. Zur Quantifizierung wurden die Intensitäten lediglich auf die von der chemischen Umgebung unabhängigen Photoionisations-Wirkungsquerschnitte σ nach Scofield [10] korrigiert.

Ellipsometrie

Um die Schichtdicke des gassensitiven Metalloxydfields sowie der darüber liegenden Gradientenmembran schnell zu bestimmen, wurde diese meist ellipsometrisch (Ellipsometer Typ SE 400, Fa. Sentech, Berlin) untersucht. Die ellipsometrische Schichtdickenbestimmung ist eine optische Methode, die den Einfluss der Oberflächenschicht auf die Polarisation eines Lichtstrahls ausnutzt, um die Schichtdicke zu bestimmen [11]. Die Methode arbeitet in Raumluft und ist zerstörungsfrei (Abb. 35). Die Information über den für die Schichtdickenbestimmung erforderlichen Brechungsindex kann durch Mehrwinkelmessungen erhalten werden. Durch einen Linsenaufsatz, der den Messstrahl des Ellipsometers fokussiert, kann die Schichtdicke mit einer lateralen Auflösung von ca. 40 μm und damit zwischen den Elektroden des MOGMAs bestimmt werden.

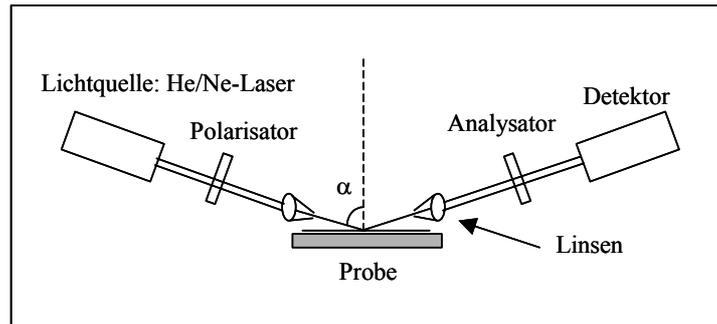


Abb. 35: Prinzip der ellipsometrischen Schichtdickenbestimmung (Wellenlänge des He/Ne-Lasers: 632.8 nm; Einfalls- und Ausfallswinkel $\alpha = 70^\circ$ bei Messung mit Linsenaufsatz)

Lineare Diskriminanz-Analyse (LDA)

Die Fähigkeit des MOGMA, einzelne Gase voneinander unterscheiden zu können, manifestiert sich in unterschiedlichen Leitfähigkeitsmustern, die sich bei der Exposition mit verschiedenen Gasen einstellen. Die Sensorsignale aller Segmente werden auf das Mediansignal normiert und – um das Gasunterscheidungsvermögen quantitativ beurteilen zu können – wird eine Lineare Diskriminanz-Analyse (LDA, Linear Discriminant Analysis) durchgeführt [12]. Hierbei handelt es sich um eine Methode der multivariaten Datenanalyse, die eine anschauliche und quantitative Darstellung der unterschiedlichen Signalmuster verschiedener Gase erlaubt.

Durch Umrechnung der median-normierten Sensorsignale werden künstliche Variablen (Mustervariablen) erzeugt, die eine zweidimensionale Projektionsebene aufspannen. Diese Ebene wird nach dem LDA-Verfahren derart gewählt, dass die Datenpunkte für ein bestimmtes Gas möglichst nahe beieinander und gleichzeitig möglichst weit entfernt von den Datenpunkten der anderen Gase zu liegen kommen. Die Abstände dieser von verschiedenen Gasen hervorgerufenen Datencluster sind ein Maß für das Gasunterscheidungsvermögen des MOGMAs. Die LDA ermöglicht also die Darstellung der median-normierten Sensorsignale in einem zweidimensionalen Diagramm und illustriert das Gasunterscheidungsvermögen der Sensorarrays.

Hauptkomponenten-Analyse (PCA)

Bei der Auswertung der Sensorsignale des MOGMA dient die Hauptkomponenten-Analyse (PCA, Pincipal Component Analysis) der Reduktion der Anzahl an Variablen [12]. Die Widerstandswerte der 38 (Standardgröße) bzw. 16 (Minichipgröße) Sensorelemente werden dabei aus dem 38- bzw. 16-dimensionalen Raum in einen n-dimensionalen Raum projiziert, wobei die Anzahl der Hauptkomponenten (n) vorgegeben wird. Die Projektion erfolgt „quasi-objektiv“ nach einer Abbildungsvorschrift, welche die Messwerte maximal voneinander trennt, ohne auf die jeweilige Kennzeichnung der Gase zu achten. Hierin liegt ein wesentlicher Unterschied zur oben beschriebenen LDA, welche im Gegensatz zur PCA versucht, die Messdaten nach ihrer vorgegebenen Kennzeichnung aufzutrennen. Eine weitere Verbesserung hinsichtlich Aussagekraft der Messdaten ist auch durch die Kombination der beiden Datenanalyse-Methoden – PCA mit nachgeschalteter LDA – möglich.

4.1.3.2 Entwicklung an Substrat und Struktur

Keramiksubstrat, Strukturverkleinerung und Aushöhlung des Substrats

Im Zuge der Optimierung des MOGMA-Substrats – vor allem im Hinblick auf die Reduzierung des Energieverbrauchs für die Beheizung durch Strukturverkleinerung und einseitigem Aufbau – wurden Keramiksubstrate aus Al_2O_3 als Alternative zum bislang verwendeten Si/SiO_2 -Substrat eingesetzt. Da die Wärmeleitfähigkeit der Al_2O_3 -Keramik deutlich geringer ist als diejenige des Si/SiO_2 -Substrats, kann bei einem MOGMA der Standardgröße (38 Sensorelemente auf einer Fläche von $9 \times 10 \text{ mm}^2$, Länge des Sensorfelds 8 mm) – bei unveränderter Anordnung und Geometrie der Elektroden und Heizmäander – ein deutlich größeres Temperaturgefälle durch die Verwendung des Keramiksubstrats eingestellt werden. Die maximale Temperaturdifferenz bei Verwendung des Keramiksubstrats beträgt 200°C über die Detektorfeldlänge von 8 mm (dies entspricht einem Temperaturgradienten von 25 K/mm) und ist damit etwa dreimal größer als bei einem MOGMA mit den gleichen Abmessungen auf Si/SiO_2 -Substrat. Durch den größeren Temperaturgradienten wird eine deutlich stärkere Differenzierung der gassensorischen Eigenschaften der Sensorelemente des Mikroarrays erzielt.

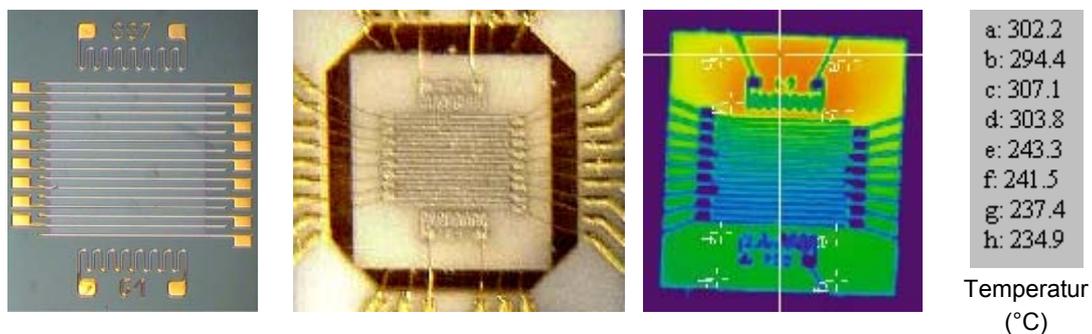


Abb. 36: Gassensor-Mikroarray in Minigröße („Minichip“, $4 \times 4 \text{ mm}^2$) auf Si/SiO_2 -Substrat (links) bzw. auf Al_2O_3 -Substrat (Mitte) sowie Infrarot-Aufnahme eines Gassensor-Mikroarrays in Minigröße auf Keramik-Substrat mit einer Temperaturdifferenz von etwa 60°C über die Detektorfeldlänge von 2 mm (rechts)

Bei Verwendung des Keramiksubstrats kann andererseits die Struktur des Mikroarrays deutlich verkleinert werden, wenn die üblicherweise angewandte Temperaturdifferenz von 50°C eingesetzt werden soll. Gassensor-Mikroarrays in Minigröße („Minichip“ mit 16 Sensorelementen, Mikroarray-Größe $4 \times 4 \text{ mm}^2$, Länge des Sensorfelds 2 mm, Abb. 36) auf Al_2O_3 -Substrat erreichen mit dem Temperaturgradienten von 25 K/mm bereits auf einem Viertel der Sensorfeldlänge des Standardchips die Temperaturdifferenz von 50°C . Minichips derselben Struktur auf Si/SiO_2 -Basis erreichen aufgrund der größeren Wärmeleitfähigkeit dieses Substratmaterials nur eine Temperaturdifferenz von etwa 12°C über eine Sensorfeldlänge von 2 mm (entsprechend einem Temperaturgradienten von nur 6 K/mm). Die Empfindlichkeit und die Nachweisgrenzen der MOGMA-Chips in Minigröße auf Al_2O_3 -Substrat sind dabei denjenigen der MOGMA-Chips in Standardgröße ähnlich, wie ein Vergleich der Kalibriergeraden der Substanzen Methan und Isopropanol (als typische Vertreter der Kohlenwasserstoffe ohne/mit Sauerstoff-funktioneller Gruppe) in Abb. 37 illustriert (siehe auch Kap. 4.1.3.4).

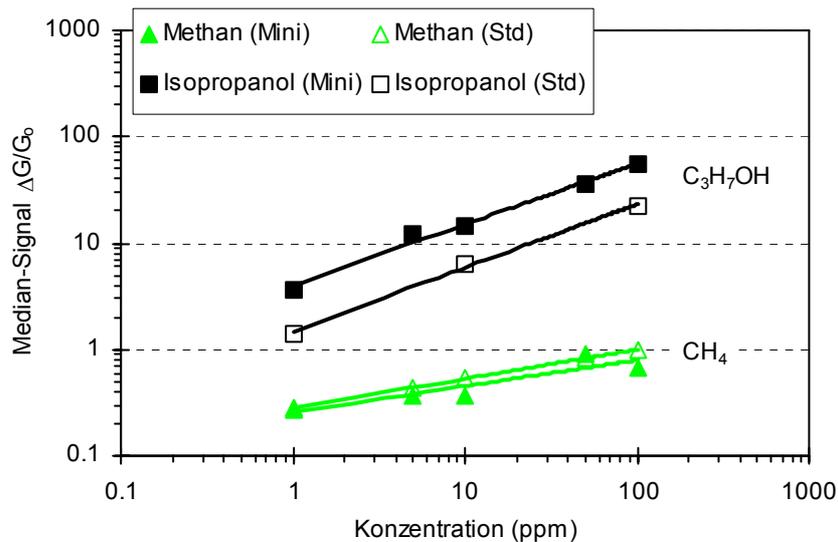


Abb. 37: Vergleich der Kalibriergeraden von Gassensor-Mikroarrays in Minigröße („Mini“) auf Keramik-Substrat und von Gassensor-Mikroarrays in Standardgröße („Std“) auf Si/SiO₂-Substrat (Betriebsweise: Mikroarrays mit SnO₂/Pt-Detektorschicht ohne Gradientenmembran, Temperatur min/max = 250°C/300°C, relativer Feuchtegehalt 50%, Beschreibung des Pulsexpositionstests siehe Kap. 4.1.3.4)

Allein die Verwendung des Materials Al₂O₃ als Substrat verminderte bei identischen Abmessungen den Energieverbrauch für die Beheizung um etwa 50 %, die Verkleinerung der Chipstruktur von Standard- auf Minichipgröße ergab eine Einsparung von weiteren 50 % (Abb. 38). Beide Maßnahmen zusammen – der Wechsel des Substrat-Materials sowie die Strukturverkleinerung des Mikroarrays – verminderten also die Leistungsaufnahme um mehr als 75 %. Die Verwendung der neu entwickelten Keramikträgerkarte zur Minichiphalterung (siehe Kap. 4.1.3.5), bei welcher der MOGMA-Chip ausschließlich über die Bonddrähte befestigt ist und nicht auf Stützen geklebt wird wie beim PGA-Gehäuse, verminderte den Energieverbrauch um durchschnittlich weitere 30 %. Für die Beheizung des Minichips – auf Keramik-Substrat in der neu entwickelten Keramikträgerkarte – auf eine homogene Betriebstemperatur von 250°C wurde eine Leistungsaufnahme von lediglich 1.0 ± 0.1 W ermittelt, dies entspricht nur noch etwa 15 % des Energieverbrauchs eines Standardchips auf PGA-Gehäuse bei derselben Sensorbetriebstemperatur. Bei Verwendung dünnster Bonddrähte für die 17 Elektroden (25 µm Drahtdurchmesser statt der üblicherweise verwendeten 50 µm) lässt sich die Leistungsaufnahme nochmals um etwa 20 % auf 0.8 ± 0.1 W reduzieren.

Eine weitere Senkung der Leistungsaufnahme für die Beheizung sollte durch eine Ausdünnung des Substrats – schlechtere Wärmeleitung durch einen kleineren Substrat-Querschnitt – erreicht werden. Bei einseitig aufgebauten Mikroarrays¹ befinden sich alle Funktionselemente – Heizungen, Detektorfeld, Elektroden und Temperatur-Messstreifen – auf derselben Seite des Substrats, die Rückseite dieser MOGMA-Chips wird also nicht mehr als

¹ Bei einem einseitig aufgebauten MOGMA wird keine Wärmeleitung von den Heizmängern zum Detektorfeld durch das Substrat hindurch benötigt. Daher können thermisch sehr gering leitfähige Materialien wie die Al₂O₃-Keramik verwendet werden. Der einseitige Aufbau erleichtert zudem die elektrische Kontaktierung, da sich alle elektrischen Kontakte (Elektroden, Temperatur-Messstreifen, Heizmängern) auf derselben Seite des Substrats befinden. Siehe auch den folgenden Abschnitt *Isolationsschicht*.

Fläche zum Aufbringen der Heizmäander benötigt. Durch zwei verschiedene Bearbeitungsmethoden (Laserablation, Ultraschall-Bearbeitung) wurden daher die Rückseiten der Mikroarrays auf Al_2O_3 -Basis ausgehöhlt ("Kavitäten", Abb. 39 und 40) und dabei verschiedene Geometrien der Aushöhlung realisiert. Die genauen Abmessungen der Kavitäten für Gassensor-Mikroarrays in Minigröße („Minichip“ mit 16 Sensorelementen, Mikroarray-Größe $4 \times 4 \text{ mm}^2$) sind in Abb. 39 dargestellt, die Tiefe der Aushöhlung betrug $325 \mu\text{m}$ und die verbleibende Substratdicke an den ausgehöhlten Partien $50 \mu\text{m}$. Um den Einfluss der unterschiedlichen Kavitäten auf den Energieverbrauch bestimmen zu können, wurden Heizmäander aus Platin in herkömmlicher Weise mittels Sputterprozess auf die Vorderseite des ausgehöhlten Substrats aufgebracht. Die Gassensor-Mikroarrays wurden wie immer mittels Ultraschallbonden elektrisch kontaktiert und gleichzeitig in der Keramikträgerkarte fixiert (siehe Kap. 4.1.3.5).

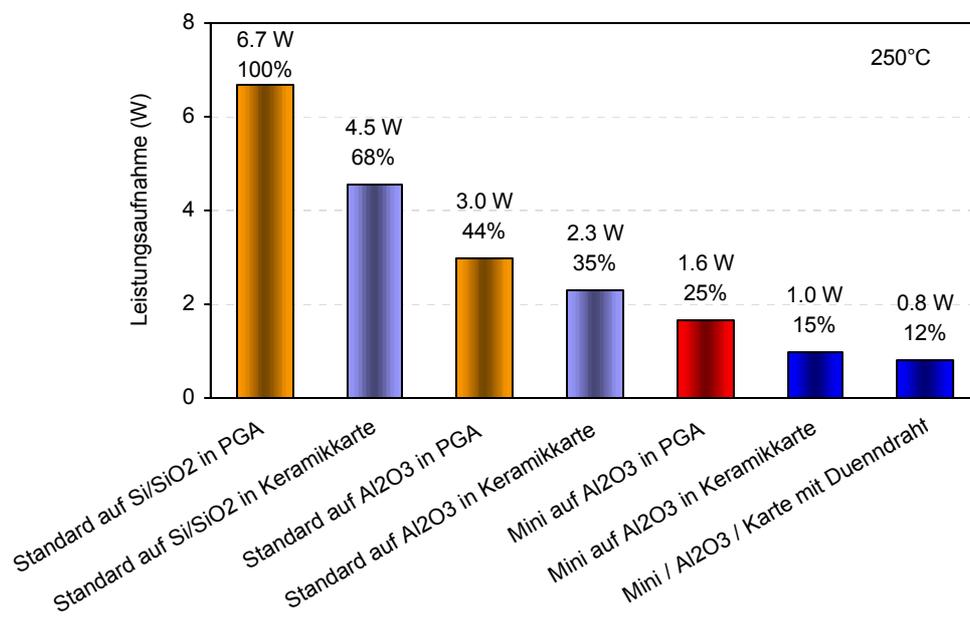


Abb. 38: Vergleich der Leistungsaufnahme von Gassensor-Mikroarrays unterschiedlicher Größe (Standardgröße bzw. Minichipformat) auf unterschiedlichen Substraten (Si/SiO_2 -Wafer bzw. Al_2O_3 -Keramik) in unterschiedlichen Gehäusen (PGA-Gehäuse bzw. Keramikträgerkarte, siehe Kap. 4.1.3.5) bei einer homogenen Betriebstemperatur von 250°C

Ausgehöhlte Gassensor-Mikroarrays der Standardgröße erwiesen sich aufgrund ihrer geringen mechanischen Stabilität als nur schwer handhabbar und waren zudem meist auch thermisch nicht ausreichend stabil (Rissbildung im Randbereich der Aushöhlung bei Temperaturen von $200 - 300^\circ\text{C}$). Im Gegensatz dazu gab es bei den ausgehöhlten Gassensor-Mikroarrays in Minichip-Format keine Probleme mit der mechanischen oder thermischen Stabilität. Rissbildung trat erst deutlich oberhalb von 500°C auf. Es wurden drei kleinere Aushöhlungen hergestellt, bei denen sich die Bondpads zur elektrischen Kontaktierung auf dem die Kavität umgebenden dickeren Rahmen befanden, sowie eine größere Aushöhlung, bei der sich auch die Bondpads auf der dünnen Membran befanden und nur noch ein sehr schmaler Rahmen zur mechanischen Stabilisierung des Substrats verblieb (siehe Abb. 39). Für diese vier unterschiedlich ausgehöhlten Substrate wurde – nach dem Aufbringen einer Heizungsstruktur (siehe oben) – die Leistungsaufnahme bei einer homogenen Betriebstemperatur von 250°C ermittelt. Im Vergleich zur

ursprünglichen Substratdicke ohne Aushöhlung konnte jedoch in keinem der untersuchten Fälle eine signifikante Erniedrigung des Energieverbrauchs durch die Reduzierung der Substratmasse bzw. durch die Ausdünnung der Plattform festgestellt werden (0.9 ± 0.1 W für ausgehöhlte Mini-chips auf Keramik-Substrat bei 250°C).

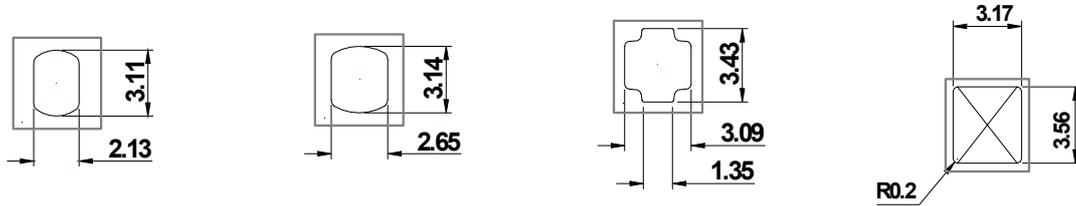


Abb. 39: Zeichnungen der Aushöhlungen (Kavitäten) unterschiedlicher Form und Größe auf der Rückseite von Gassensor-Mikroarrays in Minigröße (Mikroarray-Größe $4 \times 4 \text{ mm}^2$, angegebene Abmessungen in mm, Tiefe der Aushöhlung $325 \mu\text{m}$, verbleibende Substratdicke an den ausgehöhlten Partien $50 \mu\text{m}$)

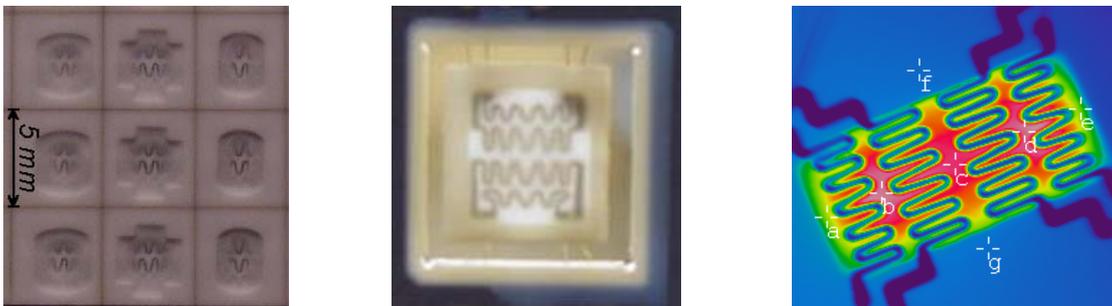


Abb. 40: Aushöhlungen (Kavitäten) unterschiedlicher Form und Größe auf der Rückseite von Gassensor-Mikroarrays in Minigröße (links und Mitte, genaue Abmessungen siehe Abb. 39) sowie Infrarot-Aufnahme der Temperaturverteilung eines ausgehöhlten Gassensor-Mikroarrays (rechts) bei homogener Betriebsweise (250°C)

Isolationsschicht

Um ein wärmeisolierendes Substrat einsetzen zu können sowie einen automatisierten Bondprozess zu ermöglichen, ist ein einseitiger Aufbau des Gassensor-Mikroarrays erforderlich. Bei diesem Aufbau befinden sich die Heizungen auf der Substratvorderseite unter der Metalloxid-Detektorschicht und den Elektroden. Bei diesem Schichtaufbau wird die Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Sensorsegmente durch eine elektrisch isolierende Schicht (Iso[lations]schicht) zwischen Heizungen und Metalloxidschicht ermöglicht. Außerdem dient die Isolationsschicht auch zur Planarisierung der Heizungsstruktur (Abb. 41).

Zur Realisierung des einseitigen Aufbaus wurden in Zusammenarbeit mit IPE Mikroarrays mit insgesamt sechs verschiedenen Isolationsschichten hergestellt. Außer der eigens hergestellten Paste aus reinem Al_2O_3 (siehe unten) wurden Pasten für die Isolationsschichten verwendet, die sich in der Halbleiter-Industrie bewährt haben und daher kommerziell erhältlich sind (siehe Kap. 4.3.3.1). Die Heizmäander sowie die elektrisch isolierende Abdeckungsschicht wurden von IPE in Siebdrucktechnik hergestellt und über einige Tage bei $500 - 950^\circ\text{C}$ (Ausnahme: Paste aus reinem Al_2O_3 bei 1300°C) getempert. Die Detektorschicht aus SnO_2 sowie anschließend die Elektroden und Temperatur-Messstreifen aus Pt wurden am

IFIA in herkömmlicher Weise mittels HF-Sputterprozess auf dieser Isolationsschicht abgeschieden.

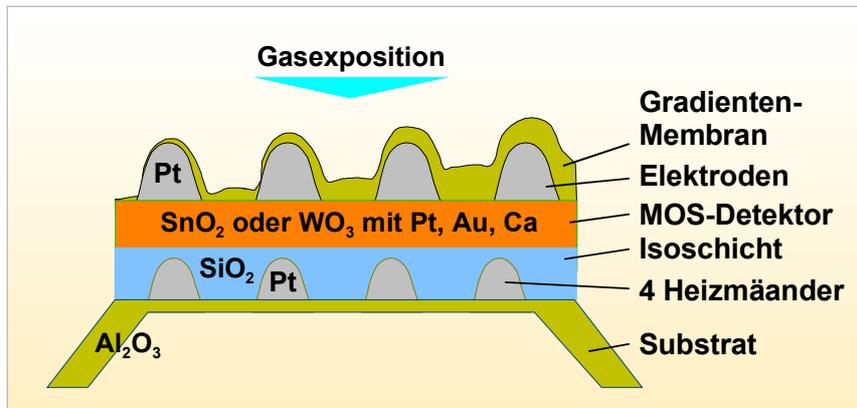


Abb. 41: Prinzipskizze des einseitig aufgebauten Gassensor-Mikroarrays mit Isolationsschicht zwischen Heizmäandern und Detektorschicht (nicht maßstabgetreu)

Die gassensorische Funktionsfähigkeit der einseitig aufgebauten Mikroarraychips war nach dem Herstellungsprozess anfangs bei allen untersuchten Isolationsschichten mit derjenigen der beidseitig aufgebauten Standardchips (Vorderseite mit Gasetektorschicht, Elektroden und Temperatur-Messstreifen, Rückseite mit Heizmäandern) vergleichbar (Abb. 42). Bei fünf der getesteten Isolationsschichten, die vorwiegend aus SiO_2 bestanden, aber auch einige weitere Bestandteile wie Barium-, Kobalt- und andere Oxide enthielten, wurde allerdings nach einer Aufbewahrung der Mikroarrays bei der üblichen Sensorbetriebstemperatur von 250°C über drei bis vier Monate Interdiffusion zwischen der Detektorschicht aus SnO_2 und der verwendeten Isolationsschicht beobachtet (Untersuchung mittels SNMS: siehe Kap. 4.1.3.1). Dies lässt ein instabiles Langzeitverhalten des Sensorsystems erwarten.

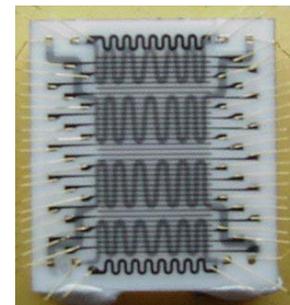
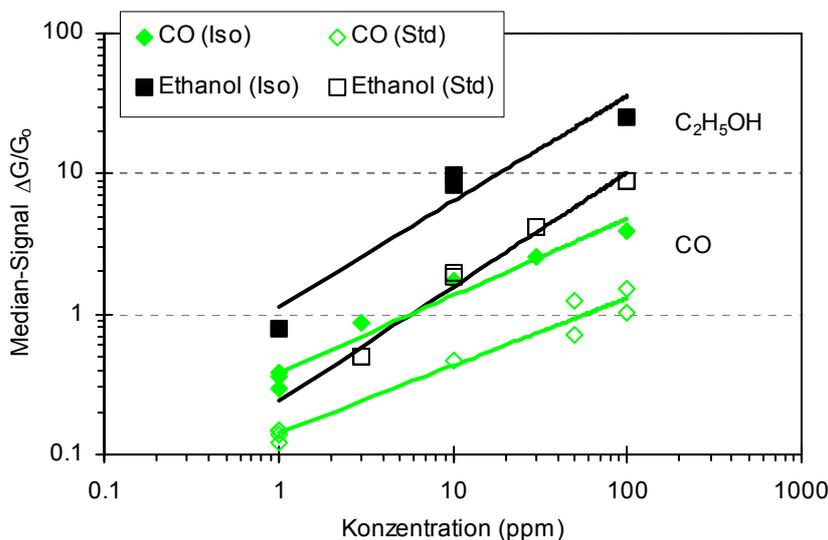


Abb. 42: Einseitig aufgebautes Gassensor-Mikroarray auf Keramik-Substrat mit transparenter Isolationsschicht zwischen Heizmäandern und Detektorschicht mit Elektrodenstruktur (rechts) sowie Vergleich der Kalibriergeraden einseitig aufgebauter Gassensor-Mikroarrays („Iso“) auf Keramik-Substrat und beidseitig aufgebauter Standard-Mikroarrays („Std“) auf Si/SiO_2 -Substrat (links) (Betriebsweise: beide Mikroarrays mit SnO_2/Pt -Detektorschicht ohne Gradientenmembran, Temperatur min/max = $250^\circ\text{C}/300^\circ\text{C}$, relativer Feuchtegehalt 50%, Beschreibung des Pulsexpositionstests siehe Kap. 4.1.3.4)

Daraufhin wurden zwei weitere Isolationsschichten untersucht, von denen eine neben Bariumoxid zu etwa gleichen Teilen aus SiO_2 und aus Al_2O_3 bestand, die andere enthielt ausschließlich Al_2O_3 (Herstellung am IMF II, siehe Kap. 4.3.3.1). Beide Isolationsschichten waren im Gegensatz zu den davor verwendeten Schichten transparent und enthielten praktisch keine weiteren Zusatzstoffe. Die reine Al_2O_3 -Schicht erforderte außergewöhnlich hohe Temperaturen für den Temperungsprozess (mehr als 1300°C), was zu einer Deformation des Substrats führte. Die aus SiO_2 und Al_2O_3 bestehende Isolationsschicht wurde bei einer Temperatur von 950°C , bei der das Substrat nicht deformiert wurde, getempert und erwies sich im Gegensatz zu den anderen untersuchten, aus kommerziellen Pasten hergestellten Isolationsschichten hinsichtlich Diffusion als sehr stabil. Auch nach sechs Monaten Aufbewahrung der Mikroarrays bei der üblichen Sensorbetriebstemperatur von 250°C wurde weder Diffusion von Bestandteilen der Isolationsschicht in die Detektorschicht noch Diffusion in umgekehrter Richtung beobachtet (Abb. 43). Diese Isolationsschicht erfüllt nach den bisherigen Untersuchungen alle an sie gestellten Anforderungen wie chemische Inertheit bei Betriebstemperatur über mehrere Monate und einfache, kostengünstige Herstellung bei einer Einbrenntemperatur, welche die verwendeten Materialien nicht schädigt. Mit dieser Schicht aufgebaute, einseitige MOGMA-Chips zeigen daher ein sehr stabiles Langzeitverhalten.

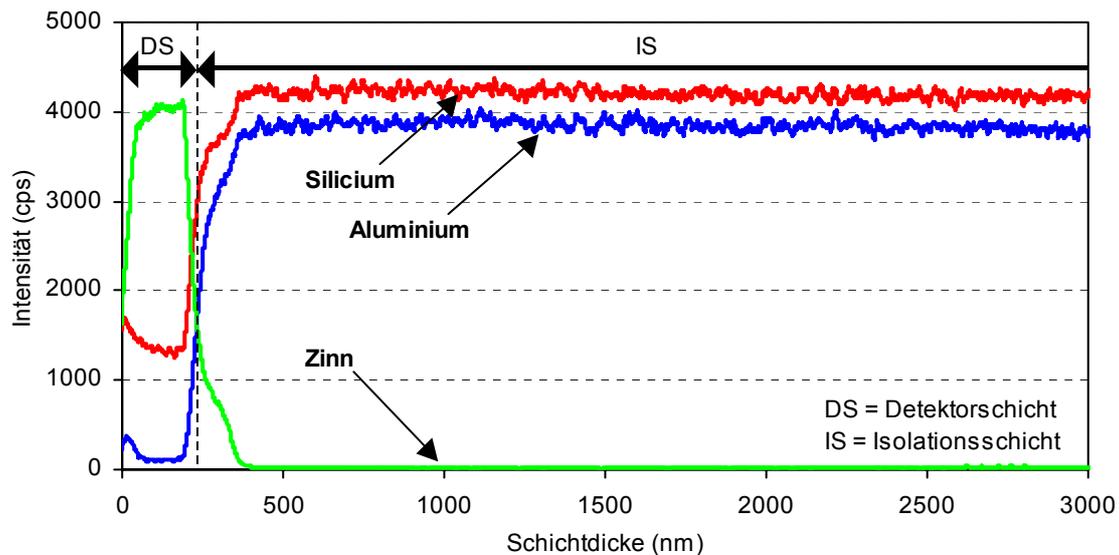


Abb. 43: Untersuchung einer diffusionsstabilen Isolationsschicht mittels SNMS (siehe Kap. 4.1.3.1) nach Aufbewahrung des Schichtstapels bei der üblichen Sensorbetriebstemperatur von 250°C über sechs Monate (Umrechnung der Zeitskala in die Schichtdicke unter Verwendung einer mittleren Erosionsrate von 0.8 nm/s)

4.1.3.3 Entwicklung der chemischen Ausrüstung

WO_3 -Detektorschicht

Um die Empfindlichkeit des Gassensor-Mikroarrays insbesondere gegenüber stickstoff- und schwefelhaltigen Verbindungen zu erhöhen sowie die Langzeitstabilität der WO_3 -Detektorschichten generell zu verbessern, wurden diese Detektorschichten mit Gold dotiert und gassensorisch untersucht. Ein Vergleich der Kalibriergeraden der Au-dotierten WO_3 -Detektorschicht mit den Kalibriergeraden der undotierten Detektorschicht ist in Abb. 44 dargestellt. Die Testgase Ammoniak und Schwefelwasserstoff wurden repräsentativ für stickstoff- und schwefelhaltige Verbindungen ausgewählt.

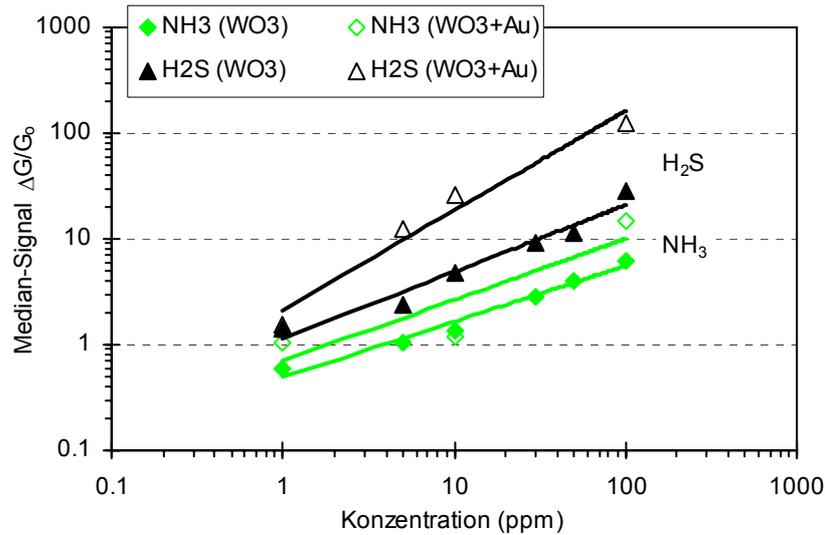


Abb. 44: Vergleich der Kalibriergeraden von Gassensor-Mikroarrays mit undotierter („ WO_3 “) und mit 5 at.% Gold dotierter („ WO_3+Au “) WO_3 -Detektorschicht (Betriebsweise: Mikroarrays ohne Gradientenmembran, Temperatur min/max = $300^\circ\text{C}/350^\circ\text{C}$, relativer Feuchtegehalt 50%, Beschreibung des Pulsexpositionstests siehe Kap. 4.1.3.4)

Die Kalibriergeraden bezüglich Ammoniak verlaufen annähernd parallel. Bei vergleichbarer Empfindlichkeit (ausgedrückt durch die Exponenten der Kalibriergeraden: 0.58 für Au-dotierte WO_3 -Detektorschicht, 0.53 für undotierte WO_3 -Detektorschicht) ergibt sich durch die Dotierung mit Gold eine niedrigere Nachweisgrenze für Ammoniak (Extrapolation der Kalibrationsgeraden auf ein dem dreifachen Rauschen entsprechendes Signal: 33 ppb für Au-dotierte WO_3 -Detektorschicht, 49 ppb für undotierte WO_3 -Detektorschicht). Umgekehrt verhält es sich bei dem Testgas Schwefelwasserstoff. Bei einer höheren Nachweisgrenze (39 ppb für Au-dotierte WO_3 -Detektorschicht, 21 ppb für undotierte WO_3 -Detektorschicht) reagierte die Au-dotierte Detektorschicht deutlich empfindlicher auf Schwefelwasserstoff als die undotierte (Exponenten der Kalibriergeraden: 0.94 für Au-dotierte WO_3 -Detektorschicht, 0.63 für undotierte WO_3 -Detektorschicht). Hier zeigt sich der katalytische Einfluss der Au-Dotierung. Im Gegensatz zu den strukturellen Änderungen (siehe Kap. 4.1.3.2) weist eine andere Steigung der Kalibriergerade auf einen veränderten Detektionsmechanismus durch eine veränderte chemische Ausrüstung der sensitiven Schicht hin.

Pulsexpositionsreihen mit diesen Substanzen und zusätzlich mit Benzol als Vergleich der Empfindlichkeit gegenüber Kohlenwasserstoffen ohne Heteroatome ergaben bei WO_3 -Detektorschichten, die mit 5 at.% Au dotiert waren, mittlere Sensorsignale, die um den Faktor 2 bis 8 größer waren als die entsprechenden Signale der Mikroarrays mit undotierter WO_3 -Detektorschicht (Faktoren beziehen sich auf aus den Kalibriergeraden berechnete Mediansignale für 100 ppm Testsubstanz, Abb. 45). Da gegenüber stickstoff- und schwefelhaltigen Verbindungen bereits Mikroarrays mit undotierter WO_3 -Detektorschicht empfindlicher reagieren als die standardmäßig verwendeten Mikroarrays mit SnO_2 -Detektorschicht, ergab sich somit für die Au-dotierten WO_3 -Detektorschichten eine Empfindlichkeitssteigerung um den Faktor 3 bis 11 im Vergleich zu SnO_2 -Standardchips. Gegenüber Kohlenwasserstoffen wie Benzol zeigt eine undotierte WO_3 -Detektorschicht eine geringere Empfindlichkeit im Vergleich zur SnO_2 -Detektorschicht, was zur Verminderung von Querempfindlichkeiten

durchaus erwünscht ist. Die Empfindlichkeit der Au-dotierten WO_3 -Detektorschicht gegenüber Benzol entspricht hingegen der Empfindlichkeit der SnO_2 -Detektorschicht.

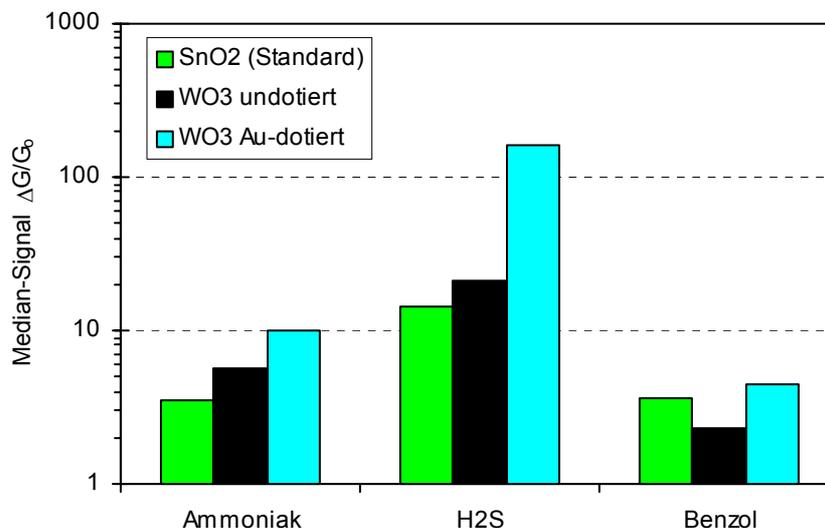


Abb. 45: Vergleich der Signale von Mikroarrays mit Detektorschicht aus SnO_2 (Standardchip), undotiertem WO_3 und mit Gold (5 at.%) dotiertem WO_3 auf die Testsubstanzen NH_3 , H_2S und Benzol (Betriebsweise: Mikroarrays ohne Gradientenmembran, Temperatur min/max = $250^\circ\text{C}/300^\circ\text{C}$ [SnO_2 -Detektorschichten] bzw. Temperatur min/max = $300^\circ\text{C}/350^\circ\text{C}$ [WO_3 -Detektorschichten], relativer Feuchtegehalt 50%, aus Kalibriergeraden berechnete Mediansignale für 100 ppm Testsubstanz)

Zur Überprüfung der Langzeitstabilität eines mit 5 at.% Au dotierten WO_3 -Mikroarrays, wurde dieser sieben Monate lang ohne Unterbrechung bei der üblichen Sensorbetriebstemperatur für WO_3 -Chips (Temperatur min/max = $300^\circ\text{C}/350^\circ\text{C}$) an Raumluft betrieben. Für Aussagen zur Langzeitstabilität wurden aufgrund geringerer äußerer Störeinflüsse lediglich die nachts aufgenommenen Daten ausgewertet. In Abb. 46 sind die über jeweils einen Monat gemittelten Mediansignale der nächtlichen Messwerte im Zeitraum von September 2002 bis März 2003 dargestellt. Das derart ermittelte Mediansignal driftete innerhalb der ersten vier Monate von ca. 32 MOhm auf ca. 48 MOhm, blieb dann aber im Zeitraum von Dezember 2002 bis März 2003 sehr stabil (48 MOhm mit einer relativen Standardabweichung von 3%). Nach den bisherigen Untersuchungen zeichnen sich die Au-dotierten WO_3 -Detektorfelder also nach einer anfänglichen Driftphase durch eine große Konstanz ihrer Signale aus.

Zur Herstellung von Gassensor-Mikroarrays, welche eine erhöhte Empfindlichkeit gegenüber stickstoff- und schwefelhaltigen Verbindungen sowie eine anhaltende Langzeitstabilität aufweisen sollen, werden aus diesen Gründen daher mittlerweile routinemäßig Gold-dotierte WO_3 -Detektorschichten verwendet.

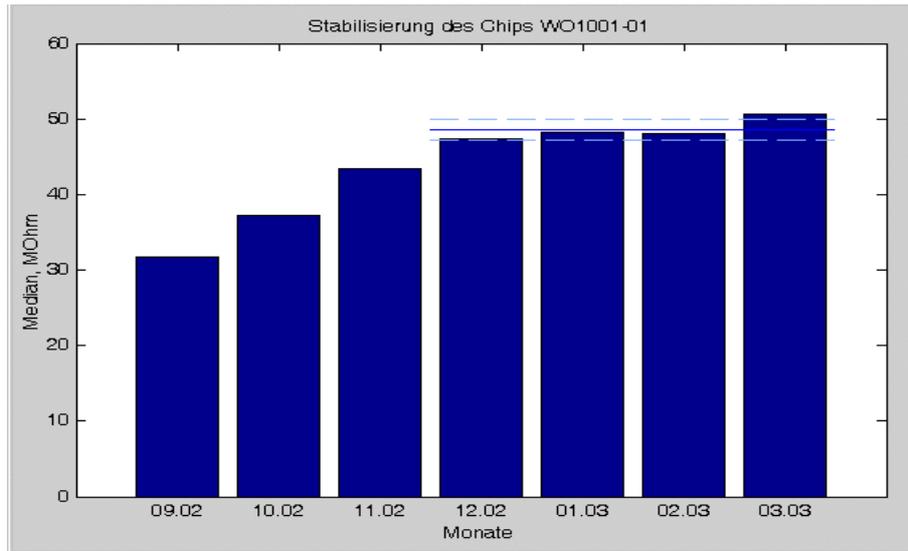


Abb. 46: Langzeitstabilität eines mit Gold (5 at.%) dotierten WO_3 -Mikroarrays (Betriebsweise: Mikroarray mit SiO_2 -Gradientenmembran, Temperatur min/max = $300^\circ C/350^\circ C$, über jeweils einen Monat gemittelte Mediansignale der nachts gemessenen Werte der Raumluft im Zeitraum September 2002 bis März 2003)

SnO_2 -Detektorschicht

Um die Empfindlichkeit des Gassensor-Mikroarrays gegenüber dem reaktionsträgen Gas CO_2 zu erhöhen [13], wurden SnO_2 -Gasdetektorschichten hergestellt, die zusätzlich zur standardmäßig durchgeführten Pt-Dotierung (1 at.%) auch noch mit Calcium (Ca) dotiert waren. Acht verschiedene Ca-Gehalte im Bereich von 0.5 – 30 at.% wurden in einem Ko-Sputterprozess hergestellt, bei dem ein 3"- SnO_2 -Target mit Pt-Einsatz und aufgelegter Ca- oder CaO-Scheibe gleichzeitig zerstäubt und als homogene Schicht abgeschieden wurde (Abb. 47). Die homogene Verteilung der Ca-Dotierung wurde durch verschiedene Analyseverfahren (SNMS und XPS: siehe Kap. 4.1.3.1) bestätigt.

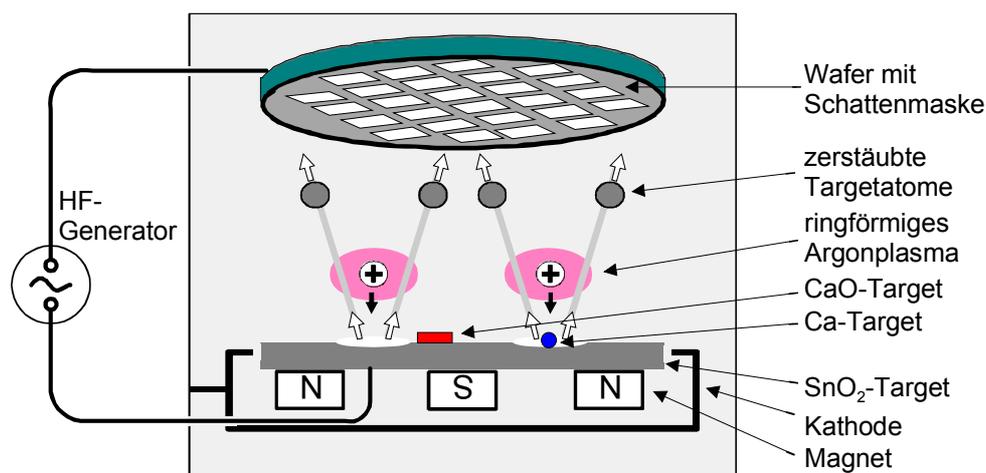


Abb. 47: Prinzipskizze des Ko-Sputterprozesses mit SnO_2 -Target und metallischem Ca- bzw. oxidischem CaO-Target (nicht maßstabsgetreu)

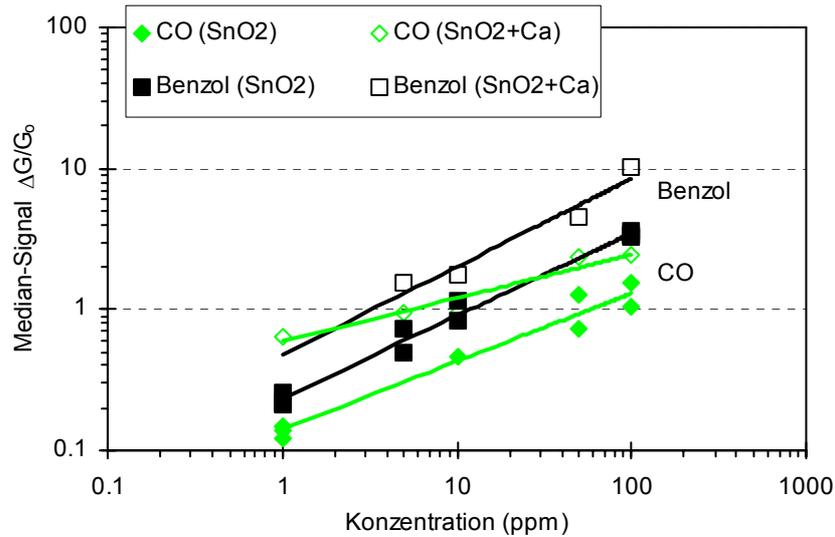


Abb. 48: Vergleich der Kalibriergeraden von Gassensor-Mikroarrays mit undotierter („SnO₂“) und mit 1.3 at.% Calcium dotierter („SnO₂+Ca“) SnO₂-Detektorschicht (Betriebsweise: Mikroarrays ohne Gradientenmembran, Temperatur min/max = 250°C/300°C, relativer Feuchtegehalt 50%, Beschreibung des Pulsexpositionstests siehe Kap. 4.1.3.4)

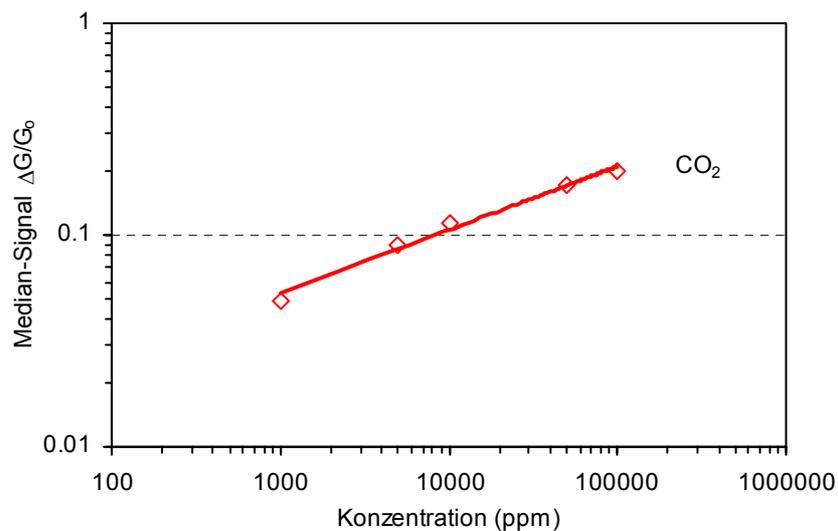


Abb. 49: Kalibriergerade für CO₂ bestimmt mit einem Gassensor-Mikroarray mit 1.3 at.% Calcium dotierter SnO₂-Detektorschicht (Betriebsweise: Mikroarray ohne Gradientenmembran, Temperatur min/max = 250°C/300°C, relativer Feuchtegehalt 50%, Beschreibung des Pulsexpositionstests siehe Kap. 4.1.3.4)

In gassensorischen Tests erwiesen sich alle Ca-dotierten SnO₂/Pt-Detektorschichten als funktionsfähig (Abb. 48: Vergleich der Kalibriergeraden der Substanzen Benzol und CO als typische Vertreter von Substanzen ohne/mit Sauerstoff-funktioneller Gruppe). Die Empfindlichkeit gegenüber dem reaktionsträgen Gas CO₂ war allerdings bei allen Ca-Gehalten sehr gering. Signifikante Signale für CO₂ wurden lediglich bei einer Ca-Dotierung von etwa 1 – 1.5 at.% Ca erhalten, nicht jedoch bei niedrigeren oder bei höheren Ca-Gehalten. Auch in diesem „optimalen“ Bereich an Ca-Gehalten war CO₂ erst bei vergleichsweise hoher Konzentration (oberhalb 1 Vol% CO₂) zweifelsfrei detektierbar (Median-Signal größer als 0.1

[dreifache Rauschamplitude], Abb. 49). Eine Alternative zur Empfindlichkeitssteigerung des Gassensor-Mikroarrays gegenüber CO_2 hat sich in der Verwendung von nanogranularem SnO_2 als Material für das Detektorfeld herausgestellt, wie es im Rahmen des „Zentrums für Werkstoffe in der Mikrotechnik“ entwickelt wurde.

SiO_2 -Gradientenmembran

Die Gradientenmembran aus SiO_2 , die aus der Vorläufersubstanz (Precursor) Phenyltriethoxysilan durch ein spezielles CVD-Verfahren (Chemical Vapour Deposition, chemische Gasphasen-Abscheidung) – dem sog. IBAD-Verfahren (Ion Beam Assisted Deposition, Ionenstrahl-gestützte [Gasphasen-]Abscheidung: siehe Kap. 3.2) – unmittelbar auf dem gassensitiven Detektorfeld abgeschieden wird, ist ein wesentliches Funktionselement für das Gasunterscheidungsvermögen des Gassensor-Mikroarrays. Zur Optimierung der Gradientenmembran und zur weiteren Verbesserung des damit verbundenen Gasunterscheidungsvermögens wurden verschieden steile Gradientenmembranen (Abb. 50, Schichtdickenbestimmung der Gradientenmembranen mittels SNMS: siehe Kap. 4.1.3.1) sowie verschiedene Gradientenformen hergestellt und gassensorisch getestet. Die Auswertung der Signalmuster der Testsubstanzen mittels Hauptkomponentenanalyse (Pincipal Component Analysis, PCA: siehe Kap. 4.1.3.1) liefert Datencluster, deren Abstände ein Maß für das Gasunterscheidungsvermögen der Gassensor-Mikroarrays darstellen. Als Maß für denjenigen Teil des Gasunterscheidungsvermögens, der auf die Existenz der Gradientenmembran zurückzuführen ist, wurde ein Quotient D als Verhältnis der Abstände der Datencluster der beschichteten Mikroarrays zu den entsprechenden Abständen der unbeschichteten Chips definiert.

$$D = \frac{d_{\text{beschichtet}}}{d_{\text{unbeschichtet}}}$$

d = Abstände der Datencluster der Testsubstanzen

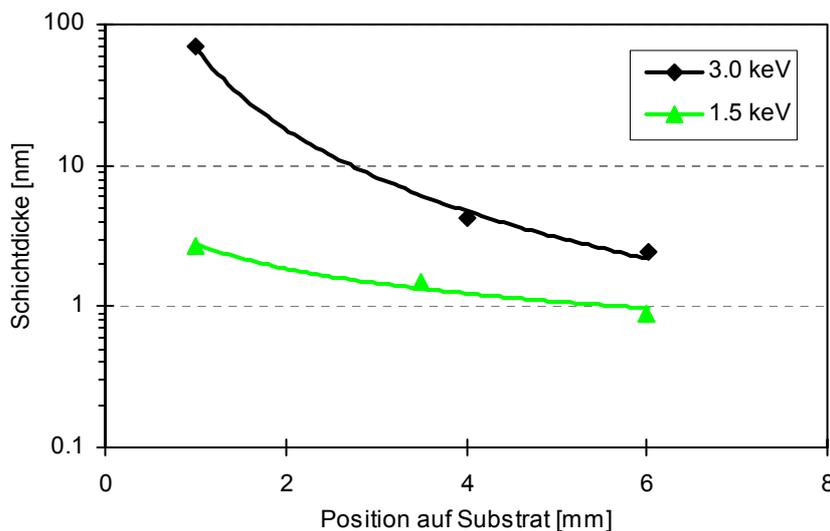
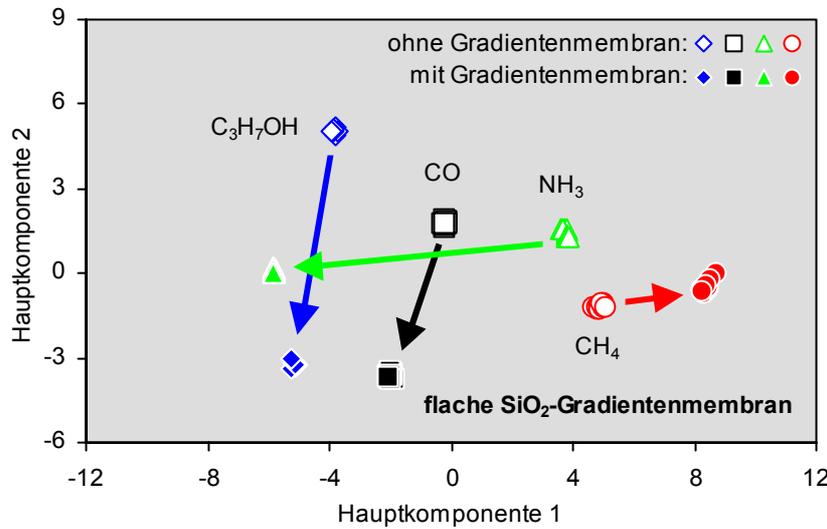


Abb. 50: Bestimmung der Schichtdicke unterschiedlich steiler SiO_2 -Gradientenmembranen mittels SNMS (siehe Kap. 4.1.3.1)

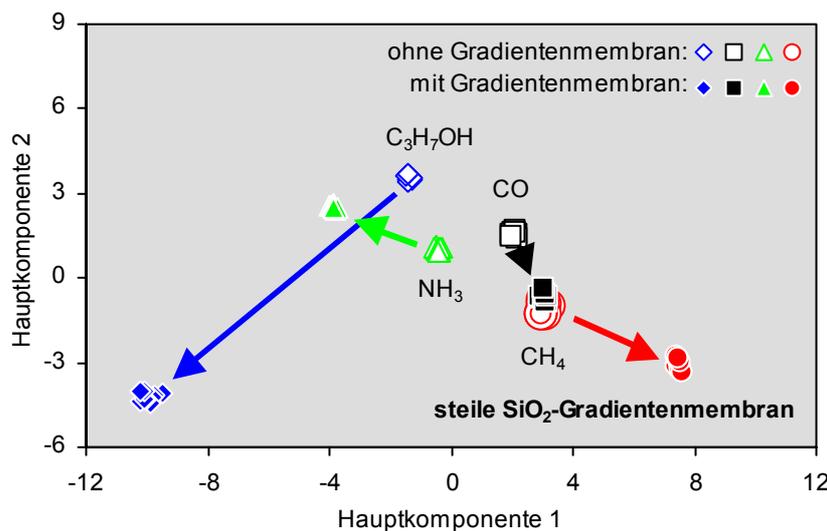
Bei ansonsten vergleichbaren gassensorischen Kenndaten ergab eine steile SiO_2 -Gradientenmembran (Abscheidung bei 3.0 keV Ionenenergie, Schichtdicke min/max = 2 nm/70 nm, entsprechend einem mittleren Dickengradienten von 13 nm/mm) bezüglich der Testsubstanzen CO , NH_3 , CH_4 und Isopropanol ein etwa dreifach höheres Gasunterscheidungsvermögen (Abb. 51) als eine flache SiO_2 -Gradientenmembran (Abscheidung bei 1.5 keV Ionenenergie,

Schichtdicke min/max = 1 nm/3 nm entsprechend einem mittleren Dickegradienten von 0.4 nm/mm).



Gasunterscheidungs-
vermögen D:

$$D = \frac{d_{\text{beschichtet}}}{d_{\text{unbeschichtet}}} = 1.7$$



Gasunterscheidungs-
vermögen D:

$$D = \frac{d_{\text{beschichtet}}}{d_{\text{unbeschichtet}}} = 5.5$$

Abb. 51: Veränderung des Gasunterscheidungsvermögens von Gassensor-Mikroarrays durch das Aufbringen von SiO₂-Keilmembranen und Vergleich des Gasunterscheidungsvermögens von Gassensor-Mikroarrays mit flacher (Schichtdicke min/max = 1 nm/3 nm entsprechend einem mittleren Dickegradienten von 0.4 nm/mm, oben) und mit steiler (Schichtdicke min/max = 2 nm/70 nm, entsprechend einem mittleren Dickegradienten von 13 nm/mm, unten) SiO₂-Keilmembran hinsichtlich der Testsubstanzen CO, NH₃, CH₄ und Isopropanol (Betriebsweise: Mikroarrays mit SnO₂/Pt-Detektorschicht, Temperatur min/max = 250°C/300°C, relativer Feuchtegehalt 50%, jeweils 100 ppm Testsubstanz)

Weiterhin wurde untersucht, welche Form und Orientierung der Gradientenmembran auf dem Sensorfeld das beste Gasunterscheidungsvermögen des Mikroarrays ergibt. Hierzu wurden je ein MOGMA mit einer "glockenförmigen" und wie bisher mit einer "keilförmigen" SiO₂-Gradientenmembran beschichtet und beide gassensorisch miteinander verglichen. Bei der sog. "Glockenmembran" liegt das Maximum der Schichtdicke über der Mitte des Mikroarrays (etwa bei Sensorelement 20), vgl. Abb. 52, bei der "Keilmembran" liegt das Maximum der Schichtdicke am Rand des Mikroarrays (bei Sensorelement 1). Abb. 52 zeigt für die

getesteten Mikroarrays die ellipsometrisch bestimmten Dickeverläufe (siehe Kap. 4.1.3.1) der Glockenmembran (Schichtdicke min/max = 16 nm/40 nm) und der Keilmembran (Schichtdicke min/max = 4 nm/46 nm). Die Kalibriergeraden dieser beiden Mikroarrays bezüglich der Testsubstanzen CO, Ammoniak und Isopropanol werden in Abb. 53 miteinander verglichen. Bei einem zumindest ähnlichen Schichtdickenbereich der beiden verschiedenen Membranformen (wobei sich die keilförmige Membran über einen größeren Schichtdickenbereich als die glockenförmige Membran erstreckt) sowie nahezu identischen Median-Signalen bezüglich der Testsubstanzen CO, Ammoniak und Isopropanol (siehe auch Abb. 57) konnte auch hinsichtlich des Gasunterscheidungsvermögens kein signifikanter Unterschied beobachtet werden (Abb. 54).

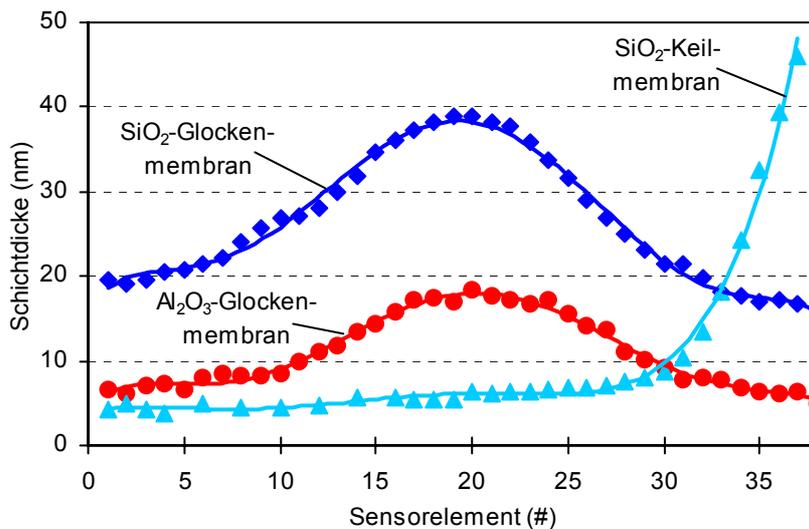


Abb. 52: Ellipsometrisch bestimmter Schichtdickenverlauf (siehe Kap. 4.1.3.1) dreier unterschiedlicher Gradientenmembranen

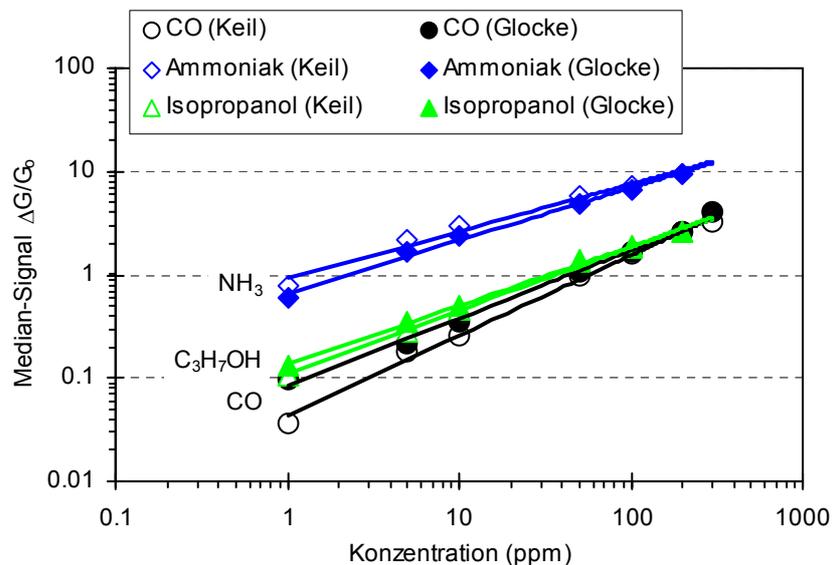
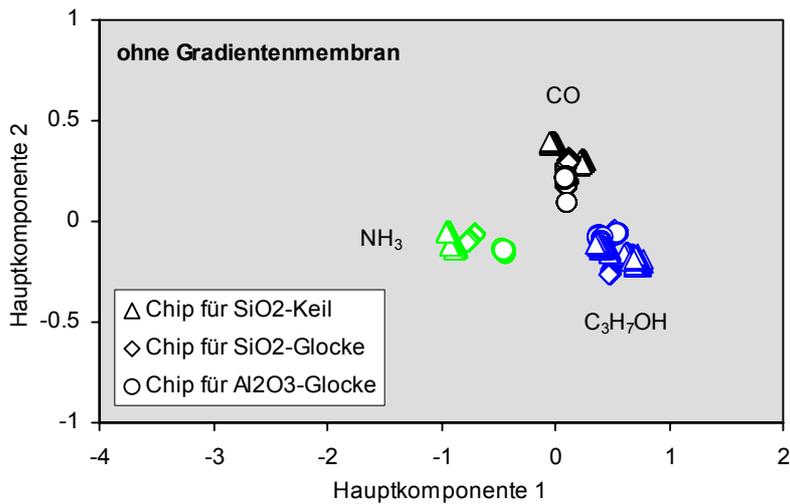
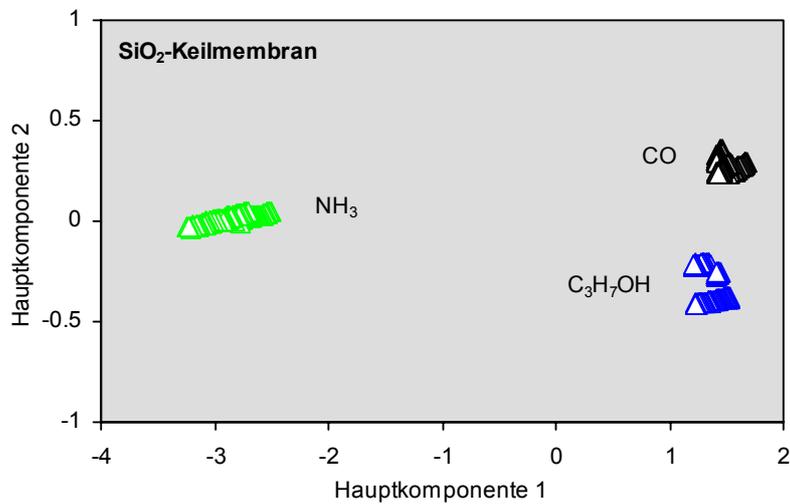


Abb. 53: Vergleich der Kalibriergeraden von Gassensor-Mikroarrays mit keilförmiger („Keil“, Schichtdicke min/max = 4 nm/46 nm) und mit glockenförmiger („Glocke“, Schichtdicke min/max = 16 nm/40 nm) SiO₂-Gradientenmembran

(Betriebsweise: Mikroarrays mit SnO₂/Pt-Detektorschicht, Temperatur min/max = 300°C/350°C, relativer Feuchtegehalt 50%, Beschreibung des Pulsexpositionstests siehe Kap. 4.1.3.4)

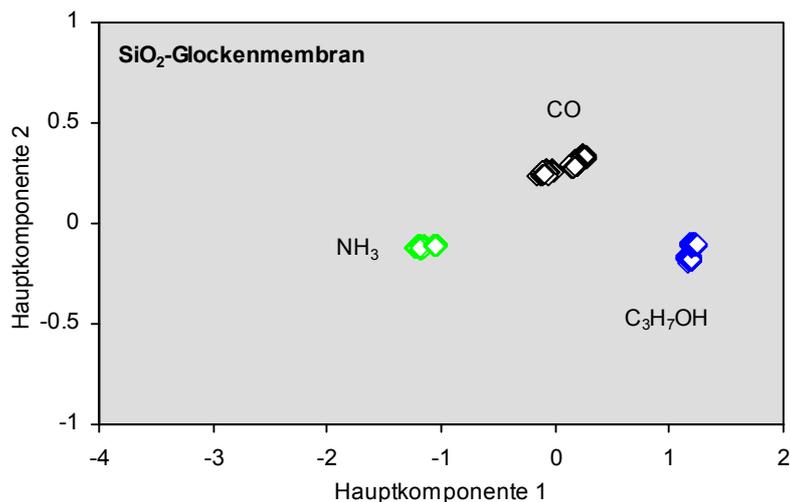


Gasunterscheidungs-
vermögen $D=1$
nach Definition



Gasunterscheidungs-
vermögen D :

$$D = \frac{d_{\text{beschichtet}}}{d_{\text{unbeschichtet}}} = 3.1$$



Gasunterscheidungs-
vermögen D :

$$D = \frac{d_{\text{beschichtet}}}{d_{\text{unbeschichtet}}} = 1.7$$

Abb. 54: Vergleich der Signalmusteranalysen von Gassensor-Mikroarrays ohne Gradientenmembran (oben), mit SiO₂-Keilmembran (Schichtdicke min/max = 4 nm/46 nm, Mitte) und mit SiO₂-Glockenmembran (Schichtdicke min/max = 16 nm/40 nm, unten) für die Testsubstanzen CO, NH₃ und Isopropanol

(Betriebsweise: Mikroarrays mit SnO₂/Pt-Detektorschicht, Temperatur min/max = 300°C/350°C, relativer Feuchtegehalt 50%, jeweils 100 ppm Testsubstanz)

Bemerkenswert an Abb. 54 ist ferner, dass das Gasunterscheidungsvermögen der drei MOGMA-Chips, die für diese Beschichtungsversuche verwendet wurden, ohne Gradientenmembran sehr ähnlich ist. Die Hauptkomponentenanalyse der Messdaten aller Mikroarrays ergibt für jede Testsubstanz ein diskretes Daten-Ensemble. Damit lassen sich die Substanzen auch dann eindeutig voneinander unterscheiden, wenn diese mit verschiedenen MOGMA-Chips detektiert wurden.

Al₂O₃-Gradientenmembran

Zur Weiterentwicklung der chemischen Ausrüstung des MOGMA wurde Al₂O₃ als Membranmaterial eingesetzt, um andere chemische Eigenschaften als die von SiO₂ für die Membranfunktion zu erreichen. Während SiO₂ saure Eigenschaften zeigt, reagiert Al₂O₃ basisch. Diese Eigenschaft manifestiert sich in der chemischen Reaktionsfähigkeit der Hydroxylgruppen, die sich in feuchter Luft an der Oberfläche beider Oxide ausbilden. Da diese Hydroxylgruppen den Hauptankerpunkt für die Adsorption der Gase auf dem Sensorsystem darstellen, ist das Einfangen der Gase aus der Gasphase substantiell verschieden.

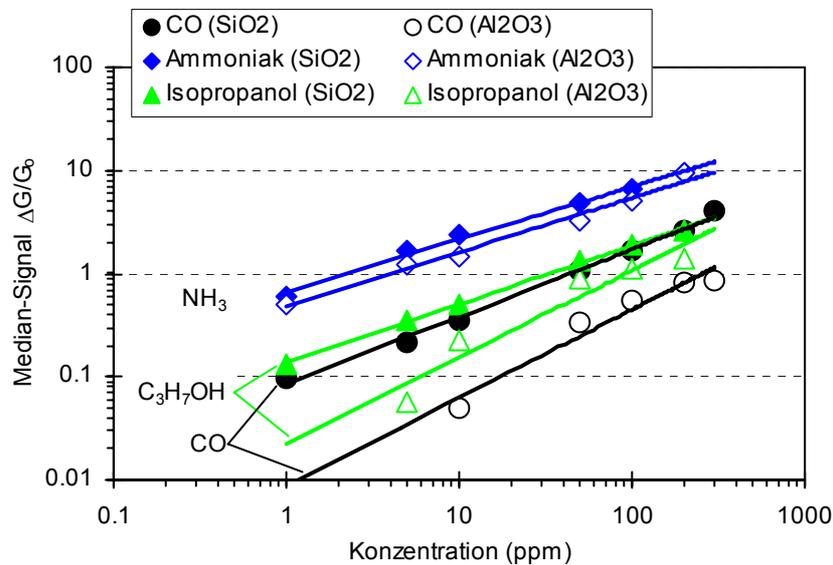


Abb. 55: Vergleich der Kalibriergeraden eines Gassensor-Mikroarrays mit glockenförmiger Gradientenmembran aus SiO₂ (Schichtdicke min/max = 16 nm/40 nm) und eines Gassensor-Mikroarrays mit glockenförmiger Gradientenmembran aus Al₂O₃ (Schichtdicke min/max = 5 nm/18 nm) (Betriebsweise: Mikroarrays mit SnO₂/Pt-Detektorschicht, Temperatur min/max = 300°C/350°C, relativer Feuchtegehalt 50%, Beschreibung des Pulseexpositionstests siehe Kap. 4.1.3.4)

Mit der flüssigen Vorläufersubstanz (Precursor) Aluminium-tri-sek-butylat und einem – gegenüber der Herstellung von SiO₂-Membranen – deutlich modifizierten IBAD-Verfahren (Ion Beam Assisted Deposition, Ionenstrahl-gestützte [Gasphasen-]Abscheidung; siehe Kap. 3.2) gelang erstmals die Herstellung von Gradientenmembranen aus dem Material Al₂O₃. Die Modifizierung des Verfahrens im Vergleich zur Abscheidung von SiO₂-Membranen bei Raumtemperatur bestand insbesondere darin, sowohl die Precursor-Zuführung zur Erzeugung eines ausreichend hohen Dampfdrucks dieser schwerflüchtigen Verbindung zu beheizen als auch das zu beschichtende Substrat, um unerwünschte Kondensationserscheinungen der Aluminium-Verbindung durch die Temperaturdifferenz allein zu verhindern.

Die Beschichtung mit keil- und glockenförmiger Al_2O_3 -Gradientenmembran wurde an Mikroarrays in Standard- und Minigröße erprobt. Ein mit glockenförmiger Al_2O_3 -Gradientenmembran beschichteter MOGMA wurde gassensorisch untersucht und die Ergebnisse mit denjenigen der SiO_2 -beschichteten Mikroarrays (siehe oben) verglichen. Ein Vergleich der Kalibriergeraden der mit glockenförmiger Al_2O_3 -Gradientenmembran (Schichtdicke min/max = 5 nm/18 nm) bzw. mit glockenförmiger SiO_2 -Gradientenmembran (Schichtdicke min/max = 16 nm/40 nm) beschichteten Mikroarrays bezüglich der Testgase CO, NH_3 und Isopropanol ist in Abb. 55 dargestellt, Abb. 56 gibt das Gasunterscheidungsvermögen des MOGMA mit Al_2O_3 -Glockenmembran wieder (vgl. mit Gasunterscheidungsvermögen der Mikroarrays mit SiO_2 -Membranen in Abb. 54).

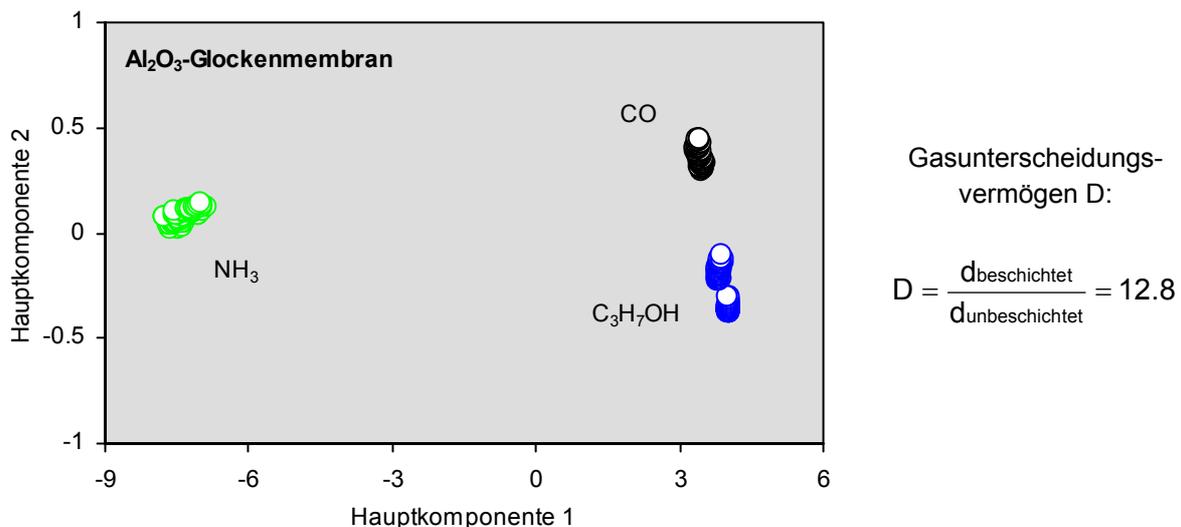


Abb. 56: Mittels Hauptkomponentenanalyse ausgewertete Signalmusteranalyse eines Gassensor-Mikroarrays mit Al_2O_3 -Glockenmembran (Schichtdicke min/max = 5 nm/18 nm) bei Beprobung mit CO, NH_3 und Isopropanol (jeweils 100 ppm)
(Betriebsweise: Mikroarray mit SnO_2/Pt -Detektorschicht, Temperatur min/max = 300°C/350°C, relativer Feuchtegehalt 50%, jeweils 100 ppm Testsubstanz)

Das Gasunterscheidungsvermögen des Mikroarrays mit Al_2O_3 -Glockenmembran hinsichtlich der Testgase CO, NH_3 und Isopropanol war deutlich größer (um einen Faktor 12.8) als das des unbeschichteten Mikroarrays. Bei vergleichbarer Empfindlichkeit und ähnlichen Nachweisgrenzen führte die Al_2O_3 -Glockenmembran bei detaillierter Betrachtung zu einer etwas geringeren Empfindlichkeit und zu etwas höheren Nachweisgrenzen hinsichtlich der drei Testgase als die analoge Glockenmembran aus SiO_2 (Abb. 57). Das Gasunterscheidungsvermögen des MOGMA mit Al_2O_3 -Membran war hingegen signifikant größer als das des Mikroarrays mit SiO_2 -Glockenmembran (um einen Faktor 7.5), obwohl die Schichtdicke der Al_2O_3 -Membran (Gradientenmembran-Schichtdicke min/max = 5 nm/18 nm) deutlich geringer ausfiel als die der SiO_2 -Membran (Gradientenmembran-Schichtdicke min/max = 16 nm/41 nm). Das Ansprechverhalten des Mikroarrays mit Al_2O_3 -Membran war dagegen trotz geringerer Schichtdicke deutlich langsamer als das des analogen Mikroarrays mit SiO_2 -Membran (um einen Faktor 2 bis 6 bezüglich der drei Testgase).

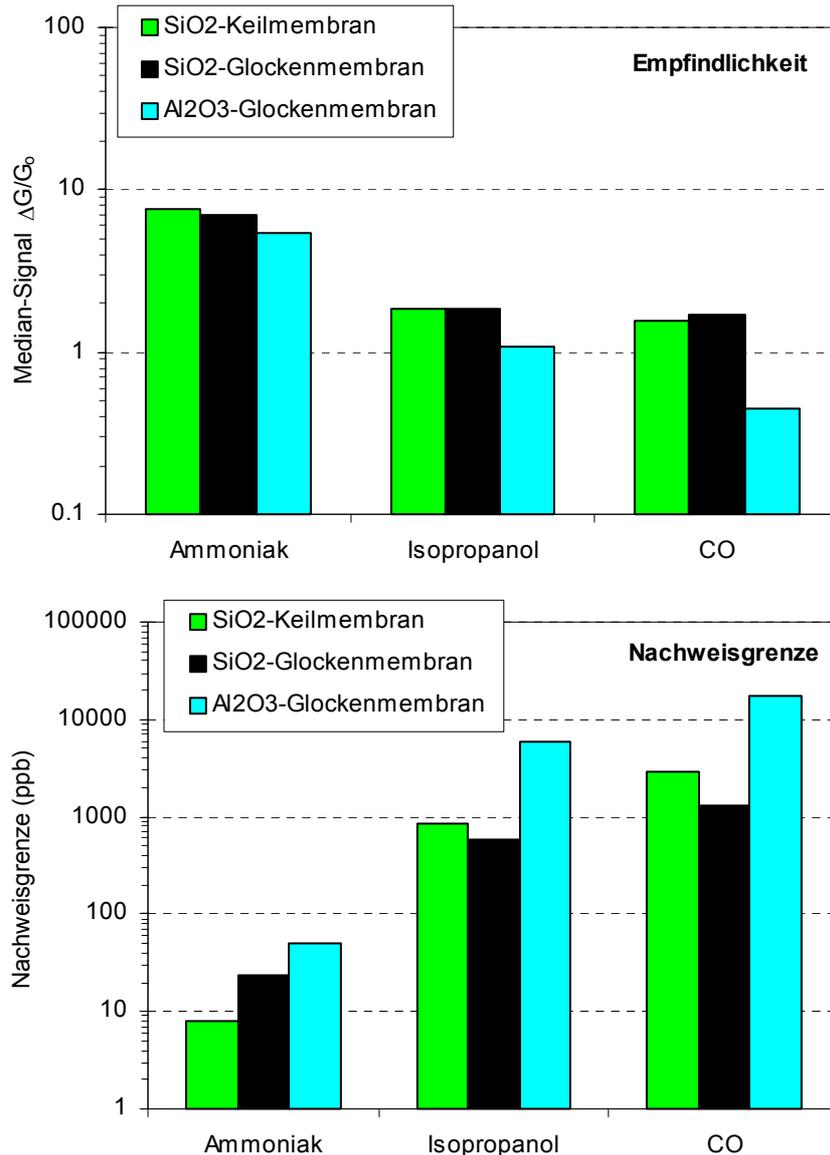


Abb. 57: Vergleich der Empfindlichkeit (dargestellt als Signal für 100 ppm Testsubstanz berechnet aus den Kalibriergeraden der Abb. 53 und 55, oben) und der Nachweisgrenzen (Extrapolation der Kalibriergeraden der Abb. 53 und 55 auf ein dem dreifachen Rauschen entsprechendes Signal von 0.1, unten) von Gassensor-Mikroarrays mit unterschiedlicher Gradientenmembran hinsichtlich der Testsubstanzen NH₃, CO und Isopropanol

(Betriebsweise: Mikroarrays mit SnO₂/Pt-Detektorschicht, Schichtdicke min/max der SiO₂-Keilmembran = 4 nm/46 nm / der SiO₂-Glockenmembran = 16 nm/40 nm / der Al₂O₃-Glockenmembran = 5 nm/18 nm, Temperatur min/max = 300°C/350°C, relativer Feuchtegehalt 50%)

Hier zeigen sich im Wesentlichen der unterschiedliche Einfluss der beiden Membranmaterialien sowie die größere relative Schichtdickenvariation der Al₂O₃-Gradientenmembran (Quotient aus maximaler und minimaler Schichtdicke beträgt bei der Al₂O₃-Glockenmembran 3.6 im Vergleich zu 2.6 bei der SiO₂-Glockenmembran) bei insgesamt geringerer Schichtdicke. Eine große relative Schichtdickenänderung (72% bei der Al₂O₃-Glockenmembran im Vergleich zu 60% bei der SiO₂-Glockenmembran) bei einer möglichst dünnen Membran führt zu einem besseren Gasunterscheidungsvermögen. Die augenscheinlich länger anhaltende Wechselwirkung zwischen Al₂O₃ und den Testsubstanzen trägt ebenfalls zu einem besseren

Gasunterscheidungsvermögen bei, verzögert aber gleichzeitig auch das Ansprechverhalten und die erforderliche Zeitspanne bis zur vollständigen Regeneration der mit diesem Material beschichteten Mikroarrays. Durch eine weitere Reduzierung der Schichtdicke sollte aber ein schnelleres Ansprechverhalten der MOGMA-Chips realisierbar sein.

4.1.3.4 Analyseleistung des Gradienten-Mikroarrays

Sensorteststand für Pulsexpositionsreihen

Die Bestimmung der Nachweiseigenschaften des Sensorsystems für die anwendungsrelevanten Modellgase erfolgte durch das sogenannte Pulsexpositionsverfahren. Dabei wird der Sensorchip zunächst synthetischer Luft mit definiertem Feuchtegehalt ausgesetzt, worauf ein Konzentrationspuls eines Testgases mit möglichst kurzen Anstiegs- und Abklingzeiten erfolgt. An einen Expositionspuls schließt sich eine sogenannte Erholungsphase an, bei der der Sensor wieder mit synthetischer Luft angeströmt wird.

Zur Durchführung der Pulsexpositionsreihen wird ein computergesteuertes Gasmischsystem (Abb. 58) eingesetzt, welches mittels Massendurchflussmesser und pneumatischer Ventile eine gezielte Einstellung der Testgaskonzentration und der Luftfeuchte ermöglicht. Zur Überwachung der Pulsform und der tatsächlich dem Sensorchip zugeführten Gaskonzentration und Luftfeuchte wurde ein Photoionisationsdetektor (PID) als Referenzanalysegerät eingesetzt.

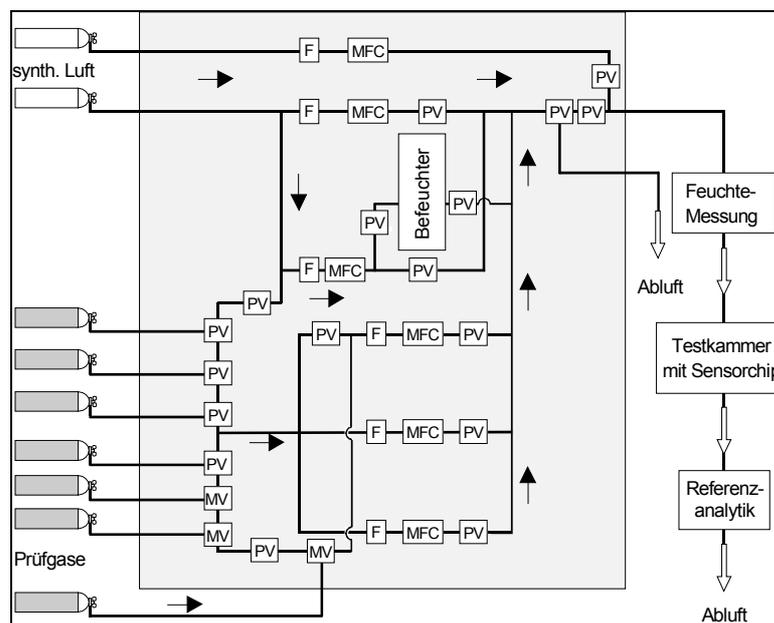


Abb. 58: Sensorteststand zur Durchführung von Pulsexpositionstests des zu prüfenden Gassensor-Mikroarrays mit einem Gasmischsystem. Die Prüfgase liegen verdünnt in synthetischer Luft vor. (MFC = Massendurchflussmesser, PV = Pneumatisches Ventil, MV = Manuelles Ventil)

In Abb. 59 ist beispielhaft der Verlauf einer Pulsexpositionsmessreihe dargestellt. Der obere Teil der Abbildung vergleicht den Soll-Konzentrationsverlauf mit dem Ist-Konzentrationsverlauf einer Acrolein-Exposition für Konzentrationen von 1 bis 70 ppm. Im unteren Teil der Abb. 59 ist die Reaktion eines Mikroarrays mit SnO_2/Pt -Detektorschicht auf die Gaspulse der Acrolein-Exposition dargestellt.

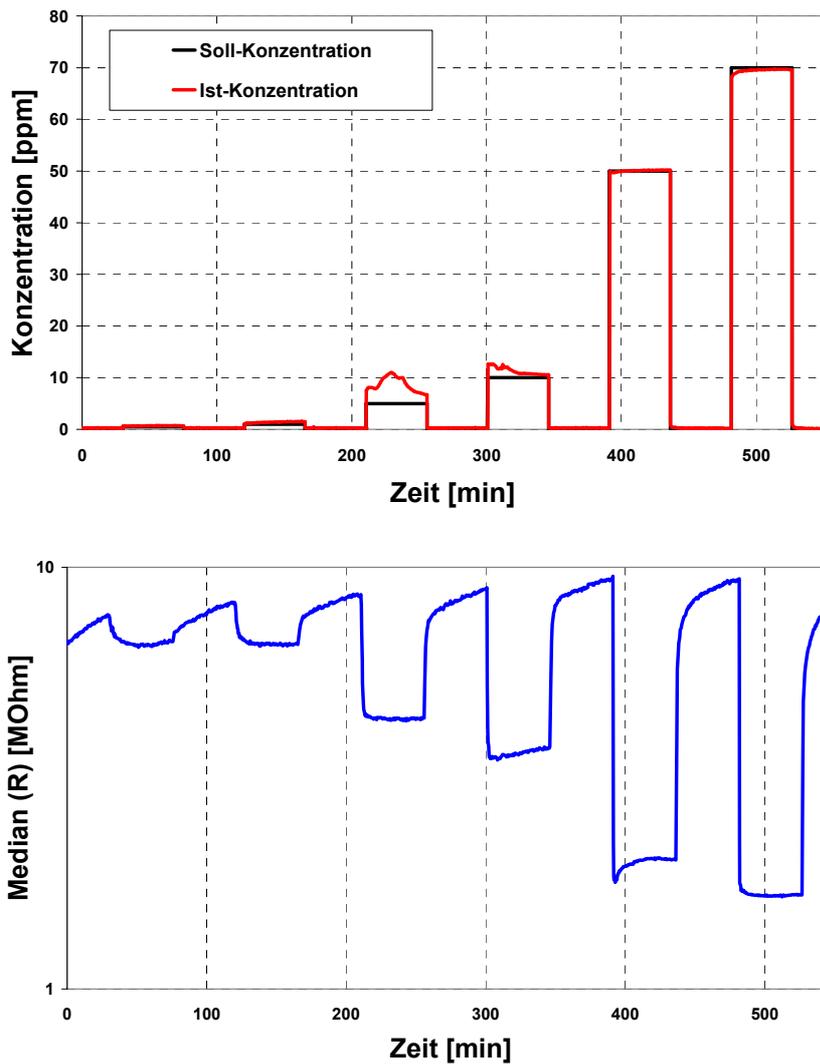


Abb. 59 Zeitliche Abfolge der Gaspulse am Beispiel einer Exposition mit 1–70 ppm Acrolein. Vergleich der Ist-Konzentration mit der Soll-Konzentration (oben), wobei die Ist-Konzentration mit einem Photoionisationsdetektor (PID) als Referenzanalysegerät detektiert wurde. Im unteren Diagramm ist die Reaktion des Mikroarrays auf die Gaspulse in Form des Median-Widerstandswerts R dargestellt.

(Betriebsweise: Mikroarray mit SnO_2/Pt -Detektorschicht ohne Gradientenmembran, Temperatur min/max = 250°C/300°C, relativer Feuchtegehalt 50%)

Bestimmung der Detektionskenngrößen

Die Bestimmung der Detektionskenngrößen eines Sensorchips erfolgt durch Auswertung der Widerstandswerte der Sensorfelder, die bei den Pulsexpositionsmessreihen aufgenommen werden.

Das Sensorsignal jedes Mikroarrayelements wird definiert als die relative Leitfähigkeitsänderung eines Sensorelements bei einer bestimmten Testgaskonzentration c bezogen auf den Leitfähigkeitswert $G_0 = G_{c=0}$ in testgasfreier Luft.

$$\text{Signal} = \frac{\Delta G}{G_0} = \frac{G_c - G_0}{G_0} = \frac{G_c}{G_0} - 1$$

G_c = Leitfähigkeit bei der Konzentration c ; G_0 = Leitfähigkeit bei $c = 0$

Um ein Mikroarray mit einer bestimmten Anzahl an Sensorelementen (38 Sensorelemente bei einem Mikroarray der Standardgröße, 16 Sensorelemente bei einem Mikroarray der Minigröße) zu charakterisieren, wird der Median der relativen Leitfähigkeitsänderung angegeben. Der Median ist der Wert in der Mitte einer großengeordneten Zahlenreihe. 50% der Werte liegen also unterhalb des Medians, 50% der Werte liegen oberhalb des Medians. Bei einer geraden Zahl an Werten wird der Mittelwert aus den beiden „mittleren“ Werten gebildet. Im Vergleich zum arithmetischen Mittelwert haben Extremwerte oder störbedingte Ausreißer des Signalkollektivs nur einen sehr geringen bzw. gar keinen Einfluss auf die Größe des Medians.

Die Nachweisgrenze gibt die Konzentration eines Gases an, die vom Sensor noch mit Sicherheit detektiert werden kann. Die dreifache Rauschamplitude wird üblicherweise als das Signifikanzlevel benutzt und durch Extrapolation der Kalibriergeraden (doppelt-logarithmische Auftragung des Median-Signals $\Delta G/G_0$) bestimmt. Übersteigt die relative Leitfähigkeitsänderung die dreifache Rauschamplitude, wird sie als Sensorsignal klassifiziert. In Abb. 60 ist das Prinzip der Bestimmung von Nachweisgrenzen durch Extrapolation der Kalibriergeraden graphisch dargestellt. Zur Charakterisierung der Empfindlichkeit eines Sensorchips in der Gesamtheit aller seiner Sensorelemente wird die Kalibriergerade des Medians verwendet.

Die Ansprechzeit charakterisiert das zeitliche Ansprechverhalten des Sensors und wird als t_{90} -Wert angegeben. Die t_{90} -Zeit ist als diejenige Zeitspanne definiert, nach der das Sensorsignal bei einer plötzlichen Gasexposition (Idealfall: Rechteck-förmiger Gaspuls) 90 % des stationären Signalendwertes erreicht hat (Abb. 61).

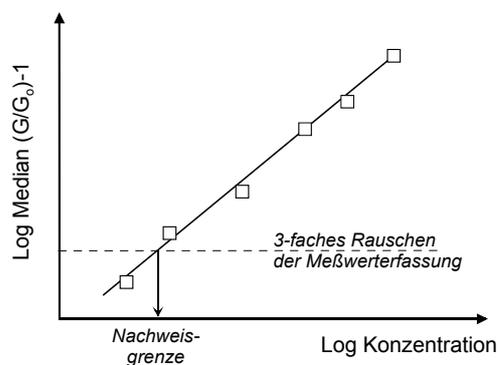


Abb. 60: Prinzip der Bestimmung der Nachweisgrenze anhand der Kalibriergeraden.

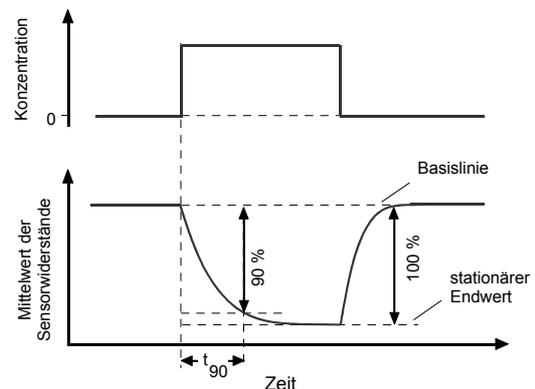


Abb. 61: Prinzip der Bestimmung der Ansprechzeit t_{90} in einer Pulsexpositionsprüfreihe.

Pulsexpositionsreihen zur Ermittlung sensorischer Kenndaten der Minichips

Zur Bestimmung der gasanalytischen Kenngrößen (siehe vorherigen Abschnitt: *Sensorteststand für Pulsexpositionsreihen*) beim Minichip wurden mit verschiedenen Gasen in einem Gasmischsystem Pulsexpositionsreihen d.h. Exposition des Chips mit prüfgasbeladener feuchter Luft (Testgas) im Wechsel mit feuchter Reinluft, durchgeführt. Zwei in eine Keramikträgerkarte gebundene Minichips auf Al₂O₃-Substrat mit platindotierter (1 at.%) SnO₂-Gasdetektorschicht und SiO₂-Membranschicht wurden jeweils parallel gemessen. Mit der KAMINA-Elektronik wurden alle 10 Sekunden sämtliche Widerstände des Mikroarrays gemessen und über einen PC kontinuierlich ausgegeben. Für jedes Gas wurden jeweils drei Messreihen mit den Pulskonzentrationen 1, 5, 10, 50 und 100 ppm durchgeführt. Die relative Feuchte des Gases wurde auf 50% eingestellt. Sie wurde mit einem Feuchtemessgerät der Fa. Testo (Messbereich: 0-100% rel. Feuchte, Empfindlichkeit: 0.1%) während der Messung detektiert. Das Temperaturintervall auf den Sensorarrays betrug bei Minichip A 250 - 300°C, bei Minichip B 240 - 300°C. Als Referenz diente ein PID-Detektor der Fa. Ansyco (Messbereich: 0-200 ppm, Aufl. +/-0.1 ppm). Der Durchfluss betrug 500 ml/min.

In einer anderen Messreihe wurde ein Minichip mit Al₂O₃-Membranschicht – eingebondet in ein PGA-Gehäuse – in gleicher Weise Pulsexpositionen mit einigen Gasen unterworfen. Zur Bestimmung der Kalibrationsgeraden und der t_{90}^1 -Zeit wurden die Messdaten referenz- und mediannormiert (Referenz = feuchte Reinluft vor dem jeweiligen Puls). Die Nachweisgrenze ergibt sich durch Extrapolation der Kalibrationsgeraden auf die dreifache Rauschgrenze (siehe vorherigen Abschnitt: *Sensorteststand für Pulsexpositionsreihen*). In Tab. 4 ist eine Übersicht über die verwendeten Chiptypen mit Betriebsbedingungen aufgeführt.

Tab. 4: Verwendete Chiptypen und ihre Betriebsbedingungen

Chipname	Detektorfeld	Membranschicht	Betriebs-temperatur	Messtakt
Minichip A	SnO ₂ / Pt	SiO ₂	250-300 °C	10 sec
Minichip B	SnO ₂ / Pt	SiO ₂	240-300 °C	10 sec
Minichip C	SnO ₂ / Pt	Al ₂ O ₃	250-300 °C	30 sec

In Abb. 62 ist der Widerstandsverlauf der 16 Sensorsegmente des Sensorchips A während der Pulsexposition mit dem Prüfgas Benzol gezeigt. Die Abb. 63 und 64 zeigen den Medianverlauf der Sensorsignale des Sensorchips A während der Pulsexposition mit dem Prüfgas Benzol in feuchter Luft sowie die zugehörige Kalibriergerade. Der Verlauf der entsprechenden PID-Signale in Abb. 65 macht deutlich, dass die tatsächlich vorhandene Gas-Konzentration am MOGMA-Chip innerhalb der Messgenauigkeit gut mit der vorgegebenen Soll-Konzentration übereinstimmt. Im Detailbild ist der Verlauf des PID-Signals bei einer Konzentration von 10 ppm Benzol zu sehen. Man erkennt, dass der Konzentrationsaufbau des Gaspulses ca. 1 Minute dauert. Die errechneten durchschnittlichen t_{90} -Zeiten für das Prüfgas Benzol betragen 1.3 bzw. 3.3 Minuten für die beiden Minichips A und B (Tab. 5). Diese Werte basieren jedoch auf der Annahme, dass die Prüfgaskonzentration sofort nach Pulsbeginn 100% beträgt. Berücksichtigt man den durch die PID-Signale verdeutlichten tatsäch-

¹ t_{90} -Zeit ist die Zeit, in der 90% der Signalhöhe des stationären Signalwerts erreicht werden.

lichen Verlauf der Gaskonzentration, so ergeben sich für die Sensorarrays kleinere t_{90} -Zeiten.

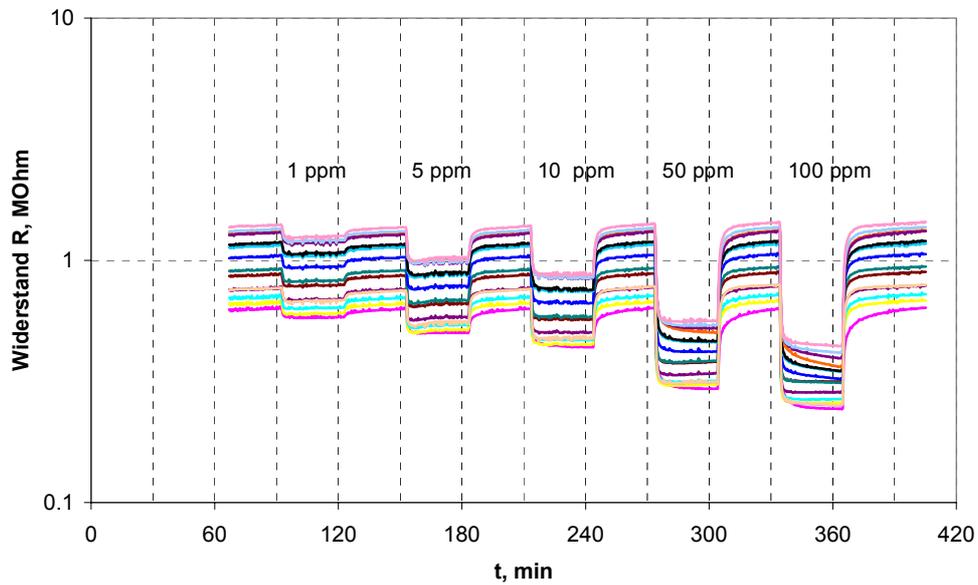


Abb. 62: Widerstandsverlauf der 16 Sensorsegmente des Minichips A während der Pulsexposition mit dem Prüfgas Benzol in feuchter Reinluft.

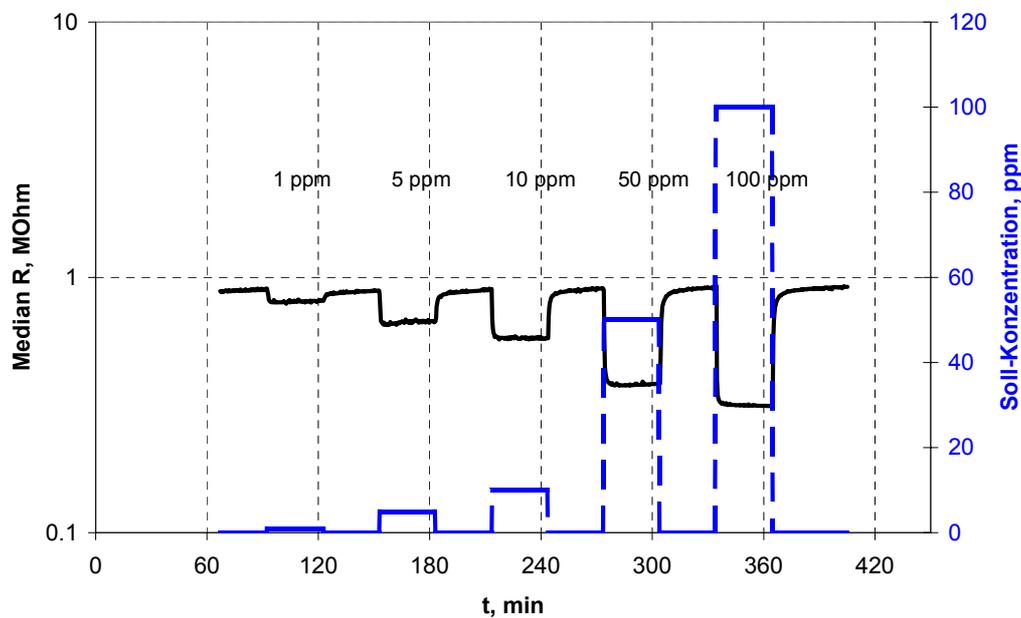


Abb. 63: Medianverlauf der 16 Sensorelemente des Minichips A während der Pulsexposition mit dem Prüfgas Benzol.

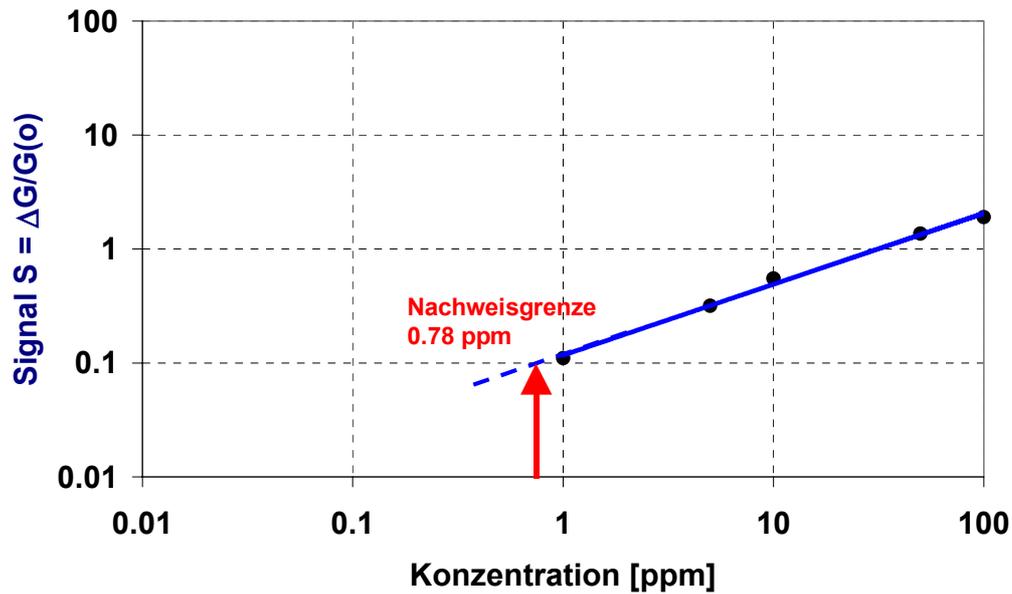


Abb. 64: Kalibriergerade des Minichips A für Benzol. Die Nachweisgrenze ergibt sich durch Extrapolation auf $S = 0,1$, dem dreifachen Rauschen der Messwerterfassung.

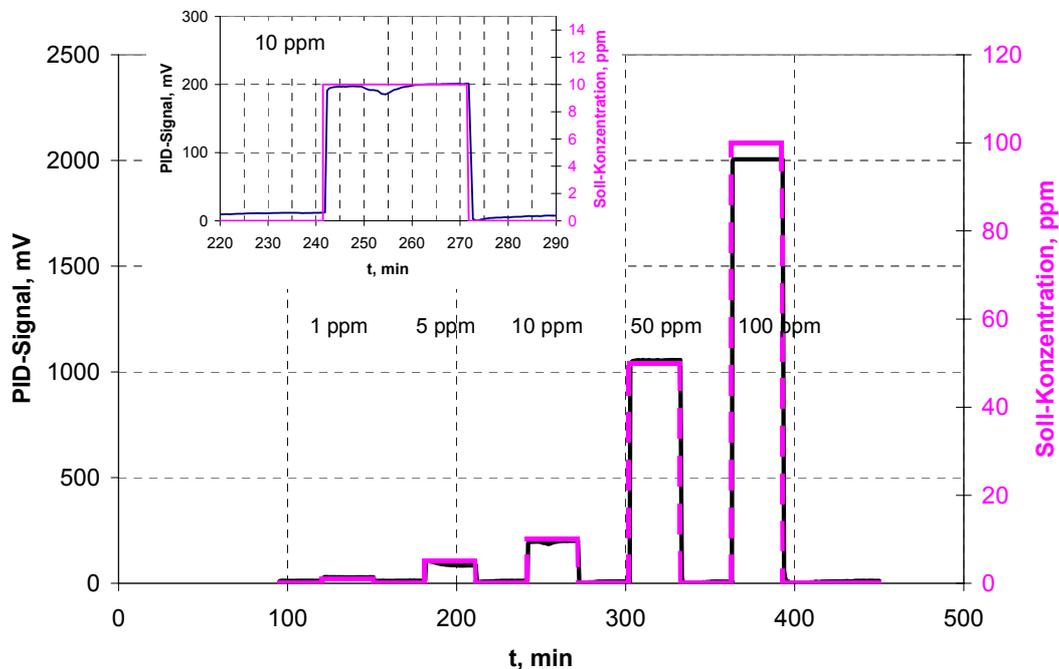


Abb. 65: PID-Signalverlauf während der Pulseexposition mit dem Prüfgas Benzol in feuchter Reinfluft.

Tab. 5: Zusammenfassung der sensorischen Kenndaten der Minichips mit SiO₂-Membran und Vergleich mit den MAK-Werten bzw. Geruchsschwellenwerten.

		Minichip A SnO ₂ /Pt Detektorschicht, SiO ₂ -Membran T = 250-300 °C		Literatur [14]	Literatur [15]
	Nachweisgrenze, Vol-ppm	t₉₀-Zeit bei 10 ppm min	Signal S = ΔG/G₀ bei 10 ppm	MAK-Wert, Vol-ppm	Geruchs- schwelle, Vol-ppm
Schadstoffe					
Benzol	0.58	1.3	0.57	(TRK: 5)	12
Formaldehyd	0.14	4.9	0.35	0.5	0.8
Stickstoffdioxid	0.34	3.7	0.19	4.7	0.4
Kohlenmonoxid	0.01	2.8	2.8	28	-
Geruchstoffe					
Ammoniak	0.02	1.6	5.5	49.5	5¹
Acrolein	0.08	4.1	2.7	0.1	0.2¹
Schwefel- wasserstoff	0.11	0.8	37	10	0.1¹
Lösungsmittel					
Dichlormethan	0.75	5.5	0.33	100	250
Methanol	0.03	3.4	2.9	200	100
n-Oktan	6.6	7.2	0.17	500	58
Isopropanol	0.06	2.8	2.5	200	22

		Minichip B SnO ₂ /Pt Detektorschicht, SiO ₂ -Membran T = 240-300 °C		Literatur [14]	Literatur [15]
	Nachweisgrenze, Vol-ppm	t₉₀-Zeit bei 10 ppm min	Signal S = ΔG/G₀ bei 10 ppm	MAK-Wert, Vol-ppm	Geruchs- schwelle, Vol-ppm
Schadstoffe					
Benzol	0.28	3.3	0.99	(TRK: 5)	12
Formaldehyd	0.79	3.3	0.40	0.5	0.8
Stickstoffdioxid	0.09	3.7	0.46	4.7	0.4
Kohlenmonoxid	0.04	3.0	3.3	28	-
Geruchstoffe					
Ammoniak	0.01	1.2	8.4	49.5	5¹
Acrolein	0.01	2.8	3.3	0.1	0.2¹
Schwefel- wasserstoff	0.01	1.0	9.0	10	0.1¹
Lösungsmittel					
Dichlormethan	0.57	3.6	0.40	100	250
Methanol	0.02	1.8	5.8	200	100
n-Oktan	0.96	10.4	0.49	500	58
Isopropanol	0.04	2.3	3.8	200	22

Tab. 6: Zusammenfassung der sensorischen Kenndaten des Minichips mit Al_2O_3 -Membran

	Minichip C SnO ₂ /Pt-Detektorschicht, Al ₂ O ₃ -Membran T = 250-300 °C		
	Nachweisgrenze, Vol-ppm	t₉₀-Zeit bei 10 ppm, min	Signal S = $\Delta G/G_0$ bei 10 ppm
Ammoniak	0.08	12	1.4
Kohlenmonoxid	0.04	49	0.41
Isopropanol	0.03	11	2.5

Die sich aus den Pulsexpositionsreihen für die Minichips mit SiO₂-Membran ergebenden Nachweisgrenzen und t₉₀-Zeiten sind in Tab. 5 zusammengefasst. Es werden für zwei Minichips die Durchschnittswerte von jeweils drei Messreihen aufgeführt. Den Ergebnissen sind die MAK-Werte und auch die menschlichen Geruchsschwellenwerte gegenübergestellt. In fast allen Fällen liegen die Nachweisgrenzen um mindestens einen Faktor 10 unter dem MAK-Wert. Auch die Geruchsschwellenwerte werden unterschritten bzw. erreicht. Beim Minichip mit Al₂O₃-Membran (Tab. 6) unterschreiten die Nachweisgrenzen die MAK-Werte bzw. Geruchsschwellenwerte ebenfalls klar. Allerdings sind hier die t₉₀-Zeiten bei den entsprechenden Gasen um ein Vielfaches höher als beim SiO₂-beschichteten Chip.

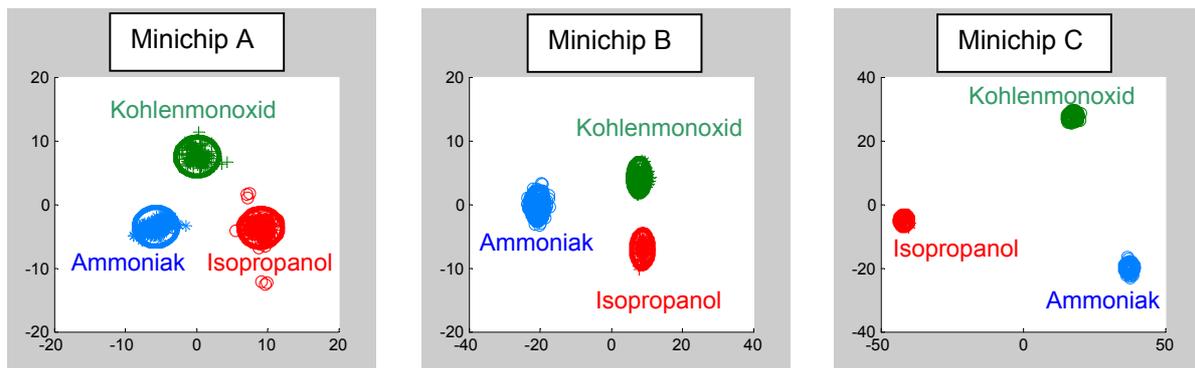


Abb. 66: Lineare Diskriminanzanalysen der Daten von drei Testgasen für die drei untersuchten Minichips.

Um das Gasunterscheidungsvermögen der drei Sensorarrays zu vergleichen, wurde mit den Messdaten einiger Gase eine Lineare Diskriminanzanalyse durchgeführt. In Abb. 66 sind die LDA-Modelle der Messdaten von drei ausgewählten Gasen für die drei Minichips gezeigt. In Abb. 67 sind die zugehörigen mittleren Mahalanobis-Distanzen [16] für die drei Gase aufgetragen. Von den beiden Sensorarrays mit SiO₂-Membran A und B bietet Chip B, der mit einer größeren Temperaturdifferenz betrieben wurde, das etwas bessere Gasunterscheidungsvermögen. Minichip C mit einer Al₂O₃-Membran weist allerdings eine noch deutlich bessere Differenzierung auf, die jedoch den Preis hoher t₉₀-Zeiten hat.

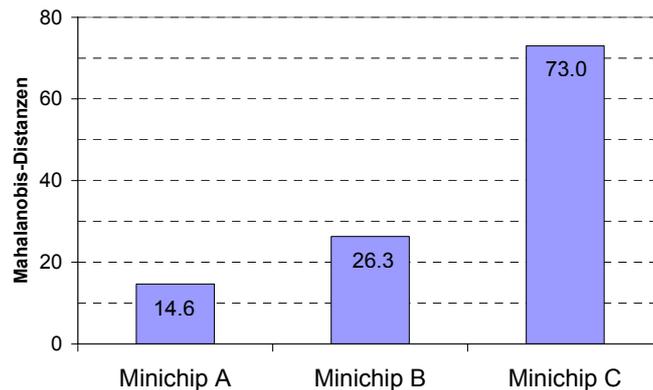


Abb. 67: Gasunterscheidungsvermögen der Minichips für die Gase Ammoniak, Kohlenmonoxid und Isopropanol. Mittlere Mahalanobis-Distanzen aus den in Abb. 66 gezeigten LDA-Modellen für die drei Minichips.

Feuchteabhängigkeit

Zur Untersuchung der Feuchteabhängigkeit der Sensorsignale der Minichips wurde in einem Gasmischsystem synthetische Luft mit ansteigendem Grad der rel. Feuchte über die Minichips A und B geleitet. Das zum Befeuchten der Reinluft verwendete Wasser war zweifach destilliert und wurde vor der Messung frisch in die Gaswaschflaschen gefüllt. Als Referenz diente ein Feuchtemessgerät der Fa. Testo. Die Abhängigkeit des Median der Sensorsignale (Minichip B) vom Feuchtegrad der befeuchteten Reinluft ist in Abb. 68 dargestellt. Abb. 69 zeigt das referenznormierte Signal (Referenz = Reinluft, 27% rel. Feuchte).

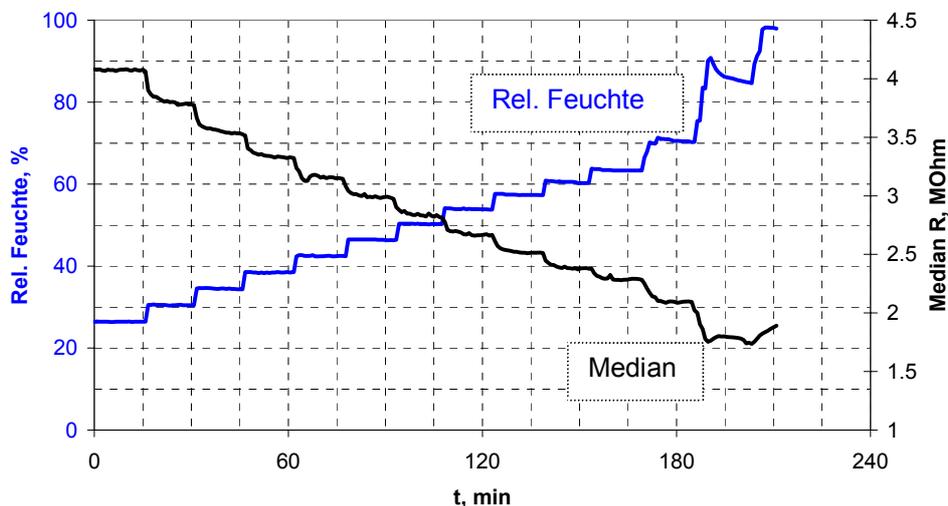


Abb. 68: Verlauf des Mediansignals von Minichip B und der rel. Feuchte der Reinluft, der der Chip ausgesetzt war.

Oberhalb von 64% ist bei Minichip B keine klare Abhängigkeit des Median von der rel. Feuchte erkennbar. Im Bereich niederer rel. Feuchten bewirkt ein Anstieg der Luftfeuchte um 4% einen Abfall des Median um ca. 8%. Im Vergleich dazu erzeugt 1 ppm Benzol bei demselben Sensorarray einen Medianabfall um ca. 17%, 10 ppm Benzol lassen den Median

um ca. 35% sinken. Die Signale, die man aufgrund einer Änderung der Gaszusammensetzung erhält, sind selbst im unteren ppm-Bereich noch größer als die Signaländerung, die man aufgrund einer veränderten rel. Feuchte beobachtet. Insofern ist die rel. Feuchte zumindest bei den geprüften Modellgasen nur bei niedrigen Konzentrationen von Einfluss auf die Sensorsignale.

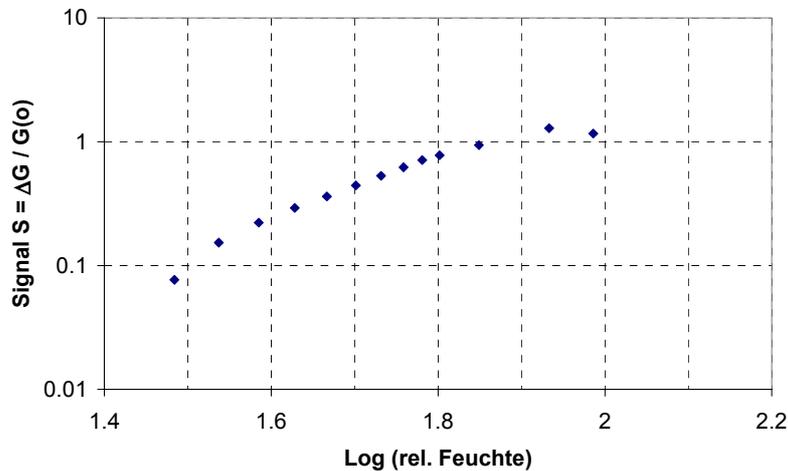


Abb. 69: Mediansignal in Abhängigkeit von der rel. Feuchte von feuchter Reinluft.

Zusammenfassung

Die getesteten Minichips, alle mit Al_2O_3 -Substrat, zeigen sowohl mit SiO_2 - als auch mit Al_2O_3 -Membranschicht ein gutes Nachweisvermögen für die untersuchten Gase. Die für die Raumluftqualität repräsentativ gemessenen Schad- und Geruchsstoffe können deutlich unter dem MAK-Wert bzw. der menschlichen Geruchschwelle nachgewiesen werden. In fast allen Fällen liegt die Nachweisgrenze unter 1 ppm, für etwa die Hälfte der Gase sogar unter 0.1 ppm. In der Regel zeigt Minichip B, die bessere Nachweisgrenze. Minichip C, mit Al_2O_3 -Membran, besitzt ein vergleichbares Nachweisvermögen wie die Minichips A und B, nur für Ammoniak ist die Nachweisgrenze höher. Die Signale der Sensorarrays A und B sind außer für Kohlenmonoxid und n-Oktan recht ähnlich, die Signale von Chip C liegen dagegen zum Teil deutlich darunter. Die beiden Minichips mit SiO_2 -Membran, A und B, zeigen für die einzelnen Gase vergleichbare t_{90} -Zeiten, die des Minichips C, mit Al_2O_3 -Membran, liegen dagegen um ein Vielfaches höher. Die Al_2O_3 -Membranschicht scheint ein merklich größeres Gasunterscheidungsvermögen als die SiO_2 -Membran zu bewirken. Die hohen t_{90} -Zeiten ließen schließlich die Al_2O_3 -Membran für die weiteren Praxistests als weniger geeignet erscheinen. Es dürfte aber möglich sein, die Dicke der Membran weiter zu reduzieren, um damit die Ansprechzeiten zu verbessern.

4.1.3.5 Trägerentwicklung

Um den Energieverbrauch durch Aufhängung des Mikroarrays an den Bonddrähten zu minimieren, wurde für die Chiphalterung in Zusammenarbeit mit IPE und der Fa. Siegert eine chemisch und mechanisch stabile Keramikträgerkarte aus Al_2O_3 für Gassensor-Mikroarrays in Standard- und Minigröße entwickelt bzw. optimiert, die das bisher verwendete PGA-Gehäuse ersetzt. Im Gegensatz zum PGA-Gehäuse sind in der Trägerkarte die elektrischen Leiterbahnen auf fast ihrer gesamten Länge durch keramische Schichten chemisch und mechanisch weitgehend geschützt. Außerdem ist eine metallische Schicht integriert, welche als Abschirmung vor elektromagnetischen Störungen dient.

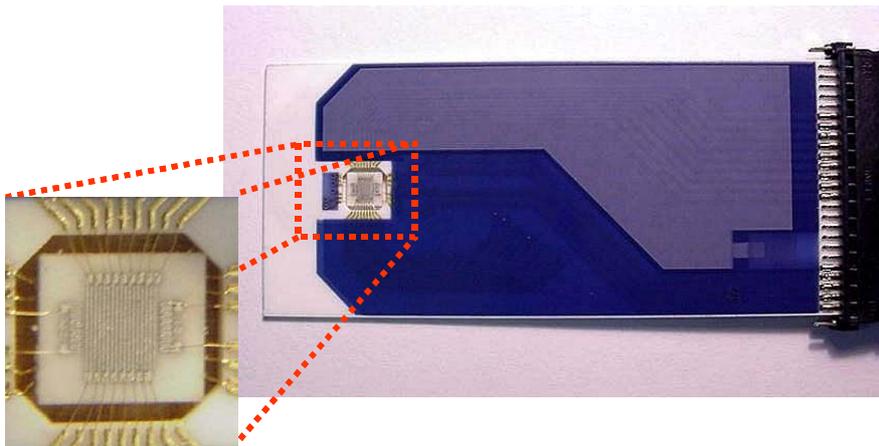


Abb. 70: Keramikträgerkarte („Siegert-Träger“) aus Al_2O_3 für die Gassensor-Mikroarrays in Minigröße („Minichip“, $4 \times 4 \text{ mm}^2$)

Das Design der Trägerkarte für MOGMA-Chips in Standardgröße wurde zunächst optimiert und dabei insbesondere der elektrische Widerstand der Leiterbahnen reduziert. Darauf aufbauend wurde eine neue Keramikträgerkarte für Gassensor-Mikroarrays in Minigröße entwickelt (Abb. 70). Die Trägerkarte ermöglicht eine thermische Entkopplung des Gassensor-Mikroarrays vom KAMINA-Betriebsgerät. Die Fixierung der Mikroarrays in der Keramikträgerkarte erfolgt ausschließlich über möglichst kurze Bonddrähte und nicht wie beim PGA-Gehäuse durch keramische Säulen. Diese strukturellen Änderungen führen zu einer deutlichen Reduzierung des Energieverbrauchs (siehe Kap. 4.1.3.2).

In einer weiterentwickelten Version der Trägerkarte hat die ursprünglich rechteckige Aussparung abgeschrägte Ecken (achteckige Aussparung), an denen die Mikroarrays auf Stoß anliegen. Dadurch wird eine Bewegung des Mikroarrays senkrecht zur Kartenebene verhindert und so ein Berühren oder gar Abreißen der Bonddrähte durch eine laterale Bewegung der Chips bei entsprechenden Schockereignissen unterbunden.

4.1.3.6 Probenahmetechnik und Anwendungsentwicklung für die Raumluftüberwachung

Um geeignete Mess- und Auswerteverfahren für die Überwachung von Raumluft zu entwickeln, wurden zunächst mit dem Standardchip (SnO₂-Detektorfeld) eine Vielzahl von Messungen in Seminar- und Büroräumen durchgeführt. Schwerpunktmäßig sind dabei die durch Menschen verursachte Luftverschlechterung sowie eintretende Störfälle untersucht worden. Ziel war, eine raumrepräsentative Luftkontrolle zu erhalten, die sowohl Schadstoffe als auch Geruchsqualität erfasst und zugleich Branderkennung ermöglicht. Dafür galt es LDA-Modelle so zu optimieren, dass sie einerseits über lange Zeit Gültigkeit besitzen und andererseits möglichst Raum-unspezifisch – also übertragbar – sind.

Störfallerkennung - Schadstoffe in Büroräumen, Langzeitstabilität eines LDA-Modells für Raumluft

Zusätzlich ist mit einem in eine Standard-Betriebselektronik eingebauten Standardchip versucht worden, in einem Raum einerseits die durch Menschen hervorgerufene Luftbeeinträchtigung und andererseits einen Störfall zu erkennen und beides voneinander zu unterscheiden. Als Versuchsort wurde ein Seminarraum ausgewählt, in dem sich zeitweise eine große Zahl von Menschen aufhielten. Zur Simulation eines Störfalls wurden im leeren Raum Isopropanoldämpfe freigesetzt. Die Raumluft wurde mit einem in die Standard-Elektronik integrierten Ventilator über das Sensorarray geleitet. Der Gasdurchfluss betrug ca. 500 ml/min. In Tab. 7 sind die Betriebsbedingungen des Sensorarrays während dieser Tests dargestellt.

Tab. 7: Verwendeter Chiptyp und Betriebsbedingungen

Verwendeter Chiptyp	Detektorfeld	Membranschicht	Betriebstemperatur
Standard (38 Segmente)	SnO ₂ / Pt	SiO ₂	250 – 300°C

- a) Menschlicher Geruchseintrag: Der Seminarraum hat eine Fläche von 8,90 x 10,20 m², bei einer Höhe von 2,80 m. Die Raumbelüftung war ausgeschaltet. Das KAMINA-Messgerät wurde an einer Seite des Raums in einer Höhe von einem Meter über dem Boden aufgebaut. Der Abstand zur Wand betrug 60 cm. Die Raumtemperatur lag bei ca. 22°C, der Messtakt war auf 20 Sekunden eingestellt. Es wurde mehrere Tage ununterbrochen gemessen (Mitte Februar 2001). Dabei wurden sowohl Zustände bei offenem als auch bei geschlossenem Fenster erfasst. Die Wirkung der Menschen im Raum wurde in Sitzungen mit bis zu 24 Personen über maximal 4-5 Stunden verfolgt.
- b) Störfall-Simulation: Im selben aber leeren Raum wurde pro Experiment 0,1 ml Isopropanol auf ein Papiertuch geträufelt, welches 1,0 m über dem Boden waagrecht auf einem Stativ aufgelegt war. Der Abstand zur KAMINA betrug 0,5 m, der Messtakt eine Sekunde.

Die Messdaten wurden in beiden Fällen referenz- und mediannormiert. Als Referenz wurde die während der Nacht gemessene Luft verwendet. Die Fenster waren zur Nachtzeit geschlossen. Diese Referenz repräsentiert somit den von menschlichen Aktivitäten freien Raumzustand, dessen Luft durch die Gasabgabe der Baumaterialien und des Mobiliars bedingt wird. Somit sollte diese Referenz die Grundzusammensetzung der Raumluft widerspiegeln, in die tagsüber durch anwesende Menschen Veränderungen eingebracht werden.

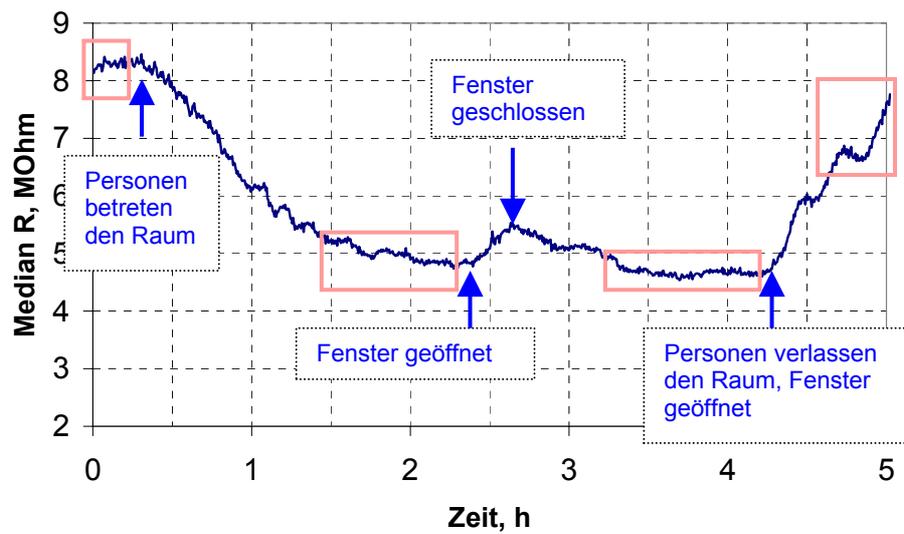


Abb. 71: Medianverlauf während einer mehrstündigen Seminarsitzung mit 18 Personen

In Abb. 71 ist beispielhaft der Medianverlauf während einer mehrstündigen Seminarsitzung mit 18 Personen gezeigt. Nachdem die Personen den Raum betreten haben, sinkt der Medianwert – hervorgerufen durch die Ausdünstungen der Menschen – kontinuierlich ab, bis beinahe ein Plateau erreicht wird. Als für ca. 15 Minuten das Fenster geöffnet wird, steigt der Widerstandswert nur leicht an und erreicht nach Schließen des Fensters schnell wieder seinen vorhergehenden Wert. Nachdem die Personen den Raum verlassen haben und gleichzeitig das Fenster geöffnet wurde, erreicht der Median innerhalb einer dreiviertel Stunde wieder seinen alten Wert. Die Schwankungen, die sich beim Anstieg des Median zeigen, sind auf Schwankungen der Luftzusammensetzung – hervorgerufen durch die Strömung durchs offene Fenster – zurückzuführen. Die Vierecke markieren die Datenbereiche, die in das in Abb. 73 (a) gezeigte LDA-Modell eingingen.

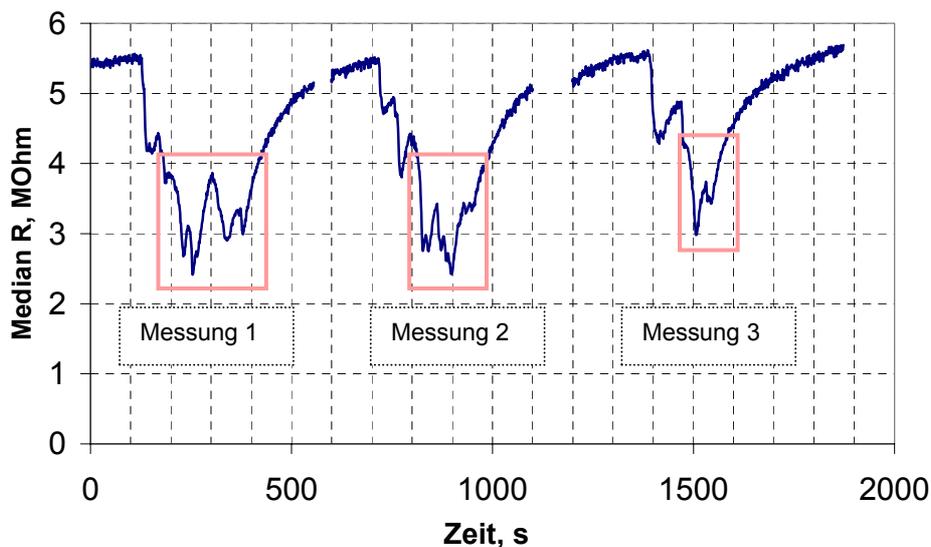


Abb. 72: Medianverläufe von drei Messungen zur Isopropanol-Detektion.

In Abb. 72 sind drei Beispiele für den Medianverlauf während der Detektion von Isopropanoldämpfen gezeigt. Aufgrund von Luftbewegungen wird kein stetiger Kurvenverlauf erhalten. Auch hier sind die Datenbereiche, die zur Erstellung des LDA-Modells verwendet wurden, markiert.

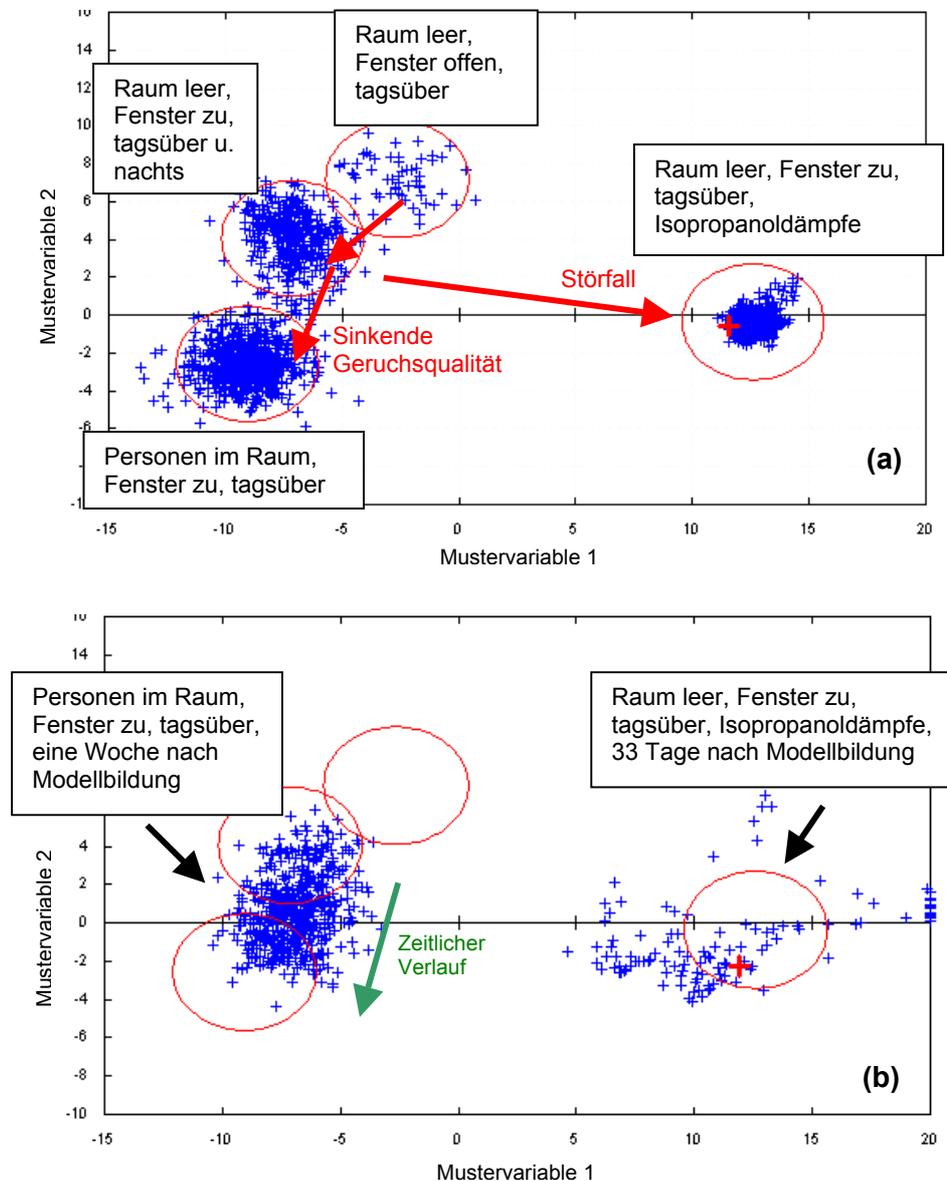


Abb. 73 (a): Trainingsdaten der Luftmessungen im Seminarraum für die Lineare Diskriminanzanalyse. Das Modell zeigt die median- und referenznormierten Daten, die im leeren und vollbesetzten Raum aufgenommen wurden, sowie die Messdaten, die bei der Freisetzung von Isopropanoldämpfen gemessen wurden.

(b): Modelltests mit unabhängigen Daten, die eine Woche bzw. einen Monat nach Erstellen des Modells im selben Raum aufgenommen wurden.

Das in Abb. 73 (a) gezeigte Modell stützt sich auf die Messung zweier Seminarsitzungen im Abstand von einer Woche. In einem Fall waren 18 Personen, im anderen Fall 24 Personen über mehrere Stunden anwesend. Zusätzlich enthält das Modell die Daten von sechs Messungen im leeren Raum mit einer Isopropanolquelle. Zur Modellbildung wurden weit-

gehend stationäre Zustände ausgewählt, die aufgrund von Luftbewegungen zum Teil noch Schwankungen enthielten. Die Ellipsen beschreiben ein Vertrauensintervall von 99%. Es werden verschiedene Zustände unterschieden: Luft im leeren Raum bei geschlossenem und offenem Fenster, mit anwesenden Personen und im leeren Raum mit einer Isopropanolquelle. Der letztere (Stör-)Fall ist klar getrennt von den anderen Zuständen, die einer normalen Raumnutzung entsprechen. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Raumluft bei offenem Fenster am geringsten belastet ist (geringer Straßenverkehr). Dagegen ist bei geschlossenem Fenster schon am Geruch der Raumluft erkennbar, dass Baustoff- und Möbelemmissionen in der Luft enthalten sind. Zusätzlich zu dieser Luftbelastung kommen die Ausdünstungen der Menschen im Verlauf von Sitzungen. Diese Zustände sind in der LDA klar trennbar, d.h. die Geruchsqualität durch raumimmanente Quellen ist vom Geruch menschlicher Ausdünstungen unterscheidbar.

In Abb. 73 (b) sind zwei Modelltests mit unabhängigen Daten gezeigt. Die Testdaten wurden im selben Raum aufgenommen. Die durch Menschen bedingte Luftverschlechterung wurde eine Woche nach der Modellbildung aufgenommen. Während des Seminars waren 20 Personen zwei Stunden lang anwesend. Die Fenster waren geschlossen. Die dargestellten Daten repräsentieren lückenlos den Zeitraum vom Eintritt der Leute bis zum Verlassen des Raumes. Diesem zeitlichen Verlauf entsprechend erhält man eine kontinuierliche Verteilung der Testdaten zwischen den beiden Luftzuständen im leeren und im besetzten Raum. Hier zeigt sich die stabile Langzeitgültigkeit eines solchen Modells. Die in Abb. 73 (b) außerdem gezeigten Testdaten eines Isopropanolstörfalls wurden 33 Tage nach Erstellung des Modells aufgenommen. Die Daten von drei Messungen sind in guter Übereinstimmung mit dem Musterbereich für den Isopropanol-Störfall, so wie er trainiert wurde. Klar erkennbar ist eine erhebliche Abweichung vom Normalfall, die zur Störfallmeldung herangezogen werden könnte. Offenbar besteht auch eine hohe Ähnlichkeit mit dem Isopropanolmuster, wie es im Training gemessen wurde. Sicher tragen die Unwägbarkeiten der Ausbreitung und Vermischung mit anderen Emissionen sowie die geringe Zahl der Trainingsfälle dazu bei, dass keine exakte Übereinstimmung zu beobachten war.

Es zeigt sich, dass auch mit relativ geringem Gasdurchfluss im Falle menschlicher Geruchseinträge gute raumrepräsentative Ergebnisse erzielt werden. Die Modelltests beweisen, dass es möglich ist, mit dem Mikroarray auch nach längerer Zeit einen Störfall von der normalen Raumluft zu unterscheiden und die durch Menschen verursachte Luftverschlechterung zuverlässig zu detektieren. Die in der LDA dargestellten Daten sind durch die Mediannormierung weitgehend von der Quantität – sei es eine Konzentration oder eine Geruchsintensität – entkoppelt. Nachdem die Erkennung der Luftsituation mit der LDA erfolgt ist, kann eine Quantifizierung der Konzentration oder Geruchsintensität mit einer entsprechenden Kalibrierkurve aus dem Mediansignal erfolgen.

Übertragung eines Raumluftmodells von einem Gebäude auf ein anderes

Um zu testen, ob sich ein Raumluftmodell von einem Gebäude in ein anderes Gebäude übertragen lässt, wurde wie folgt verfahren: Mit einem in eine Standardelektronik eingebauten Standardchip wurde in der Realschule Linkenheim im Werkraum mehrere Tage rund um die Uhr die Raumluft gemessen. Messtakt: 10 sec. Die Betriebsbedingungen sind in Tab. 8 zusammengefasst. Es wurden Zustände mit und ohne Personen erfasst. Die Daten wurden

median- und referenznormiert. Als Referenz diente die Luft, die nachts im Werkraum gemessen wurde.

Tab. 8: Verwendeter Chiptyp und Betriebsbedingungen

Verwendeter Chiptyp	Detektorfeld	Membranschicht	Betriebstemperatur
Standard (38 Segmente)	SnO ₂ / Pt	SiO ₂	250 – 300°C

Eine Gruppe 15jähriger Schüler, die im Werkraum der Schule während der KAMINA-Messungen anwesend war, war eine Woche später im Forschungszentrum zu Gast. Dort hielten sie sich unter anderem für eine Stunde im Seminarraum im IFIA auf. Während dieser Zeit wurde ebenfalls die Luft gemessen. Die Fenster waren geschlossen. Die Raumgröße entspricht in etwa der Größe des Werkraums der Realschule (Werkraum, Schule: 273 m³ ; Seminarraum, FZK: 258 m³).

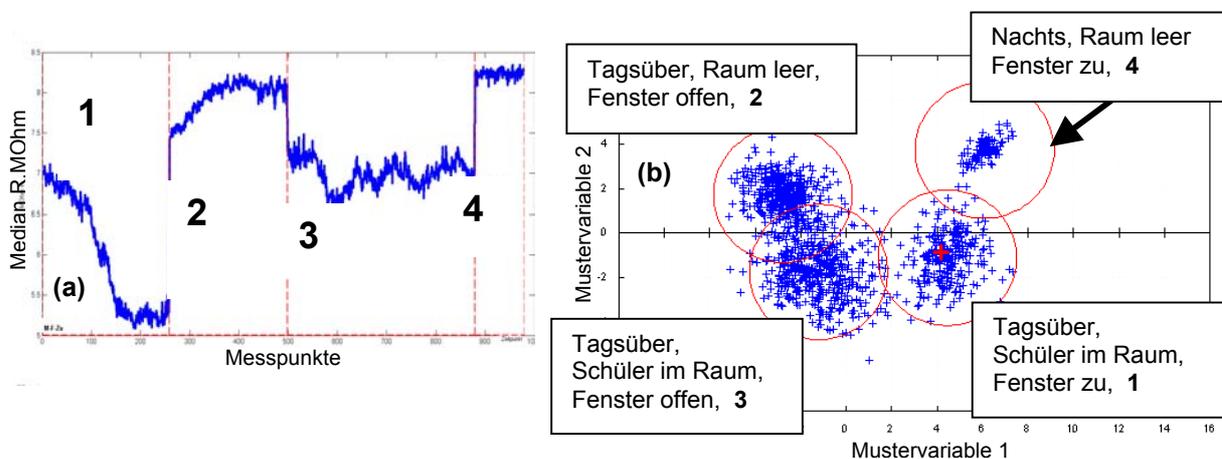


Abb. 74 (a): Medianverlauf während der Raumluftmessung in der Realschule Linkenheim im Werkraum, zeitweise waren 18 Personen anwesend. Es werden vier relativ stationäre Luftzustände, die in die Modellbildung eingingen, dargestellt.

(b): zugehöriges LDA-Modell

In Abb. 74 (a) ist der Medianverlauf während der Messungen in der Realschule bei verschiedenen Luftzuständen gezeigt. Die dargestellten Daten stellen keinen kontinuierlichen Verlauf dar, weil nur die Daten der stationären Zustände dargestellt sind, die in das entsprechende LDA-Modell eingingen. Diese Daten wurden innerhalb von 24 Stunden aufgenommen. Die gezeigten Luftzustände sind zum einen im leeren Raum bei offenem und geschlossenem Fenster (2 bzw. 4), zum anderen bei vollbesetztem Raum ebenfalls bei offenem und geschlossenem Fenster (3 bzw. 1) dargestellt. Abb. 74 (b) zeigt das zugehörige LDA-Modell. Die Kreise beschreiben ein Vertrauensintervall von 99%.

Abb. 75 (a) zeigt den Medianverlauf der Sensorwiderstände im Seminarraum des FZK in zwei Zeitabschnitten. Einerseits während der Nacht (4) und andererseits während der Zeit, in der sich die Schüler, insgesamt 19 Personen, bei geschlossenem Fenster im Raum aufhielten (1). In Abb. 75 (b) ist das aus den Messungen in der Schule entstandene LDA-Modell mit den im FZK während des Schülerbesuchs aufgenommenen Testdaten gezeigt. Die Daten (1)

repräsentieren den Zeitabschnitt vom Eintritt der Schüler in den Raum bis zum Verlassen. Dementsprechend verlaufen die Punkte im LDA-Modell kontinuierlich vom Zustand des leeren Raums bis zum Zustand des besetzten Raums. In Abb. 76 sind dieselben Testdaten des Schülerbesuchs im bereits in Abb. 73 (a) gezeigten Raumlufmodell des FZK-Seminarraums dargestellt. Auch hier sind die Messdaten vom Zeitpunkt des Betretens bis zum Verlassen des Raumes gezeigt. Und ebenso zeigen die Punkte eine kontinuierliche Veränderung vom Zustand des leeren Raumes bis zum Zustand des besetzten Raumes. Obwohl die Daten viereinhalb Monate nach der Modellbildung aufgenommen wurden, zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit dem Modell.

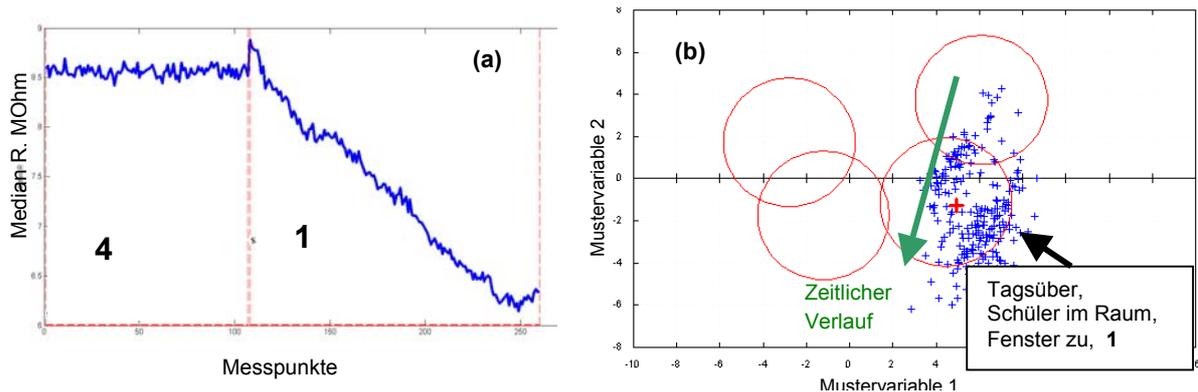


Abb. 75: Modelltest, eine Woche später, Schüler der Realschule Linkenheim zu Gast im Seminarraum, FZK, 19 Personen; Medianverlauf zur Nachtzeit und während die Schüler sich im Raum aufhielten (a); das in Abb. 74 (b) gezeigte LDA-Modell der Schule mit den im FZK aufgenommenen Testdaten (b).

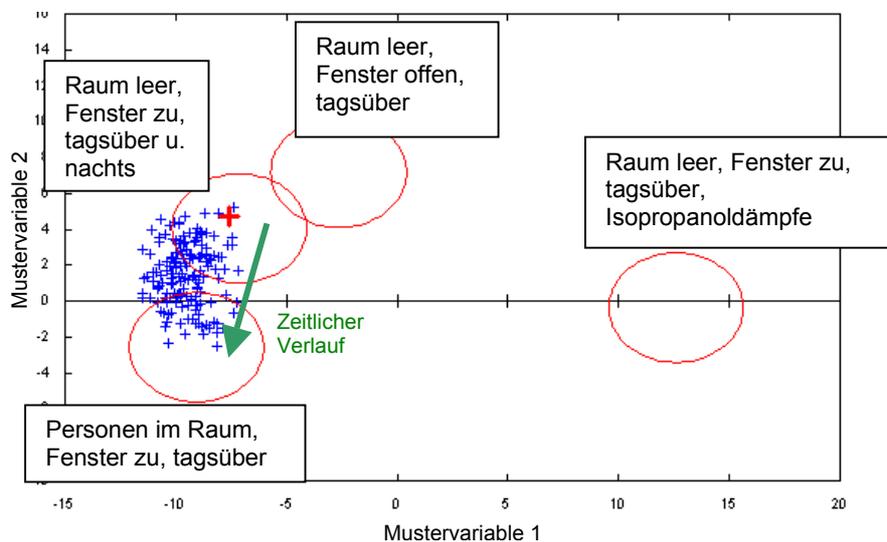


Abb. 76: Das bereits in Abb. 73 (a) gezeigte LDA-Modell der Raumluf im Seminarraum des FZK mit den Testdaten der Schüler, die 4,5 Monate nach der Modellbildung aufgenommen wurden.

Die in den Abb. 75 (b) und 76 gezeigten Modelltests zeigen zum einen, dass menschlicher Geruchseintrag in Raumluf mit dem Mikroarray unabhängig vom Raum detektiert werden kann, wenn man die Nachluft, die die raumimmanente Grundluft repräsentiert, als Referenz benutzt. Zum anderen wird deutlich, dass man mit Hilfe eines auf erwachsenen Personen

basierenden Raumlufmodells auch die Geruchsausdünstungen jugendlicher Personen detektieren kann. Es konnte zudem gezeigt werden, dass ein solches Modell über Monate hinweg Gültigkeit besitzt.

Branddetektion

Für diese Untersuchung wurden ein Minichip, wie er im Rahmen des ELMINA-Projekts entwickelt wurde, und zu Vergleichszwecken zugleich ein Mikroarray in Standardgröße eingesetzt. Ausrüstung und Betriebsbedingungen der beiden Chips sind in Tab. 9 wiedergegeben.

Tab. 9: Verwendete Chiptypen und ihre Betriebsbedingungen

Verwendete Chiptypen	Substrat	Detektorfeld	Membranschicht	Betriebs-temperatur	Messtakt
Mini (16 Segmente)	Al ₂ O ₃	SnO ₂ / Pt	Al ₂ O ₃	250 – 300°C	1 sec
Standard (38 Segmente)	SiO ₂	SnO ₂ / Pt	SiO ₂	250 – 300°C	1 sec

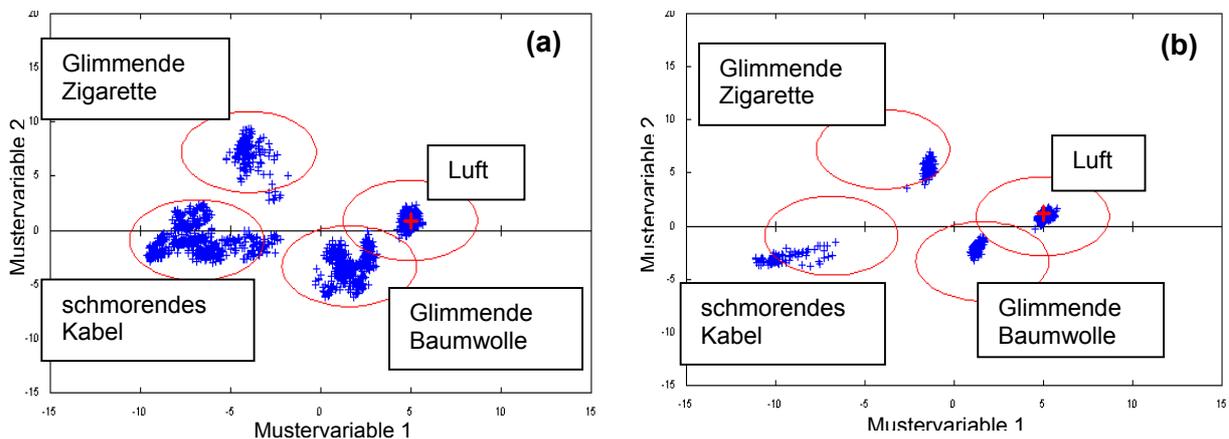


Abb. 77 Lineare Diskriminanzanalyse der Messdaten des Minichips während der Brandversuche (a). Das in (a) mit den Trainingsdaten gezeigte Modell wurde auf unabhängige Daten aus einer weiteren Messreihe zum Test angewandt (b).

Je ein KAMINA Standard-Betriebsgerät wurde mit einem Standardchip (38 Sensorelemente) bzw. einem Minichip (16 Sensorelemente) ausgerüstet. Die Geräte wurden an der Gaseintrittsöffnung mit einem Filter versehen und in einem Abzug mit der Ansaugöffnung nach unten aufgebaut. Mit einem in das Gerät eingebauten Ventilator wurde die Luft über das Sensorarray geleitet. Der Durchfluss betrug etwa 500 ml pro Minute. Es wurden folgende Materialien für die Brandmeldung untersucht: glimmende Zigarette, schmoresendes Kabel, und glimmende Baumwolle. Diese wurden ca. 30 cm unterhalb der Ansaugöffnung der KAMINA platziert. Bei der Inbrandsetzung von Zigarette und Baumwolle wurde darauf geachtet, dass jeweils nur glimmende Zustände erzeugt wurden (ohne starke Rauchentwicklung oder offenes Feuer), um den beginnenden Brand zu simulieren. Das Kabel für die Schmorbrandsimulation wurde mit einem Netzteil verbunden und durch Spannungserhöhung überhitzt. Mit den Sensorarrays wurden die Ausdünstungen des erhitzten Kabels detektiert, die bereits lange vor der Rauchentwicklung nachweisbar waren. Vor jedem Versuch wurde die noch

brandgasfreie Luft gemessen. Die einzelnen Schmorbrände wurden von beiden Sensorarrays gleichzeitig gemessen. Für jede Brandart wurden 5-7 Messungen durchgeführt.

Die Messdaten wurden referenz- und mediannormiert (Referenz = Luft vor dem Schmorbrand). Abb. 77 (a) zeigt eine Lineare Diskriminanzanalyse der Messdaten des Minichips. Dem Modell liegen jeweils 4-6 Messungen pro Brandart zugrunde. Die Ellipsen beschreiben ein Vertrauensintervall von 99,9%. Man erkennt eine klare Auftrennung der einzelnen Brandarten. Das Modell wurde mit je einer zusätzlichen Messung für jede Brandart geprüft. Abb. 77 (b) zeigt eine gute Erkennung der vier Brandarten.

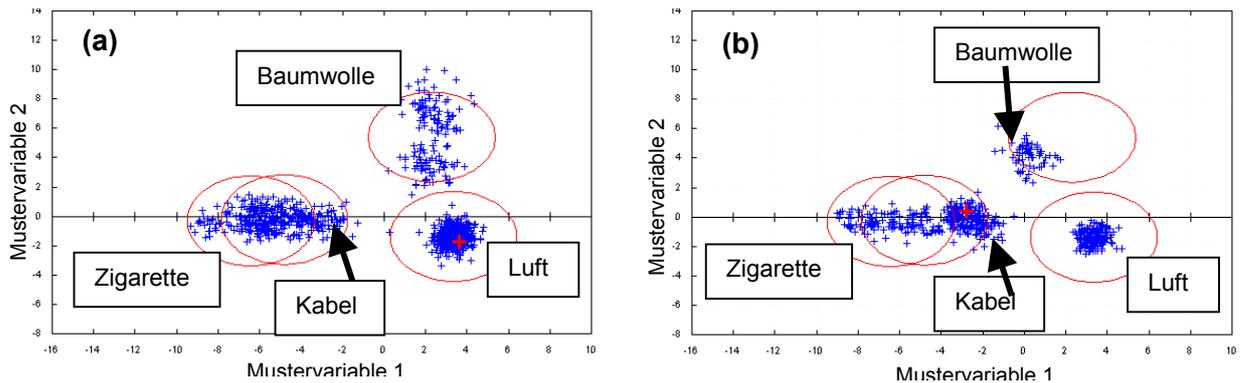


Abb. 78 Lineare Diskriminanzanalyse der Messdaten des Standardchips während der Brandversuche (a). Das in (a) mit den Trainingsdaten gezeigte Modell wurde auf unabhängige Daten aus einer weiteren Messreihe zum Test angewandt (b).

Abb. 78 (a) zeigt das entsprechende Modell für den Standardchip. Auch hier liegen 4-6 Messungen pro Brandart zugrunde. Die Ellipsen beschreiben ein Vertrauensintervall von 99%. Die Auftrennung der einzelnen Brandarten ist hier nicht so deutlich wie beim Minichip. In Abb. 78 (b) ist der Modelltest gezeigt.

Die Realisation der auch auf dem Standardchip verwendeten Temperaturdifferenz über die 16 Sensorsegmente des Minichips bewirkt, dass der Minichip ein etwas besseres Gasunterscheidungsvermögen entwickelt als der Standardchip. Insbesondere die Unterscheidung von brennender Zigarette und glimmendem Baumwolltuch zeigt die Nachweisbarkeit des klassischen Brandfalls 'Rauchen im Bett'. Die gerauchte Zigarette kann erkannt und von der Brandmeldung ausgeschlossen werden. Fällt sie auf das Bett (hier durch das Baumwolltuch simuliert), so wird das deutlich sich ändernde Signalmuster die Gefahr nachweisbar machen.

Raumluftüberwachung zur Klimatisierung, Vergleich Minichip – Standardchip

Der Messort befand sich im Fortbildungszentrum für Technik und Umwelt (FTU) des FZK. Dort wurde in einem Seminarraum einige Tage rund um die Uhr gemessen. Die Betriebsbedingungen sind in Tab. 10 dargestellt.

Der Raum ist durch eine Tür direkt mit einem Labor verbunden (Abb. 79). Während der Zeit des Messaufbaus fanden ganztägige Seminare statt, wobei sich Besprechungen im Seminarraum und Arbeiten im Labor abwechselten. Die Größe des Raumes beträgt 144 m^3 , die Höhe 3,20 m. Der Gasdurchfluss durch die KAMINA-Geräte betrug ca. 500 ml/min. Die KAMINA-Geräte wurden an der Rückwand des Raumes ca. 1,50 m über dem Boden aufge-

baut. Als Referenz wurde außerdem an der selben Stelle ein CO₂- und ein Feuchtemessgerät der Fa. Testo installiert (Messbereich des Feuchtemessgeräts: 0-100% rel. Feuchte, Aufl. +/- 0.1%; Messbereich des CO₂-Messgeräts: 0-10000 ppm, Aufl. +/- 50 ppm). Die Messwerte von allen Geräten wurden im 20 Sekunden Takt erfasst.

Tab. 10: Verwendete Chiptypen und ihre Betriebsbedingungen

Verwendete Chiptypen	Substrat	Detektorfeld	Membranschicht	Betriebs-temperatur	Messtakt
Mini (16 Segmente)	Al ₂ O ₃	SnO ₂ / Pt	Al ₂ O ₃	250 – 300°C	10 sec
Standard (38 Segmente)	SiO ₂	SnO ₂ / Pt	SiO ₂	250 – 300°C	10 sec

Die Messungen fanden im Juni 2002 während einer Hitzeperiode statt. Da der Raum nicht klimatisiert war, wurden tagsüber Fenster und Türen geöffnet. In Abb. 80 (a) ist der Medianverlauf des Minichips und zum Vergleich die CO₂-Konzentration während eines Semintages mit 17 Teilnehmern dargestellt. Die Messung wurde zu Beginn eines Seminars um 8.30 Uhr gestartet. Ein Großteil der Seminteilnehmer war bereits anwesend. Nach einer zehnminütigen Einführung verließen alle Personen den Raum um erst kurz vor 10 Uhr zurückzukehren. Im weiteren Verlauf des Tages wurden in Gruppenarbeit chemische Untersuchungen im Labor nebenan durchgeführt. Die Verbindungstür zwischen den Räumen war tagsüber geöffnet. Zeitweise hielten sich einzelne Personengruppen für Auswertungen im Seminarraum auf.

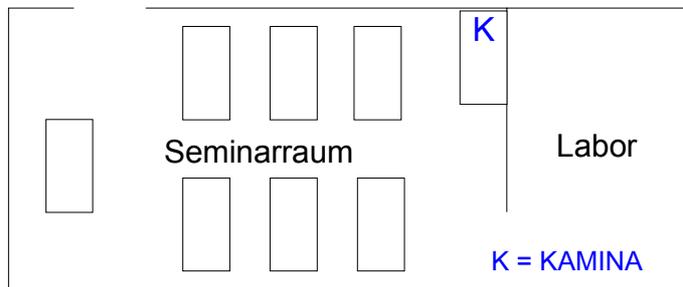


Abb. 79: Anordnung von Seminar- und Laborraum im FTU, FZK

Man erkennt in Abb. 80 (a), dass in gleichem Maße wie die CO₂-Konzentration bei Anwesenheit von Personen steigt, der Medianwert der Sensorsegment-Widerstände abnimmt. Da das Mikroarray für CO₂ bei weitem nicht empfindlich genug ist, um auf dieser Basis die Anwesenheit von Menschen nachzuweisen, belegt diese Messung, dass durch die Personen noch andere Stoffe an die Luft abgegeben werden, die das Sensorarray detektiert. Der Verlauf der CO₂-Konzentration ist daher nur ein Indiz dafür, zu welchem Zeitpunkt Menschen anwesend waren. Der in Abb. 80 (b) gezeigte Verlauf der Luftfeuchte ist weniger klar mit den Verläufen von Median und CO₂-Konzentration korrelierbar. Dies ist damit zu erklären, dass Änderungen der Luftfeuchte in Innenräumen außer von menschlichem Atem auch durch die Wetterverhältnisse beeinflusst werden. Dies im besonderen Maße, da während der Messung die Fenster geöffnet waren.

In der zweiten Tageshälfte ergaben sich Abweichungen des Medianverlaufes vom Gehalt an CO₂ und Feuchte (13.30 Uhr). Dies ist darauf zurückzuführen, dass im Nebenraum chemische Experimente stattfanden, deren Gerüche sich zeitweise auch im Seminarraum bemerk-

bar machten. Hiermit wird deutlich, dass mit dem KAMINA-Mikroarray nicht nur die durch die CO_2 - und Feuchte-Messung nachweisbaren Personen im Raum, sondern die tatsächliche Geruchsituation erfasst wird.

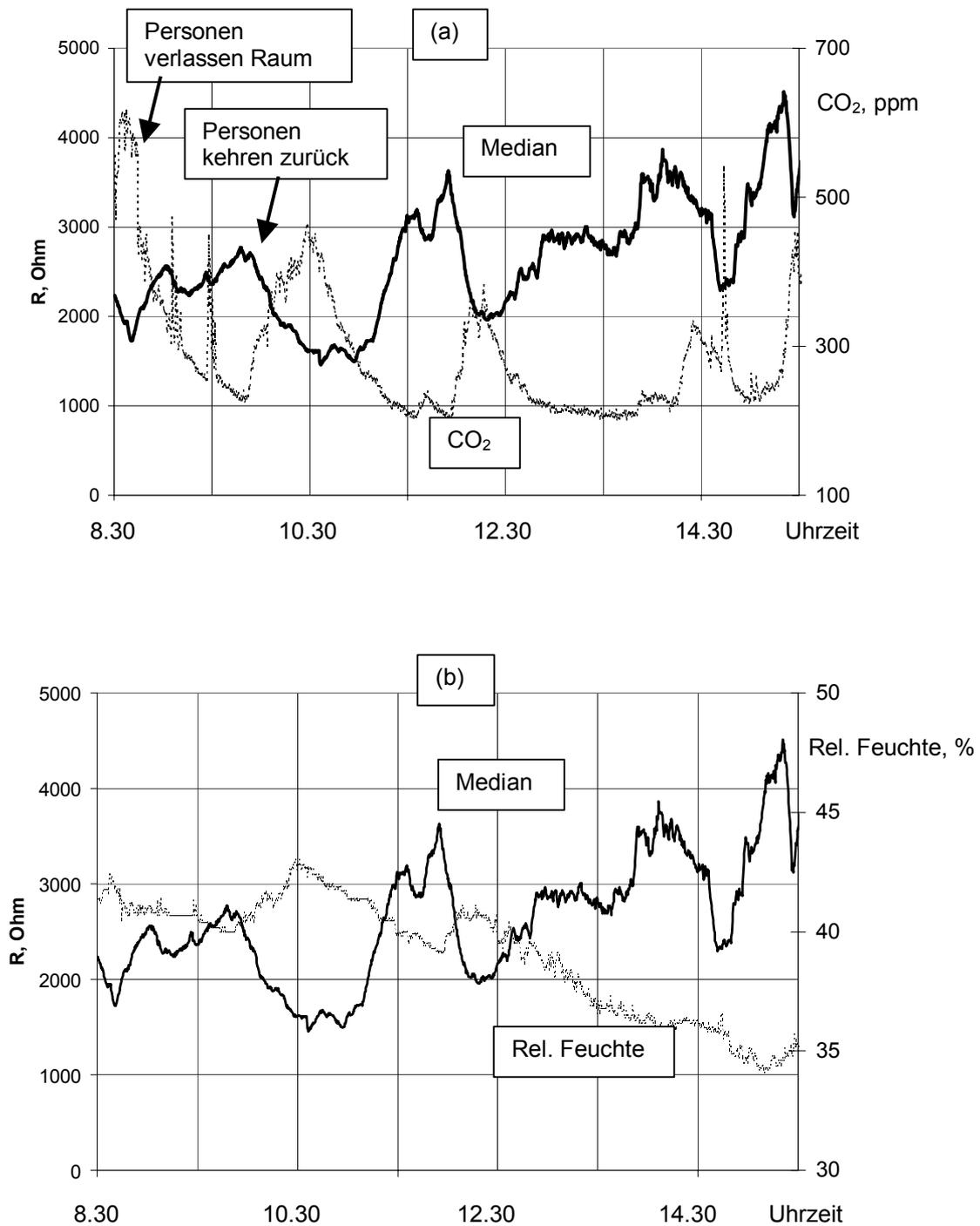


Abb. 80: Medianverlauf des Minichips und CO_2 -Konzentration während eines Tages im Seminarraum des FTU. Beginn der Messung 8.30, Ende 15.30 Uhr (a). Vergleich von Medianverlauf des Minichips und dem Verlauf der rel. Feuchte (b).

Für die Auswertung wurden die Daten von beiden Mikroarrays jeweils median- und referenznormiert. Als Referenz diente die Luft während der Nacht bei geschlossenen Fenstern und

Türen (3.00-3.30 Uhr). Für beide Sensorsysteme wurden unter gleichen Bedingungen LDA-Modelle erstellt. Dazu wurden exakt die gleichen Zeitbereiche zur Modellbildung verwendet. In Abb. 81 sind die beiden Modelle für (a) den Standardchip und (b) den Minichip dargestellt. Die Kreise beschreiben jeweils ein Vertrauensintervall von 95%. Es wird deutlich, dass die Auftrennung der einzelnen Luftzustände beim Minichip besser gelingt als beim Standardchip.

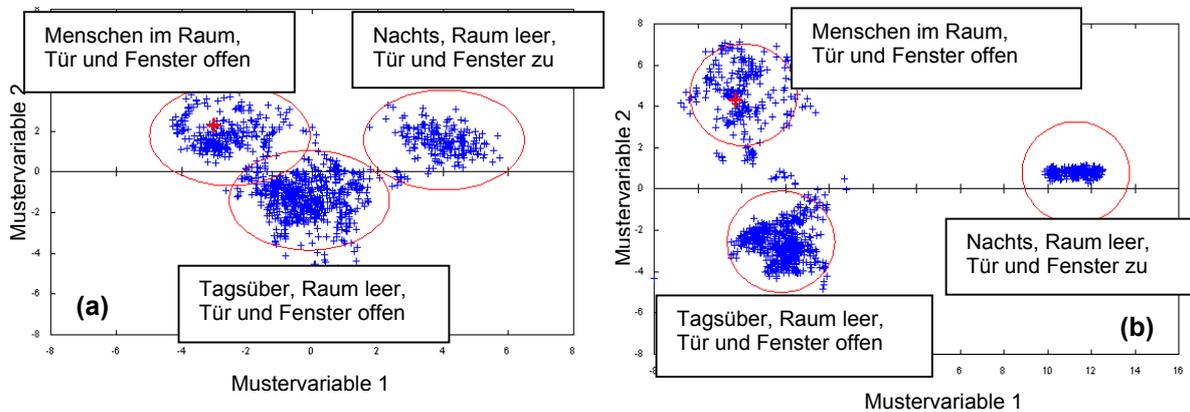


Abb. 81: Vergleich der Linearen Diskriminanzanalyse der Messdaten (a) des Standardchips und (b) des Minichips während der Raumluftmessungen in einem Seminarraum im FTU/FZK.

Diese Tests zeigen zum einen, dass mit dem Minichip die durch Menschen hervorgerufene Luftverschlechterung gut nachgewiesen werden kann und dabei die Auftrennung der einzelnen Zustände im LDA-Modell sogar besser ist als beim Standardchip. Des Weiteren wird ersichtlich, dass das Sensorarray die Gesamtheit der Luftqualität anzeigt, wie im hier gezeigten Beispiel menschliche Ausdünstungen plus Laborgeruch oder Möbelemissionen. Damit ist das Gradientenmikroarray auf dem Minichip einfachen CO₂- oder Feuchtesensoren im Bereich der Raumluftqualität deutlich überlegen.

Kalibrierung der Sensordaten mit menschlichem Geruchsempfinden

In Zusammenarbeit mit der TU-Berlin wurden am Hermann-Rietschel-Institut Messungen durchgeführt, um die Messdaten des Gradienten-Mikroarrays bezüglich der Raumluft mit dem menschlichen Geruchsempfinden zu korrelieren.

Tab. 11: Verwendete Chiptypen und ihre Betriebsbedingungen

Verwendete Chiptypen	Substrat	Detektorfeld	Membranschicht	Betriebstemperatur	Messtakt
Mini (16 Segmente)	Al ₂ O ₃	SnO ₂ / Pt	Al ₂ O ₃	250 – 300°C	2 sec
Standard (38 Segmente)	SiO ₂	SnO ₂ / Pt	SiO ₂	250 – 300°C	2 sec

Dazu wurden im Hermann-Rietschel-Institut in verschiedenen Räumen Messungen mit Minichip und Standardchip sowie parallel dazu mit einem trainierten Geruchspanel durchgeführt. Nach der Methode von Bluysen [17] bewerten Personen, die ein Riechtraining absolviert haben, die empfundene Luftqualität. Das Geruchsteam bestand aus 10 Personen. Während der Trainingseinheiten in einem Riechlabor riechen die Personen an mit Aceton angereicherter Reinluft (ca. 10 – 100 ppm). Diesen Aceton-Konzentrationen wird die sogenannte

decipol-Skala zugeordnet, welche die *empfundene Luftqualität* beschreibt. Die Personen bewerten nach dem Training die Raumluft nach dieser decipol-Skala. Die decipol-Skala, die man mit trainierten Personen erhält, lässt sich mit der in DIN 1946 (VDI-Regel) festgelegten decipol-Skala, die man nach der Fanger-Methode [18] mit untrainierten Personen erhält, korrelieren [19]. Die Einheiten sind, nach Fanger, wie folgt definiert: Ein *decipol* ist die Luftverunreinigung, die entsteht, wenn 10 l/s reine Luft mit ein *olf* verunreinigt werden. Ein *olf* ist die Luftverunreinigung, die ein Mensch bei sitzender Tätigkeit abgibt.

Tab. 12: Übersicht über die gemessenen Räume im Hermann-Rietschel-Institut mit Bewertung der Luftqualität durch das Geruchspanel und den Medianwerten des Minichips.

Raum	Art des Raums	Median R_c der Rohdaten, MOhm, gemittelt über 50 sec	Ig (Median von R_0/R_c)	Bewertung durch das Geruchspanel, Median, decipol
HL02	B Büro, leer	1.52	0.019	10.0
HL03	B Büro, 2 Personen	1.46	0.033	8.0
HL04	B Büro, leer	1.61	-0.011	3.8
HL06	B Büro, 1 Person	1.57	-0.003	7.5
HL07	B Büro, leer	1.65	-0.020	6.8
HL08	B Büro, leer	1.73	-0.038	5.0
HL09	B Büro, leer	1.67	-0.021	7.0
HL10	B Büro, 1 Person	1.53	0.007	5.5
HL11	B Büro, 3 Personen	1.54	0.015	5.8
HL12	L Labor, leer, starker Geruch	1.03	0.152	30.0
HL14	W Werkstatt, leer, deutlicher Geruch	1.04	0.176	20.5
HL15	B Büro, leer	1.44	0.050	15.8
HL16	B Büro, leer, Zigarettengeruch	1.16	0.144	12.0
HL102	S Seminarraum, leer	1.52	0.013	12.0
HL104	Bib Bibliothek, leer	1.48	0.029	10.5
HL106	B Büro, leer	1.54	0.025	8.0
HL108	B Büro, leer, Geruch nach Blumen	1.49	0.030	8.5
HL114	L Labor, leer	1.48	0.030	16.0
Flur vor HL11	F Flur, leer	1.60	-0.005	4.0

Im Hermann-Rietschel-Institut wurden eine Reihe von Büro- und Laborräumen ausgewählt. Zwei KAMINA-Geräte mit Minichip bzw. Standardchip wurden in ca. 1,50 m Höhe auf einem Wagen montiert. Die Luft wurde jeweils mit einem Ventilator über die Sensorarrays geleitet. Der Durchfluss betrug ca. 500 ml/min. Die verwendeten Sensorarrays und die Betriebsbedingungen sind in Tab. 11 aufgeführt. Der Reihe nach wurden die Messgeräte in die ausgewählten Räume und Flure gebracht, in denen die Luft gemessen wurde. Nachdem das KAMINA-Signal stationär war, wurden 50 Sekunden lang Messdaten abgespeichert. Anschließend wurde der nächste Raum in gleicher Weise gemessen. Jeder Raum wurde

einmal pro Tag gemessen. Am nächsten Tag wurde eine Wiederholungsmessung durchgeführt. Einige Räume waren besetzt, andere leer. Das Geruchspanel bewertete dieselben Räume zweimal pro Tag. Dabei geht jede Person einzeln in den Raum, möglichst in die Mitte, und bewertet innerhalb weniger Sekunden die Raumlufte.

In Tab. 12 sind die einzelnen Räume, deren Nutzungsart, der jeweilige Medianwert der Sensorwiderstände des Minichips, die Medianwerte, die sich aus der Signalberechnung ergeben und die Medianwerte der Beurteilungen durch das Geruchsteam in decipol zusammengefasst.

Die unterschiedlichen Geruchsintensitäten der Räume rühren von der unterschiedlichen Nutzung und Möblierung (z.B. als Büro, Labor oder Werkstatt) her. Für die Erstellung der in Abb. 82 gezeigten Kalibriergeraden wurden die Messdaten zunächst referenznormiert (Referenz = Flur vor HL11) und der daraus erhaltene Median anschließend logarithmiert. Die Bewertungen der Luftqualität durch das Geruchsteam (Median) wurden ebenfalls logarithmiert.

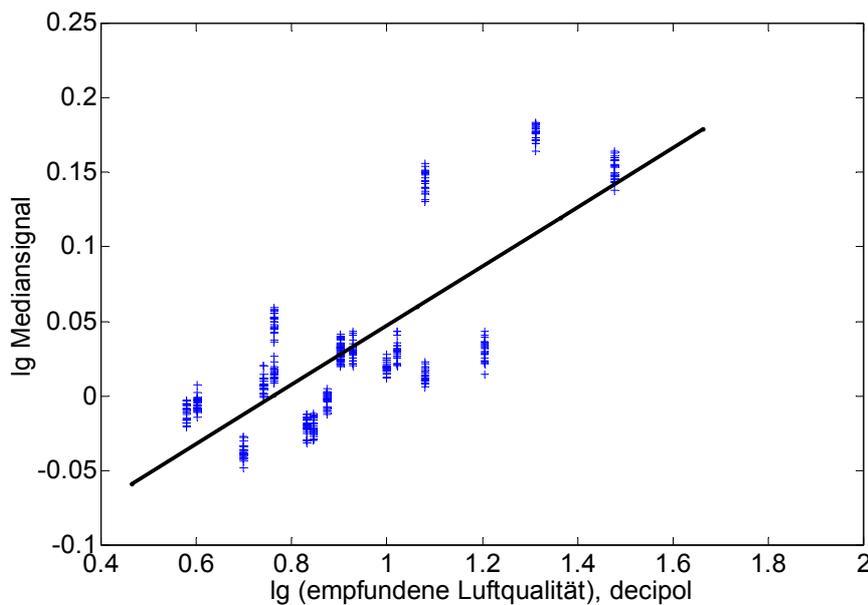


Abb. 82: Kalibriergerade zur Quantifizierung der Luftqualität.

Obwohl die Daten in unterschiedlichen Räumen aufgenommen wurden, ist es möglich eine allgemeingültige Kalibriergerade zu erstellen, die eine erste Bestimmung der Raumluftgüte ermöglicht. Weitere Auswertungsergebnisse zu diesem Thema finden sich in Kap. 4.1.3.7 unter *Entwicklung quantitativer Modelle für Mess- und Regelungsaufgaben*.

4.1.3.7 Signalaufbereitung, Signalauswertung und Signalinterpretation

Die Auswertung des Signalkollektivs, wie es im sekundenschnellen Messtakt von der Betriebselektronik des Gradientenmikroarrays produziert wird, verfolgt eine Raumlufüberwachung, die simultan drei Aspekten Rechnung tragen soll:

- a) Bewertung der Raumlufgüte im Sinne des menschlich empfundenen Geruchskomforts (humansensorisch skalierte Ausgabe),
- b) Charakterisierung und Konzentrationsbestimmung von Gaskomponenten z.B. zur Erkennung von Gefahrstoffen und
- c) die qualitative Störfallmeldung und –charakterisierung, wie sie für eine Brandfrüherkennung einsetzbar ist.

Dabei war die Dynamik der Raumlufentwicklung sowohl in der Erkennung der jeweils aktuellen Lufsituation zu berücksichtigen als auch in eine Prognose umzusetzen, um möglichst frühzeitig zukünftige Zustände (eventuell zu vermeidende Gefahrensituationen) vorhersagen und darauf reagieren zu können.

Dazu wurden auf der Basis der bereits vorhandenen Betriebssoftware für die KAMINA grundlegende modulare Erweiterungen im Funktionsumfang der Signalverarbeitung aufgebaut, die sich neben der Validierung und Vorbereitung der Rohsignale (Widerstände der Sensorsegmente) vor allem einer geeigneten multivariaten Auswertung des Signalkollektivs (oder Signalmusters) widmeten. Sowohl statische als auch dynamische Klassifizierungs- und Quantifizierungsverfahren der Signalmuster sind für die Raumlufüberwachung entwickelt und in die Betriebssoftware der KAMINA implementiert worden. Um den für Raumluf typischen Zeitgang in der Zusammensetzung als Hintergrund von Lufereignissen berücksichtigen zu können wurde zudem ein Algorithmus zur Bildung einer Online-Referenz aufgenommen, um für die Referenzierung der Rohsignale zu jedem Zeitpunkt eine jeweils aktuelle Referenz zur Verfügung zu haben. Ein neu entwickeltes prognostisches Filter ermöglicht die zeitliche Hochrechnung des Signalkollektivs. In Kombination mit einer Signalmusteranalyse ist nach Training von Normal- und Störfallsituationen auf diese Weise eine Erkennung zukünftiger Lufsituationen erhältlich, um möglichst frühzeitig reagieren zu können.

Schema der Datenverarbeitung

Die Signalverarbeitung der Sensordaten umfasst zum einen eine Abfolge von Verarbeitungsstufen, zum anderen mehrere parallele Signalverarbeitungszweige (Abb. 83). In der ersten Stufe wird eine Validierung der Rohdaten vorgenommen, welche die Gradientendifferenzierung der Sensorsegmente ausnutzt, und nötigenfalls auch eine automatische Korrektur durchgeföhrt. In der nächsten Stufe werden die Daten referenz- und mediannormiert. Als Referenz kann entweder ein vordefiniertes Referenzsignalmuster verwendet oder auf eine Online-Referenz zurückgegriffen werden. Die Online-Referenz mittelt die Daten, die jeweils vor der Messung in einem vordefiniertem Zeitintervall auftraten und eine minimale Veränderlichkeit aufwiesen. Optional kann als weiterer Schritt eine Glättung und/oder Datenkompression zur Anwendung kommen. Als letzter Schritt wird die Signalmusteranalyse zur Erkennung des Gasensembles in der Luft und zur integralen oder komponentalen Quantifizierung durchgeföhrt.

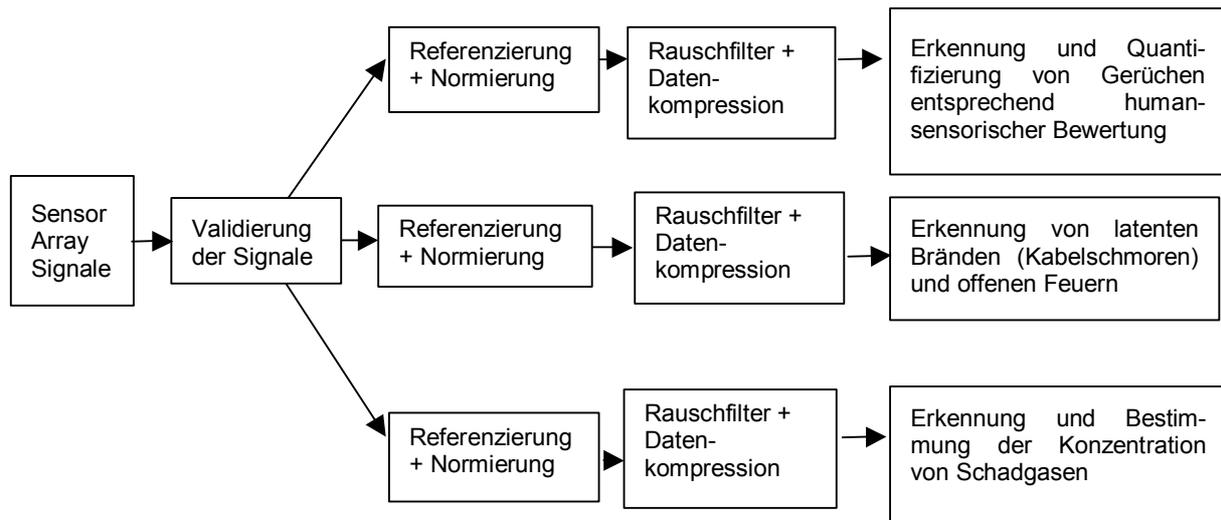


Abb. 83: Parallele Signalverarbeitung für verschiedene Auswertungsziele der Raumluftüberwachung: Charakterisierung des Geruchskomforts entsprechend humansensorischer Bewertung, Branderkennung als qualitative Charakterisierung der Luftsituation sowie die Gaserkennung und -quantifizierung als Konzentrationswerte etwa für die Bewertung des Gefährpotentials

Die einzelnen Schritte können für jeden Zweig des Signalverarbeitungsschemas getrennt konfiguriert werden, so dass maximale Flexibilität besteht. Die verwendeten Methoden der einzelnen Schritte werden in der folgenden Abschnitten näher erläutert.

Validierung der Sensorsegmentsignale

Zur Online-Kontrolle der Signale des Gradientenmikroarrays auf Signalfehler wurde eine Online-Prüfung ausgearbeitet, die es erlaubt, fehlerhafte Signale zu erkennen und zu eliminieren. Als Ausreißer wird eine spontane Störung an einzelnen Sensorsegmenten verstanden, die zu jedem beliebigen Zeitpunkt vorkommen kann und sich dadurch auszeichnet, dass der betrachtete Widerstandswert stark von den Widerstandswerten der unmittelbar benachbarten Segmente abweicht. Auf Grund der Gradiententechnik können mit Hilfe der Nachbarsegmente die Ausreißer nicht nur erkannt, sondern die fehlerhaften Werte auch korrigiert werden, so dass vorhandene Auswertemodelle weiterhin verwendet werden können. Da die multivariate Auswertung der Signalmuster mit LDA- und PLS-Modellen eine durch das Training festgelegte Anzahl von Sensorsegmenten voraussetzt, ist eine zeitweise Elimination fehlerhafter Sensordaten nicht anwendbar.

Eine typische Situation wäre z.B. eine vorübergehende Überbrückung zweier Messelektroden durch ein Staubkorn, wodurch der Widerstand eines Sensorsegmentes zu niederohmig ausfallen würde. Je nach Bedeutung/Gewicht dieses Sensorsegmentes für ein LDA- oder PLS-Modell kann dies dazu führen, dass der aktuelle Messpunkt außerhalb des eigentlichen („wahren“) Musterbereichs zu liegen käme. Damit ergäben sich fehlerhafte Zuordnungen zu trainierten Luftsituationen oder völlig falsche Konzentrationen und könnten einen Fehlalarm auf Grund der Überschreitung einer Konzentrationswarnschwelle auslösen. Um diese Form der Fehlfunktion zu unterbinden wurde die Ausreißer-Korrektur eingeführt. Zur Konfiguration genügen zwei Parameter, die Toleranz und ein Schwellwert, um den Ausreißer-Korrektur-Algorithmus zu steuern. Für jedes Element des Sensorarrays werden die folgenden Berechnungen durchgeführt:

- $\mathbf{R}_n = [R_{n-1} + R_{n+1}] / 2$
- $dR_n = \text{abs}[R_n - \mathbf{R}_n]$
- $S_v = dR_n + dR_{n+1}$
- $S_v > \text{Schwelle}$

Zunächst wird der mittlere Widerstand \mathbf{R}_n für das Sensorsegment n mittels der Nachbar-elemente R_{n-1} bzw. R_{n+1} berechnet. Daraufhin wird der Betrag der Differenz dR_n zwischen dem berechneten Mittelwert (\mathbf{R}_n) und dem tatsächlich gemessenen Widerstand (R_n) bestimmt. Über diese Differenzen wird ein Schwellenvergleichswert S_v bestimmt, der bei Überschreitung der von dem Benutzer definierten Schwellenparameter zum Ersatz des tatsächlich gemessenen Widerstandes durch den berechneten Mittelwert führt. Durch die Betragsbildung arbeitet die Ausreißer-Korrektur sowohl bei einer Unter- als auch bei einer Überschreitung des eigentlichen Wertes (Abb. 84). Die unsymmetrische Berechnung von S_v dämpft die Neigung des Algorithmus die Nachbarelemente der Ausreißers zu verfälschen. Nach erfolgreichen Tests der Zuverlässigkeit wurde der Ausreißer-Korrektur-Algorithmus implementiert und als neues Modul in die Betriebssoftware integriert.

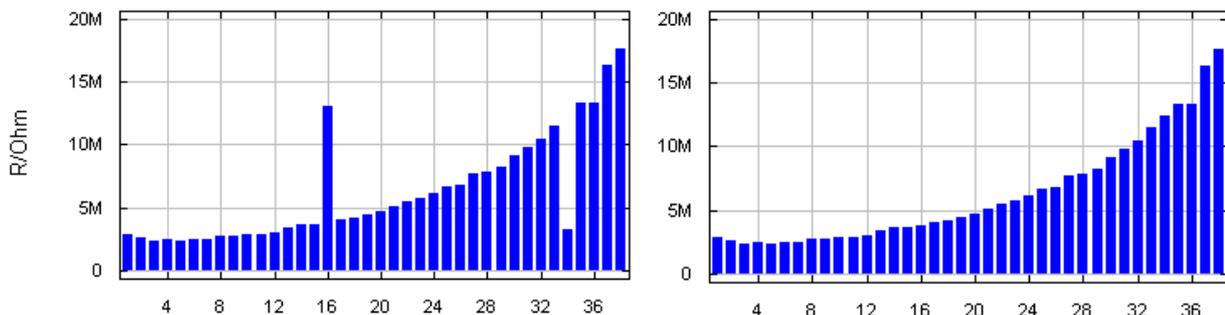


Abb. 84: Zwei künstlich in einen realen Datensatz eingebrachte Ausreißer bei einem SP-Chip, der in Raumluft betrieben wird (links), werden erkannt und durch den Mittelwert der Nachbarelemente ersetzt (rechts).

Statuserkennung mit Linearer Diskriminanz-Analyse (LDA)

Die Anwendung einer LDA (siehe auch Kap. 4.1.3.1) auf das Signalkollektiv nach dem Durchlaufen der Signalvorverarbeitung ermöglicht eine Zuordnung der aktuell gemessenen zu vorher trainierten Signalmustern im Sinne einer Statuserkennung. Dies ist eine typische Anwendungsform der LDA. Um die Anwendung der LDA in dieser Form durchführen zu können, wird in der Regel mindestens eine Klasse, die den Normalzustand beschreibt, in das LDA-Modell aufgenommen. Kommen mehrere für den Einsatzzweck des Modells klar definierte, relevante Zustände vor, so wird das LDA-Modell durch ein angepasstes Training entsprechend erweitert, indem der Trainingsdatensatz nun die Muster aller vorkommenden Klassen enthält.

Das Training ist dabei entscheidend für die Qualität der LDA-Modelle, weil nicht nur die Signalmuster der zu unterscheidenden Zustandsklassen (Gerüche, Gasensembles, Brand-

zustände) zu erlernen sind sondern auch ihre Varianz. Diese beinhaltet natürlich immer die messtechnische Streuung, aber in der Regel auch Signalmusterunterschiede auf Grund verschiedener Subzustände, die in einer Zustandsklasse zusammengefasst werden. So sollte die Erkennung des Kabelschmörens nicht von der Art der Isolation abhängig sein, d.h. die Zustandsklasse „Kabelschmören“ enthält verschiedene Signalmuster, die durch die unterschiedlichen Materialien der Isolation verursacht werden und in einer Zustandsklasse zusammengefasst werden sollen.

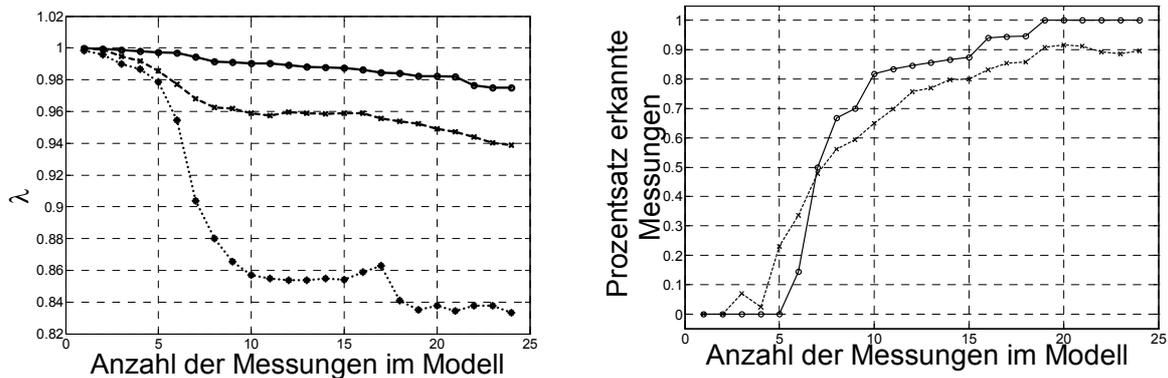


Abb. 85: Mit zunehmender Zahl der in das Training einfließenden Messdaten konvergieren die Eigenwerte λ , das Stabilitätskriterium eines LDA-Modells. Zu dem gezeigten Modell gehören drei Eigenwerte: λ_1 = durchgezogene Linie, λ_2 = gestrichelte Linie, λ_3 = gepunktete Linie (links). Dies bedeutet, dass die Varianz der Messungen bestmöglich abgedeckt und daher eine funktionierende Erkennung bei der Online-Anwendung des LDA-Modells gegeben ist, wie die Gegenüberstellung von Einzelerkennung (gestrichelte Linie) und Gesamterkennung (durchgezogene Linie) verdeutlicht (rechts).

Zur Optimierung des Trainingsablaufs für die Signalmusteranalyse wurden daher Software-Werkzeuge entwickelt, um auf einfache Weise aus umfangreichen Trainingsdaten LDA-Modelle erstellen und deren Stabilität beurteilen zu können. Abb. 85 zeigt die Ausgabe-fenster eines dieser Software-Werkzeuge, an Hand dessen der Benutzer die Güte der LDA-Modelle quantitativ beurteilen kann. Mit diesem Software-Werkzeug kann der Benutzer eine Liste mit Dateien zusammenstellen, die für das Training der LDA verwendet werden sollen. Zunächst verwendet das Programm nur einige wenige Dateien der Zusammenstellung, um das LDA-Modell zu bilden, die restlichen Daten werden für einen Modelltest benutzt. Nach und nach werden immer mehr Daten für die Modellbildung herangezogen, so dass sichtbar wird, wie sich das Modell durch die Abdeckung der im vorherigen Absatz beschriebenen Varianz der Muster immer mehr stabilisiert. Bei dem Modelltest wird unterschieden zwischen einer Einzelerkennung und der Gesamterkennung der Daten einer Datei. Bei der Einzelerkennung wird überprüft, zu welchem Prozentsatz ein einzelner Datensatz mit Hilfe des LDA-Modells der richtigen Klasse zugeordnet werden kann. Die Gesamterkennung wird als richtig eingestuft, wenn mehr als 50 % der Einzelerkennungsergebnisse korrekt waren.

Die Untersuchung der Modellbildung mit Hilfe dieses Werkzeugs zeigte, dass für eine zuverlässige Erkennung der Zielgase in einer Mischung mit Raumluft (vorausgesetzt, der Sensor selbst zeigt nur eine minimale Drift) nur in besonders ungünstigen Fällen etwa so viele Messdatensätze benötigt werden, wie das Mikroarray Sensorsegmente hat (am besten Messdatensätze von verschiedenen Tagen und Räumen). In der Regel reichen schon deut-

lich weniger Messdatensätze aus, wie an Hand der Abb. 85 zu erkennen ist. Bereits durch die Aufnahme von nur 10 Messdatensätze konvergieren die Eigenwerte der LDA gegen den Wert Eins, der ein zufriedenstellendes Modell bzw. eine sichere Wiedererkennung repräsentiert.

Signalmusteranalyse dynamischer Vorgänge

Deutlich anders ist die Situation für eine sichere Erkennung eines Zielgases bzw. für die Beschreibung eines Vorganges, wenn weder beim Training noch bei der Online-Auswertung mit stationären Sensordaten gearbeitet werden kann. Um weiterhin die Vorteile der LDA nutzen zu können und an die stationäre Situation nahtlos anzuschließen, wird weiterhin auf LDA-Modelle zurückgegriffen, wobei hier zusätzliche Verfahrensschritte bei Training und Auswertung nötig sind.

Klassifikationsserien für die Zustandserkennung: Ein sich kontinuierlich verändernder Prozess durchläuft Zustände, von denen unter Umständen keiner als stationär betrachtet werden kann. Zur Beschreibung eines solchen Prozesses im Rahmen einer LDA kann der Vorgang in eine Serie von zeitlich aufeinanderfolgenden Klassen unterteilt werden, die sich im LDA-Raum zum Teil überdecken. Für die Verfolgung der Raumluftentwicklung - z.B. über einen Arbeitstag - hat sich diese Vorgehensweise bewährt.

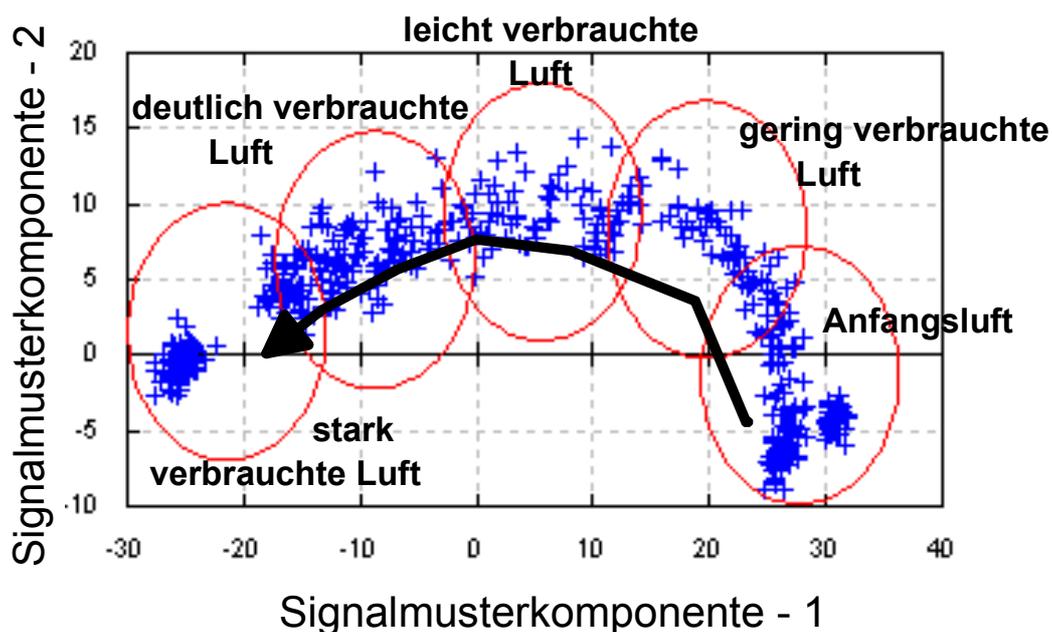


Abb. 86: Aufteilung einer kontinuierlichen Raumluftveränderung in fein abgestufte Unterabschnitte. Zur besseren Auftrennung der Klassen wurden die Daten lediglich referenznormiert. Zwischen dem Anfang der Messung und dem Ende lag ein Zeitraum von ca. 2,5 Stunden.

Da für die Bestimmung der Geruchsintensität keine Referenzanalytik verwendbar ist, sondern das menschliche Geruchsempfinden zur Bewertung herangezogen werden soll, ist das mittlere Geruchsempfinden von Testpersonen zur Klassifizierung zu nutzen. Bei hinreichend feiner Abstufung der Geruchsbewertung überlappen sich die Cluster der einzelnen Klassen, so dass ein zusammenhängender Bereich im LDA-Raum entsteht, der die Entwicklung des Raumluftgeruchs wiedergibt. An einem typischen Anwendungsfall, der

Beurteilung von Raumluft in Büroräumen, wurde das Verfahren erprobt. Abb. 86 zeigt die Zeitklassenfolge im LDA-Raum. Die Daten zu diesem Modell wurden im Seminarraum des IFIAs im Laufe eines Vortrages aufgenommen. An Hand des zeitlichen Verlaufs und des dazugehörigen Medians wurden die Daten in drei Klassen eingeteilt: a) saubere Luft = höchster Rohdaten-Median b) stark verbrauchte Luft = tiefster Wert des Medians c) leicht verbrauchte Luft = leicht erniedrigter Median. Als Signalvorverarbeitung wurden die Daten lediglich referenznormiert. Eine Mediannormierung wurde weggelassen, um auch Informationen über die Geruchsintensität in die Klassen einfließen zu lassen. Die LDA der Signale dieser drei Klassen lieferte ein Modell mit drei getrennten Clustern im LDA-Raum (die mittlere und die zwei Randklassen des Bandes). Um zu einem kontinuierlichen Band zu kommen wurden zwei weitere Klassen (gering bzw. deutlich verbrauchte Luft) von Hand in das Modell aufgenommen.

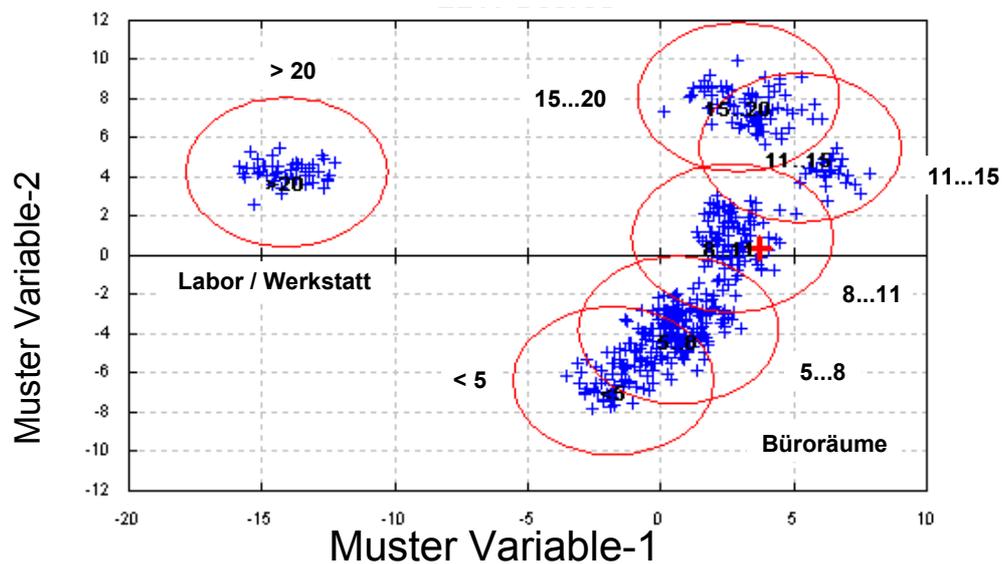


Abb. 87: Konkretes Beispiel der Luftgütebestimmung mit einem Mini-Chip. Das gesamte Spektrum des menschlichen Geruchsempfinden wurde in sechs Intensitätsklassen eingeteilt, wobei eine Klasse sich nicht nur durch die Intensität, sondern auch durch die geruchsbildenden Stoffe unterscheidet.

Die Entwicklung des Geruchs im Verlauf des Aufenthalts der Menschen im untersuchten Raum findet bei der Online-Auswertung aktueller Messdaten seine Entsprechung in der Bewegung des aktuellen Signalmusterpunkts im LDA-Raum. Mit Hilfe eines solchen speziellen LDA-Modells von Zeitfolgeklassen wird ein zusammenhängender Bereich definiert, durch den sich das Signalmuster bewegen sollte, wenn im Raum befindliche Personen allein durch ihre Ausdünstungen die Raumluft beeinflussen, d.h. sofern die Veränderung des Geruchs den trainierten Situationen entspricht. Der zurückgelegte Weg entlang der Verbindungslinie der Zeitklassenzentren kann als Maß der Raumluftqualität benutzt werden.

Wenn allerdings zusätzlich zu den menschlichen Lufteträgern weitere Stoffe die Luftsituation beeinflussen, wird das Signalmustergebiet der nur durch Personenemissionen belasteten Luft verlassen. Entweder handelt es sich dann um noch unbekannte Gasensembles oder es könnten Brandgase oder Lösemittel sein, die bei entsprechendem Training auch erkannt werden würden. Insofern ist denkbar, ein LDA-Modell zu bilden, welches sowohl die Luft-

qualitätsbeeinträchtigung durch die normale Raumnutzung von Personen enthält als auch einige Störfälle wie beispielsweise Brandzustände.

In Abb. 87 sind die Daten zu einem Luftqualitätsmodell aufgearbeitet worden, die am Hermann-Rietschel-Institut mit einem Minichip auf Keramik-Substrat (1 at.% Pt-dotiertes SnO₂-Detektorfeld und Al₂O₃-Gradientenmembran) gewonnen wurden (siehe Kap. 4.1.3.6). Dabei erfolgte die Klassifizierung der Signalmuster entsprechend der humansensorischen Bewertung nach der Fanger-Methode, wie sie von einer zehnköpfigen Testgruppe in verschiedenen Räumen bestimmt wurde. Ein Raum hatte dabei ein stark von den anderen Räumen abweichendes Geruchsmuster, das zudem von den Testpersonen als belästigend empfunden wurde (Humansensorische Beurteilung: > 20). Diese Daten wurden deshalb ans untere Ende der Luftqualitätsskala gesetzt, während die Raumwerte ohne Menschen bei Nacht zur Definition der personenunbelasteten Luft (höchste Luftqualität) herangezogen wurden. Die Methode, den Signalmusterverlauf in der LDA als Maßstab für die Luftqualität heranzuziehen, hat gegenüber der einfachen Quantifizierungsmethode, wie sie in Kap. 4.1.3.6 angewandt wurde, den Vorteil, dass sie durchaus auch die unterschiedlichen Gerüche der verschiedenen Räume miteinbeziehen kann.

Änderungsgeschwindigkeit von Signalmustern (Prognose und Validierung): Bei einer Änderung der Geruchssituation muss unterschieden werden zwischen einer kontinuierlichen Veränderung der Gaszusammensetzung (typisch z.B. für Raumluftänderungen bei einem normalen Tagesgang) und dem Auftreten eines plötzlichen Ereignisses. Die Veränderungen im Signalkollektiv des Mikroarrays unterscheiden sich deutlich in ihrem zeitlichen Verhalten. Im ersten Fall bestimmt die Dynamik der sich ändernden Gaszusammensetzung selbst den Signalverlauf der Sensorsegmente, während bei plötzlichen Ereignissen auch die Ansprechzeit des Sensorsystems selbst eine Rolle spielen kann. In beiden Fällen interessiert jedoch der Endzustand, um z.B. bei Gefahren rechtzeitig Maßnahmen einleiten zu können. Um möglichst früh eine Aussage über den Endzustand treffen zu können, wurden Signalverarbeitungsverfahren entwickelt, die eine zeitliche Hochrechnung erlauben. Verschiedene Varianten eines solchen prognostischen Filters für den Online-Einsatz wurden in die Betriebssoftware der KAMINA aufgenommen.

Eine Variante arbeitet mit der zeitlichen Hochrechnung der Rohdaten des KAMINA-Arrays. Der zeitliche Verlauf der Signale lässt sich durch eine Exponentialfunktion mit wenigen Parametern (C_i , q_i) beschreiben, wodurch bereits kurz nach Beginn einer Raumluftänderung genügend Messdaten zur Verfügung stehen, um eine erste Berechnung der Parameter der Exponentialfunktion durchführen zu können. Im weiteren Verlauf werden die immer umfangreicher vorliegenden Daten dazu benutzt, die Exponentialfunktion immer weiter zu optimieren und die Hochrechnung damit zu verbessern. Als Exponentialfunktion hat sich nach Untersuchung einer Reihe von Datensätzen die folgende Funktion als die geeignetste herausgestellt:

$$\mathbf{R}(t) = \mathbf{C}_0 + \mathbf{C}_1 e^{-q_1 t} + \mathbf{C}_2 e^{-q_2 t}$$

Zu welchem Zeitpunkt eine solche Hochrechnung erfolgen und wie lange das auf den stationären Zustand hochgerechnete Signalmuster Gültigkeit haben soll, kann mit der Betriebs-

software festgelegt werden. D.h. das ursprünglich gemessene Rohdatenmuster wird durch das hochgerechnete Muster ersetzt. Alle nachfolgenden Datenverarbeitungsschritte (z.B. LDA, PLS, Datenexport) werden dann mit dem hochgerechneten Muster durchgeführt. Dies hat den Vorteil, dass noch während des Luftänderungsvorgangs schon mit einem auf stationären Zuständen gestützten LDA-Modell eine Zustandszuordnung des sich einstellenden Endzustands gemacht werden kann.

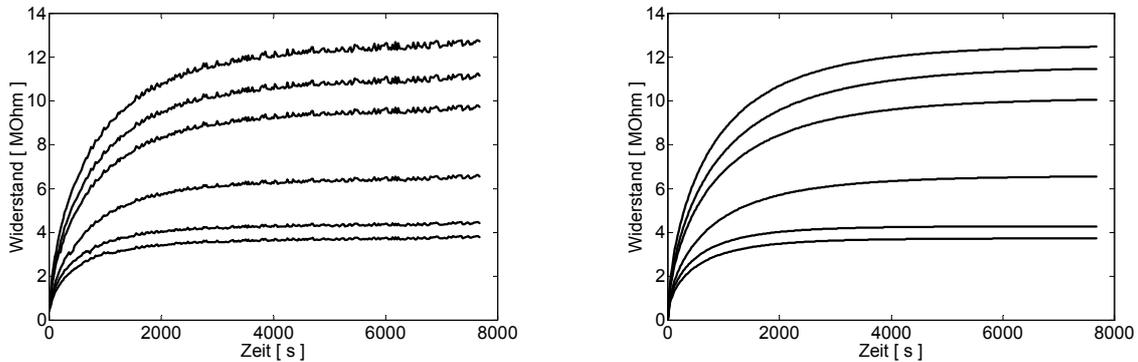


Abb. 88: Beispieldaten zur Demonstration des prognostischen Filters. Links: Messdaten, Rechts: Fit zu den Messdaten. Beide Teilbilder zeigen den zeitlichen Verlauf ausgewählter Sensorsegmente eines Mikroarraychips in Standardgröße. Zum Bestimmen der Funktionsparameter wurden die Daten der ersten 650 Sekunden herangezogen (Messtakt = 1 s). Die Übereinstimmung der hochgerechneten Daten mit dem tatsächlichen Verlauf ist bis über 7000 Sekunden nach der Gasexposition ausgezeichnet.

Abb. 88 zeigt den zeitlichen Verlauf der Rohdaten für einen SP-Chip mit 38 Sensorsegmenten bei einer Pulsexposition. Zur Übersichtlichkeit der Grafik wurden ein paar Sensorsegmente ausgewählt, die über das gesamte Sensorfeld verteilt sind. Der Gaspuls endet zum Zeitpunkt Null der Grafik. Etwa die ersten 10 % der gezeigten Daten wurden verwendet, um den Fit zu erstellen. Die nachfolgenden Daten zeigen das Abklingen des Signals bzw. die Hochrechnung für die Relaxation der Sensorsignale.

Allerdings erfordert die Hochrechnung der Rohdaten eine erhebliche Rechenkapazität, da es sich um ein iteratives Verfahren handelt und daher vergleichsweise langsam ist. Ein anderer Ansatz eines prognostischen Filters verfolgt deshalb den Weg, die Hochrechnung der Signalmusterentwicklung im LDA-Raum durchzuführen, wodurch die Hochrechnung mit einer geringeren Datenmenge ausgeführt werden kann und lediglich eine lineare Extrapolation erforderlich ist. Über eine vorgegebene Zeit werden die Bewegung der letzten Messpunkte im LDA-Raum herangezogen und die Geschwindigkeitskomponenten entlang jeder Dimension des aufgespannten LDA-Raumes berechnet. Mit diesem Bewegungsvektor kann eine Hochrechnung des Signalmusterverlaufs erstellt werden, um die zukünftige Geruchsklasse zu bestimmen.

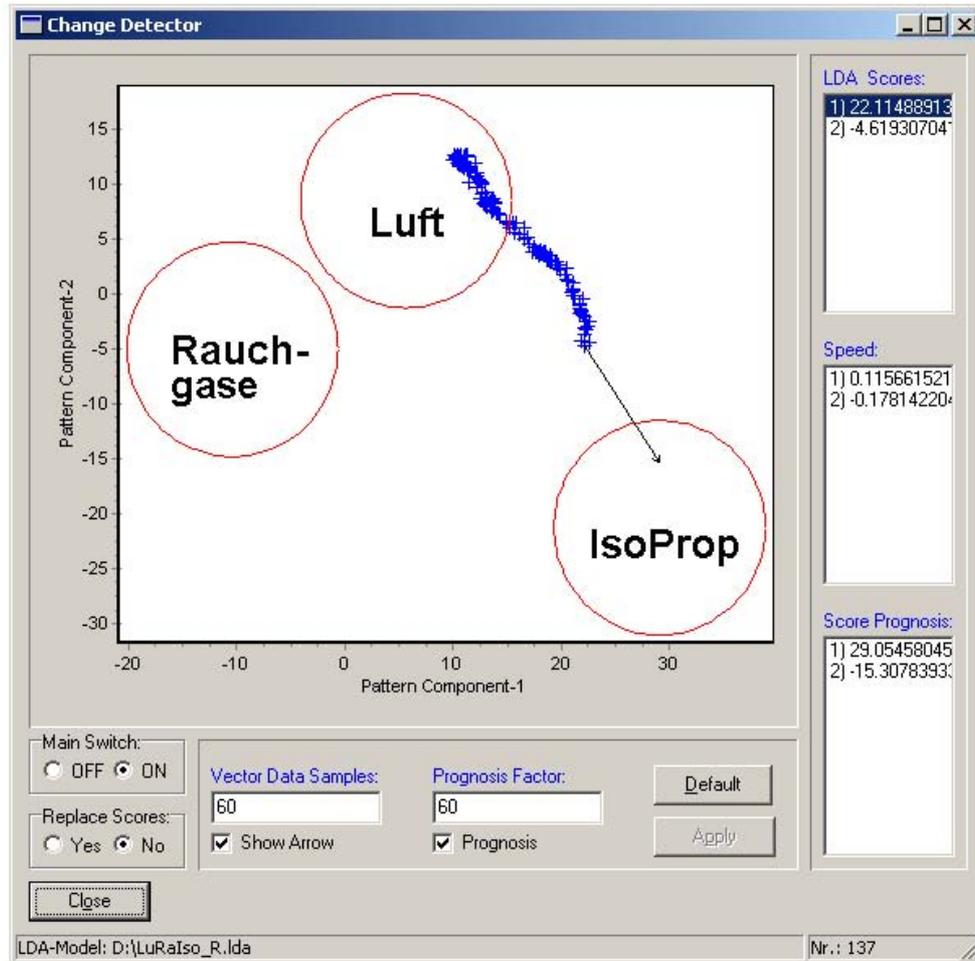


Abb. 89: Die Grafik zeigt die Darstellung des Signalmusterübergangs von Luft zu Isopropanol für einen SP-Chip, wenn der Chip leicht mit Isopropanol begast wird. Die Grafik ist ein Ausgabefenster der Betriebssoftware, das für den Benutzer beim Zuschalten des Moduls zur Hochrechnung sichtbar wird. Die Bestimmung des Bewegungsvektors erfolgt für das gezeigte Beispiel aus den letzten 60 Messdaten (= Wert des Eingabefelds „Vector Data Sample“), die mit einem Messtakt von einer Messung pro Sekunde erzeugt wurden. Die Hochrechnung ist für die kommenden 60 Sekunden (= Wert des Eingabefelds „Prognosis Factor“) erstellt worden und drückt sich durch die Länge und den Endpunkt des Extrapolationsvektors (Pfeil) aus. D.h. durch das verwendete LDA-Modell wird der aktuelle Messwert im LDA-Raum noch zwischen den Klassen Luft und Isopropanol abgebildet (Startpunkt des Pfeils). Die lineare Extrapolation (Endpunkt des Pfeils) zeigt, wohin sich die kommenden Messpunkte bewegen werden.

Abb. 89 zeigt sowohl das Benutzerinterface zu diesem Modul, wie auch einen typischen Verlauf der Bewegung im LDA-Raum als Folge der Signalentwicklung beim Wechsel des Gasangebotes (von Luft auf Isopropanol). Von dem stationären Ausgangszustand der Isopropanol-freien Raumluft bewegt sich der aktuelle Messpunkt relativ geradlinig in Richtung des Signalmustergebiets von Isopropanol. Der Geschwindigkeitsvektor wird durch Mittelwertbildung über eine vorgewählte Anzahl an Differenzvektoren aus aufeinanderfolgenden Messpunkte bzw. deren Koordinaten im LDA-Raum bestimmt. D.h. das Verfahren arbeitet mit einem linearen Ansatz, sodass es mit einer einfachen linearen Extrapolation möglich ist, eine Prognose zu erstellen. Mit einem Gewichtungsfaktor kann bestimmt werden, wie weit die Prognose in die Zukunft gehen soll. Es hat sich gezeigt, dass es sinnvoll ist,

über genauso viele Differenzvektoren in der Vergangenheit zu mitteln, wie die Prognose in die Zukunft ragen soll. Im gezeigten Beispiel wird z.B. über 60 Messwerte bei einem Messtakt von einer Sekunde gemittelt, so dass mit Hilfe der berechneten Geschwindigkeit (Einheit: sek^{-1}) bei einem Gewichtungsfaktor von 60 sek. die Prognose für die nächste Minute nach folgender Formel erstellt wird:

$$\text{Score}_{\text{Prognose}}[i] = \text{Gewichtungsfaktor} * \text{Geschwindigkeit}[i] + \text{Score}_{\text{LDA}}[i]$$

Neben der Erstellung einer Prognose der zukünftigen Geruchssituation ermöglicht diese Methode eine Unterscheidung zwischen stationären und dynamischen Signalmustern, so dass die nachfolgend beschriebenen Fehlzuordnungen verhindert werden können. Auf Grund des Temperaturgradienten unterscheiden sich die Ansprechzeiten der einzelnen Sensorsegmente. Dies kann vorübergehend zu einer Situation führen, in der kurzzeitig im Zuge des Übergangs von einem stationären Ausgangszustand zu einem stationären Endzustand eine zufällige Übereinstimmung des aktuellen Signalmusters mit dem Muster eines anderen Gases in dem verwendeten LDA-Modell auftritt. Um daraus resultierende Fehlzuordnungen zu vermeiden, ist es vorteilhaft, einen aktuellen Messpunkt nicht nur durch seine Lage in LDA-Raum zu spezifizieren, sondern auch durch seine Geschwindigkeitskomponenten, d.h. seine Bewegung im LDA-Raum. Die Einbeziehung des Geschwindigkeitsvektors erlaubt, eine Fehlzuordnung eines transienten Signalmusters zu einem eintrainierten stationären Zuständen zu verhindern.

Adaptive Referenz

Für die qualitative und quantitative Auswertung des vom Mikroarray gelieferten Signalkollektivs ist eine Signalvorverarbeitung erforderlich, welche die Rohsignale (Segmentwiderstände) validiert (siehe oben), das Messrauschen minimiert und gegebenenfalls eine Referenzierung bzw. Normierung vornimmt. Details zur Art der Signalvorverarbeitung finden sich in diesem Kapitel im Abschnitt „*Schema der Datenverarbeitung*“. Gleichzeitig mit der Referenzierung werden die ursprünglich gemessenen Sensorwiderstände in Leitfähigkeitswerte konvertiert, so dass bei einer Konzentrationsänderung der in Raumluft üblicherweise auftretenden Gase das Signal und die Gaskonzentration konform sind. Die üblicherweise als Signal der Sensorsegmente gebildete relative Leitfähigkeitsänderung erfordert einen Referenzzustand, auf den diese Leitfähigkeitsänderung bezogen wird. Dieser Bezugszustand kann in vielen Fällen aus der Reinluft oder aus einer definiert gasbeladenen Luft (z.B. eine Komponente mit exakt definierter Konzentration) bestehen. Bei der Raumluftüberwachung ist diese Vorgehensweise allerdings unpraktikabel, weil einerseits ein derart definiertes Referenzgas nur unter hohem technischen Aufwand verfügbar gemacht werden könnte und andererseits die Raumluftsituation, die den Hintergrund für ein raumluftveränderndes Ereignis (seien es die Ausdünstungen anwesender Menschen oder das Auftreten von Schmorbrandgasen eines überhitzten Kabels) darstellt, nicht richtig wiedergegeben würde.

Jede Raumluft wird von diversen Gasquellen beeinflusst [20], die selten eine konstante Gasabgabe aufweisen. So ist die Raumluft ein Konglomerat von u.a. den Ausdünstungen der Baumaterialien, des Mobiliars und der textilen Ausstattung, zu dem sich noch bei undichten oder offenen Fenstern Außenluft hinzumischt. Schon der Tagesgang der Außentemperatur und noch mehr das Einschalten von Geräten oder technischen Einrichtungen, die sich erhitzen (z.B. Lampen), führen bei normaler Raumnutzung zu einer erheblichen Variabilität der

Raumluftzusammensetzung, die es zu berücksichtigen gilt, wenn Raumluftereignisse detektiert werden sollen. Die Ergebnisse der testweisen Raumluftüberwachung mit den KAMINA-Mikroarrays (siehe Kap. 4.1.3.6) haben dies deutlich bestätigt. Darüber hinaus kann aufgrund der Unterschiedlichkeit der Materialausstattung verschiedener Räume der Hintergrund für die Verfolgung eines Raumluftereignisses von Raum zu Raum erhebliche Unterschiede aufweisen. Es galt daher eine Referenz zu bilden, die diesen Gegebenheiten Rechnung trägt und die jeweilige aktuelle Raumsituation als Hintergrund eines Ereignisses (Anwesenheit von Menschen, Entwicklung eines Brandes, Lufteintrag von Schadstoffen) bestmöglich wiedergibt.

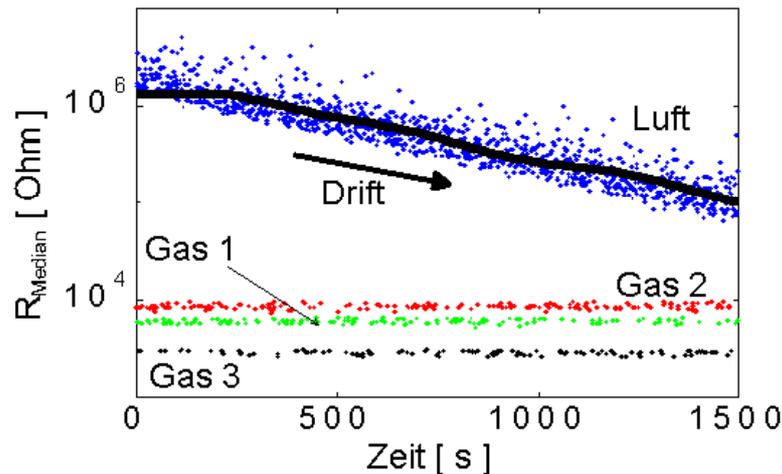


Abb. 90: Simulierte zeitliche Entwicklung des Medians der Segmentwiderstände bei einer driftartigen Veränderung der Grundluftzusammensetzung (im Diagramm oben). Vereinzelt enthält die Luft zusätzlich die zu erkennenden Gase 1 bis 3. Das Auftreten und Verschwinden der drei Gase ist schnell im Vergleich zur driftartigen Veränderung der Luftgrundwerte, wie sie von den oberen Punkten repräsentiert wird. Dadurch können die Signalwerte bei Auftreten der Gase einer aktuellen (der jeweiligen Raumsituation entsprechenden) Grundluft als Referenz (durchgezogene Linie) gegenübergestellt werden.

Deshalb wurde eine Methode entwickelt, die eine Referenz aus den Raumluftdaten der KAMINA-Messung selbst bildet, indem die Daten vor der Messzeit zur Referenzbildung herangezogen werden. Ähnlich der Situation, wie Menschen durch das langzeitige Kennenlernen einer normalen (ereignisfreien) Geruchssituation eines Raums die Abweichung davon erkennen, war eine Referenz aus den Daten der Vorzeit einer Messung zu bilden, auf die bei einer kurzfristigen, ereignisbestimmten Änderung der Luftzusammensetzung Bezug genommen werden kann. Das Ergebnis ist eine Referenzierungsmethode, die über digitale IIR - Tiefpassfilter (Typ: Butterworth oder Elliptic) [21] Referenzwerte (im weiteren mit R_{OFilt} bezeichnet) für die Segmentwiderstände erzeugen kann. D.h. zu jedem Sensorsegment wird ständig ein entsprechender R_{OFilt} -Wert berechnet, indem innerhalb eines gewählten Zeitraums vor der Messzeit alle Werte, deren zeitliche Veränderung unter einem vordefinierten Schwellenwert liegen, gemittelt werden.

Auf diese Weise werden die quasistationären Daten aus der Raumluftüberwachung herangezogen, um die Unterschiedlichkeit der Räume, die sich aus der Emission der Baumaterialien und des Mobiliars ergibt, in der Referenz zu berücksichtigen. Zusätzlich werden lang-

same Veränderungen der Grundluftsituation des Raums durch die Definition des Referenzbildungszeitraums und durch die Wahl der Obergrenze der Änderungsfrequenz anwendungsangepasst berücksichtigt. Die so gebildete Online-Referenz ist demnach für Anwendungsfälle geeignet, in denen die meiste Zeit ein als normal definierter Zustand vorherrscht. Dieser Normalzustand darf dabei langsamen Veränderungen unterliegen (Drift), die z.B. durch einen Tagesgang der Raumluft hervorgerufen werden. Zu erkennende Abweichungen von dem Normalzustand (z.B. kurzfristiges Auftreten zusätzlicher Gase bzw. Gerüche in der normalen Umgebungsluft) müssen sich durch deutlich schnellere Signaländerungen auszeichnen (Abb. 90), als sie für die Referenzbildung zugelassen worden sind.

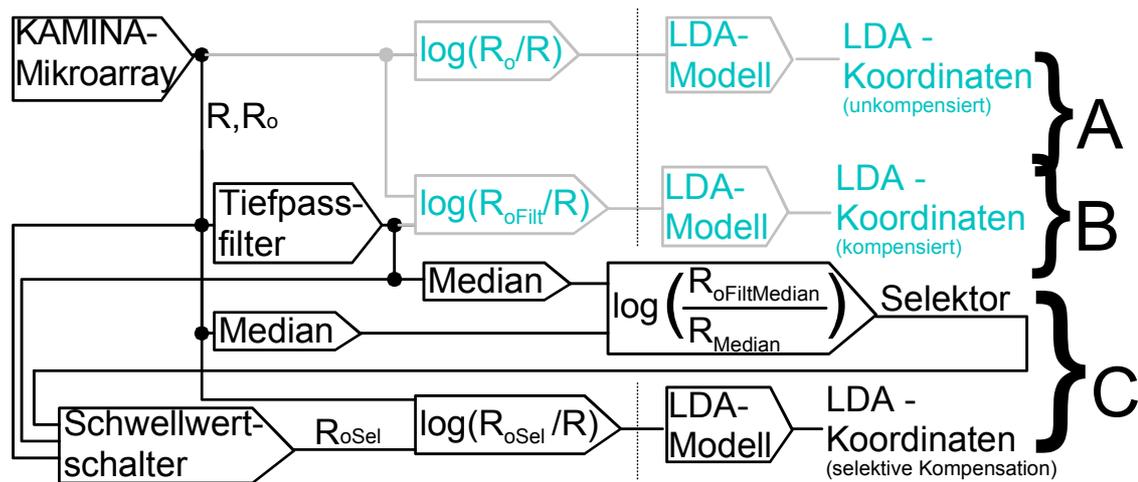


Abb. 91: Typischer Signallaufplan, wie er bis zur Gaserkennung mit einer LDA zur Anwendung kommt. R = Sensorrohdaten des Mikroarrays, R_o = festes Referenzmuster z.B. aus einer Datei, R_{oFilt} = Ergebnismuster des digitalen Filters (Online-Referenz), R_{oSel} = selektiertes Referenzmuster, $R_{oFiltMedian}$ = Medianwert zum Muster der Online Referenz, R_{Median} = Median zum Muster der aktuellen Messdaten, Selektor = Eingangswert des Schwellertschalters)

Zusätzlich besteht die Möglichkeit eine Signalschwelle zu definieren, bei deren Überschreitung die aktuellen Referenzwerte der Segmentwiderstände praktisch „eingefroren“ werden. Das bietet den Vorteil, dass auch bei lang andauernder Gasexposition das Sensorsignal konstant bleibt. Würde dieses Einfrieren nicht durchgeführt werden, so könnte der Fall eintreten, dass der Signalhub gegen null geht und das Referenzmuster sich dem Muster des vorliegenden Gases angleicht, denn bei genügend langer Gasexposition kommen Referenzmuster und aktuelles Muster bei jeder Grenzfrequenzauswahl für den digitalen Filter früher oder später zur Deckung. Nach dem Beenden der Gasexposition nehmen die Sensorsegmentwiderstände wieder zu und unterschreiten die Signalschwelle. In diesem Moment wird der digitale Filter wieder aktiv. Mit Hilfe der individuellen Online-Referenzwerte der einzelnen Segmentwiderstände werden referenzbezogene Segmentsignale als relative Leitfähigkeitsänderungen berechnet, die in ihrer Gesamtheit das Signalmuster zur Messzeit bilden, welches in die Signalverarbeitung entsprechend dem Schema in Abb. 91 einfließt. Der Signallaufplan in Abb. 91 beinhaltet drei wählbare Signalverarbeitungsvarianten:

A) Signalverarbeitung ohne Driftkompensation (= die ersten drei Prozessschritte, beginnend mit den KAMINA-Rohdaten, gefolgt von einer Logarithmierung und Referenzierung). Die Auswirkung der in Abb. 90 aufgezeigten Drift der Grundluft bei Verwendung einer konstanten

Referenz R_0 auf die Ergebnisse der LDA zeigt das Diagramm links in Abb. 92. Da sich die Grundluftdrift im wesentlichen auf die Messungen der Luft ohne Gaslast auswirkt (weil hier der relative Einfluss am größten ist), spiegelt sich die Drift bei einer festen Referenzierung insbesondere in einer wandernden Position des Luftclusters in der LDA wieder. D.h. je stärker das Signalmuster der Luft durch die Grundluftdrift verändert wird, desto weiter entfernt vom Clusterschwerpunkt der Trainings-Luft finden sich die Messdaten wieder, bis sie schließlich außerhalb der Clustergrenzen liegen und somit eine Fehlklassifizierung verursachen würden.

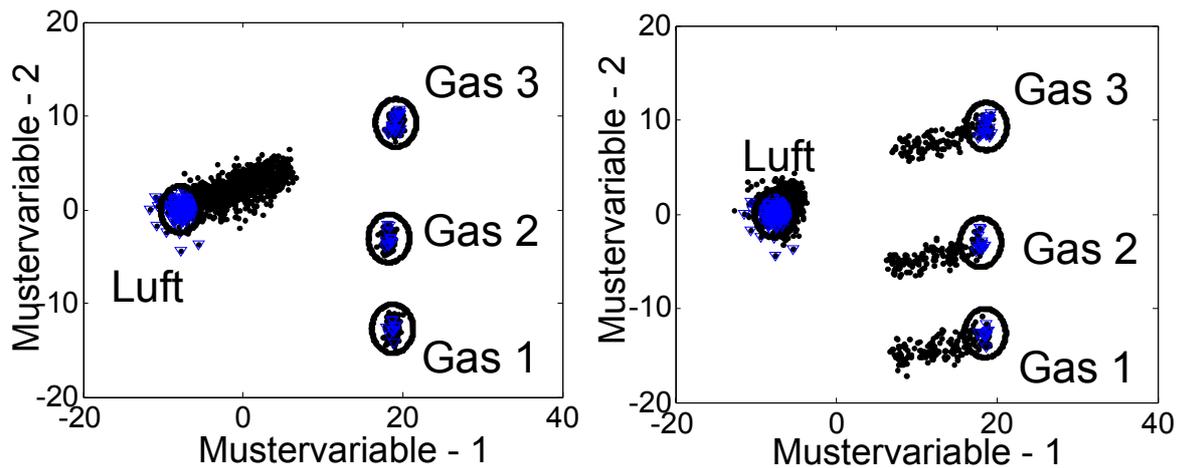


Abb. 92: Auswirkung einer Grundluft-Drift auf eine LDA. Links: Nach kurzer Zeit ist die Erkennung der normalen Umgebungsluft nicht mehr gegeben, wenn keine Online-Referenzierung durchgeführt wird. Rechts: Bei Verwendung der Online-Referenzierung über den gesamten Zeitraum werden die Gase und die Grundluft mehr oder weniger sicher erkannt. (Dreiecke = Trainingsdaten, Punkte = Testdaten)

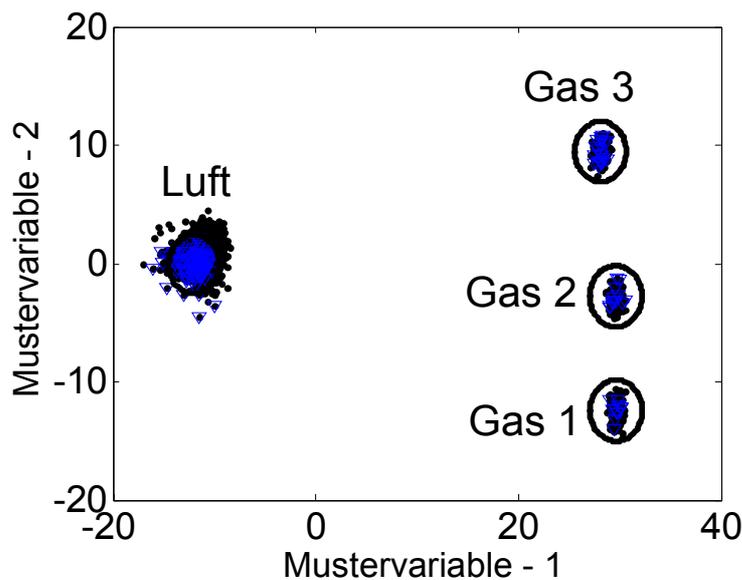


Abb. 93: Durch eine gesteuerte Referenzselektion werden trotz Drift in den Ausgangsdaten sowohl die Luft wie auch die Zielgase sicher erkannt. (Dreiecke = Trainingsdaten, Punkte = Testdaten)

B) Die adaptive Referenzierung kommt zur Anwendung (= die drei Prozessschritte im mittleren Abschnitt des Schemas). Die Auswirkung der in Abb. 90 gezeigten Grundluftdrift auf die Ergebnisse der LDA zeigt das Diagramm rechts in Abb. 92. Die Luft wird in diesem Fall unabhängig von der Drift immer richtig erkannt, aber die Erkennung der drei Zielgase wird durch die Grundluftdrift beeinträchtigt. Bei Betrachtung der beiden Fälle A und B wird deutlich, dass sich die Erkennung der Luft und die Wiederfindung der zu erkennenden Zielgase komplementär verhalten.

C) Dieser Sachverhalt wird mit dem letzten Signalverarbeitungsweig (die Prozessschritte in der dritten und vierten Zeile des Schemas) berücksichtigt. Über das Verhältnis der Signalintensitäten von R und R_0 sowie einem Schwellenwert kann bestimmt werden, mit welchem Referenzmuster die Referenznormierung durchgeführt werden soll. Dadurch können die gewünschten positiven Erkennungseigenschaften der beschriebenen Fälle A und B kombiniert werden (Abb. 93).

Quantifizierung von Konzentrationen oder Geruchsintensitäten

Für eine quantitative Auswertung des Signalkollektives für die Raumluftüberwachung sind folgende Optionen ausgearbeitet worden: Eine Quantifizierung der gesamten Geruchsintensität kann mit Hilfe einer einfachen Kalibriergeraden durchgeführt werden. Soll die Ausgabe der Geruchsintensität in Werten erfolgen, die einer humansensorischen Bewertung entsprechen, so ist die Kalibrierfunktion dementsprechend mit einer Gruppe von Testpersonen, deren mittlere empfundene Geruchsintensität der Kalibrierung zugrundegelegt wird, in Testreihen mit variierender Geruchsintensität durchzuführen. Die Methode der Quantifizierung über eine Kalibriergerade kann auch verwendet werden, wenn die Konzentration eines Einzelgases bestimmt werden soll. Für diesen Fall der Konzentrationskalibrierung sind Konzentrationsreihen wie die Pulsexpositionsmessreihen (siehe Kap. 4.1.3.4) durchzuführen, in denen eine Reihe von Expositionen des Sensorsystems mit wohlbekanntem Konzentrationen erfolgt.

$$\begin{pmatrix} S_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ S_m \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} n \times m \\ \\ \\ Matrix \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ C_n \end{pmatrix}$$

Abb. 94: Eine Quantifizierung mittels PLS kann auf eine einfache Matrixmultiplikation zurückgeführt werden.

Ist es jedoch erforderlich, mehrere Konzentrationen einzelner Komponenten im Raumluftgemisch zu bestimmen, so muss eine Zerlegung des Signalmusters in Signalanteile erfolgen. Hierfür ist die Partial-Least-Square-(PLS-)Methode [22] eingesetzt worden, die eine Kalibrierung mit Konzentrationsreihen erfordert, bei der auch Expositionen mit Gasgemischen durchgeführt werden.

Grundsätzlich ist in allen Auswertungsvarianten zu prüfen, ob die Kalibrierung tatsächlich zutrifft, d.h. ein Signalmuster vorliegt, das der zur Verwendung vorgesehenen Kalibration auch entspricht. Dies gibt auch die Möglichkeit, Gasgemische oder mehrere Gase, die nur einzeln vorkommen und deren Signalmuster die Verwendung des jeweils geeigneten Kalibrationsmodells in Gang setzt, alternativ zu quantifizieren. Für diese Prüfung wird vor der Quantifizierung zunächst eine Erkennung mittels LDA durchgeführt, die entweder die geeignete Kalibrierung einschaltet oder aber eine Meldung ausgibt, dass ein unbekanntes Gas in der Raumluft auftritt.

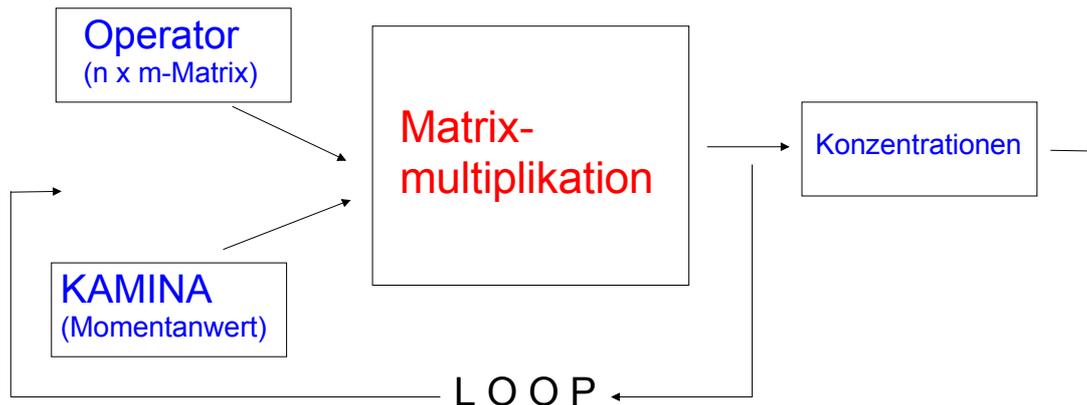


Abb. 95: Durch Laden eines Quantifizierungsmodells (hier gezeigt für eine PLS an Hand von MOGMA-Daten einer KAMINA) können kontinuierlich die Konzentrationen der einzelnen Komponenten bestimmt werden.

In allen Fällen sind die Quantifizierungsmodelle aus Trainingsdaten aufgebaut, die aus Referenzanalyseverfahren stammen. Im Rahmen der Entwicklung der quantitativen Modelle mussten deswegen auch Software-Werkzeuge erstellt werden, um eine gemeinsame Auswertung der KAMINA und der referenzanalytischen Trainingsdaten zu ermöglichen, da jedes Referenzinstrument ein eigenes Datenformat zum Abspeichern der Messergebnisse benutzt. Entsprechend wurden Routinen zum Einlesen dieser Fileformate entwickelt, um am Ende alle Trainingsdaten im gleichen Datenformat vorliegen zu haben. Die verschiedenen Einleseroutinen basieren auf der gleichen Schnittstelle, d.h. sie haben gleiche Rückgabewerte bzw. Aufrufparameter, unterscheiden sich aber intern beim Umgang mit dem jeweiligen Fileformat. Vielfach werden die Trainingsdaten bzw. die verschiedenen Gaszusammensetzungen für ein Quantifizierungsmodell auch mit Hilfe eines Gasmischsystems erzeugt. In diesem Fall kann auch eine Beschreibungstabelle eingesetzt werden, um die Konzentrationen über die (von den verwendeten Durchflussreglern gemeldeten) Mischungsverhältnisse zu bestimmen. Die Modellbildung ist somit in allen durchzuführenden Schritten weitgehend automatisiert und ermöglicht eine Online-Quantifizierung, wie sie in Abb. 94 veranschaulicht ist.

Das Ergebnis der PLS-Modellbildung zum Beispiel ist selbst wieder eine Matrix, die als Datei abgespeichert werden kann. Aus den aktuellen Messdaten und der Operatormatrix wird fortlaufend die Konzentration berechnet, wie Abb. 95 für eine PLS verdeutlicht. Analog werden die Parameter einer Kalibriergeraden gehandhabt. Die genaue Vorgehensweise kann der Abb. 96 entnommen werden.

Neben herkömmlichen Konzentrationsangaben wie ppm oder Vol% eignet sich auch die menschliche Geruchsbenotung, um eine Kalibriergerade zu erstellen. So kann die Raumluft von einer geschulten Gruppe von Personen nach der Dezipol-Skala entsprechend der Fanger-Methode (siehe Kap. 4.1.3.6) beurteilt und den Signalmusterdaten eines Mini-Chips gegenübergestellt werden. Die Raumluftmessungen des Beispiels der Abb. 97 und 98 wurden in Zusammenarbeit mit dem Hermann-Rietschel-Institut in Berlin erstellt, wo mehr als zehn verschiedene Räume ausgemessen wurden (siehe Kap. 4.1.3.6). Die unterschiedlichen Geruchsintensitäten rührten sowohl von verschiedenen Räumen als auch vom Tagesgang des Geruchs innerhalb der Räume her. Die Cluster der Büroräume können zu einem Normalbereich für Büroraumluft zusammengefasst werden. Diese Cluster bilden ein zusammenhängendes Band. Die Verbindungslinie der Clusterschwerpunkte beschreibt einen Pfad zunehmender Geruchsintensität. Für die Bestimmung der Geruchsintensität wird zunächst der gültige Abschnitt auf dem Pfad bestimmt, danach die Geruchsintensität selbst.

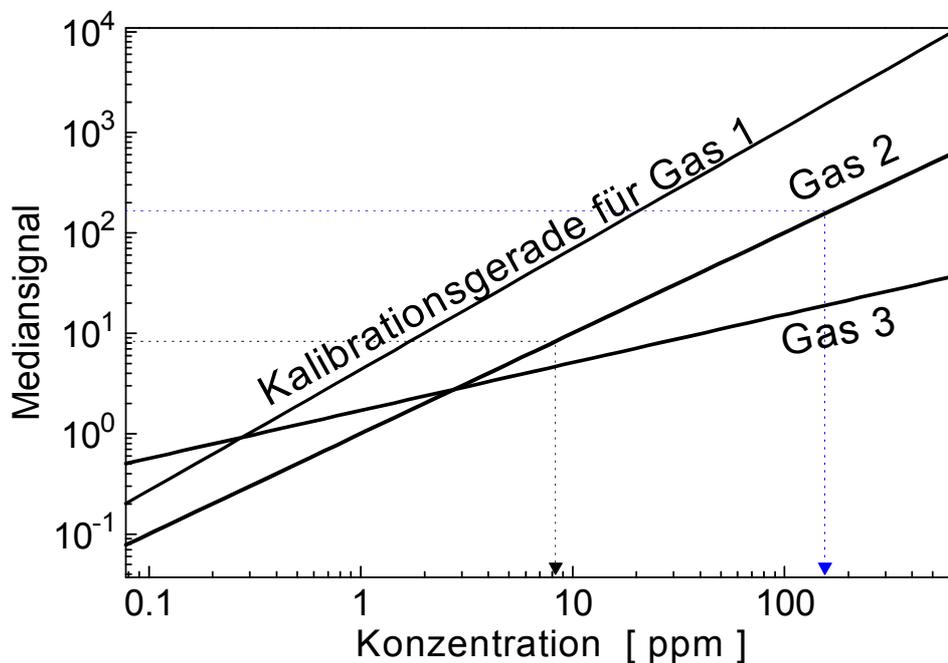


Abb. 96: Zur Quantifizierung eines Einzelgases wird zu dem aktuellen Signalmuster der Median bestimmt. Über eine vorgelagerte LDA wird die Gasart und damit die zu verwendende Kalibriergerade festgelegt.

Die nach den verschiedenen Methoden erstellten Quantifizierungsmodelle können alle sowohl direkt Online zur Anwendung kommen oder aber automatisch durch eine vorgelagerte LDA-Prüfung, die das passende Modell heraussucht, aktiviert werden. Sowohl die Ergebnisse eines PLS-Modells (in der Regel Konzentrationsangaben der Komponenten eines Gasgemisches) wie auch die berechnete Konzentration eines Einzelgases bzw. einer Geruchsintensität können von der Betriebssoftware einerseits als zeitlicher Verlauf, als Balkendiagramm oder als Zahlenwert visuell dargestellt werden, andererseits können die Daten exportiert bzw. in einer Datei abgespeichert werden, so dass beispielsweise Regelungsprozesse die Ergebnisse der Quantifizierungsmethode verarbeiten und damit ihre Regelungsaufgabe wahrnehmen können.

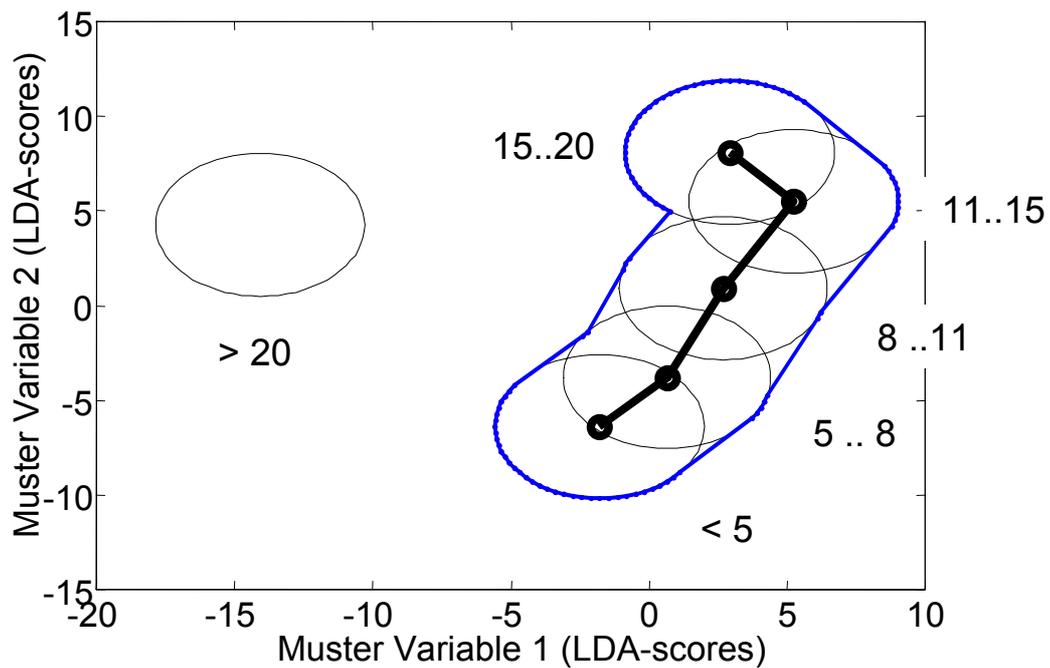


Abb. 97: Die Einhüllende der Klassen „< 5“ bis „15..20“ definiert den Bereich, in dem sich die Muster für normale Luft von Büroräumen bewegen. Liegt ein Messpunkt innerhalb dieses Bereichs, kann auch eine Quantifizierung durchgeführt werden.

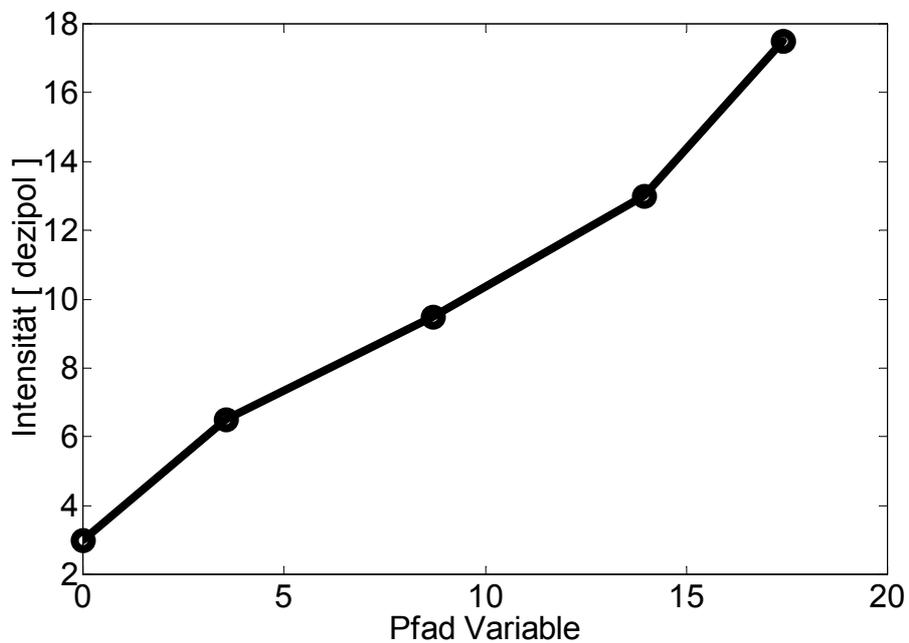


Abb. 98: Durch Bestimmung des Wertes der Pfadvariablen kann auf die Luftgüte geschlossen werden.

4.1.3.8 Resümee

Struktur und chemische Ausrüstung des MOGMA

Im Rahmen des Strategiprojekts ELMINA ist eine deutliche Leistungssteigerung für das MOGMA hinsichtlich seiner gasanalytischen Eigenschaften erreicht worden. Zugleich sind wesentliche Fortschritte durch strukturelle Veränderungen erzielt worden, die insbesondere eine drastische Verminderung des Energieverbrauchs des gesamten Sensorsystems ermöglichen.

Zur Detektion stickstoff- und schwefelhaltiger Substanzen, die häufig als Geruchsbildner auftreten, sind 5 at.% Gold dotierte WO_3 -Detektorschichten mit hoher Nachweisstärke entwickelt worden. Bei praktisch unverändertem Nachweisverhalten gegenüber Kohlenwasserstoffen ist die Empfindlichkeit des Au-dotierten WO_3 gegenüber Ammoniak und Schwefelwasserstoff als repräsentative Substanzen stickstoff- und schwefelhaltiger Verbindungen um einen Faktor 3 bis 11 höher als die der bislang verwendeten Standardschicht aus Pt-dotiertem SnO_2 . Für die Detektion der üblichen Kohlenwasserstoffe (mit oder ohne sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen) bietet sich weiterhin die Pt-dotierte SnO_2 -Detektorschicht an.

Zusätzlich zur bislang als Gradientenmembran eingesetzten SiO_2 -Deckschicht ist eine gaspermeable Deckschicht aus Al_2O_3 entwickelt worden. Dazu wurde ein neues Verfahren ausgearbeitet, mit dem solche Al_2O_3 -Membranen mit Dickevariation aus der flüssigen Vorläufersubstanz (Precursor) Aluminium-tri-*tert*-butylat hergestellt werden können. Die derart mit Al_2O_3 beschichteten Mikroarrays zeichnen sich durch ein exzellentes Gasunterscheidungsvermögen aus, besitzen aber auch deutlich längere Ansprechzeiten als Mikroarrays mit SiO_2 -Gradientenmembran (siehe unten).

Die Verkleinerung der Chipfläche des MOGMA um etwa einen Faktor 10 führte zu einer erheblichen Reduzierung des Energieverbrauchs. Dies erforderte zuallererst den Wechsel zu Al_2O_3 als Substrat mit wesentlich geringerer Wärmeleitung, weil das bislang benutzte Si/SiO_2 -Substrat keine Erhöhung des Temperaturgradienten zuließ. Zusätzlich wurde durch die Verwendung einer Keramikträgerkarte, in der das MOGMA ausschließlich durch die elektrisch kontaktierenden Bonddrähte fixiert ist (statt auf Keramikstützen geklebt zu sein wie beim bislang üblichen PGA-Gehäuse), deutlich zur Verbrauchssenkung beigetragen. Ein derart struktur-verkleinerter Minichip auf Al_2O_3 -Substrat in der Keramikträgerkarte benötigt nur noch etwa 15 % des Energieverbrauchs eines Chips in Standardgröße auf Si/SiO_2 -Substrat in PGA-Gehäuse bei derselben Sensorbetriebstemperatur.

Analyseleistung des MOGMA

Die getesteten Minichips – alle auf Al_2O_3 -Substrat – ergaben sowohl mit SiO_2 - als auch mit Al_2O_3 -Gradientenmembran ein hervorragendes Nachweisvermögen für die ausgewählten Modellgase. Die für die Raumluftqualität repräsentativ gemessenen Schad- und Geruchsstoffe konnten deutlich unter dem MAK-Wert bzw. der menschlichen Geruchschwelle nachgewiesen werden. In fast allen Fällen liegt die Nachweisgrenze unter 1 ppm, für etwa die Hälfte der 11 Modellgase sogar unter 0.1 ppm.

Minichips mit Al_2O_3 -Gradientenmembran zeichnen sich durch ein ausgezeichnetes Gasunterscheidungsvermögen aus, was sich in einem um einen Faktor 8 verbesserten Gas-

unterscheidungsvermögen gegenüber einer vergleichbaren SiO_2 -Gradientenmembran manifestiert. Allerdings ist die t_{90} -Ansprechzeit um einen Faktor 2 bis 6 länger als bei einem Minichip mit einer vergleichbaren SiO_2 -Gradientenmembran. Durch eine Reduzierung der Membrandicke sollte sich allerdings auch die Ansprechzeit der Minichips mit Al_2O_3 -Gradientenmembran noch weiter verkürzen lassen. Damit stehen zwei verschiedene Membranmaterialien zur Verfügung, über deren Einsatz die Prioritäten der Applikation zu entscheiden haben: Ist ein gutes Gasunterscheidungsvermögen wichtig, bietet sich die Verwendung der neu entwickelten Al_2O_3 -Gradientenmembran auf dem MOGMA an, geht es bei der betrachteten Anwendung vornehmlich um ein schnelles Ansprechen des Sensorsystems, sollte das Mikroarray mit einer Gradientenmembran aus SiO_2 beschichtet sein.

Signalverarbeitung

Die zu Projektbeginn vorhandene Signalverarbeitungs-Algorithmik wurde durch das systematische Hinzufügen von neuen Modulen derart erweitert, dass nun die parallele Auswertung von mehreren für die Raumluftüberwachung wesentlichen Signalauswerteoptionen möglich ist. Die Erkennung und Konzentrationsbestimmung von Gasen oder Gasensembles ist ebenso möglich wie die Erkennung von Brandsituationen. Schließlich ist auch die Raumluftbewertung im Sinne der menschlichen Luftkomfortempfindung im Signalverarbeitungs-kanon integriert.

Zur Erhöhung der Zuverlässigkeit der Signalverarbeitung ist eine Validierungsstufe als Eingangsprüfung der auszuwertenden Signale entwickelt worden, die von den besonderen Eigenschaften des Gradientenmikroarrays Gebrauch macht und sogar in der Lage ist, einzelne Sensorsegmentausfälle zu kompensieren. Für die Berücksichtigung der Spezifität von Räumen und der langfristigen Variation der Raumluftzusammensetzung ist ein adaptives Referenz-Verfahren ausgearbeitet worden, welches anwendungsspezifisch konfigurierbar ist sowie das durch Baustoffe und Möblierung gegebene Grundbild der Raumluftzusammensetzung automatisch berücksichtigt.

Für die Auswertung dynamischer Vorgänge wurden neue Methoden und Softwaremodule erarbeitet, welche die Überwachung eines kontinuierlichen Prozesses erlauben und vor allem zur Bestimmung der Raumluftgüte verwendet werden können. Schließlich ist die Auswertesoftware für eine Prognose der Geruchs- bzw. Gasentwicklung ausgerüstet worden.

Raumluftüberwachung

Zur Entwicklung der Mess- und Auswerteverfahren für die Raumluftüberwachung wurden mit Standard- und Minichips eine Reihe von Messungen in Büro-, Schul- und Sitzungsräumen durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass die Minderung der Luftqualität, die durch die Anwesenheit von Personen in einem Raum hervorgerufen wird, vom Gradientenmikroarray nachgewiesen werden kann. Die Ausdünstungen der Menschen, die unabhängig vom Anstieg der CO_2 -Konzentration und des Feuchtegrades messbar sind, sind klar unterscheidbar von den raumimmanenten Mobiliargerüchen und können kontinuierlich verfolgt werden.

Diese einer normalen Raumnutzung entsprechenden Luftzustände lassen sich ebenso deutlich von Störfällen unterscheiden. Angehende Brände sowie der Eintrag von Chemikalien (Lösemitteldämpfe) in die Raumluft konnten klar von den Luftzuständen der normalen

Raumnutzung unterschieden werden. Erste Erprobungen entsprechender Auswertemodelle für die Anzeige der Raumluftqualität und für die Störfallerkennung haben zudem gezeigt, dass die entsprechende Signalmusteranalyse auch langzeitstabil durchführbar ist (Test über mehr als 4 Monate). Darüber hinaus ist in Modellversuchen zu angehenden Bränden eine hohe Unterscheidbarkeit hinsichtlich des Brandguts festgestellt worden, die sogar die Differenzierung einer glimmenden Zigarette von glimmender Baumwolle erlaubt.

Vergleichende Tests von Minichip (mit Al_2O_3 -Gradientenmembran) und Standardchip (mit SiO_2 -Gradientenmembran) hinsichtlich Brandfrüherkennung und menschlicher Geruchseintrag in die Raumluft ergaben, dass der Minichip aufgrund seines Gradientenmembran-Materials in beiden Fällen das bessere Gasunterscheidungsvermögen (hinsichtlich Brandarten bzw. Luftzustände) aufweist. Schließlich war es auch möglich, die Sensordaten mit dem menschlichem Geruchsempfinden zu korrelieren, was die Grundlage für einen Einsatz des Minichips bei einer Raumklimatisierung legt, die auf das menschliche Empfinden abgestimmt ist.

Insofern haben die neue Generation der Gradientenmikroarrays in Form der Minichips sowie die zur Raumluftbewertung entwickelte Auswertesoftware der Minichipsignale ihr hohes Potential für den Einsatz in der Raumluftüberwachung unter Beweis gestellt.

4.1.4 Kombigerät Surface-Acoustic-Wave- und Metalloxid-Nase (SAMONA)

Basierend auf einem 19 Zoll-Tischgehäuse wurde ein Kombigerät entwickelt, welches modulare Einschübe für SAWMA- und MOGMA-Module enthält. Die fluidische Zusammenschaltung der Module, von denen jedes eine speziell angepasste Beprobungseinrichtung enthält, erfolgt über Gasverteilungsrohre jeweils am Gasein- und -ausgang (siehe Abb. 99).

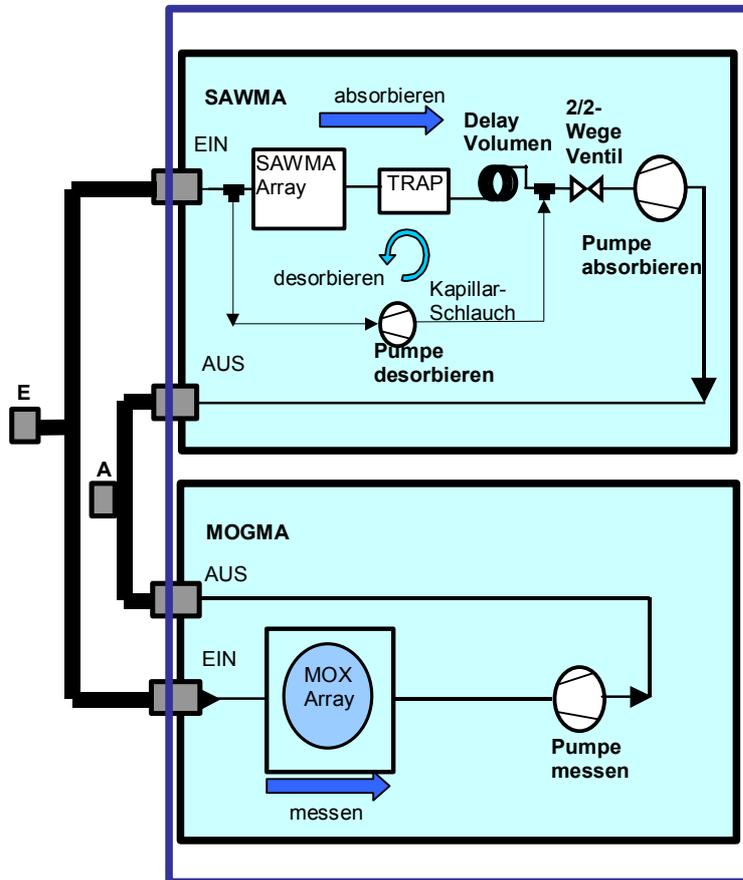


Abb. 99: Fluidikschaltplan für SAMONA.



Abb. 100: 19", 3HE, 28TE SAWMA-Einschub mit TRAP (Ansichten von schräg vorne und hinten).

Das MOGMA-Modul enthält zur Gasbeprobung eine Pumpe, die kontinuierlich Messgas im Saugbetrieb über den Sensor leitet. Im SAWMA-Modul ist die spezielle Anreicherungseinheit integriert. Hier wird im Absorptionsmodus das Messgas in der TRAP aufkonzentriert, wobei gleichzeitig die Sensoren normiert werden. Im Desorptionsmodus wird das aufkonzentrierte

Gas rückwärts im internen Kreislauf mit der Desorptionspumpe über die Sensoren geleitet (diskontinuierliche Gasmessung). Die elektronische Zusammenschaltung der Module geschieht über einen integrierten CAN-Bus. Das SAWMA-Modul ist in Abb. 100 gezeigt.

4.1.4.1 Datenzusammenführung

Für die Datenzusammenführung der zwei in einem SAMONA-Gerät integrierten Einzelsensoren (MOGMA und SAW) wurden spezielle Algorithmen entwickelt, um Rohdaten mit unterschiedlichen physikalischen Dimensionen gemeinsam auswerten zu können.

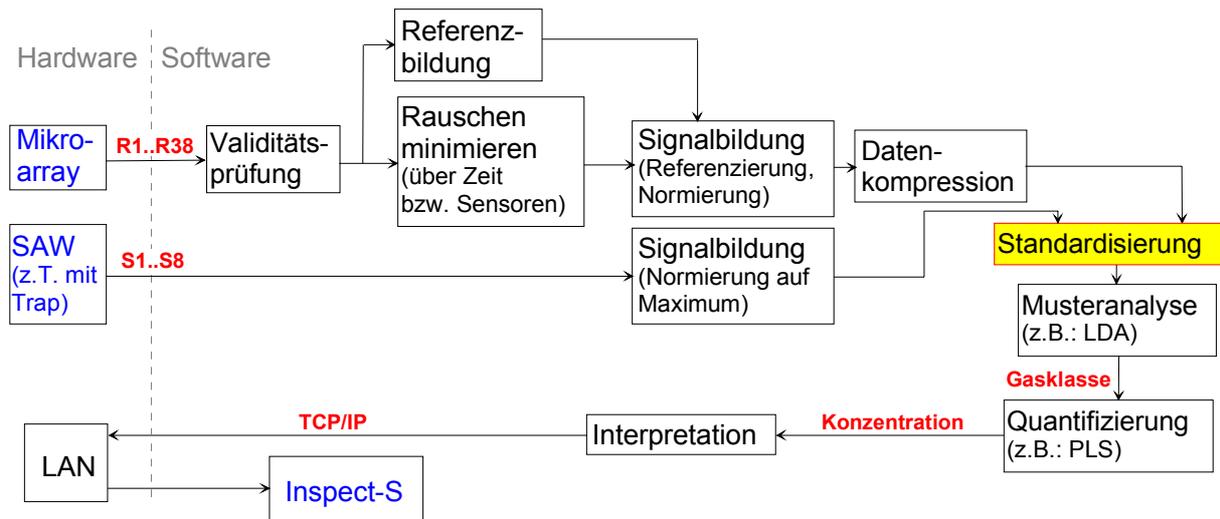


Abb. 101: Signalverarbeitung bei SAMONA-Systemen im Detail.

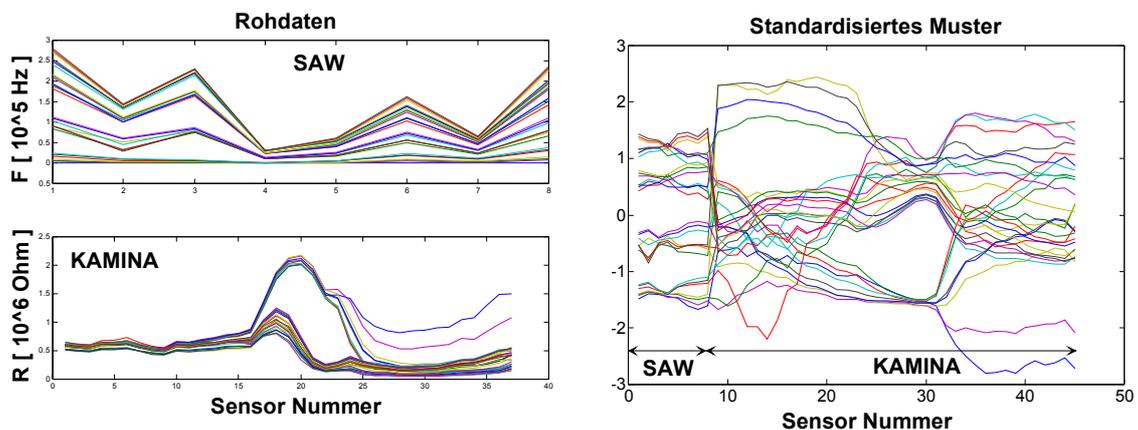


Abb. 102: Gegenüberstellung der Rohdaten der zwei Einzelsensoren SAW (8 Sensoren) und KAMINA (38 Sensoren) bei der Beprobung mit einem Gemisch aus Xylol, Hexan und Methan in verschiedenen Zusammensetzungen (links) und Vergleich mit dem kombinierten, standardisierten Gesamtmuster (rechts).

Die wichtigste Frage bei der Entwicklung der SAMONA aus Sicht der Datenverarbeitung war die Methode der Zusammenführung der zwei Datenströme. Dabei ging es weniger um die Frage der Implementierung, sondern viel mehr darum, wie Frequenzen mit Widerständen verglichen werden können. Die Lösung wurde mit einer Standardisierung realisiert und stellt

gewissermaßen die entscheidende Signalverarbeitungsstufe dar. Durch diese Methode werden die Daten a) dimensionslos und b) auf eine einheitliche Signalamplitude normiert. Der gesamte Signallaufplan gestaltet sich entsprechend Abb. 101.

Die beiden einzelnen Sensorsysteme liefern die Rohdaten, die je nach Anforderung verschiedenen Signalvorverarbeitungsschritten unterzogen werden können. Die auf diese Weise aufbereiteten beiden Messdatenströme werden dann in einem Standardisierungsschritt vereinigt und normiert, so dass aus den beiden einzelnen Datenrekords (mit 38 bzw. 8 Feldern) ein neuer Datenrekord mit 46 Feldern entsteht (Abb. 102).

Der aus dem Standardisierungsschritt herausgehende Datenstrom kann der üblichen Weiterverarbeitung (z.B. Mustererkennung mittels LDA und/oder Quantifizierung mittels PLS) zugeführt werden. Als letzte Stufe erfolgt eine Interpretation der Messdaten und die Übergabe der Daten an das übergeordnete Sensornetzwerküberwachungsprogramm INSPECT-S.

Erdgasuntersuchungen

An Hand simulierter Erdgasproben wurde die Quantifizierung der Erdgasinhaltsstoffe mittels SAMONA über den PLS-Algorithmus durchgeführt. Neben der Hauptkomponente Methan sind die Komponenten Hexan und Xylol (Modellverbindungen für typische Erdgasverunreinigungen) relevant. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die Quantifizierung deutlich verbessert werden kann, wenn statt der Einzelsensoren ein SAMONA-Kombigerät verwendet wird (Abb. 103 - 105).

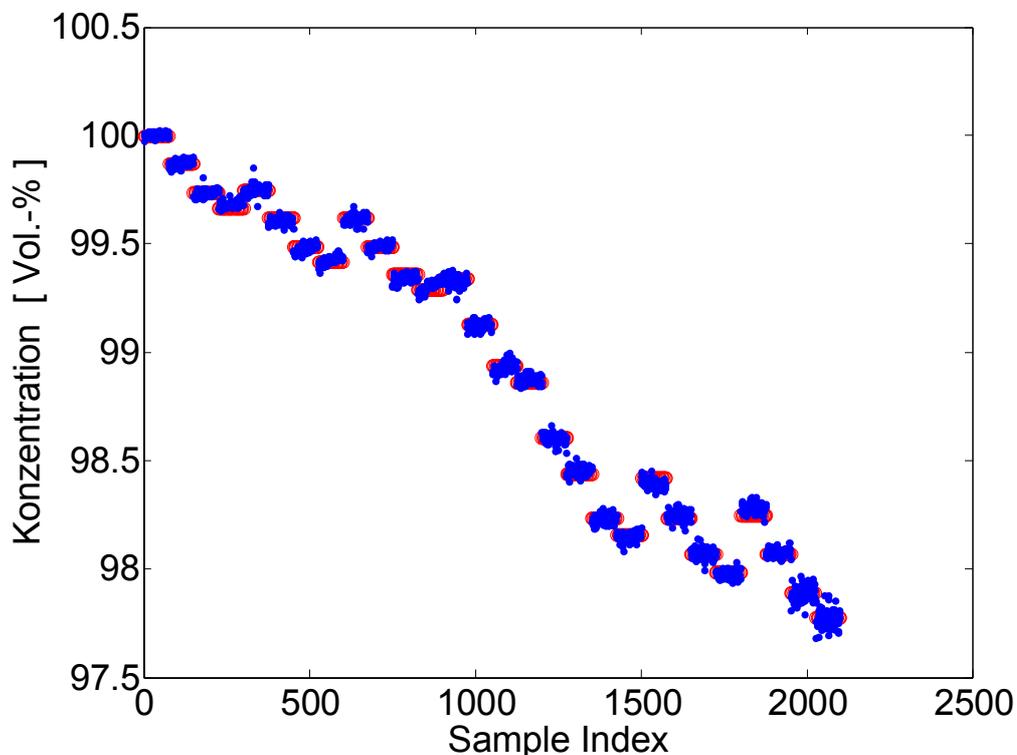


Abb. 103: Interkalibrierung für Methan in einem Gemisch mit Hexan und Xylol mit einem PLS-Modell (rote bzw. helle Punkte = Sollwerte, blaue bzw. dunkle Punkte = berechnete Werte).

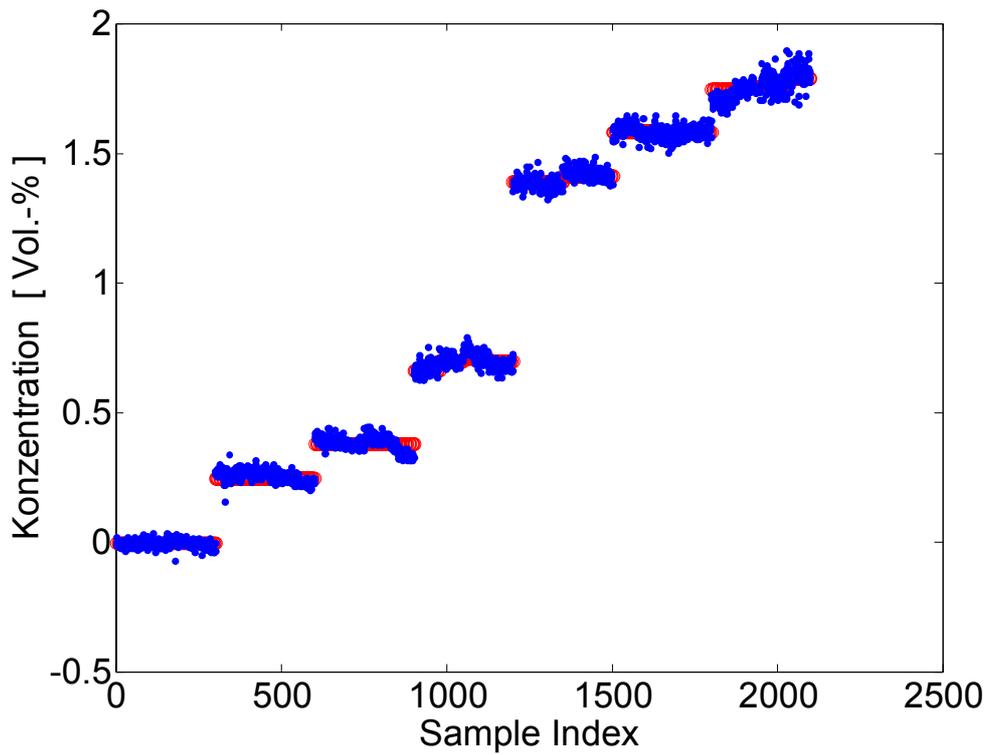


Abb. 104: Interkalibrierung für Hexan in einem Gemisch mit Methan und Xylol mit einem PLS-Modell (rote bzw. helle Punkte = Sollwerte, blaue bzw. dunkle Punkte = berechnete Werte).

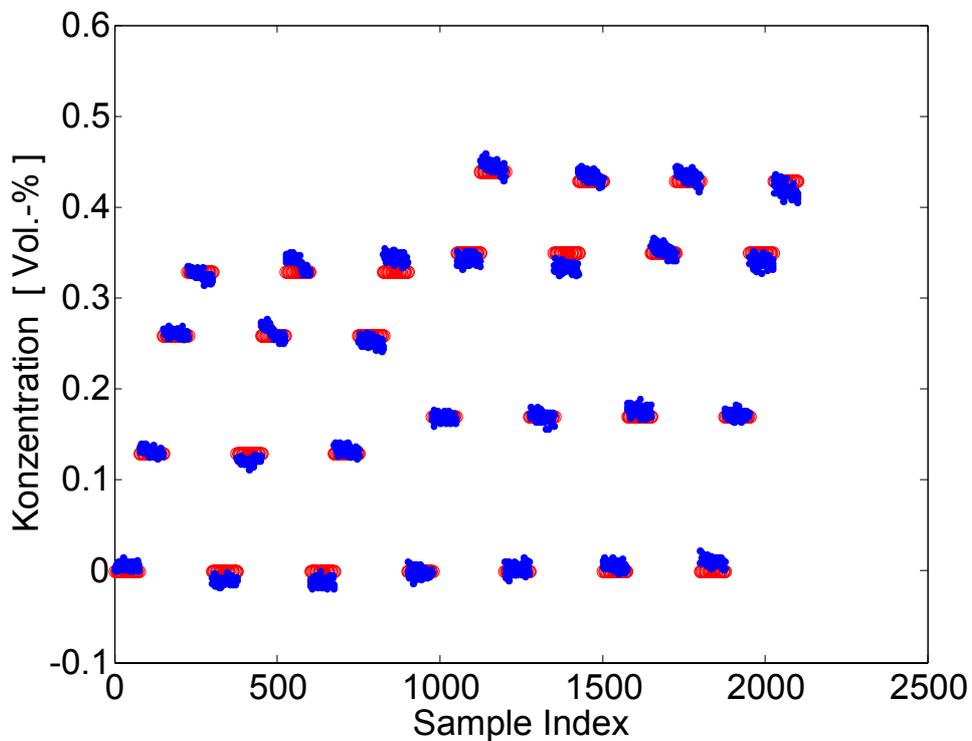


Abb. 105: Interkalibrierung für Xylol in einem Gemisch mit Methan und Hexan mit einem PLS-Modell (rote bzw. helle Punkte = Sollwerte, blaue bzw. dunkle Punkte = berechnete Werte).

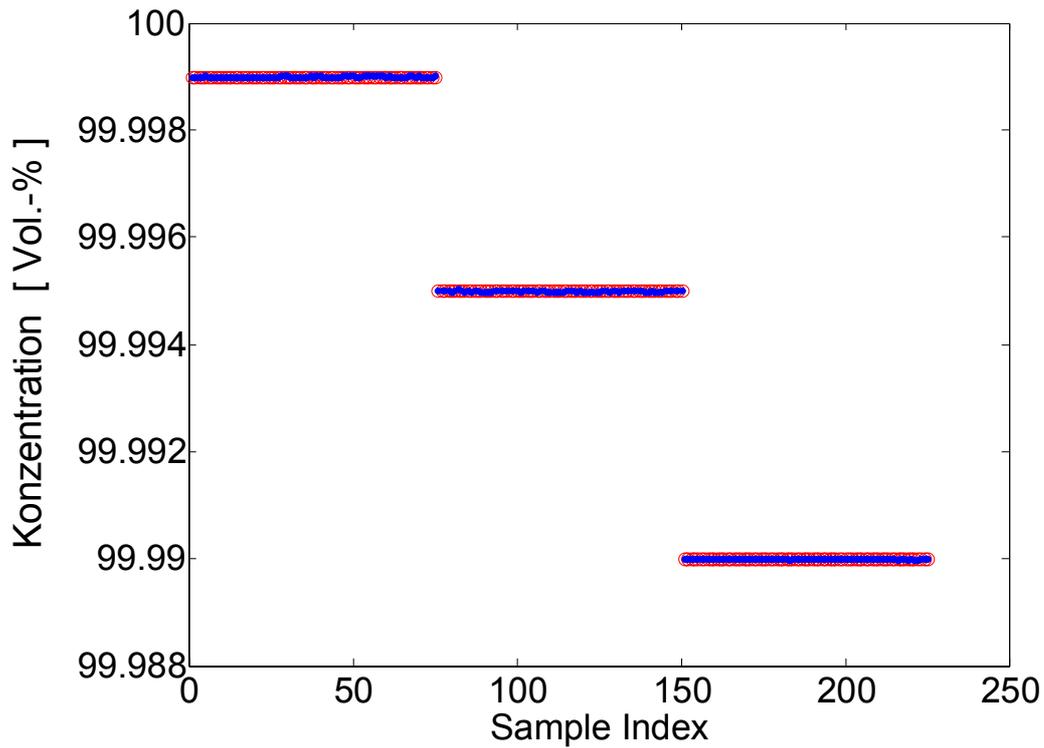


Abb. 106: Interkalibrierung für Methan in einem Gemisch mit Schwefelwasserstoff mit einem PLS-Modell (rote bzw. helle Punkte = Sollwerte, blaue bzw. dunkle Punkte = berechnete Werte).

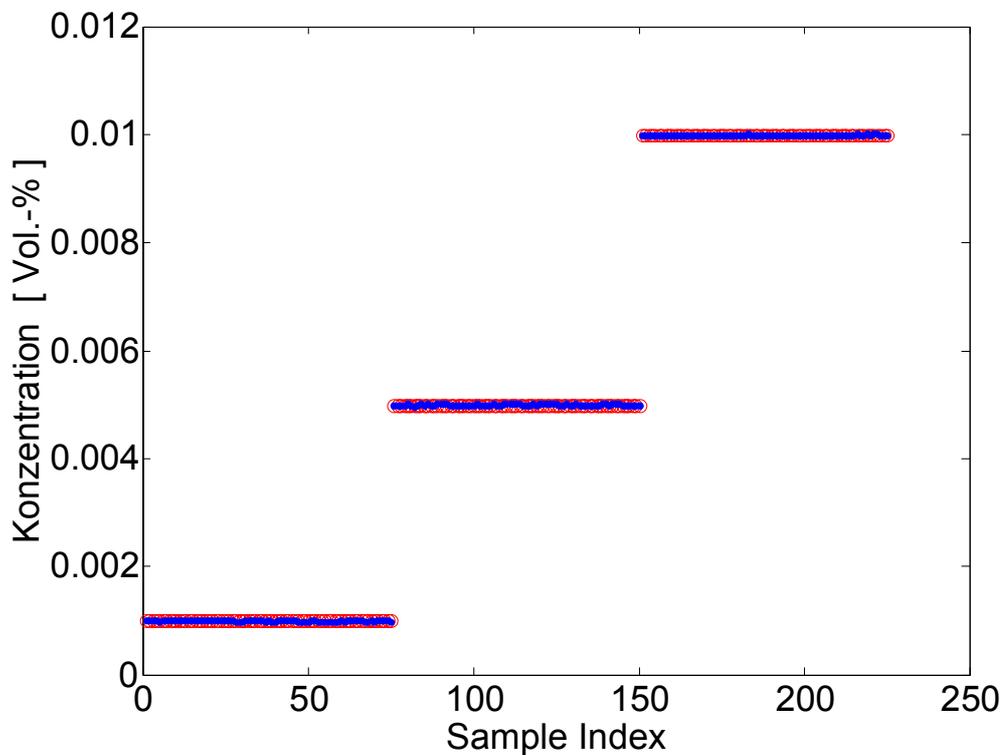


Abb. 107: Interkalibrierung für Schwefelwasserstoff in einem Gemisch mit Methan mit einem PLS-Modell (rote bzw. helle Punkte = Sollwerte, blaue bzw. dunkle Punkte = berechnete Werte).

Mit dem gleichen Ansatz wurden auch simulierte Erdgasproben quantifiziert, die Schwefelwasserstoff als Verunreinigung enthielten. Auch in diesem Fall haben die Untersuchungen gezeigt, dass die Quantifizierung deutlich verbessert werden kann, wenn statt der Einzelsensoren ein SAMONA-Kombigerät verwendet wird (Abb. 106 - 107).

4.1.4.2 Raumlufüberwachung

Das tragbare SAWMA-Demonstrationsgerät (siehe Kap. 4.1.2.3) wurde auch zusammen mit dem KAMINA-System getestet. Hierzu wurden beide Geräte gleichzeitig nebeneinander der Laborluft ausgesetzt und dann jeweils einzelne Tropfen Octan bzw. Methanol in der Nähe der beiden Geräte ausgebracht. Diese beiden Analyte wurden ausgewählt, weil sich gezeigt hatte, dass jedes der beiden Sensorsysteme allein nur einen dieser Analyte von Raumluf unterscheiden konnte. Die von beiden Systemen gemessenen Signale wurden gemeinsam verarbeitet und eine Mustererkennung durchgeführt. Abb. 108 zeigt das Ergebnis für das kombinierte Sensorsystem SAMONA im Vergleich zu den beiden Einzelsystemen.

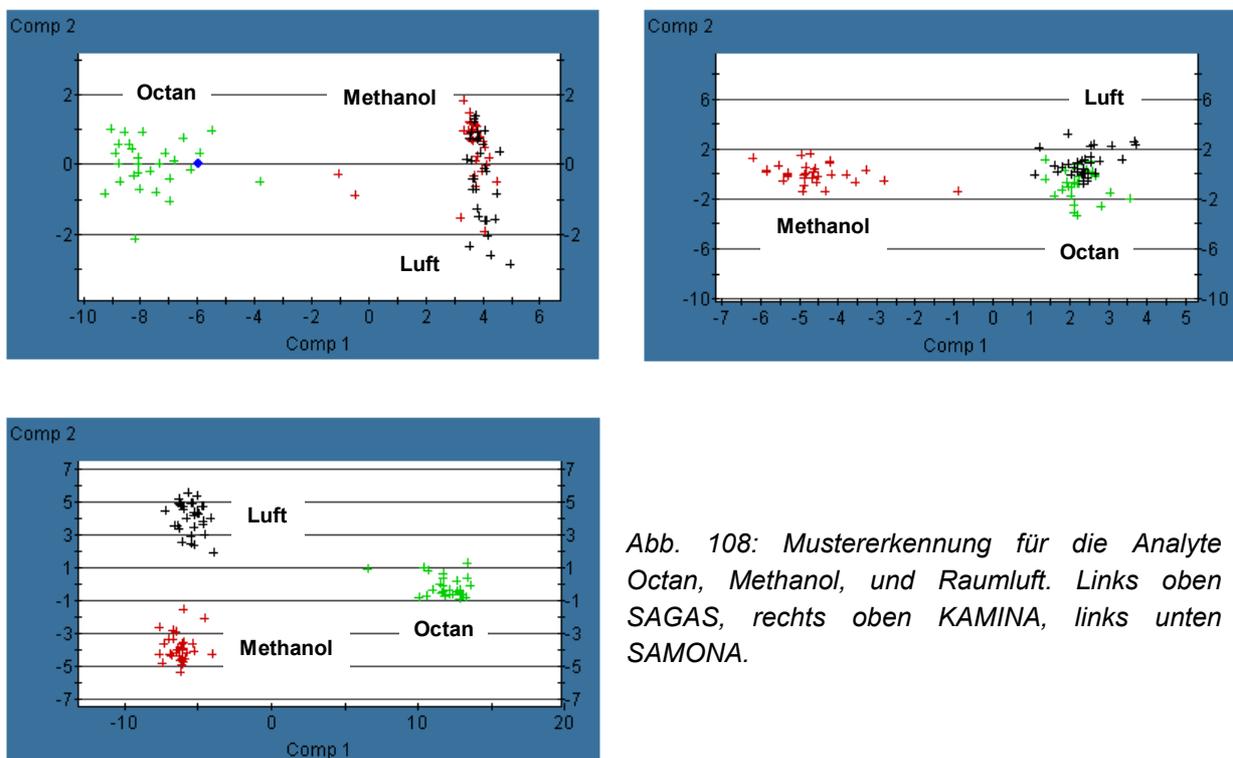


Abb. 108: Mustererkennung für die Analyte Octan, Methanol, und Raumluf. Links oben SAGAS, rechts oben KAMINA, links unten SAMONA.

Wie Abb. 108 erkennen lässt, werden die drei Punktecluster für Methanol, Octan und Raumluf bei Einsatz des Kombigeräts SAMONA im Gegensatz zu den beiden einzelnen Sensorsystemen sauber getrennt. Man beachte, dass die Geräte auch den unvermeidlichen Schwankungen von Temperatur und Feuchte in der Raumluf ausgesetzt waren. Diese frühen Versuche mit parallel messenden Einzelsystemen und einer gemeinsamen Datenauswertung demonstrierten eindrucksvoll, welche zusätzlichen analytischen Fähigkeiten sich aus der Kombination der beiden Sensorsysteme ergeben.

4.1.4.3 Erdgasüberwachung

Messungen zum Aufgabengebiet Erdgasüberwachung wurden vergleichend mit beiden Sensorsystemen durchgeführt. Das SAGAS-System wurde auf seine Fähigkeit getestet,

verschiedene Aliphaten (Hexan, Heptan, Oktan) und Aromaten (Toluol, Xylol) in Luftatmosphäre zu trennen. Die Einschränkung der Messungen im Falle der KAMINA auf lediglich die Stoffe Xylol und Toluol ist auf Fragen des Explosionsschutzes zurückzuführen. Unter den gewählten Versuchsbedingungen wurden gesättigte Lösungsmitteldämpfe über die Sensorsysteme geleitet, da das SAGAS-System zu diesem Zeitpunkt noch nicht mit einer Trap ausgerüstet war.

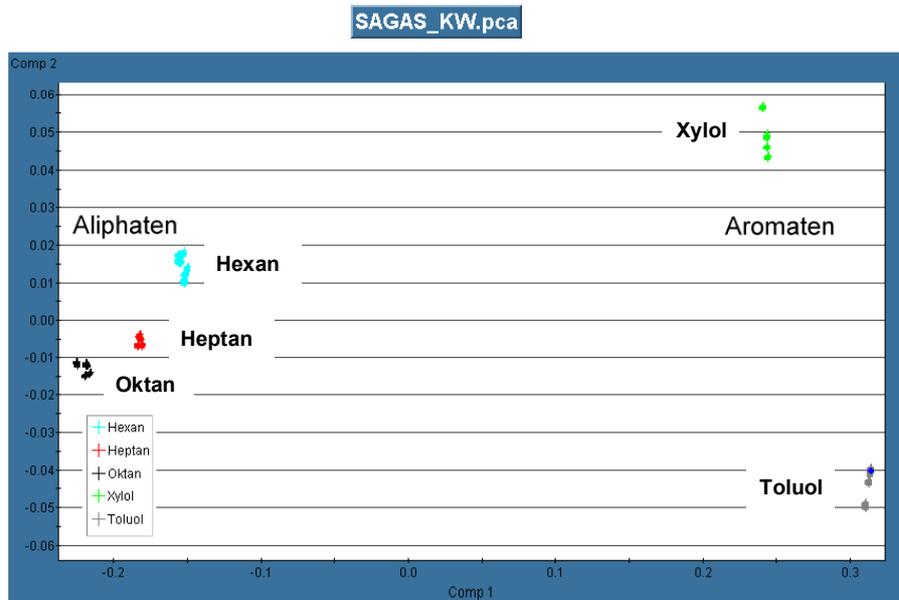


Abb. 109: PCA-Graph der Messungen unterschiedlicher Analyte aus den Gruppen der Aromaten und Aliphaten mit dem SAGAS-System. Es können sowohl die Stoffgruppen (Aliphaten links, Aromaten rechts) als auch die Einzelstoffe untereinander unterschieden werden.

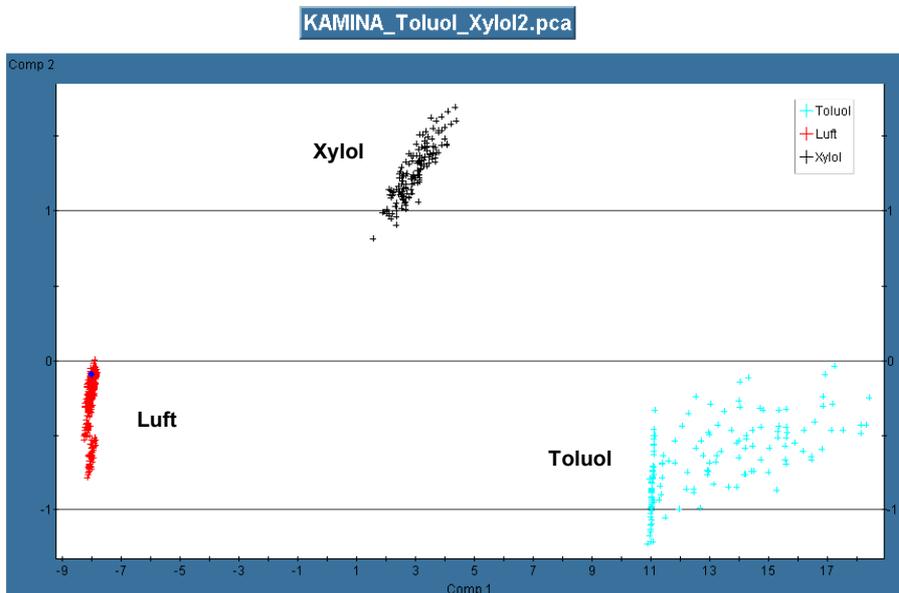


Abb. 110: PCA-Graph der Messungen mit dem KAMINA-System. Auch hier können die Stoffe Toluol und Xylol sowohl voneinander, als auch von reiner Luft deutlich getrennt werden.

Der aus den Messungen erhaltene PCA-Graph des SAGAS-Systems (Abb. 109) zeigt eine deutliche Diskriminierung vor allem der beiden Stoffgruppen, aber auch der einzelnen Analyte. Auch der PCA-Graph der KAMINA (Abb. 110) zeigt, dass die aromatischen Analyte deutlich untereinander und auch von reiner Luft unterschieden werden können. Die Ergebnisse belegen, dass eine genaue Identifikation von Analyten, die typischerweise in Erdgas enthalten sind, mit beiden Systemen möglich ist.

4.1.5 Praxistests

4.1.5.1 Messungen zur Erdgasodorierung im Gaswerk Philippsburg

Erdgas besteht im wesentlichen aus Methan neben wenig Ethan; je nach Herkunftsort kann es auch größere Mengen Stickstoff sowie Spuren von anderen Stoffen enthalten. Erdgas ist somit relativ geruchsarm. Es ist deswegen üblich, Erdgas mit geruchsintensiven Odoriermitteln zu versetzen, um Lecks sofort diagnostizieren zu können.

Als Odoriermittel wurden in der Vergangenheit fast ausschließlich organische Schwefelverbindungen eingesetzt, wie z.B. Tetrahydrothiophen (THT) oder Mercaptane. Wenn jedoch Erdgas verbrannt wird, verursachen die schwefelhaltigen Odoriermittel die zusätzliche Emission von Schwefeldioxid. Ein weiterer Nachteil ist die Bildung säurehaltiger, korrosiver Abgase bei der Verbrennung der Schwefelverbindungen. Aus diesem Grund wurde vor einigen Jahren die Entwicklung eines schwefelfreien Odoriermittels initiiert. Als Ergebnis dieser Untersuchungen wurde eine Mischung von Methylacrylat, Ethylacrylat und 2-Ethyl-3-methylpyrazin vorgeschlagen. Dieses schwefelfreie Odoriermittel wird als *S-Free* oder *Gasodor S-Free* bezeichnet und derzeit als Ersatz für das bundesweit verwendete THT diskutiert. Die Acrylate sind stechend riechende Flüssigkeiten; Alkylpyrazine sind Bestandteil von pflanzlichen Nahrungsmitteln, Röstaromen von Kaffee und Kakao etc.

Das neue Odoriermittel wird bereits in einigen Stadt- bzw. Gaswerken eingesetzt, u.a. in Philippsburg. Die Konzentration von S-Free im Erdgas muss $\geq 8,8 \text{ mg/m}^3$ sein, entsprechend 8,3 Volumen-ppm. Aus Sicherheitsgründen muss die Konzentration des Odoriermittels im Erdgas überwacht werden, was bisher mit einem Micro-GC mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor geschieht. Zum einen wird die Odoriermittel-Konzentration im Gaswerk bzw. in Verteilerstationen ständig überwacht, zum anderen sind nach den geltenden Vorschriften mindestens zweimal pro Jahr Messungen an relevanten Stellen des Netzes erforderlich. Außer dem Micro-GC steht dafür bisher keine geeignete Analyseverfahren zur Verfügung. Aus diesem Grund wurden in Zusammenarbeit mit der DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe Untersuchungen zur Bestimmung des schwefelfreien Odoriermittels mit dem Sensorsystem SAGAS aufgenommen.

Das Odoriermittel S-Free als Mehrkomponentensystem erfordert entweder die Analyse der Einzelkomponenten oder ein Analyseverfahren, mit dem gleichzeitig mehrere Parameter gemessen werden. SAGAS enthält acht Sensoren mit unterschiedlicher Beschichtung und liefert somit bei einer Messung acht Parameter, so dass die simultane Bestimmung mehrerer Komponenten prinzipiell möglich ist. Die Bestimmung des Drei-Komponenten-Systems S-Free ist somit ein Praxistest für den Einsatz von SAGAS bzw. SAMONA für Mehrkomponenten-Analysen.

Bestimmung des Odoriermittels in Luft mit SAGAS

Zur Bestimmung von S-Free wurde das Sensorsystem SAGAS mit interner Tenax-Trap eingesetzt. In Vorversuchen wurde ermittelt, dass Zykluszeiten von 180 s zur Bestimmung des Analyten im ppm-Bereich ausreichend sind. Der Analyt wurde mittels Mikroliterspritze in einen Probebehälter aus Plexiglas mit einem Volumen von 270 l dosiert. Im Probebehälter wurde mit zwei Ventilatoren eine Konvektion erreicht, die in weniger als 20 s zur Verdunstung des Analyten führte. Das Odoriermittel wurde im Konzentrationsbereich von 0,9 –

7,5 ppm gemessen. Die Messungen lieferten sehr gut reproduzierbare Werte mit einem charakteristischen Muster im Radialplot (siehe Abb. 111).

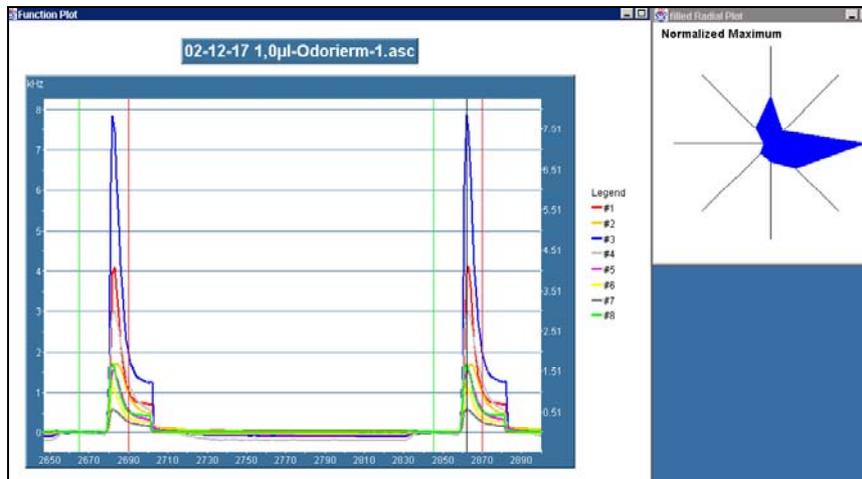


Abb. 111: Sensorsignale und Radialplot für die Bestimmung von 0,88 ppm ($0,93 \text{ mg/m}^3$) des schwefelfreien Odoriermittels S-Free in Luft. SAGAS mit interner Tenax-Trap, Zykluszeit 180 s.

Im untersuchten Konzentrationsbereich sind die Sensorsignale linear abhängig von der Konzentration des Analyten. Die Empfindlichkeit des Sensors mit dem größten Signal beträgt (7000 ± 100) Hz/ppm. Die Kalibriergerade ist in Abb. 112 dargestellt. Die Nachweisgrenze liegt unter den angegebenen experimentellen Bedingungen in der Größenordnung von 100 ppb.

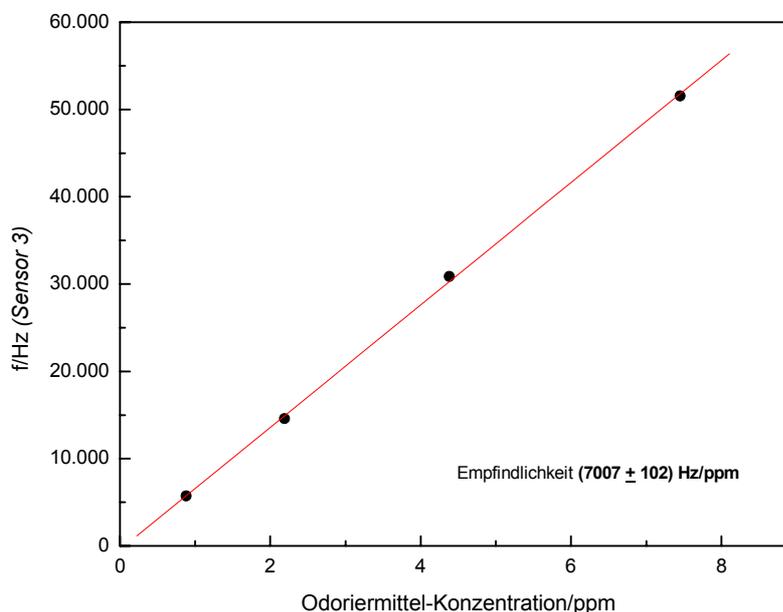


Abb. 112: Kalibriergerade für die Bestimmung von S-Free in Luft mit dem Sensorsystem SAGAS mit interner Tenax-Trap. Korrelationskoeffizient $R = 0,9998$.

Die Sensoren des SAGAS reagieren sehr schnell auf die Zugabe des Odoriermittels; bereits im ersten Messzyklus werden 70 bis 90 % des Endwertes erreicht. Messreihen im untersuchten Konzentrationsbereich zeigen, dass die Sensorsignale, d.h. die Maximalfrequenzen, mit einer Genauigkeit von $\leq 1 \%$ gemessen werden können. Ein Beispiel zeigt Abb. 113.

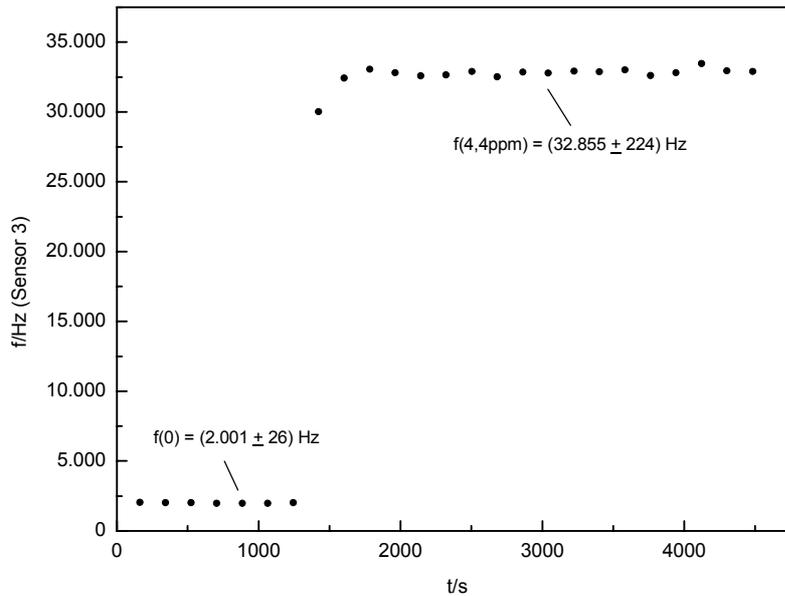


Abb. 113: Antwort von Sensor 3 auf die Zugabe von 4,4 ppm des Odoriermittels S-Free ($t = 1240$ s). SAGAS mit interner Tenax-Trap, Zykluszeit 180 s.

Bestimmung des Odoriermittels in Erdgas mit SAGAS

Zunächst wurden in der DVGW-Forschungsstelle einige Testmessungen mit odoriertem und nicht-odoriertem Erdgas bekannter Zusammensetzung durchgeführt. Das Erdgas wurde mit konstanter Strömungsgeschwindigkeit durch einen Probebehälter (Plexiglas) geleitet und von dort ins Freie. Das Sensorsystem arbeitete mit einer Zykluszeit von 180 s. Die Messungen zeigten, dass das verwendete Sensorsystem (SAW-Sensoren mit Standardbeschichtung und interner Trap) prinzipiell für Messungen im Erdgas geeignet ist. Unter den gewählten experimentellen Bedingungen wurden sehr hohe Werte für die Maximalfrequenzen beobachtet. Das führte bei einigen Messungen dazu, dass die Oszillation eines Sensors aussetzte, weil dessen Dämpfung oberhalb des kritischen Punktes lag. Der betreffende Sensor wurde deshalb gegen einen Sensor ausgetauscht, der für diese Anwendung optimal beschichtet war.

Labormessungen im simulierten Erdgasstrom

Im Labor wurden Messungen mit nicht-odoriertem Erdgas und dem gleichen Erdgas – odoriert mit $15,9 \text{ mg/m}^3$ S-Free – durchgeführt. Es wurde wiederum das Sensorsystem SAGAS mit Standardbeschichtung und interner Trap eingesetzt. Das Sensorsystem wurde im Nebenschluss in den Gasstrom geschaltet, wobei die Zuleitung und die Ableitung zu SAGAS unmittelbar nebeneinander angeordnet wurden, um Druckdifferenzen zu vermeiden. Die Strömungsgeschwindigkeiten lagen im Bereich von 250 – 720 ml/min und wurden mit einem Massenflussregler eingestellt. Die Zykluszeit betrug 215 – 255 s.

Die Messungen ergaben, dass die Sensorantworten beträchtlich von der Strömungsgeschwindigkeit des Erdgases abhängen. Die gemessenen Peakfrequenzen nehmen im untersuchten Bereich in guter Näherung linear mit dem Logarithmus der Strömungsgeschwindigkeit ab. Die Abhängigkeit des Signals für Sensor 3 ist in Abb. 114 dargestellt.

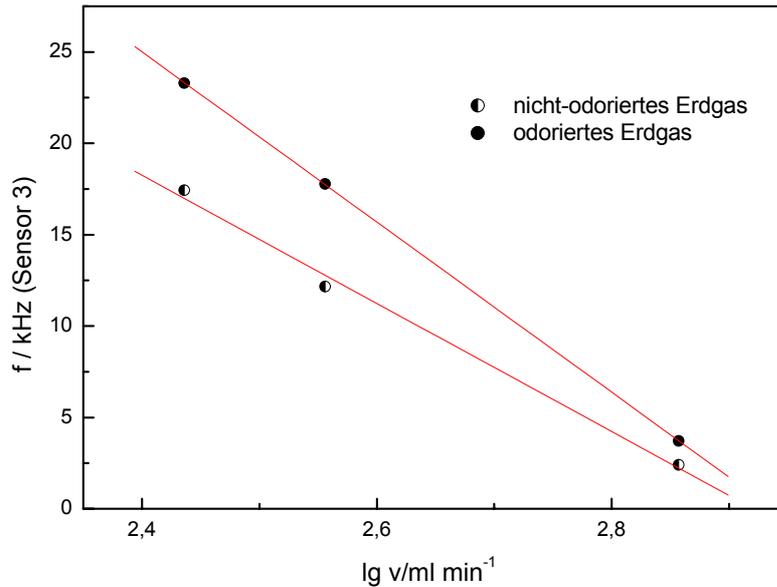


Abb. 114: Abhängigkeit der Peak-maxima von Sensor 3 von der Strömungsgeschwindigkeit bei Messungen in odoriertem und nicht-odoriertem Erdgas.

Das Sensorsystem liefert jedoch gut reproduzierbare Signalmuster sowohl für odoriertes als auch für nicht-odoriertes Erdgas. Ein Beispiel für odoriertes Erdgas zeigt Abb. 115. Die Sensorsignale für nicht-odoriertes Erdgas sind kleiner als die für das odorierte Gas, das Muster der Sensorantworten (Radialplots) ist allerdings in beiden Fällen sehr ähnlich.

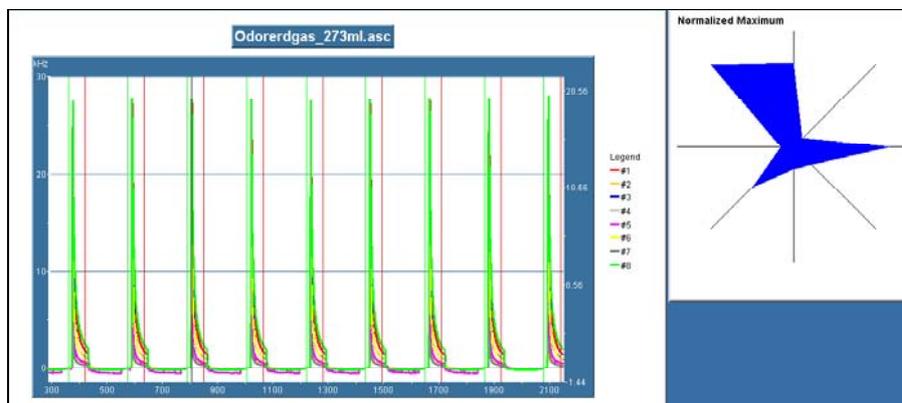


Abb. 115: Sensorantworten und Radialplot für die Messung von odoriertem Erdgas. Strömungsgeschwindigkeit 273 ml/min, Zykluszeit 215 s.

Aus diesem Grunde wurde eine Mustererkennung (Principal Component Analysis, PCA) durchgeführt. Die Auswertung liefert getrennte Cluster für odoriertes und nicht-odoriertes Erdgas. In Abb. 116 sind Messungen zusammengestellt, die mit nur einer Strömungsgeschwindigkeit (720 ml/min) durchgeführt wurden. Die Unterscheidung odorierten und nicht-odorierten Erdgases gelingt auch, wenn Messungen mit verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten für die PCA-Analyse verwendet werden; die Cluster sind dann allerdings größer als die in Abb. 116 für eine einzige Strömungsgeschwindigkeit dargestellten Cluster.

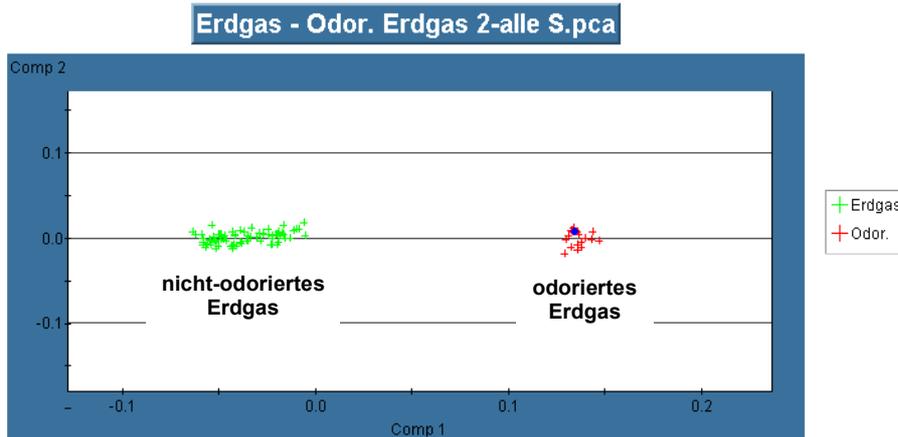


Abb. 116: SAGAS-Messungen von nicht-odoriertem und odoriertem Erdgas, Strömungsgeschwindigkeit 720 ml/min. Cluster für odoriertes und für nicht-odoriertes Erdgas im PCA-Plot.

Mit Hilfe der PCA können odoriertes und nicht-odoriertes Erdgas mit SAGAS-Messungen im Labor eindeutig voneinander unterschieden werden. Die Mustererkennung und damit die Unterscheidung der beiden Zustände mit bzw. ohne Odoriermittel lässt sich weiter verbessern, wenn nach einer Optimierung des Messzyklus die Messungen bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit durchgeführt werden und gegebenenfalls die Mustererkennung weiter verbessert wird.

Testmessungen im Gaswerk Philippsburg

Im Gaswerk Philippsburg wurden Testmessungen mit dem SAGAS-Gerät mit interner Tenax-Trap durchgeführt. Das Erdgas war – gemäß einer Analyse der DVGW-Forschungsstelle – mit $11,5 \text{ mg/m}^3$ S-Free odoriert. Das Erdgas steht in der Leitung unter einem leichten Überdruck von 22 mbar. Es wurde eine Messanordnung gewählt, bei der das Erdgas (im Nebenschluss) am Sensorsystem vorbeiströmt; die Strömungsgeschwindigkeit wurde mit einem Rotameter kontrolliert. Die Dauer des Messzyklus betrug 250 s.

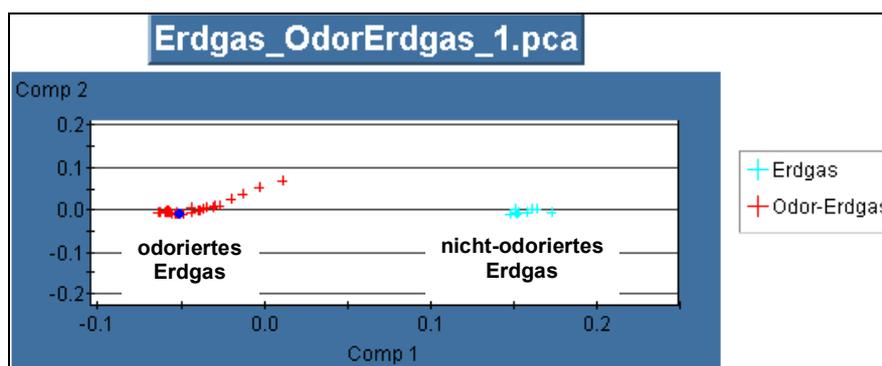


Abb. 117 : Messungen von odoriertem Erdgas im Gaswerk Philippsburg mit SAWMA-Modul und Vergleichsmessungen mit nicht-odoriertem Erdgas im Labor (Vergleichsmessungen bei höherer Strömungsgeschwindigkeit). Cluster für odoriertes und für nicht-odoriertes Erdgas im PCA-Plot.

Die Ergebnisse dieser Praxismessungen wurden mit entsprechenden Messungen von nicht-odoriertem Erdgas verglichen, die mit dem SAGAS-Gerät im Labor durchgeführt wurden. Die Strömungsgeschwindigkeit war bei den Vergleichsmessungen im Labor allerdings größer als bei den Messungen in Philippsburg. Der PCA-Plot in Abb. 117 zeigt trotz der geringen Anzahl von Messwerten, dass das odorierte Erdgas mit Hilfe des Sensorsystems eindeutig

von nicht-odoriertem Erdgas unterschieden werden kann. Die Messwerte für das odorierte Erdgas geben einen geringen Zeitgang wieder; die zu Beginn der Messungen erhaltenen Werte haben die größte Entfernung zum Mittelpunkt des Clusters.

Bestimmung des Odoriermittels in Luft mit KAMINA

Mit einem Minichip eingebaut in eine Standard-Betriebselektronik wurde zunächst der Nachweis des Odorierungsmittels S-Free in Luft überprüft. Dazu wurden mehrere Gasbeutel mit synthetischer Luft gefüllt und anschließend das flüssige Odorierungsmittel durch ein Septum eingespritzt. Nach vollständiger Verdampfung der Flüssigkeit wurde mit einer Pumpe das Gas aus dem Beutel über den mit einer Edelstahlhaube abgedeckten Sensorchip geleitet. Der Durchfluss betrug etwa 250 ml/min. Die Betriebsbedingungen sind in Tab. 13 zusammengefasst.

Tab. 13: Verwendeter Chiptyp und Betriebsbedingungen

Verwendeter Chiptyp	Detektorfeld	Membranschicht	Betriebstemperatur	Messtakt
Minichip	SnO ₂ / Pt	SiO ₂	250 – 300°C	1 sec

Die Messdaten wurden referenz- und mediannormiert. Als Referenz diente synthetische Luft aus dem Gasbeutel ohne Odorierungsmittel. In Abb. 118 ist die erhaltene Kalibriergerade des Odorierungsmittels in Luft gezeigt. Kleinere Konzentrationen als 10 ppm konnten mit dieser Methode nicht eingestellt werden, da die Genauigkeit der Flüssigkeitsabmessung im unteren Konzentrationsbereich begrenzt ist. Die durch Extrapolation auf die dreifache Rauschgrenze ($S = 0,1$) ermittelte Nachweisgrenze liegt im Bereich von etwa 0,2 ppm.

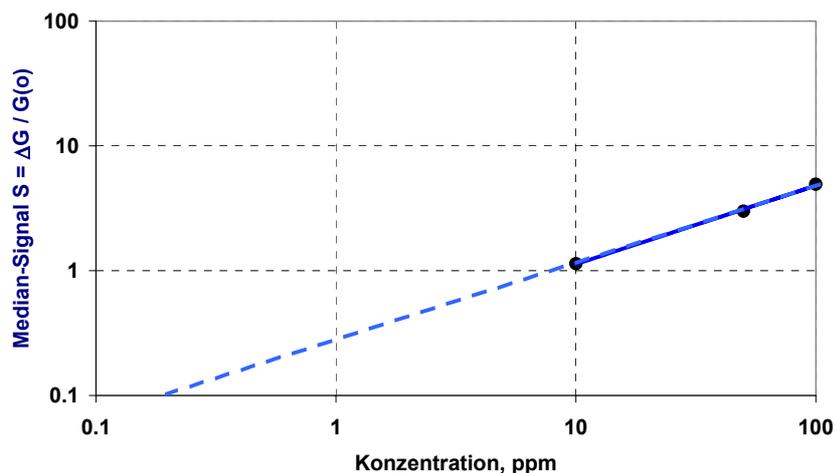


Abb. 118: Kalibriergerade des Odorierungsmittels S-Free in Luft.

Erdgasodorierung - Messungen mit SAMONA

Mit dem SAMONA-Gerät wurden im Labor Messungen mit reinem Erdgas und mit Erdgas plus Odorierungsmittel ($7,0 \text{ mg/m}^3 = 1,76 \text{ ppm}$) durchgeführt. Es handelte sich dabei um synthetisches Erdgas, welches mit Odorierungsmittel versetzt wurde. Erdgas in der Zusammensetzung, wie es beim Gaswerk Philippsburg vorliegt, war zu Trainingszwecken weder in

reiner Form noch mit Odorierungsmittel verfügbar. Die Zusammensetzung variiert zudem vor Ort ständig. Ziel war daher, das synthetische Erdgas mit und ohne Odorierungsmittel voneinander unterscheiden zu können und reales, odoriertes Erdgas vor veränderter Hintergrundmatrix, wie es beim Gaswerk Philippsburg vorliegt, als solches wiederzuerkennen. Die Strömungsgeschwindigkeit des Gases (ca. 280 ml/min) wurde bei den Laboruntersuchungen den aus Vormessungen bekannten Strömungsverhältnissen im Gaswerk angepasst.

Mit den mediannormierten Daten der KAMINA wurde eine Lineare Diskriminanzanalyse durchgeführt. Die Messdaten von SAWMA wurden auf den Sensor mit dem höchsten Frequenzwert normiert und ebenfalls ein LDA-Modell erstellt. Schließlich wurde ein gemeinsames Modell aus den kombinierten Datensätzen gebildet. Die Modelle wurden anschließend durch Testmessungen im Gaswerk Philippsburg mit odoriertem Erdgas überprüft.

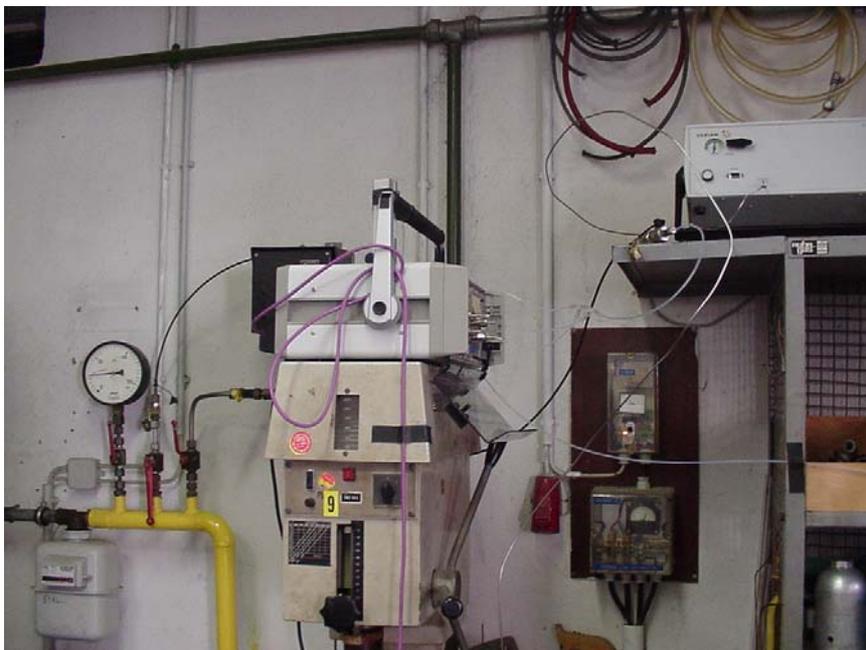


Abb. 119: Probenahmestelle im Gaswerk Philippsburg. Im Zentrum das SAMONA-Gerät, rechts oben ein Mikro-Gaschromatograph, links die Entnahmestelle des Erdgases.

Abb. 119 zeigt den Messaufbau mit dem SAMONA-Gerät an der Entnahmestelle des Gaswerks Philippsburg. In Abb. 120 sind die erhaltenen LDA-Modelle für a) SAWMA, b) KAMINA und c) das gemeinsame Modell mit den kombinierten Daten aus SAMONA gezeigt. Die Darstellung zeigt ein Verteilungsdiagramm der Messpunkte für ein Zweiklassensystem. Die Kurven zeigen Lage und Häufigkeit der Trainingsdatenpunkte für Erdgas (im Diagramm rechts) und odoriertes Erdgas (im Diagramm links), die im Labor gemessen wurden. Sowohl mit dem SAWMA-Gerät als auch mit dem KAMINA-System können die beiden Zustände unterschieden werden.

Die Häufigkeitsverteilungen der im Gaswerk Philippsburg aufgenommenen Testdaten mit odoriertem Erdgas sind in allen drei Diagrammen schwarz eingezeichnet. Die Konzentration des Odorierungsmittels im Erdgas wurde während der Aufnahme der Testdaten vor Ort mit einem Micro-GC bestimmt und betrug 13 mg/m^3 . Sowohl die beiden Einzelgeräte als auch das kombinierte SAMONA-Gerät vermögen das odorierte Erdgas als solches zu erkennen.

Allerdings ist die Auftrennung der beiden Gasklassen bei Verwendung des Kombigeräts SAMONA besser als die Auftrennung bei Verwendung eines der beiden Einzelgeräte allein.

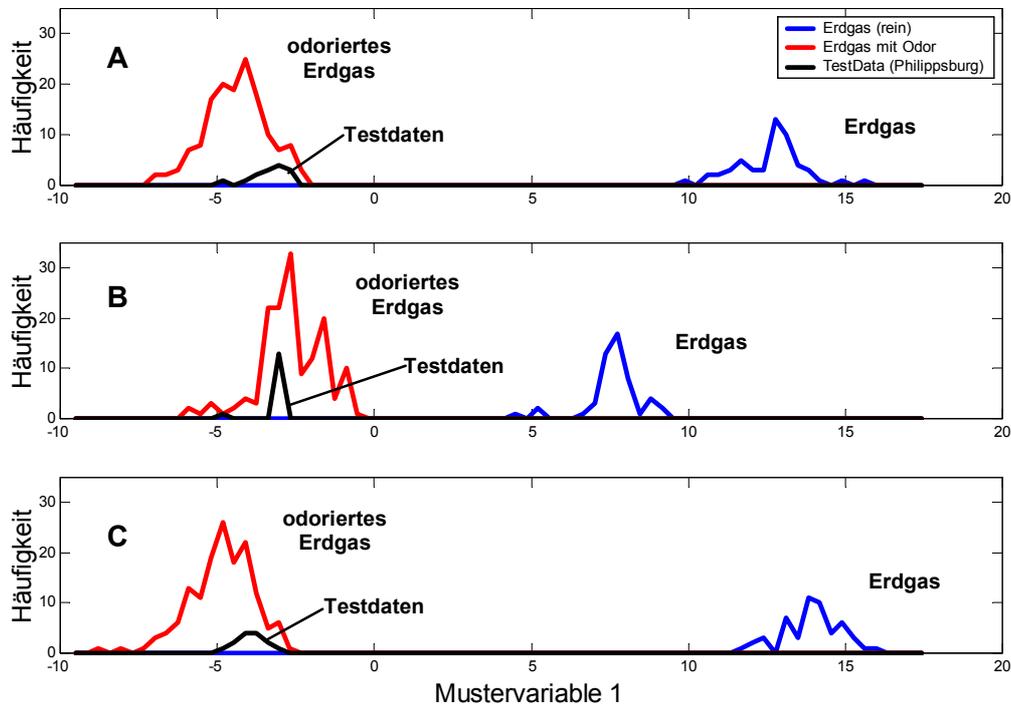


Abb. 120: LDA-Darstellung für ein Zwei-Klassen-System. Häufigkeitsverteilungen und Lage der Trainingsmesspunkte für Erdgas (in den Diagrammen rechts) und odoriertes Erdgas (in den Diagrammen links) sowie der Testdatenpunkte von odoriertem Erdgas. A) SAWMA-Gerät, B) KAMINA, C) SAMONA-Gerät.

4.1.5.2 Messungen in Chemikalienlagern von Sigma-Aldrich, Steinheim

Die Kombigeräte SAMONA wurden bei der Firma Sigma-Aldrich in der Niederlassung Steinheim eingesetzt. Es handelt sich um einen Hersteller von organischen Chemikalien und Biochemikalien mit Standorten in der ganzen Welt. In Steinheim wird Ware produziert und abgefüllt. Es gibt dort drei Produktlager für toxische Stoffe, korrosive Stoffe sowie für Lösungsmittel. In den Lagern befinden sich etwa 18.000 Chemikalien, deren Bestand von Tag zu Tag wechselt. Auch der Standort der einzelnen Substanzen variiert. Die Firma ist an einer Rund-um-die-Uhr-Überwachung der Chemikalienlager interessiert, wobei vor allem ausgasende Chemikalienbehälter rechtzeitig erkannt werden sollen. Zum zweiten wird eine Information über die Chemikalienbelastung der Luft in den Lagern während der Nacht gewünscht. Dabei ist ein Vergleich der Lager, die über eine automatische Lüftung verfügen, mit denen ohne Lüftung von Bedeutung.

Das Lösungsmittellager besteht aus mehreren gleichartigen Teillagern und verfügt weder über Heizung noch Lüftung. Jedes Teillager besteht aus einem ca. 20 m langen Gang, an dessen Seiten Paletten mit Chemikalienfässern über drei Regalstockwerke gestapelt werden. An der Stirnseite befindet sich jeweils ein großes Tor, das tagsüber geöffnet ist und abends geschlossen wird. Die Lager für toxische und korrosive Stoffe liegen in einem

Gebäude nebeneinander, wobei jedes über mehrere Regalreihen verfügt. Hier gibt es eine temperaturgesteuerte automatische Lüftung, die im Winter gleichzeitig als Heizung dient. In allen Lagern beträgt die Höhe der Räume ca. 6-7 m. Zunächst wurden in den Lagern vorbereitende Messungen mit getrennten KAMINA- und SAGAS-Systemen durchgeführt.

Messungen mit KAMINA

Es wurden drei KAMINA-Geräte eingesetzt, die mit Minichips bestückt waren. In Tab. 14 sind die Betriebsbedingungen zusammengefasst. Der Gasdurchfluss betrug ca. 500 ml/min.

Tab. 14: Verwendete Chiptypen und ihre Betriebsbedingungen

Verwendete Chiptypen	Substrat	Detektorfeld	Membranschicht	Betriebs-temperatur
3 Minichips	Al ₂ O ₃	SnO ₂ / Pt	SiO ₂	250 –300°C

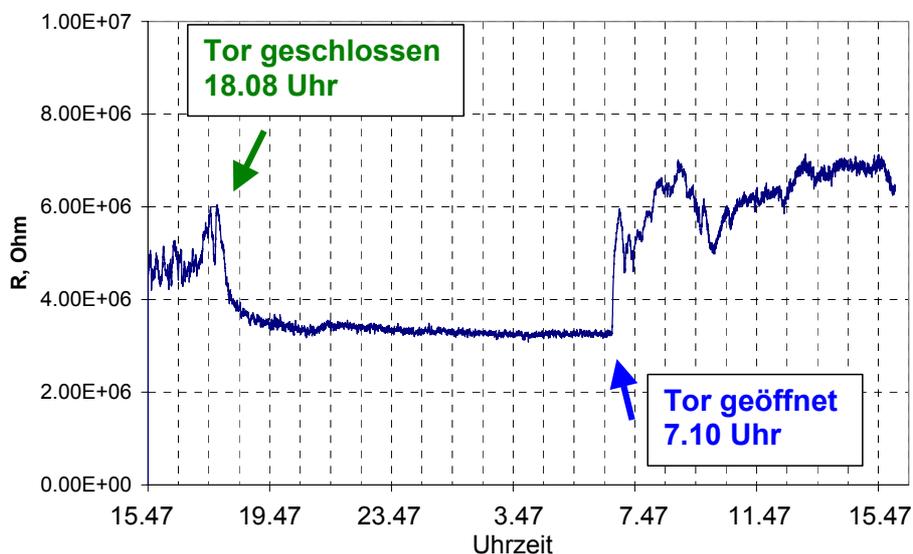


Abb. 121: Medianverlauf der KAMINA im Lösungsmittellager über 24 Stunden.

Je ein Gerät wurde im toxischen Lager, im korrosiven Lager und im Lösungsmittellager aufgestellt. Die KAMINAs wurden in den Regalen jeweils auf der zweituntersten Palettenreihe zwischen den Fässern platziert. Der Gaseinlass befand sich in einer Höhe von 1.80 m. Um einen schnellen Überblick über die Schwankungen der chemikalienbelasteten Luft im Tagesverlauf zu erhalten, wurde mit der KAMINA zunächst in allen Lagern eine Langzeitüberwachung mit einem Messtakt von 10 Sekunden durchgeführt. Abb. 121 zeigt den Medianverlauf der KAMINA im Lösungsmittellager über 24 Stunden (Start und Ende am Nachmittag). Die Uhrzeiten, zu denen das Tor geschlossen bzw. geöffnet wurde, wurden von den betreffenden Arbeitern festgehalten. Man erkennt an dem Verlauf sehr gut, dass sofort nach Torschluss der Median der Sensorwiderstände absinkt, was mit einem Ansteigen der Konzentration der Lösungsmitteldämpfe in der Luft zusammenhängt. Über Nacht bleibt der Median stabil und steigt morgens unmittelbar nach Öffnen des Tores wieder an. Die Schwankungen während des Tages ergeben sich aus den Luftbewegungen durch das offene Tor und durch den Gabelstaplerbetrieb. Die Außentemperatur lag an diesem Tag ebenso wie

die Temperatur im Lösungsmittellager um 0°C. Obwohl das Tor tagsüber geöffnet ist, ist die Luft im Lager stark belastet (Median 5-7 MOhm). Eine Vergleichsmessung der Außenluft direkt vor dem Lager ergab einen deutlich höheren Medianwert von 18 MOhm, die mit demselben Sensorchip gemessene Büroluft im IFIA/FZK ergab einen Medianwert von 10 MOhm.

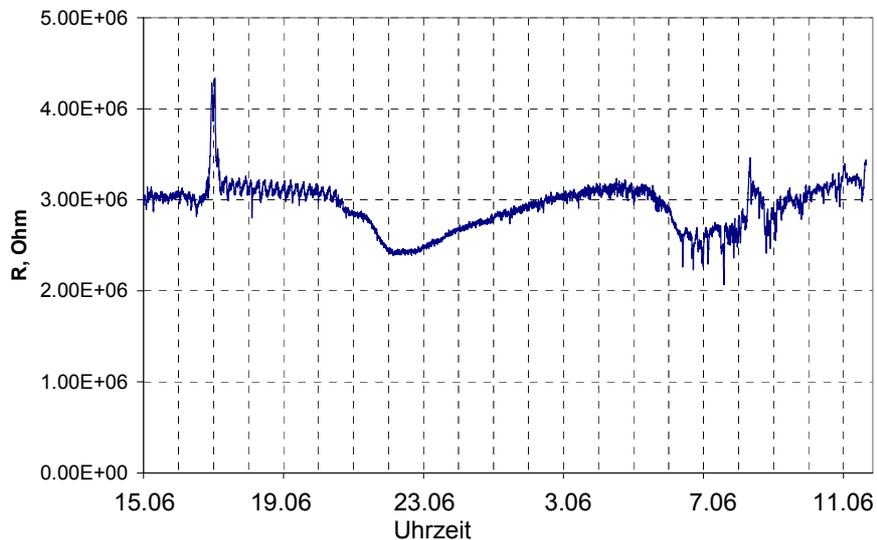


Abb. 122: Medianverlauf der KAMINA im toxischen Lager über 21 Stunden.

In Abb. 122 ist der Medianverlauf im toxischen Lager gezeigt. Hier bleibt der Verlauf während der Nacht im Gegensatz zum Lösungsmittellager nicht stabil, was durch die automatische Lüftung begründet ist. In der Grafik erkennt man am frühen Abend regelmäßige Medianauschläge, die sich mit der im 12 Minutentakt anspringenden Lüftung korrelieren lassen. Dabei wird die schneller über die Fässer hinweg streichende Luft mit Chemikaliendämpfen angereichert und weiter transportiert.

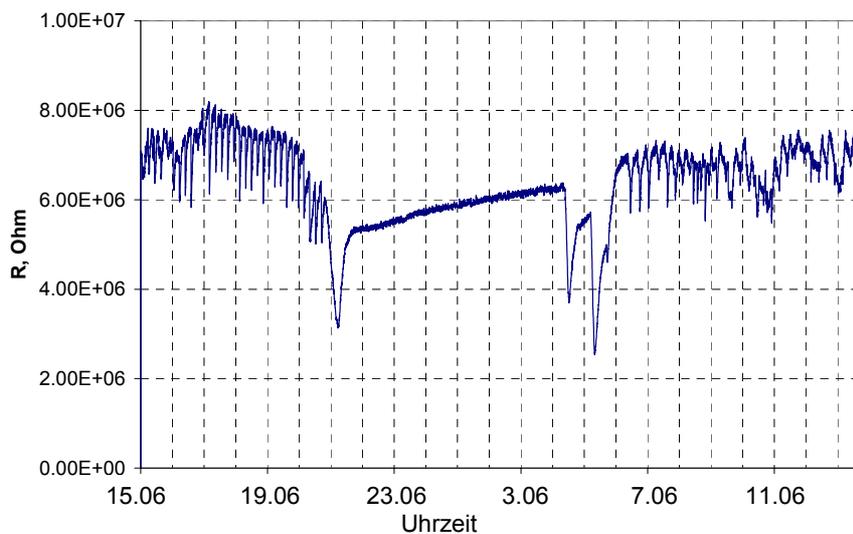


Abb. 123: Medianverlauf der KAMINA im korrosiven Lager über 23 Stunden.

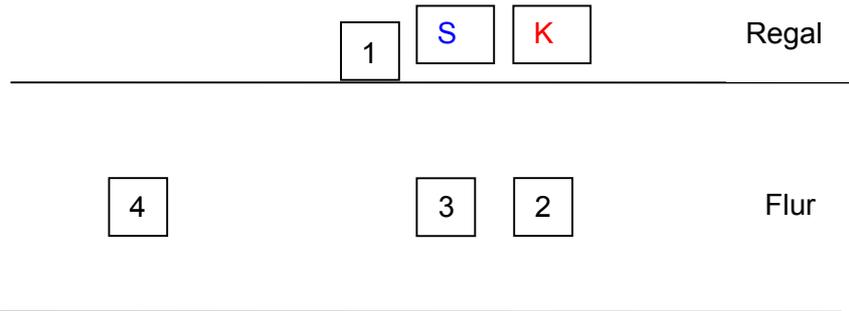


Abb. 124: Anordnung der Messgeräte KAMINA (K) und SAGAS (S) und Standorte der Quellen. Direkter Abstand zu KAMINA bei Standort 1 = 2m; Standort 2 = 2,2m; Standort 3 = 2,4m; Standort 4 = 5m.

Im korrosiven Lager zeigt der Medianverlauf ein ähnliches Verhalten (Abb. 123). Dort ist das regelmäßige Anspringen der Lüftung im Median/Zeit-Verlauf besonders klar zu erkennen. Entsprechend war hier die periodische Luftänderung auch für die menschliche Nase sehr deutlich zu spüren. Die regelmäßigen Medianausschläge werden tagsüber von Luftbewegungen und -änderungen, die von Personen herrühren, überlagert. Die starken Medianausschläge um 21.00 Uhr und zwischen 4.00 und 6.00 Uhr haben ihre Ursache wahrscheinlich in Rhythmusänderungen der automatischen Lüftung.

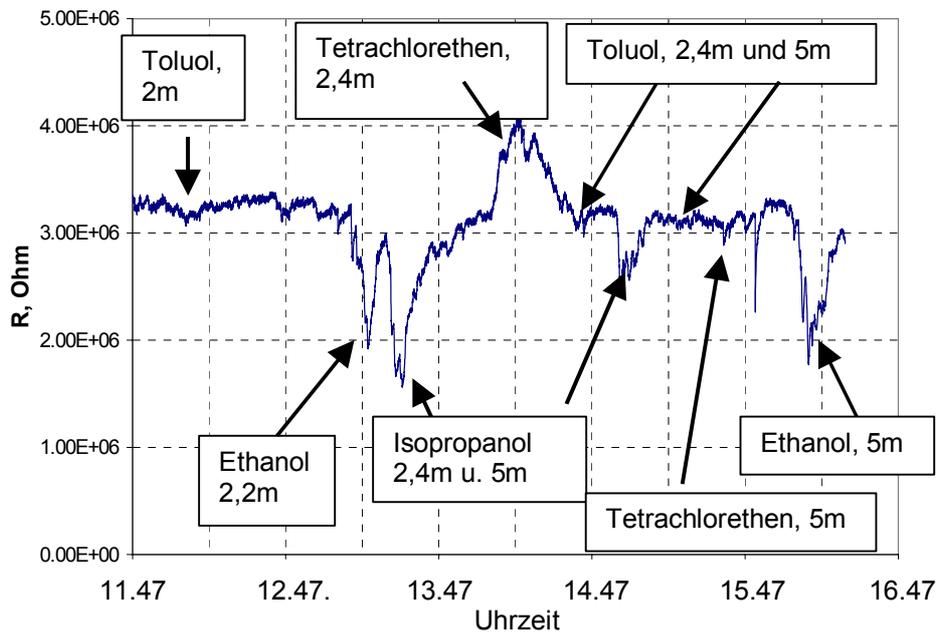


Abb. 125: Medianverlauf der KAMINA im toxischen Lager während der Experimente zur Ausbreitung und Detektion von Lösungsmitteldämpfen.

Im zweiten Teil der Vorbereitungsmaßnahmen wurden im toxischen Lager Experimente zur Ausbreitung und Detektion von Lösungsmitteldämpfen durchgeführt. Dazu wurden in bestimmten Abständen zu den Sensoren auf dem Boden Papiertücher platziert und nacheinander mit unterschiedlichen Lösungsmitteln (jeweils 2 ml) getränkt. Das KAMINA-Messgerät und das SAGAS-Gerät waren auf gleicher Höhe (1,5m) in einem Abstand von ca. einem

Meter auf Paletten in der mittleren Regalebene platziert (Abb. 124). In Abb. 125 ist der Medianverlauf der KAMINA während dieser Versuche gezeigt. Die Längenangaben in der Grafik beziehen sich auf die Abstände des Quellorts zur KAMINA.

Die Sensorsignale für Toluol- und Tetrachlorethendämpfe können von der KAMINA kaum vom Hintergrund-Rauschen getrennt werden¹. Diese Lösungsmittel konnten allerdings vom parallel messenden SAGAS-Gerät gut wahrgenommen werden. Umgekehrt war es beispielsweise für das SAGAS-Gerät nicht möglich, Ethanolämpfe zu messen (siehe unten: *Messungen mit SAGAS*), diese können jedoch wiederum von der KAMINA gut detektiert werden. Eine Kombination der Geräte erhöht also in jedem Fall die Anzahl der detektierbaren Stoffe. Für Überwachungsaufgaben in einem Lager mit vielen tausend Chemikalien ist dies ein erheblicher Vorteil gegenüber der Leistungsfähigkeit der Einzelsysteme.

Messungen mit SAGAS

Die SAGAS-Messungen erfolgten mit zwei unterschiedlichen Sensorsystemen. Die Sensoren waren in beiden Systemen mit dem gleichen Satz an Polymeren beschichtet, die Beschichtung erfolgte aber mit unterschiedlichen Techniken (Biodot-Verfahren bzw. Elektro spray-Verfahren), und auch die Schichtdicken waren unterschiedlich. Es wurde zum einen ein laborerprobtes Sensorsystem SAGAS und zum anderen ein SAWMA-Modul eingesetzt, beide ausgerüstet mit einer internen Tenax-Trap. Auf diese Weise sollten beide Sensorsysteme auf ihre Tauglichkeit für Praxismessungen getestet werden. Darüber hinaus dienten die Messungen mit dem SAWMA-Modul als Test bzw. Vorversuch für geplante Messungen mit dem kombinierten Sensorsystem SAMONA aus Metalloxid- und SAW-Sensoren.

Die Probenahme, d.h. das Ansaugen der Raumluft, erfolgt im allgemeinen 1,5 m über dem Boden. Es wurde ein Messzyklus von 180 s angewendet. Zum Test der Sensorsysteme und zur Ermittlung des zeitlichen Mittelwertes der Signale und deren Schwankungsbreite wurden zunächst in zwei Chemikalienlagern (Lager für korrosive Stoffe und Lager für toxische Stoffe in Gebäude 11) Messungen über einen längeren Zeitraum (5 – 6 Stunden) durchgeführt. Mit einem Sensorsystem wurden Vergleichsmessungen in einem Lösungsmittel-Lager (Gebäude 8) und im Freien durchgeführt.

Weiterhin wurden Versuche zur Detektion einer „Punktquelle“ in einem Lager durchgeführt. Dafür wurden einige gebräuchliche Lösungsmittel ausgewählt: Toluol, Tetrachlorethen (PER), Isopropanol und Ethanol. Jeweils 2 ml eines Lösungsmittels wurden in einer Entfernung von 1,4 m von der Ansaugstelle auf ein Blatt (25 cm x 25 cm) saugfähigen Papiers gegeben und die zeitliche Änderung der Sensorsignale verfolgt. Mit PER wurden außerdem Versuche mit anderen Entfernungen der „Punktquelle“ vom Sensorsystem durchgeführt.

Experimentelle Ergebnisse: Beide SAGAS-Sensorsysteme arbeiteten unter den Praxisbedingungen stabil, auch über Messzeiten von bis zu sechs Stunden. Lediglich die Messungen im Lösungsmittel-Lager mussten wegen wiederholtem Systemausfall abgebrochen werden, vermutlich aufgrund der Temperatur, die bei ca. 0° C lag.

¹ Normalerweise kann Toluol durch die KAMINA sehr genau detektiert werden (siehe auch Kap. 4.1.3.4). Im Falle des Chemikalienlagers sorgt vermutlich das beträchtliche Hintergrund-Rauschen für eine unzureichende Detektierbarkeit.

Der Verlauf der Sensorantworten bei den Messungen im Lager für toxische Stoffe ist in Abb. 126 dargestellt. Es sind die Maxima der Sensorsignale in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen; mit 180 s Zykluszeit erhält man alle drei Minuten einen Messwert.

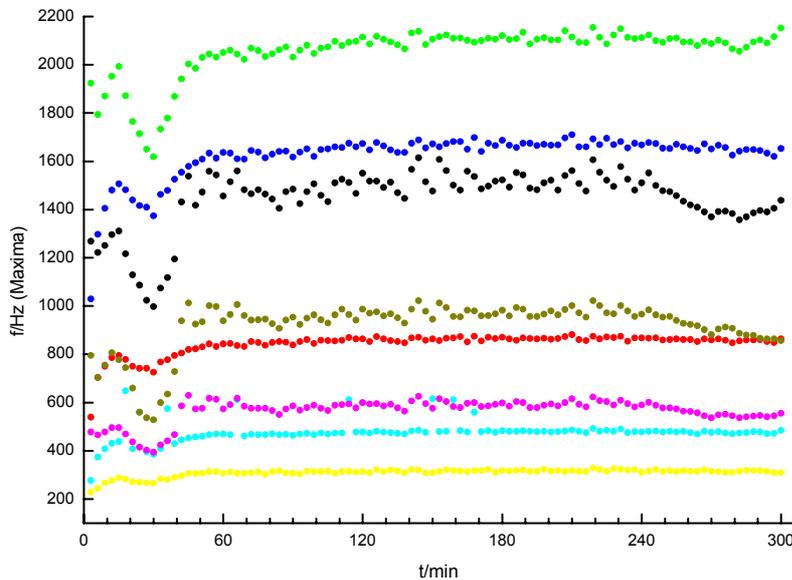


Abb. 126: Sensorantworten (Maxima) der 8 SAW-Sensoren von SAGAS beim Praxistest zur Langzeitmessung im Lager für toxische Stoffe (Firma Sigma-Aldrich, Steinheim; Start der Messung: 16.40 Uhr; Ende der Messung: 21.40 Uhr).

Abb. 126 zeigt einen vorübergehenden Abfall der Sensorsignale nach etwa 30 Minuten und im übrigen Messwerte mit relativ kleinen Schwankungen. Die Mittelwerte liegen zwischen 309 Hz (für Sensor 7) und 2052 Hz (für Sensor 3), die Schwankungen der Sensorsignale liegen zwischen 5,3 % (für Sensor 3) und 11,4 % (für Sensor 8). Die unterschiedlichen Sensorsignale und ihre Schwankungen sind auf die Selektivität der verschiedenen Polymerbeschichtungen der Sensoren zurückzuführen.

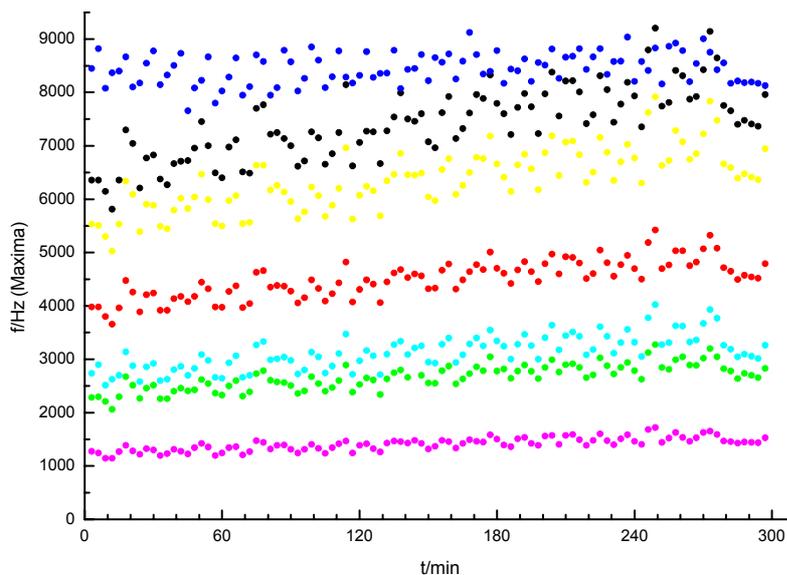


Abb. 127: Sensorantworten (Maxima) der Sensoren des SAWMA beim Praxistest zur Langzeitmessung im Lager für korrosive Stoffe (Firma Sigma-Aldrich, Steinheim).

Der Verlauf der Sensorantworten bei den Messungen im Lager für korrosive Stoffe, die mit dem zweiten SAGAS-Sensormodul gemessen wurden, sind in Abb. 127 dargestellt. Die Mittelwerte der Sensoren liegen zwischen 1409 Hz (für Sensor 7) und 8447 Hz (für Sensor 4), die Schwankungen betragen zwischen 3,5 % und 10,1 % und sind demnach mit den oben

angegebenen Schwankungen im Lager für toxische Stoffe vergleichbar. Die unterschiedlichen Sensorantworten beider Systeme sind auf die erwähnten Unterschiede in den Polymerschichten zurückzuführen.

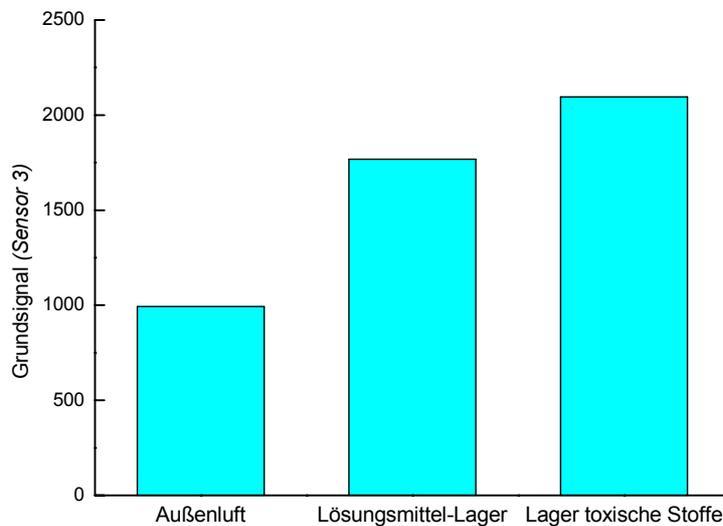


Abb. 128: Vergleich des Grundpegels (maximales Sensorsignal) in verschiedenen Lagern und in Außenluft – Praxistest mit SAGAS.

Mit einem Sensorsystem wurden Vergleichsmessungen im Lösungsmittel-Lager und im Freien durchgeführt. An diesen beiden Messstellen war die Umgebungstemperatur annähernd gleich. Die Ergebnisse (für den Sensor mit der größten Empfindlichkeit) sind in Abb. 128 zusammengestellt. Ob die unterschiedlichen Grundpegel auf eine unterschiedliche Belastung der Raumluft in den Lagern zurückzuführen sind, kann aus den ersten Messungen nicht sicher geschlossen werden.

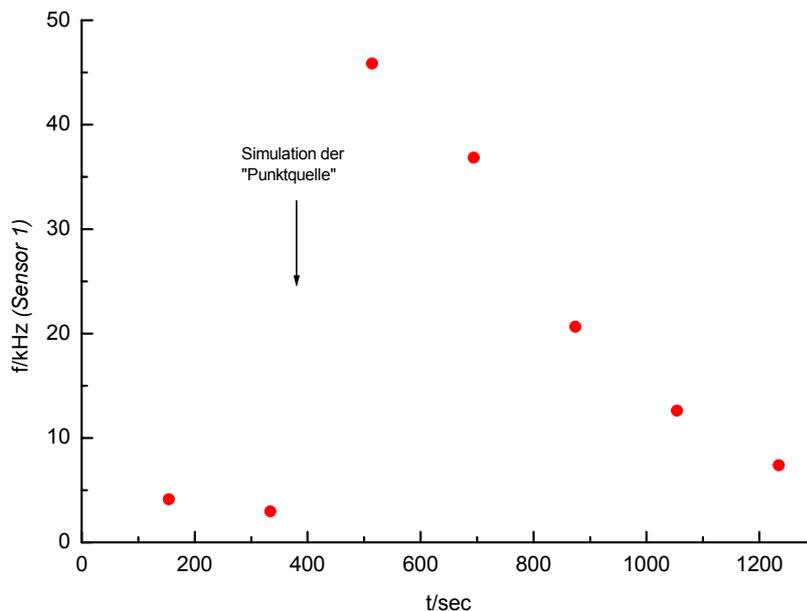


Abb. 129: Zeitlicher Verlauf des Sensorsignals bei Simulation einer „Punktquelle“. Quelle: Tetrachlorethen (PER), Abstand zum Sensorsystem 1,0 m.

Bei den Versuchen mit einer simulierten „Punktquelle“ wurde für Toluol, PER und Isopropanol bereits im ersten Messzyklus eine Sensorantwort, d.h. ein Anstieg der Frequenz, beobachtet. 100 bis 300 s nach der Installation der „Punktquelle“ durchläuft die Sensorantwort ein Maximum. Als Beispiel ist in Abb. 129 die Sensorantwort auf eine PER-„Punktquelle“ im Abstand von 1,0 m vom Sensorsystem dargestellt.

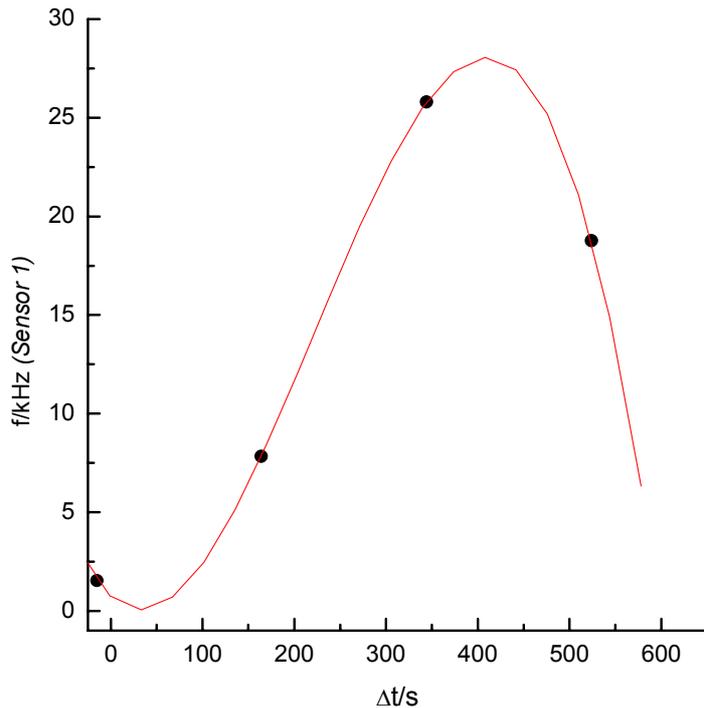


Abb. 130: Zeitlicher Verlauf des Sensor-signals nach Installation einer „Punktquelle“ zur Zeit $t = 0$. Messpunkte (●) und berechnete Kurve (—, Polynom 3. Ordnung). Quelle: Tetrachlorethen, Abstand zum Sensorsystem 1,4 m.

Der Kurvenverlauf vom Zeitpunkt der Installation der Quelle bis zum Überschreiten des Maximums kann (näherungsweise) mit einem Polynom 3. Ordnung beschrieben werden; ein Beispiel zeigt Abb. 130. Nach Überschreiten des Maximums fällt die Sensorantwort $f(t)$ exponentiell ab und kann in guter Näherung durch eine Exponentialfunktion $f(t) \sim A_1 \exp(-t/t_1) + A_2 \exp(-t/t_2)$ beschrieben werden.

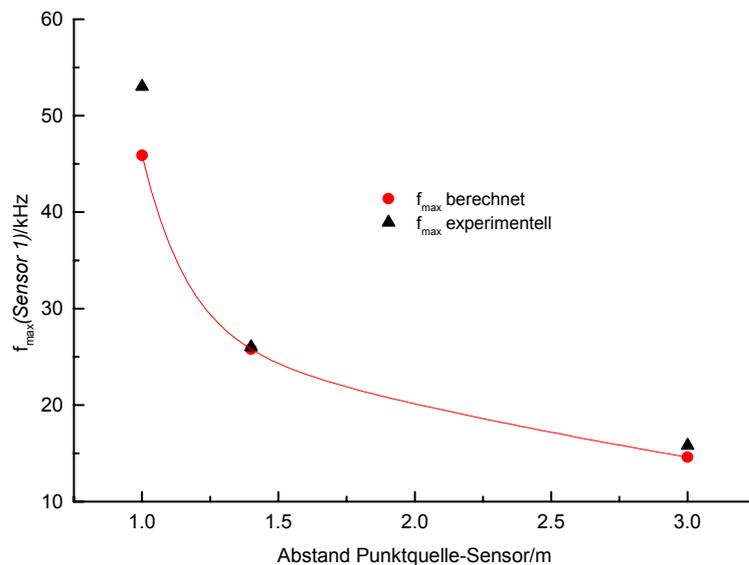


Abb. 131: Abhängigkeit der Sensorantwort (maximales Sensorsignal) vom Abstand zur simulierten „Punktquelle“ – Praxistest im Chemikalienlager. Quelle: Tetrachlorethen gleicher Quellstärke. Messungen mit SAGAS. Die berechnete Kurve (—) ist eine Exponentialfunktion.

Erste Versuche mit verschiedenen Abständen zwischen der Quelle und dem Sensorsystem zeigten, dass die Sensorantwort für größere Abstände kleiner wird und annähernd exponentiell abnimmt (vgl. Abb. 131). Das gilt sowohl für die experimentell ermittelten Maxima der Sensorantwort als auch für die berechneten Werte. Dieser Befund erlaubt eine Abschätzung

des Abstands, bis zu dem mit dem Sensorsystem (unter den gegebenen experimentellen Bedingungen) eine Punktquelle des betreffenden Lösungsmittels detektiert werden kann. Danach sollte z.B. eine PER-„Punktquelle“ gleicher Quellstärke bis zu einer Entfernung von etwa 20 bis 25 Meter detektierbar sein. Genauere Angaben erfordern weitere experimentelle Untersuchungen.

Eine simulierte Ethanol-„Punktquelle“ konnte mit der verwendeten Tenax-Trap nicht detektiert werden (für flüchtige Alkohole ist Tenax nicht das geeignetste Sorptionsmaterial). Die Ergebnisse der Messungen mit simulierten Punktquellen gestatten eine Abschätzung der Konzentrationsänderungen, welche die Schwankungen der Sensorantwort bei der Langzeitmessung verursachen. Aus dem Vergleich der Praxismessungen mit Ergebnissen von Konzentrationsbestimmungen im Labor kann geschlossen werden, dass die Schwankung der Sensorantwort während der Langzeitmessung (im Lager für toxische Stoffe) einer Konzentrationsänderung von 0,025 ppm Toluol bzw. 0,017 ppm PER entsprechen würde, wenn Toluol oder PER als Referenzsubstanz gewählt wird. Weiterhin können aus dem Vergleich der Experimente mit den simulierten „Punktquellen“ mit Labormessungen die maximalen Analyt-Konzentrationen an der Sensoroberfläche abgeschätzt werden (siehe Tab. 15).

Analyt	Abstand zur „Quelle“ in m	Analytkonzentration in ppm
PER	1,0	8,2
PER	1,4	3,8
PER	3,0	2,2
Toluol	1,4	3,3
Toluol	3,0	1,2

Tab. 15: Abschätzung der Analytkonzentrationen an der Sensoroberfläche bei Experimenten mit simulierten „Punktquellen“.

Die Nachweisgrenze liegt für beide Analyte bei 0,1 ppm, so dass die geschätzten Konzentrationen dieser Analyte mit Sicherheit detektierbar sind. Außerdem kann das Sensorsystem durch die Änderung der Anreicherungszeit sehr einfach an die Messaufgabe angepasst werden, falls niedrigere Konzentrationen detektiert werden müssen.

Analyt	NWG [ppb]
n-Decan	15
Styrol	16,5
Xylol	31
Ethylbenzol	38
n-Octan	46
S-Free	71
Toluol	86
Tetrachlorethen	96
Benzol	410
n-Heptan	550
Tetrachlormethan	1200
n-Hexan	2300

Tab. 16: Nachweisgrenzen (NWG) für SAGAS mit integrierter Tenax-Trap bezüglich verschiedener praxisrelevanter Analyte.

In Tab. 16 sind die Nachweisgrenzen für praxisrelevante Analyte (Lösungsmittel, Odoriermittel) zusammengestellt, die mit dem Sensorsystem (SAGAS mit Tenax-Trap) erreicht werden. Diese Nachweisgrenzen und die erfolgreichen Praxistests sind die Grundlage für vielfältige Einsatzmöglichkeiten des Sensorsystems in der Praxis.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen die Einsatzfähigkeit des SAGAS-Sensorsystems unter Praxisbedingungen. Langzeitmessungen demonstrieren die Stabilität des Sensorsystems und Experimente mit simulierten „Punktquellen“ von Lösungsmitteln die hohe Empfindlichkeit der Sensoren für die untersuchten Analyte unter den Praxisbedingungen. Weiterhin konnten aus den Experimenten erste Schlussfolgerungen über die Detektion der Lösungsmittel in Abhängigkeit von der Entfernung zur Quelle und die Ausbreitung der Lösungsmitteldämpfe gezogen werden. Die Abschätzung der Analytkonzentrationen an der Sensoroberfläche und der Vergleich mit den ermittelten Nachweisgrenzen beweist die Eignung des Sensorsystems für Messaufgaben in Chemikalienlagern.

Messungen mit SAMONA

Für den Praxiseinsatz wurden vier Kombisysteme mit jeweils einem SAWMA-Modul und einem KAMINA-Modul im toxischen Lager der Firma Sigma-Aldrich eingesetzt. Die KAMINA-Module wurden jeweils mit Minichips betrieben, die entsprechenden Betriebsbedingungen sind in Tab. 17 zusammengefasst.

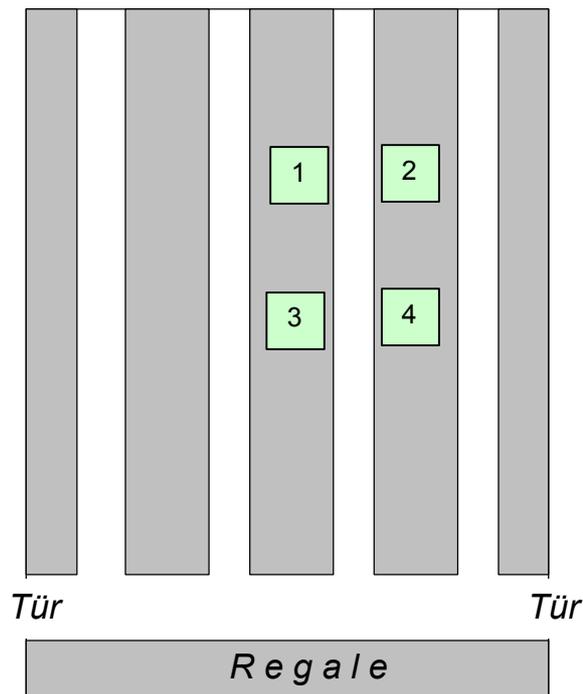


Abb. 132: Grundriss des toxischen Lagers. Die Zahlen 1-4 geben den Standort der vier SAMONA-Geräte wieder.

Abb. 132 zeigt den Grundriss des Lagers mit den Regalen (grau) und den Positionen der vier SAMONA-Geräte. Diese wurden in den Regalen auf der mittleren Reihe zwischen den Fässern auf Paletten angebracht. Der Gaseinlass befand sich in einer Höhe von ca. 1,50 m. Die vier Doppelgeräte waren über ein CAN-Bus-System verbunden und wurden gleichzeitig von einem zentralen Computer mit der Software ICE angesteuert.

Tab. 17: Verwendete Chiptypen und ihre Betriebsbedingungen

Verwendete Chiptypen	Substrat	Detektorfeld	Membranschicht	Betriebs-temperatur
4 Minichips	Al ₂ O ₃	SnO ₂ / Pt	SiO ₂	250 –300°C

Die KAMINA-Module lieferten kontinuierlich im Sekundentakt Messwerte, die SAWMA-Module waren mit einer Trap versehen und arbeiteten im 3-Minutentakt. Es wurden sowohl Langzeitmessungen durchgeführt, als auch die Detektion von freigesetzten Substanzen überprüft. Letzteres wird in Kap. 4.4.4.2 beschrieben.

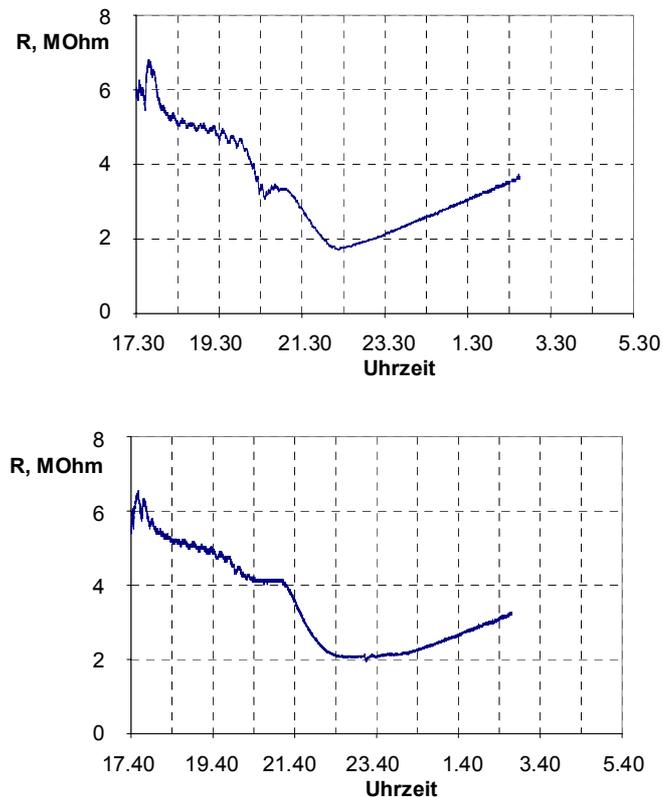


Abb. 133: Medianverläufe der KAMINA im SAMONA-Gerät 2 im toxischen Lager an zwei aufeinanderfolgenden Tagen.

Abb. 133 zeigt den Medianverlauf der KAMINA im SAMONA-Gerät 2 während zweier Langzeitmessungen im toxischen Lager, die an aufeinanderfolgenden Tagen aufgenommen wurden. Diese Messungen dienten zu Vergleichszwecken, da das entsprechende Sensorarray bereits bei den zwei Monate zuvor stattgefundenen Vormessungen im toxischen Lager zum Einsatz kam (vgl. dazu den Medianverlauf in Abb. 122 im Zeitabschnitt 17.00 – 3.00 Uhr). Es zeigt sich, dass der qualitative Verlauf in Abhängigkeit von der Uhrzeit auch über Monate hinweg typisch und reproduzierbar ist.

Zur Freisetzung von Chemikaliendämpfen wurden je 5-10 ml Isopropanol, Ethanol, Toluol, Xylol oder n-Oktan auf vier Papierhütchen geträufelt, die in 40 cm Höhe in der Mitte des Flures platziert wurden. Der Quellort wurde mehrfach variiert.

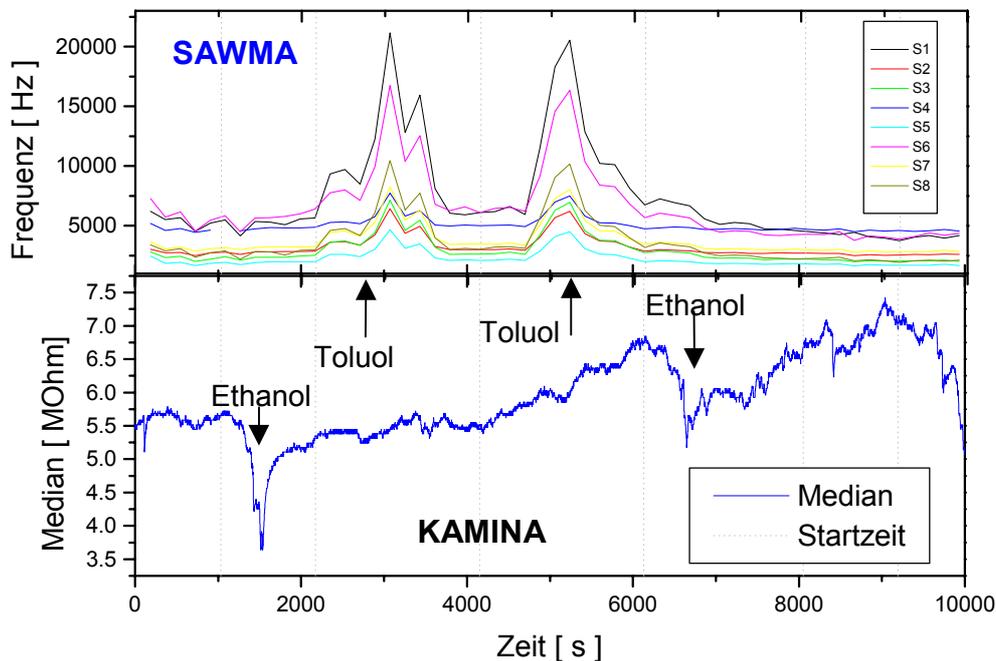


Abb. 134: Zeitgleiche Verläufe der Sensoren des SAWMA-Moduls (oben) und des Medians der KAMINA (unten) von SAMONA 3, während verschiedene Lösungsmittel in einem Abstand von ca. 3,4 m zu den Geräten freigesetzt wurden.

In Abb. 134 ist der zeitliche Verlauf der acht Sensoren des SAWMA-Moduls und der zeitgleiche Verlauf des Medians der Sensorwiderstände der KAMINA im SAMONA-Gerät 3 gezeigt. In der dargestellten Zeitspanne wurden beispielsweise mehrfach 5 ml Ethanol bzw. Toluol im Abstand von ca. 3,4 m zum SAMONA-Gerät als Punktquelle ausgebracht. Beispielhaft soll hier gezeigt werden, dass diese Stoffe wechselseitig nur von einem der Geräte detektiert werden konnten, während das jeweils andere kein Signal zeigte. Ethanol konnte in diesem Beispiel ausschließlich von der KAMINA detektiert werden, während Toluol nur mit dem SAWMA-Modul nachzuweisen war¹. Die senkrechten Linien in der Abbildung zeigen den Zeitpunkt an, zu dem das jeweilige Lösungsmittel freigesetzt wurde. Nach ca. 500 Sekunden detektiert das KAMINA-Modul die maximale Ethanol-Konzentration, während die maximale Toluol-Konzentration vom SAWMA-Modul nach ca. 1000 Sekunden erfasst wird.

Für die Auswertung der Ausbreitungsexperimente zur Ortung von Punktquellen war eine relative Kalibrierung der Sensoren erforderlich. Diese wurde vor Ort durchgeführt, indem alle SAMONA-Geräte zusammen in einem Plexiglastasten mit definiertem Volumen platziert wurden, in dem bestimmte Mengen an Isopropanol im Konzentrationsbereich zwischen 1,2 und 23 ppm freigesetzt wurden.

Die Auswertung der erhaltenen Daten in Bezug auf die Ausbreitung der Dämpfe und auf die Quellenlokalisierung wird in Kap. 4.4.4.2 beschrieben.

¹ siehe Fußnote auf Seite 120

Ergebnisse der SAWMA-Systeme: Im wesentlichen wurden Punktquellen einer Reihe von Lösungsmitteln getestet, wobei zusätzlich zu den bereits vorliegenden Messungen der Einsatz des Sensorsystems zur Detektion der Ausbreitung gasförmiger Analyte, insbesondere von Lösungsmitteldämpfen, im Chemikalienlager untersucht wurde. Als Analyte wurden Ethanol, Isopropanol, n-Octan, Toluol, Xylol (Isomergemisch), Tetrachlorethen (PER) und Benzaldehyd eingesetzt. Die Konzentrations-Zeit-Verläufe konnten mit Hilfe der SAW-Sensorsysteme recht genau verfolgt werden. Beispiele für typische Frequenz-Zeit-Muster zeigen die Abb. 135 bis 137.

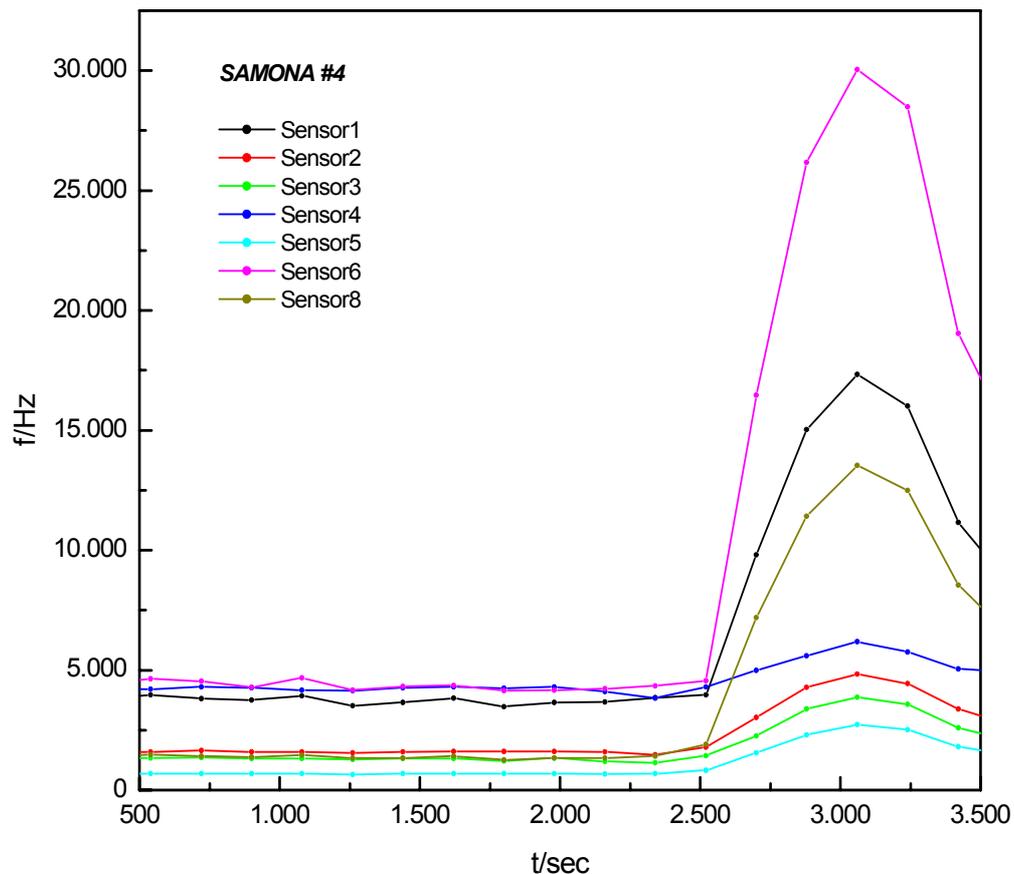


Abb. 135: Zeitlicher Verlauf der Sensorantworten (SAMONA #4) nach Installation einer „Quelle“ von Tetrachlorethen (PER) zur Zeit $t = 2350$ s. „Quelle“: 5 ml PER; Abstand „Quelle“-SAMONA-Gerät 3,20 m. SAW-Sensorarray mit interner Tenax-Trap. Zykluszeit 180 s. Die angegebenen Messwerte sind die Frequenzmaxima für jeden Messzyklus.

Die Sensorsignale sind bei diesem Versuch offensichtlich nur wenig durch Konvektion und andere Einflüsse „gestört“ worden. Der Frequenz-Zeit-Verlauf aller Sensoren kann in sehr guter Näherung ($R^2 \geq 0,98$; außer Sensor 4) durch eine Gauß-Funktion beschrieben werden. Auch im Falle von Schwankungen und Abweichungen des Kurvenverlaufs können die Sensorantworten in guter bis befriedigender Näherung durch Gauß-Funktionen beschrieben werden. Mit Hilfe der Gauß-Funktionen können die Maxima f_{\max} der Frequenz-Zeit-Kurven und die Zeiten $t(f_{\max})$ sehr genau berechnet werden. Als Beispiel sind in Tab. 18 die Mittel-

werte $t(f_{\max})$ für die vier Sensorsysteme für den Versuch mit Tetrachlorethen (PER) angegeben.

Tab. 18: Zeit $t(f_{\max})$ der Frequenzmaxima für die SAMONA-Geräte beim Versuch zur Ausbreitung von Tetrachlorethen (PER). Bedingungen wie oben. Abstand „Quelle“-SAMONA-Gerät 3,20 m für alle 4 Geräte. (Mittelwerte für die Sensoren des betreffenden Sensorarrays).

SAMONA	$t(f_{\max})$ / s Mittelwert	$\Delta t(f_{\max})$ / s Mittelwertabweichung
# 2	2955	13
# 4	3107	5
# 6	3304	3
# 8	3401	16

Die berechneten Abweichungen zeigen die hohe Genauigkeit, mit der der Zeitpunkt der Maximalkonzentration ermittelt werden kann. Daraus können zumindest qualitative Schlussfolgerungen über die Ausbreitung des Analyten gezogen werden.

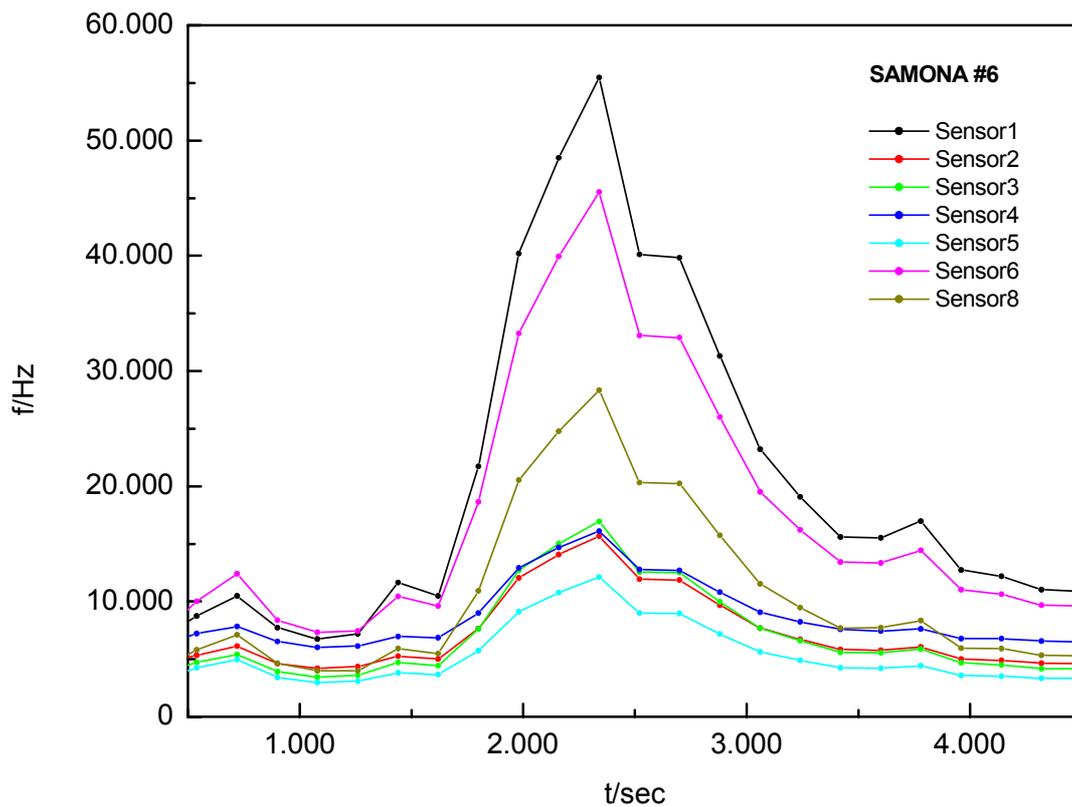


Abb. 136: Zeitlicher Verlauf der Sensorantworten (SAMONA #6) nach Installation einer Xylol-„Quelle“ zur Zeit $t = 750$ s. „Quelle“: 10 ml Xylol (Isomerenmischung); Abstand „Quelle“-SAMONA-Gerät 3,20 m. SAW-Sensorarray mit interner Tenax-Trap. Zykluszeit 180 s. Die angegebenen Messwerte sind die Frequenzmaxima für jeden Messzyklus.

Als weiteres Beispiel wird in Abb. 136 der Frequenz-Zeit-Verlauf eines Sensorarrays nach Installation einer Xylol-„Quelle“ gezeigt. Abb. 136 zeigt, dass die zeitlichen Änderungen der Sensorantworten des Arrays qualitativ übereinstimmen und die Muster der Frequenz-Zeit-Kurven unabhängig von der Sensitivität der einzelnen Sensoren sind. Dieser Befund wurde durch die Versuche mit weiteren Analyten bestätigt.

Die Höhe der Maxima hängt im wesentlichen vom Abstand des Sensorsystems von der „Quelle“ und der „Quellstärke“ ab. Darüber hinaus beeinflussen vor allem Luftbewegungen die Konzentration der gasförmigen Analyte im Chemikalienlager. Im Falle geringer Luftbewegungen sind (bei gleichem Abstand zur „Quelle“) die Sensorantworten aller vier Sensorsysteme vergleichbar. Als Beispiel werden in Abb. 137 die Frequenz-Zeit-Kurven des Sensors 1 aller vier Sensorarrays für den Versuch zur Xylol-Ausbreitung gezeigt; der Abstand der Sensorarrays von der „Quelle“ betrug 3,2 m. Die Maxima der Kurven (aus Abb. 137) und die aus Gauß-Funktionen berechneten Maxima für diesen Versuch zur Xylol-Ausbreitung sind in Tab. 19 zusammengestellt.

Tab. 19: Frequenzmaxima f_{\max} und Zeiten $t(f_{\max})$ des Sensors 1 aller vier Sensorarrays bei Versuch zur Xylol-Ausbreitung. Bedingungen wie oben. Abstand „Quelle“-SAMONA-Gerät 3,20 m für alle 4 Geräte.

SAMONA	experimentelle Werte		berechnete Werte	
	f_{\max} / Hz	$t(f_{\max})$ / s	f_{\max} / Hz	$t(f_{\max})$ / s
# 2	57016	2160	48320	2154
# 4	50806	2160	46620	2018
# 6	55450	2340	51220	2384
# 8	54264	1980	44380	2047
<i>Mittelwert</i>	54384	2160	47635	2151
<i>Mittelwert-Abweichung</i>	1479	72	1708	95

Auf Grund der spitzen Maxima sind die aus den Gauß-Kurven berechneten Werte für f_{\max} deutlich niedriger als die experimentell ermittelten. Bezüglich der Zeiten $t(f_{\max})$ stimmen die experimentellen und die berechneten Werte sehr gut überein. Die maximale Xylol-Konzentration, die während des Versuchs am Ort der Sensoren auftritt, kann aus dem Vergleich mit Kalibriergeraden abgeschätzt werden, die im Labor aufgenommen wurden. Die maximale Konzentration beträgt etwa 4,0 ppm, wenn der Abschätzung die experimentellen Frequenzmaxima zu Grunde gelegt werden und etwa 3,5 ppm bezüglich der berechneten Werte.

Eine entsprechende Abschätzung der Tetrachlorethen-Konzentration (für den Ausbreitungsversuch mit PER) ergibt eine Konzentration von 1,5 bis 2,0 ppm. Die unterschiedlichen Konzentrationen von Xylol und PER wurden durch die unterschiedlichen „Quellstärken“ verursacht, einerseits wurde 10 ml Xylol und andererseits 5 ml PER als „Quelle“ verwendet. Die Analyte n-Octan, Toluol und Benzaldehyd konnten ebenfalls mit hoher Empfindlichkeit detektiert werden, die Sensorantwort auf Isopropanol war dagegen wesentlich geringer.

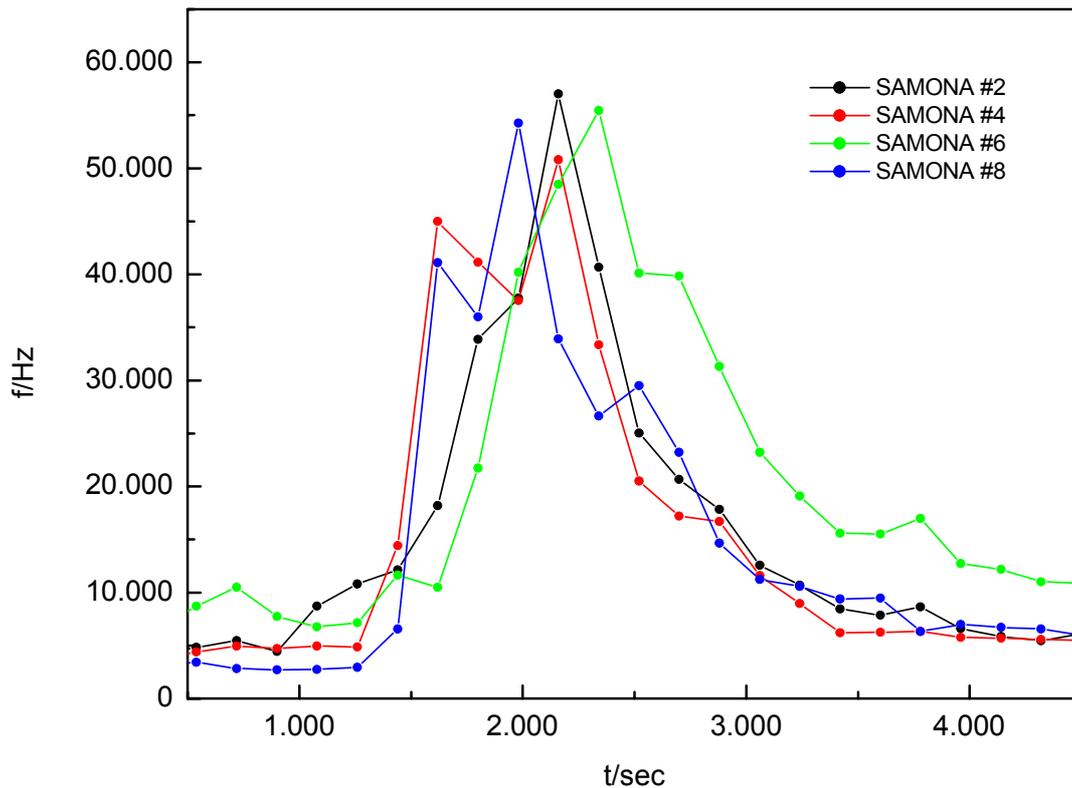


Abb. 137: Zeitlicher Verlauf der Sensorantwort des Sensors 1 aller vier Sensorarrays nach Installation einer Xylol-„Quelle“ zur Zeit $t = 750$ s. Bedingungen wie in Abb. 136. Abstand „Quelle“-SAMONA-Gerät 3,20 m für alle 4 Geräte. Die angegebenen Messwerte sind die Frequenzmaxima für jeden Messzyklus.

Aus den Ergebnissen kann geschlossen werden, dass die untersuchten Analyte (mit Ausnahme niederer Alkohole) durch das Sensorarray mit interner Tenax-Trap auch unter Praxisbedingungen mit hoher Empfindlichkeit detektiert werden können. Die vier eingesetzten Sensorsysteme zeigten bei den Ausbreitungsversuchen annähernd gleiche maximale Sensorantworten auf einen bestimmten Analyten.

Der Einsatz der Trap zur Voranreicherung der Analyten hat auch unter Praxisbedingungen wichtige Vorteile. So kann die Empfindlichkeit des Sensorsystems über die Wahl der Anreicherungszeit auf einen gewünschten Wert eingestellt werden und zum anderen wird mit der Anreicherungszeit die zeitliche Auflösung beeinflusst. Zeitliche Schwankungen, die kürzer als die Anreicherungszeit sind, werden unterdrückt.

Exakte Konzentrationsangaben sind noch nicht möglich, weil entsprechende Kalibrierungen mit einem vergleichsweise hohen Grundpegel gasförmiger organischer Verbindungen wie bei den Praxisbedingungen noch ausstehen. Es wurde bisher ein erster Versuch zur Eichung der SAMONA-Systeme mit Isopropanol im Chemikalienlager durchgeführt. Die Empfindlichkeit der eingesetzten SAW-Sensorsysteme für Isopropanol lag in der gleichen Größenordnung wie die entsprechenden im Labor gemessenen Werte.

Zusammenfassung:

Bei der Überwachung des Chemikalienlagers der Firma Sigma-Aldrich wurden vier Kombigeräte SAMONA eingesetzt, die über ein CAN-Bus-System vernetzt waren und gemeinsam von der Software ICE angesteuert wurden. Wie schon bei den Vormessungen zeigte sich, dass sich die beiden Module des Kombigerätes in mehrfacher Hinsicht ergänzen. Das KAMINA-Modul liefert, wenn nötig, im Sekundentakt Messwerte. Es konnten mit dem KAMINA-Modul in den einzelnen Lagern Tag/Nacht-Verläufe der Raumluft registriert werden, die offensichtlich auch über Monate hinweg einen typischen Verlauf zeigen. Für Langzeitüberwachungen ist die Kenntnis der charakteristischen Tag/Nacht-Sensorverläufe wichtig, um besondere Abweichungen, die auf unerwünschten Chemikalienfreisetzungen beruhen, sicherer nachweisen zu können.

Das SAWMA-Modul hat durch seine Anreicherungseinheit die Möglichkeit, eine Vielzahl von Stoffen zu detektieren, die – wenn nötig – relativ genau bestimmbar (lineare Kalibriergerade) sind. Aufgrund des hohen Grundpegels an Chemikaliendämpfen erreichten die Sensorarrays der KAMINA-Module für einige Stoffe die Grenze der Detektierbarkeit. In allen beobachteten Fällen konnten die SAWMA-Module hier ausgleichend wirken. Umgekehrt zeigten die SAWMA-Module Schwächen bei der Detektion bestimmter Chemikalien, die wiederum von den KAMINA-Modulen nachgewiesen werden konnten. Da in einem Chemikalienlager einige zehntausend verschiedene Stoffe lagern, ist es das Ziel, die Bandbreite der detektierbaren Chemikalien für die Messgeräte so groß wie möglich zu gestalten. Dies ist durch die Kombination der KAMINA- und SAWMA-Module sehr gut gelungen.

4.2 Institut für Mikrostrukturtechnik (IMT)

Dr. M. Guttman, Dr. C. Kramer

4.2.1 Aufgaben im Rahmen des Projektes

a) Innerhalb des Projektes sollten zum einen die bereits bei der Entwicklung des MOS-Gradientenmikroarrays (MOGMA) für die Karlsruher Mikronase KAMINA übernommenen Fertigungsdienstleistungen fortgeführt werden. Das betraf folgende drei Bereiche:

- ◆ Laserbohren von Justierlöchern für Passstifte
- ◆ Vereinzelung der Substrate (Silizium-Wafer) mittels Laser oder Wafersäge
- ◆ Fertigung von 3-Zoll-Schattenmasken mittels UV-Lithographie und Nickel-Galvanik

b) Neben den Dienstleistungsaufgaben sollten sich die Arbeiten am IMT vor allem auf eine deutliche Verbesserung bei der Fertigung und der Standzeit der Schattenmasken konzentrieren. Des Weiteren sollte die Nutzfläche der Schattenmasken vergrößert werden, was durch den Übergang von 3-Zoll- auf 6-Zoll-Größe erreicht wurde. Die Schattenmasken werden benötigt, um Metalloxid- und metallische Schichten während des Abscheideprozesses durch HF-Magnetronputtern zu strukturieren (siehe Kap. 3.2). Durch die Abscheidung von parallelen, streifenförmigen Platinelektroden auf dem Metalloxidfeld wird letzteres in die Sensorsegmente des Mikroarrays unterteilt. Da insbesondere die Schattenmasken zur Erzeugung der Elektrodenstruktur aus Platin (im Gegensatz zu den Schattenmasken für Metalloxidfeld bzw. Heizungsstruktur) wegen der kleinen Strukturdetails (Strukturen $\geq 40 \mu\text{m}$) und der hohen Strukturschärfe nicht über Ätzprozesse hergestellt werden können, wird dazu eine Prozesskombination aus UV-Lithographie und Galvanik eingesetzt. Im Rahmen des Projektes sollte diese Prozesskombination weiterentwickelt werden, um Masken statt in 3-Zoll auch in 6-Zoll-Größe herstellen zu können.

Wichtige Anforderungen an die mikrostrukturierten Schattenmasken, die bei der Verfahrensentwicklung berücksichtigt werden sollten, sind einerseits das Erreichen einer hohen mechanischen Stabilität der Masken gegenüber Verformungen, eine entsprechende gute Schichtdickenhomogenität über die laterale Ausdehnung der Schattenmaske, eine hohe geometrische Strukturtreue und eine ausreichende Defektfreiheit. Andererseits soll die Beschichtungsfläche bzw. die strukturierte Fläche auf der Maske groß sein, um eine möglichst hohe Anzahl an Mikrostrukturen bzw. Strukturfeldern pro Beschichtungsvorgang erzeugen zu können.

4.2.2 Durchführung von Dienstleistungen

Die in Kap. 4.2.1 erwähnten Dienstleistungen wurden im Verlauf des Projektes auch weiterhin ausgeführt, wobei die beiden erstgenannten zu keinerlei Schwierigkeiten führten. Bei der Fertigung von 3-Zoll-Schattenmasken (auf 4-Zoll-Ausgangssubstraten) wurde dazu übergegangen, die Masken vor der Übergabe an das IFIA einer gemeinsam durchgeführten mikroskopischen Endkontrolle zu unterziehen, um mögliche Beanstandungen bzw. Fehlerbilder direkt vor Ort diskutieren zu können.

4.2.3 Vergrößerung der Nutzfläche von Schattenmasken

4.2.3.1 Standardlayout

Für die Überführung der Maskenherstellung von 4-Zoll-Ausgangssubstraten auf die Herstellung mit 6-Zoll-Ausgangssubstraten wurde zunächst in Zusammenarbeit mit dem IFIA ein neues Layout erarbeitet (IMT-interne Layout-Nr. 0643-0x-Ax; Abb. 138 und 139), bei dem nun 106 identische und nummerierte Strukturfelder mit der Standardgröße vom $8 \times 9 \text{ mm}^2$ auf einer Schattenmaske angeordnet sind (statt bisher 26 Strukturfelder auf einer 3-Zoll-Schattenmaske). Beginnend mit 6-Zoll-Substraten beträgt die Größe der fertig prozessierten Schattenmasken ca. 5-Zoll („Durchmesser“ der achteckigen Schattenmaske). Auf der Basis der neu erstellten Zeichnungen wurden im IMT entsprechende Chrommasken hergestellt¹, die für die UV-Lithographie benötigt werden.

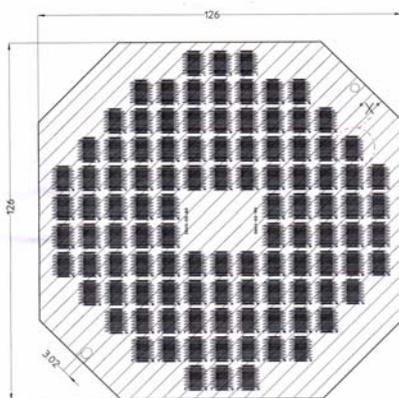


Abb. 138: Layout mit 106 Strukturfeldern für 5-Zoll-Schattenmasken

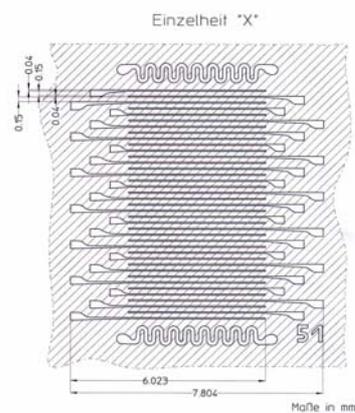


Abb. 139: Layout einzelnes Strukturfeld (Standardgröße)

4.2.3.2 Minichip-Layout

Innerhalb des Projektes wurde die Einführung eines deutlich verkleinerten Sensorfeldes angestrebt. Nach der Festlegung eines Minichip-Layouts (IMT-interne Layout-Nr. 0644-0x-Ax) wurde am IMT ebenfalls eine entsprechende Chrommaske für die UV-Lithographie hergestellt. Das neue Layout weist 532 verkleinerte Strukturfelder ($4 \times 5 \text{ mm}^2$) auf. Die Außenkontur der Maske ist wiederum achteckig ausgeführt (siehe Abb. 140 und 141). Mit dem neuen Layout – symmetrische Anordnung der Strukturfelder bezüglich der Passlöcher – wird durch Wenden erstmals die beidseitige Verwendbarkeit der Schattenmasken möglich, woraus sich eventuell auch eine Verlängerung der Standzeit ergibt.

¹ Bei der Herstellung (Strukturerzeugung) der Chrommasken wurde darauf geachtet, dass ein entsprechender positiver Vorhalt in die Struktur einberechnet wird, damit die geforderte Maßhaltigkeit der durch die Belichtung erzeugten Resiststrukturen erreicht werden kann.

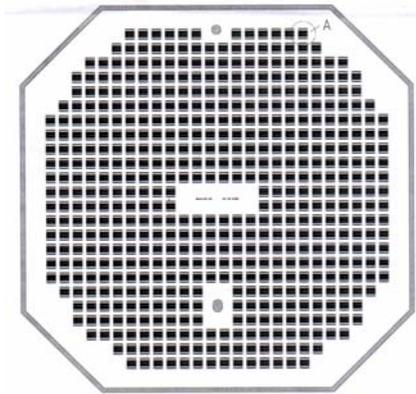


Abb. 140: Layout mit 532 Strukturfeldern für 5-Zoll-Schattenmasken

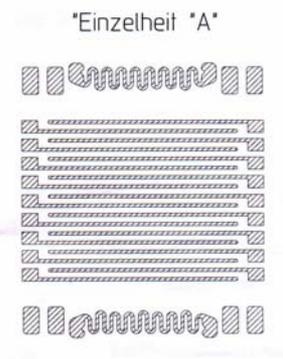


Abb. 141: Layout einzelnes Strukturfeld (Minichipgröße)

4.2.4 Herstellungsverfahren für Schattenmasken

Im Folgenden soll das weiterentwickelte Herstellungsverfahren (Kombination aus UV-Lithographie und Nickelgalvanik) für die Fertigung von Schattenmasken auf 6-Zoll-Ausgangssubstraten näher vorgestellt werden (schematische Darstellung des Verfahrens in Abb. 142). Hierbei wird darauf verwiesen, dass Entwicklung und Fertigung der Schattenmasken auf 6-Zoll-Ausgangssubstraten entsprechend des am IMT eingeführten Qualitätsmanagementsystems nach DIN EN ISO 9001 im Rahmen einer IMT-internen Verfahrensentwicklung (Projekt-Nr. 00-044V-00B) durchgeführt wurden, um nach Übertragung der Prozesse in die Kleinserienfertigung ein höchstmögliches Maß an Zuverlässigkeit, Nachvollziehbarkeit und Prozessstabilität zu gewährleisten.

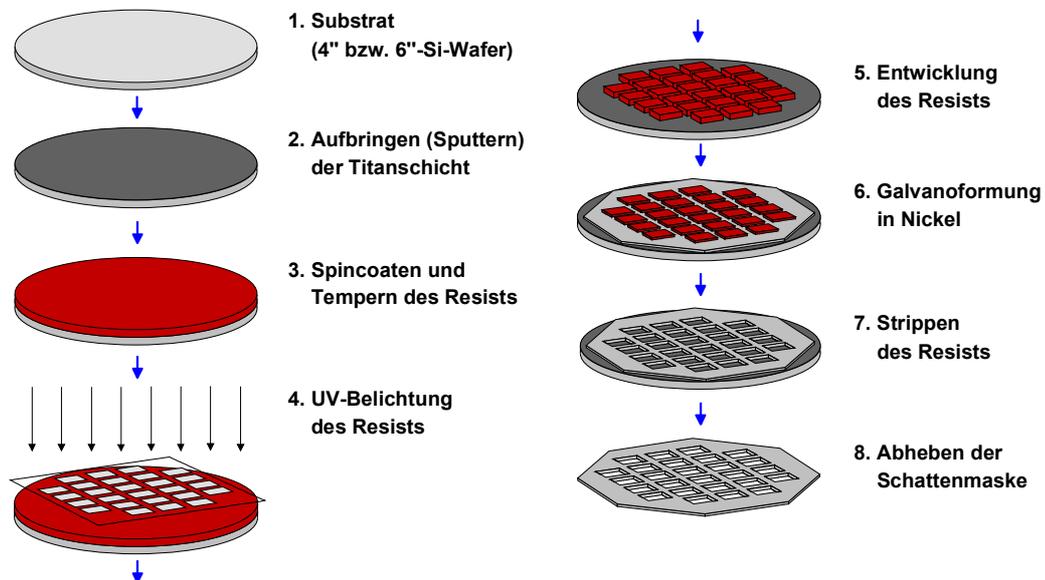


Abb. 142: Schematische Darstellung der Fertigung von Schattenmasken

4.2.4.1 Substrat

Für die Fertigung der Schattenmasken werden als Substrat 6-Zoll-Silizium-Wafer verwendet, welche für den vollflächigen Start der Nickelgalvanik eine ausreichend leitfähige Oberfläche aufweisen müssen. Um ein einfaches Entfernen der galvanisierten Schattenmaske vom Substrat am Ende des Fertigungsprozesses zu ermöglichen, muss die Haftung zwischen Substrat und Schattenmaske aus Nickel entsprechend gering sein. Um diese Anforderungen zu gewährleisten, werden Wafer verwendet, bei denen auf der polierten Vorderseite mittels PVD-Techniken eine Titanschicht aufgebracht wird. Die Dicke der Schicht soll zwischen 0,5 und 2,5 μm liegen, die Rauigkeit der Schicht sollte so gering wie möglich sein. Um eine galvanische Metallabscheidung nur auf der titanbeschichteten Vorderseite des Substrats zu gewährleisten, müssen die Substrate auf der Rückseite oxidiert (d.h. mit einer SiO_2 -Schicht versehen) sein.

Die Suche nach einem geeigneten externen Lieferanten für derartige Substrate (die nach dem Ausscheiden der bisherigen Lieferanten Fa. Infineon bzw. Fa. HL Planar wieder aufgenommen werden musste) gestaltete sich sehr schwierig. Inzwischen wurden jedoch sowohl die Fa. Wafernet als auch das FhG-ISiT als Lieferanten qualifiziert.

4.2.4.2 Spincoaten des Resists

Wie sich in verschiedenen Vorversuchen gezeigt hat, ist der für die 4-Zoll-Technik verwendete Positivresist AZ 4562[®] nicht dazu geeignet, fehlerfreie, 60 μm hohe Resistschichten (entspricht der Dicke der verwendeten Schattenmasken) auf 6-Zoll-Wafern zu erzeugen, die anschließend mittels UV-Lithographie strukturiert werden können. Aus diesem Grund wurde auf den Positivresist AZ 9260[®] (Fa. Clariant) gewechselt, der den im Lastenheft festgehaltenen Anforderungen (Homogenität der Resisthöhe, Anzahl der Defekte, ...) deutlich besser gerecht zu werden schien. Um den neuen Resist für die Fertigung zu qualifizieren, mussten zunächst umfangreiche Untersuchungen zur Festlegung der Arbeitsparameter (für Belackung, Belichtung und Entwicklung) durchgeführt werden.

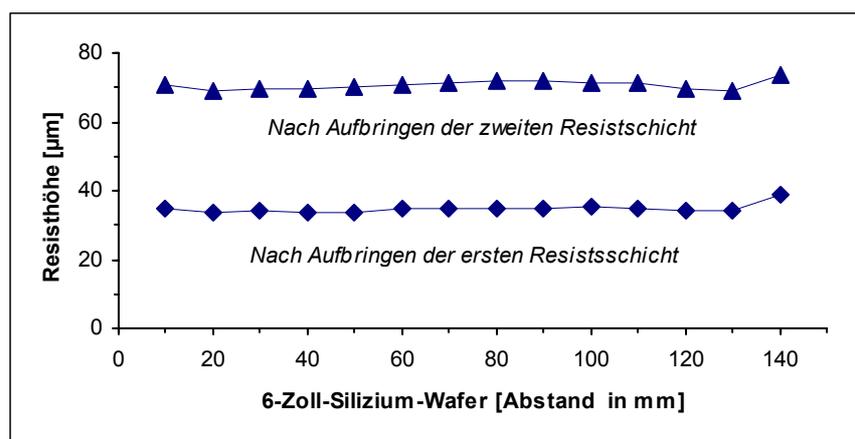


Abb. 143: Resisthöhenverteilung nach dem Spincoaten

Das Aufbringen des Resists auf dem metallisierten Wafer erfolgt mittels des bekannten Spincoating-Prozesses. Um die vorgegebene Standardschichtdicke von 65 (± 5) μm zu erreichen, wird ein Zweischichtverfahren angewendet, bei dem zunächst eine Resistschicht von ca.

30 μm und nach einer kurzen Trocknung bei 95 °C die zweite Schicht von ca. 35 μm aufgeschleudert wird. Die entsprechende Schichtdickenverteilung bei einem 6-Zoll-Wafer ist in Abb. 143 dargestellt. Nach der Belackung wird der Resist bei 90°C für ca. 4 Stunden getempert, um ein völliges Entfernen (Ausgasen) des im Resist enthaltenen Lösungsmittels zu erreichen.

4.2.4.3 Entwicklung des Resists

Im folgenden Fertigungsschritt wird der belackte Wafer durch die o.g. Chrommaske hindurch belichtet. Die Chrommaske besteht aus einem Quarzsubstrat, das – bei Verwendung eines Positivresists – die gewünschte Mikrostruktur in Form von Chromabsorbern trägt. Für die Belichtung wird UV-Licht einer Quecksilberdampflampe mit einer resisthöhenabhängigen Dosis zwischen 4000 und 9000 mJ/cm^2 verwendet, wobei die Intensität der UV-Lampe die Belichtungszeit bestimmt. Anschließend werden die bestrahlten Bereiche des verwendeten Positivresists nasschemisch mit verdünntem AZ400K[®] (Fa. Clariant) entfernt, d.h. aufgelöst, und die unbestrahlten Bereiche bleiben auf dem Substrat als entwickelte Mikrostruktur zurück (Abb. 144 und 145).

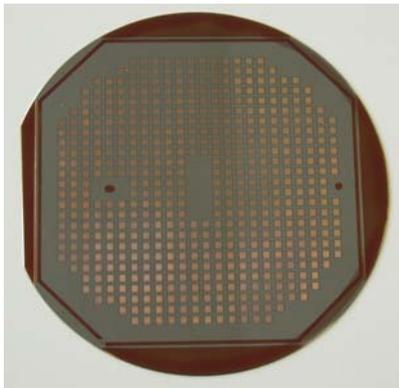


Abb. 144: Strukturiertes Wafer nach Entwicklung des Resists (Minichip-Layout)

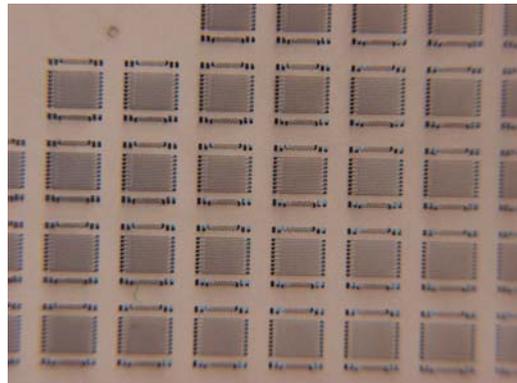


Abb. 145: Ausschnitt Resiststruktur

4.2.4.4 Galvanoformung

Für die galvanische Abscheidung von Nickel in den resistfreien Bereichen des Wafers muss das Substrat in eine entsprechende Galvanikhalterung eingebaut werden. Hierfür wird bei der speziellen achteckigen Außenkontur der herzustellenden Schattenmaske eine im IMT gefertigte Eigenbau-Halterung verwendet. Um eine bessere Schichtdickenverteilung zu erreichen, hat sich die Verwendung einer Blende an der Galvanikhalterung (minimale Tiefe der Blende entspricht der Hälfte des Durchmessers der zu galvanisierenden Fläche) als vorteilhaft erwiesen.

Galvanisiert wird bei Proben- und Badbewegung in einer Fertigungsgalvanikanlage ($V = 40 \text{ l}$) mit einem borsäurehaltigem Nickelsulfamat-Elektrolyten ($T = 52^\circ\text{C}$, $\text{pH } 3,4 \dots 3,8$), wie er auch für andere mikrogalvanische Anwendungen (z.B. die Herstellung von mikrostrukturierter Formeinsätzen) im IMT zum Einsatz kommt. Abgeschieden wird bei $1 \text{ A}/\text{dm}^2$, die abgeschiedene Schichtdicke liegt entsprechend den Vorgaben bei $40 (\pm 8) \mu\text{m}$, d.h. die Resiststruktur wird bis zu $2/3$ mit Nickel gefüllt. Die bei der Galvanoformung unter Verwendung

einer Blende erreichte Schichtdickenhomogenität ist in Abb. 146 für eine Schattenmaske mit Minichip-Layout beispielhaft wiedergegeben.

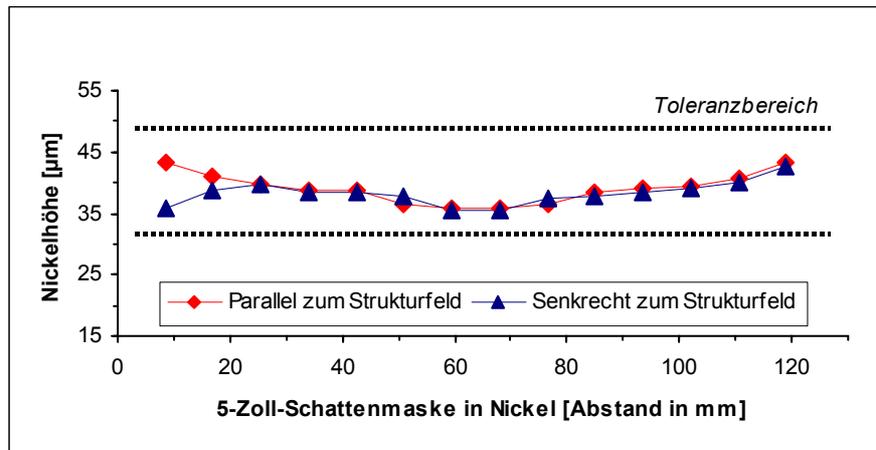


Abb. 146: Schichtdickenverteilung nach der Galvanoformung

4.2.4.5 Strippen und Abheben der Masken

Nach Beendigung der Galvanoformung wird der Resist nasschemisch mit konzentriertem AZ400K[®] (Fa. Clariant) gestrippt. Anschließend wird die Nickelfolie (= Schattenmaske) mit den Mikrostrukturen im Verbund mit dem Substrat unter Einsatz von Ultraschall nasschemisch in AZ400K[®] gereinigt. Danach kann die Folie durch einfaches Abheben bzw. Abziehen vom Substrat getrennt werden. Hierbei wird die schwache Haftung des galvanisierten Nickels auf der luftpassivierten Titanschicht ausgenutzt. Abschließend wird die Schattenmaske lichtoptisch auf Fehler untersucht, und es werden ausgewählte Strukturbereiche in Hinblick auf die geometrische Strukturtreue vermessen.

4.2.4.6 Arbeiten nach DIN ISO 9001 am IMT

Die für die Herstellung der 6-Zoll-Schattenmasken erarbeitete Laufkarte (die entsprechend dem DIN ISO 9001-System die Abfolge aller Fertigungs- und Prüfschritte festlegt) wurde inzwischen an die geänderten Fertigungsschritte bzw. die überarbeiteten Prüfschritte angepasst. Die neu erstellten bzw. überarbeiteten Dokumente (wie z.B. Arbeits- und Prüfanweisungen und Formblätter) wurden innerhalb des QM-Systems zur Freigabe in Umlauf gegeben. Somit steht dem IMT jetzt ein reproduzierbares Fertigungsverfahren zur Verfügung, mit dem einerseits auch zukünftig Schattenmasken für das IFIA in den beiden vorliegenden Elektrodenstruktur-Layouts auf 6-Zoll-Substraten in Dienstleistung gefertigt werden können. Andererseits existiert am IMT jetzt ein entwickeltes Verfahren, mit dem sich für andere interne und externe Kunden in Abhängigkeit vom geforderten Layout zusammenhängende oder vereinzelt Mikrostrukturen aus Metall auf 6-Zoll-Substraten fertigen lassen.

4.2.4.7 Erfüllung Forderungen aus Lastenheft

Bei den bisher gefertigten Schattenmasken konnten die in Kap. 4.2.1 erwähnten Anforderungen, die in einem Lastenheft zusammengefasst wurden, nahezu alle eingehalten werden. Die geometrische Strukturtreue liegt innerhalb der geforderten Toleranz von $\pm 15\%$ (siehe Abb. 147 und 148; geforderte Linien- bzw. Strukturbreite 40 bzw. 160 μm).

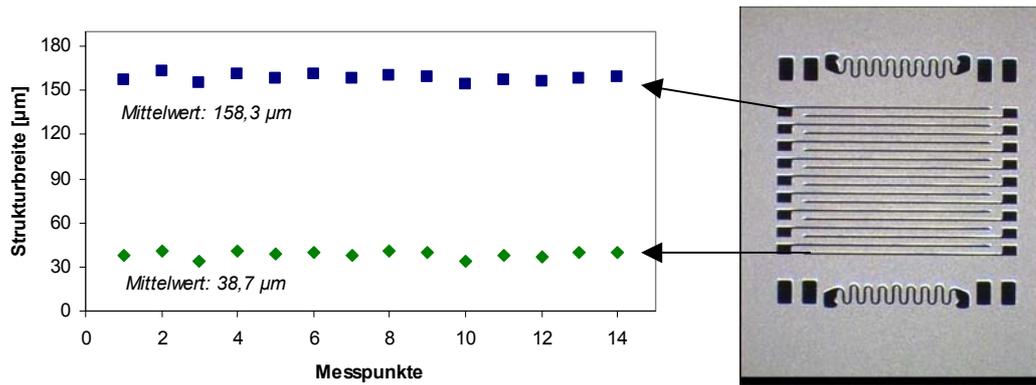


Abb. 147: Strukturgenauigkeit für Schattenmasken mit Minichip-Layout (Vermessung einzelner Strukturfelder am Rand und in der Mitte der Schattenmaske)

Ebenso wurde die Anforderung, dass nicht mehr als 1/8 der auf der Nickelmaske vorhandenen Strukturfelder durch Defekte wie z.B. Löcher im Nickel, Kantenausbrüche oder Einschlüsse in den Mikrostrukturen (z.B. durch Resistreste) ausfallen, bei nahezu allen Masken erfüllt. Bei den zuletzt gefertigten Schattenmasken mit Minichip-Layout wurden alle 532 Strukturfelder mittels Lichtmikroskop begutachtet. Dabei wurden ca. 30 fehlerbehaftete Felder ausgezählt, wodurch sich eine positive Ausbeute von ca. 93 % ergibt.

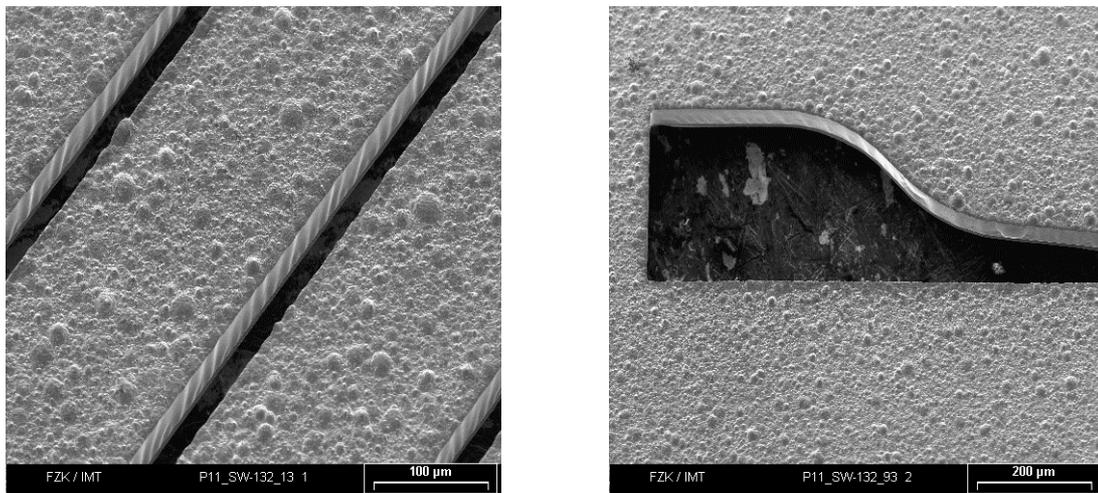


Abb. 148: REM-Aufnahmen von Schattenmasken mit Standard-Layout

Die Homogenität der Nickelhöhe liegt bezogen auf ein Sensorfeld bei $< 1 \mu\text{m}$. Verbiegungen der Elektrodenstege wurden nicht beobachtet.

4.2.5 Erhöhung der Standzeit von Schattenmasken

Die zu diesem Arbeitsschwerpunkt notwendigen Arbeiten wurden im Rahmen eines IMT-internen Forschungsprojektes (00-016R-00B) durchgeführt.

4.2.5.1 Umsetzung der Standzeiterhöhung – Fertigung von Masken mit höherer Nickeldicke

Zunächst wurden in einzelnen Vorversuchen verschiedene Varianten zur Erhöhung der Standzeit der Schattenmasken untersucht, um anschließend eine Festlegung des weiteren Vorgehens zu treffen. Folgende Varianten wurden untersucht:

- **Einsatz von SU-8 als Blendenmaterial:** Versuche, Schattenmasken aus Resistmaterial einzusetzen, dadurch den Galvanikschritt einzusparen und die Masken als "Einmalmasken" kostengünstig herzustellen, erwiesen sich als nicht erfolgreich. Die Masken wiesen viele Spannungsrisse auf und erhitzen sich während des Sputterprozesses stellenweise zu stark, was zu einer Verwölbung der Masken führte. Weiterhin ist es nicht möglich, eine Kunststoffmaske mit der derzeit beim Sputterprozess eingesetzten, im Substrathalter integrierten Magnethalterung ausreichend zu fixieren. Nach ersten Tests erfolgten hierzu keine weiteren Aktivitäten.

- **Aufbringen einer Opferschicht:** Der Einsatz von Titan als Opferschicht zwischen Maske und dem während des Sputterprozesses abgeschiedenen Platin wäre eine Möglichkeit, die Platinschicht nach dem Sputterprozess durch Ätzen wieder abzulösen. Tests hierzu wurden jedoch nicht vorgenommen.

- **Verringerung von inneren Spannungen:** Eine Möglichkeit besteht darin, die Parameter des Sputterprozesses so zu ändern, dass durch eine modifizierte Belegung mit Platin die inneren Spannungen verringert werden können. Dies ist am IFIA bei den derzeit verwendeten Prozessbedingungen nicht zu realisieren. Weiterhin scheidet ein anderes Material als Platin zur Erzeugung der Elektrodenstrukturen aus.

- **Wechselseitige Verwendung von Schattenmasken:** Das wechselseitige Auftragen von Platin würde der Durchbiegung der Schattenmaske entgegenwirken. Dies ist aufgrund der nicht-spiegelsymmetrischen Anordnung der Strukturfelder und der Passlöcher beim Standardlayout nicht realisierbar. Die Einführung des Minichip-Layouts mit einer symmetrischen Anordnung lässt jedoch eine beidseitige Verwendung der Masken zu (siehe Kap. 4.2.5.4).

- **Erhöhung der Biegesteifigkeit der Blenden:** Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Biegesteifigkeit der Blenden zu erhöhen und somit einer Deformation infolge Spannungen im Verbund Ni/Pt entgegenzuwirken. Hierfür ist es notwendig, entweder das Nickel-Material der Blenden zu ersetzen oder aber die Dicke der Blenden zu erhöhen.

- **Materialänderung:** Eine Veränderung des Materials, welches zur Galvanoformung eingesetzt wird, beispielsweise eine Fe-Ni-Legierung, ist ohne eine grundlegende Änderung des derzeit eingesetzten Verfahrens zur galvanischen Abscheidung auf absehbare Zeit nicht möglich und würde zudem keine wesentliche Erhöhung des E-Moduls und damit der Biegesteifigkeit des Maskenmaterials mit sich bringen.

Aus den Voruntersuchungen ergab sich, dass eine Erhöhung der Standzeit der Schattenmasken am einfachsten über eine Erhöhung der Schichtdicke des galvanisch abgeschiedenen Nickels von 40 auf 80 μm erzielt werden sollte, denn die Materialdicke geht mit der dritten Potenz in die Biegesteifigkeit des Materials ein ¹.

Jedoch ist der bisher zur Resiststrukturierung verwendete Positivresist auf eine Schichthöhe von < 70 μm begrenzt (s. Kap. 4.2.4). Zur Herstellung von Masken mit verdoppelter Dicke (Auffüllen der Resiststruktur mit 80 μm Nickel) sind allerdings Resistdicken von mindestens 100 μm erforderlich. Aus diesem Grund war bei der UV-Lithographie ein Wechsel zum Negativresist SU-8 erforderlich, mit dem Schichtdicken in dieser Höhe gefertigt werden können ².

4.2.5.2 Wechsel des Resistsystems und Strukturierung auf Titansubstraten

Im Berichtszeitraum wurden Untersuchungen zum Wechsel des Resistsystems von AZ-Lack auf SU-8 vorgenommen. Die Resiststrukturierung erfolgt, wie oben beschrieben, auf 6-Zoll-Si-Wafern mit einer Beschichtung aus Titan. Titan als Untergrund für die Resistschicht wurde gewählt, um einerseits die Leitfähigkeit in der Nickelgalvanik zu gewährleisten (Galvanikstartschicht) und andererseits ein einfaches Ablösen der galvanisierten Nickelblenden vom Substrat zu ermöglichen. Es wurden titanbeschichtete Wafer verschiedener Hersteller sowie im IMT hergestellte Wafer mit aufgesputterter und aufgedampfter Titanschicht unterschiedlicher Dicke getestet.

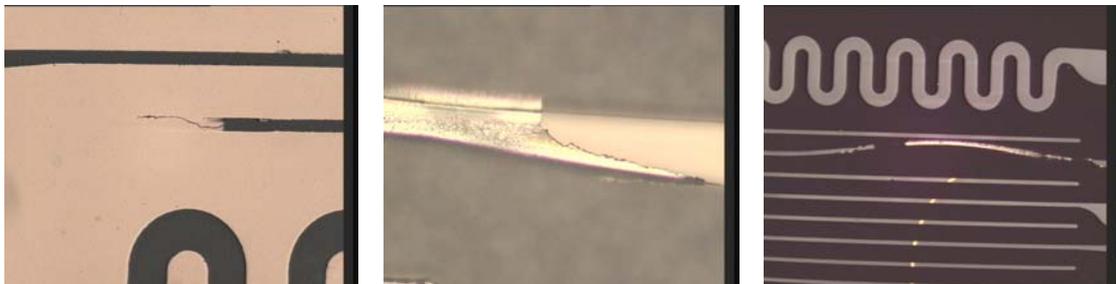


Abb. 149: Fehler bei der Strukturierung mit SU-8 und der anschließenden Galvanoformung

Bei der Strukturierung von SU-8-Schichten auf Titansubstraten zeigte sich, dass es bei einer Resisthöhe zwischen 60 und 100 μm zu einer stellenweisen Ablösung der Resiststruktur kommt. Besonders deutlich zeigt sich dieser Effekt an Enden von Elektrodenstegen (Länge eines Elektrodenstegs 4,2 mm, Breite 0,15 mm) im ELMINA-Standardlayout, die durch eine Ablösung vom Substrat Deformationen aufwiesen (siehe Abb. 149).

¹ Während des Sputterprozesses am IFIA werden die Schattenmasken durch Magnete im Substrathalter auf dem Substrat fixiert. Die Masken werden nach dem fünften Einsatz unbrauchbar, da sich dünne, freistehende Stege durch die Belegung mit Platin verbiegen. Es ist daher erforderlich, die Deformation der Schattenmasken während des Sputterprozesses mit Platin zu verringern. Ursache der Verbiegung der Stege mit einer Breite von 150 μm und einer Länge von 4200 μm , die zwischen den Elektrodenkanälen der Sputterblenden im Bereich der Strukturfelder liegen, sind innere Spannungen im Materialverbund Nickel/Platin (Belegung von ca. 1 μm Pt pro Sputterschritt).

² Aus diesem Wechsel ergab sich die Notwendigkeit, sowohl für das Standard, als auch für das Minichip-Layout jeweils eine zusätzliche Chrommaske zu fertigen, da bei Verwendung von Negativresistsystemen die Chrommaske die Strukturen im entgegengesetzten Ton tragen muss.

Dieser Effekt verstärkt sich im nachfolgenden Galvanikschritt, so dass an abgelösten Stellen Nickel untergalvanisieren und die Elektrodenschlitzte verengen und in ungünstigen Fällen verschließen kann. Als Grund für diese Ablösung kommen zwei Hauptursachen in Frage. Zum einen weist der belichtete und entwickelte SU-8-Resist Eigenspannungen auf, die zur Verformung langer, dünner Resiststege führen können. Zum anderen reicht die Haftkraft des Titanuntergrunds offenbar im Falle des SU-8 nicht aus, der Verbiegung und Ablösung der Resiststege entgegenzuwirken.

Um die Haftfestigkeit des Resists zu verbessern, wurden Versuche zur oxidativen Vorbehandlung und damit zur Erhöhung der Rauigkeit der Titanoberfläche durchgeführt. Der Grad der Oxidation und die dadurch erzielte Rauigkeit werden von der Dicke des verfügbaren Titans und der Notwendigkeit begrenzt, die Nickelfolien nach der Galvanik vom Substrat trennen zu können. Mit den getesteten Oxidationszeiten konnte eine leichte Verbesserung der Haftung der Resiststrukturen erreicht werden. Die Herstellung von Schattenmasken aus Nickel mit einer Dicke von 80 µm wurde ermöglicht. Die Anzahl der defekten, von Resistablösung betroffenen Felder ist jedoch für eine reproduzierbare Fertigung und in Hinblick auf die Forderungen des Lastenhefts nicht zufriedenstellend.

4.2.5.3 Weiterführende Untersuchungen

Versuche zur Entfernung des Resists (Strippen) aus den Nickelstrukturen durch Ätzen mit konzentrierter Säure (100%ige Salpetersäure) zeigten, dass diese Säure den Resist schnell und rückstandslos aus den Elektrodenkanälen der Schattenmasken entfernt, jedoch in der zum Strippen erforderlichen Zeit auch ein Angriff der Nickeloberfläche zu erwarten ist. Die Methode der Reinigung durch Laserablation ist aufwendiger, liefert aber ein sehr gutes Reinigungsergebnis ohne Beschädigung der Strukturen.

Sputtertests zur Überprüfung der Standzeit am IFIA wurden mit 40 µm dicken Nickelmasken durchgeführt. Die Auswertung des Sputterbildes ergab, dass durch Inhomogenitäten im Sputterprozess die zu vermessenden Platinstreifen keine scharfen Kanten aufweisen. Dadurch ist eine Auswertung des Sputterbildes unter diesen Bedingungen nicht möglich.

Zur Verbesserung der Haftung des Resists auf Titansubstraten und der Strukturtreue von galvanisierten Nickelformteilen sind für weiterführende Arbeiten auf der Basis von SU-8 folgende Aspekte in Betracht zu ziehen, die jedoch im Rahmen des vorliegenden Forschungsprojektes *nicht* bearbeitet wurden:

- Test haftvermittelnder Schichten
- Test der Verbindung derartiger Schichten in Kombination mit Titan oder alternativen Galvanikstartschichten
- Abschätzung von Eigenspannungen im Resist und Spannungen im Verbund mit dem Substrat
- Variation der Prozessparameter der Strukturierung von SU-8 mit dem Ziel, Eigenspannungen und Deformationen des Materials zu reduzieren

4.2.5.4 Beidseitige Verwendung der Schattenmasken

Durch die spiegelsymmetrische Anordnung der Strukturfelder bei Masken für das Minichip-Layout ist (im Gegensatz zu den Masken für das Standard-Layout) eine beidseitige Verwendung beim Sputterprozess möglich. In der Abschlussphase des Projektes konnten im IFIA anlagenbedingt keine umfassenden Untersuchungen zur Erhöhung der Standzeit und zur Charakterisierung des Sputterbildes bei den Masken für das Minichiplayout durchgeführt werden. Es bleibt weiterführenden Untersuchungen vorbehalten, die Umsetzung dieses Konzeptes zur Standzeiterhöhung zu überprüfen.

4.2.6 Zusammenfassung der Arbeiten zur Fertigung von Schattenmasken

Innerhalb des Projektzeitraums konnte die Fertigung der Schattenmasken von 4-Zoll- auf 6-Zoll-Ausgangssubstrate übertragen werden. Gleichzeitig wurden zwei neue Layouts eingeführt, so dass jetzt mit einem festgeschriebenen Herstellungsverfahren Schattenmasken in einer Größe von ca. 5-Zoll in reproduzierbarer Qualität gefertigt werden können. In Abb. 150 ist die Weiterentwicklung, die innerhalb des Projektes stattgefunden hat, noch einmal bildhaft wiedergegeben.

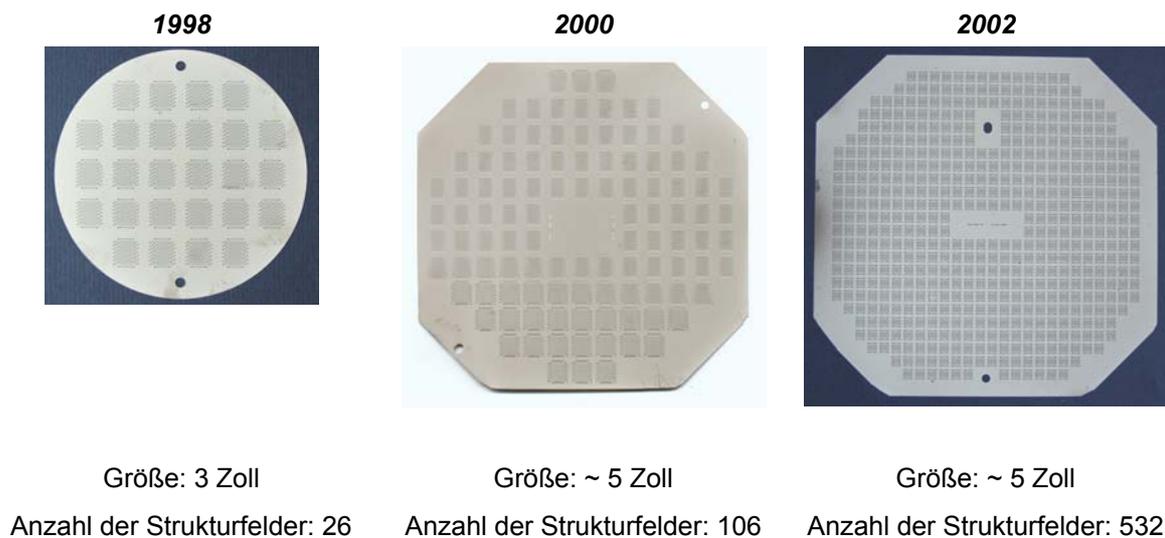


Abb. 150: Weiterentwicklung der Schattenmasken innerhalb des ELMINA-Projektes

Für die Verlängerung der Standzeit von Schattenmasken wurden zunächst verschiedene Lösungsansätze gesucht, von denen der aussichtsreichste (Erhöhung der Maskendicke) näher untersucht wurde. Hierbei konnten jedoch keine zufriedenstellenden Ergebnisse erhalten werden. Ein weiterer Ansatz (beidseitige Verwendung der Masken), der nur beim Minichip-Layout realisierbar ist, konnte bisher aus Gründen fehlender Anlagenkapazität beim Sputtern nicht umfassend untersucht werden.

4.3 Institut für Prozessdatenverarbeitung und Elektronik (IPE)

T. Blank, H. Bouquet, V. Reiling, V. Hartmann

4.3.1 Aufgaben im Rahmen des Projekts

Eine Teilaufgabe des Projektes ELMINA bestand in der Weiterentwicklung „Elektronischer Mikro-Nasen“ auf der Basis von Metalloxid- und SAW-Sensoren für die Anwendung bei Raumluftüberwachungssystemen und die Überwachung von Produktionsprozessen. Für die Raumluftüberwachung in Gebäuden war ein kleines, kostengünstiges und netzwerkfähiges System gefragt, mit dem die Luftqualität in einzelnen Räumen bestimmt aber auch die Dynamik von Gasströmungen erfasst und Störquellen lokalisiert werden konnten. Die Steuerung industrieller Prozesse verlangte eine analytisch leistungsfähige elektronische Nase, die SAMONA, die aus einer Kombination der beiden Sensorsysteme besteht.

Die Aufgaben und Ziele des Instituts für Prozessdatenverarbeitung und Elektronik (IPE) im Projekt ELMINA bestanden in der Entwicklung eines Konzeptes und dem Aufbau dieser beiden Gas-Überwachungssysteme und ihrer Vernetzung sowie der Entwicklung einer neuen Aufbau- und Verbindungstechnik, um die Auswerteelektronik einfach und kompakt zu halten. Grundlage der Realisierung dieser Systeme sind die netzwerkfähigen, intelligenten, mikrocontrollerbasierten Elektroniksysteme KAMINA III (IV) für den Betrieb und die Auswertung der MOX-Sensoren und das SAGAS 5.0-System für die Abfrage des SAW-Resonators, die im IPE entwickelt und gefertigt wurden. Die Geräte sind universell einsetzbar. Sie können wahlweise als Einzelgerät zusammen mit einem PC betrieben oder über den CAN-Bus in beliebiger Anordnung miteinander vernetzt werden. Die Raumluftüberwachung in Gebäuden wird beispielsweise von einem Leitstellenrechner aus gesteuert, der die Funktion mehrerer KAMINA III überwacht und steuert.

Neben dem Netzwerkaufbau und der Geräteentwicklung wurden im IPE die Betriebssoftware für die beiden ELMINA-Geräte sowie die Steuerungssoftware für den Leitstellenrechner erstellt. Die zeitgleiche Entwicklung der Hardware sowie die Verwendung weitgehend identischer elektronischer Bauelemente ermöglichte die Entwicklung eines Betriebssystemkerns, der sowohl das SAGAS-Gerät als auch die KAMINA steuert. Der Leitstellenrechner stellt die Benutzerschnittstelle dar, dient zur Konfiguration der angeschlossenen Geräte, erfasst die Messwerte und verarbeitet deren Informationen vor. Darüber hinaus dient er als Gateway zum Internet, um die Daten per TCP/IP an das Institut für angewandte Informatik (IAI) weiterzuleiten, die sich im Rahmen des Projektes ELMINA mit der räumlich-zeitlichen Ausbreitung und mit der Erstellung von Vorhersagemodellen befassen.

Der Entwurf der Auswerteelektronik wurde durch die Entwicklung neuer Konzepte für die Aufbautechniken der Sensoren und ihrer Gehäuse ergänzt. Die Aufbautechniken erlauben einen kostengünstigen, automatisierten Aufbau der gehäuseten Sensoren und haben zu einer signifikanten Verbesserung der analytischen Eigenschaften des SAW-Sensorkopfes geführt. Der hohe Grad der Abstimmung zwischen der Aufbau- und Verbindungstechnik sowie der Auswerteelektronik vereinfacht zudem den gesamten elektronischen Systemaufbau, wie am Beispiel der Weiterentwicklung der KAMINA III zur KAMINA IV eindrucksvoll demonstriert werden konnte.

4.3.2 MOGMA: Mess-, Regel- und Kommunikationselektronik in zwei Entwicklungsstufen

Seit einigen Jahren bereits stellt das IPE dem IFIA zur Auswertung von segmentierten Metalloxidsensoren eine Elektronik (KAMINA II) zur Verfügung. Sie ist in der Lage, 40 Sensorelemente in einem Bereich von 10 Kilo Ohm bis 50 Mega Ohm innerhalb einer Sekunde auszuwerten.

Zur Erschließung weiterer Anwendungsfelder sind im Rahmen des Projektes ELMINA im IFIA neue Metalloxidschichten entwickelt und charakterisiert worden, die deutlich höhere Anforderungen an die Elektronik stellen. So wurde es erforderlich, Sensorelemente mit Widerstandswerten von 10 Kilo Ohm bis hin zu 330 Mega Ohm innerhalb einer Sekunde zu vermessen und genaue Temperaturgradienten auf der Chipoberfläche einzustellen. Die ELMINA-spezifischen Applikationen wie Gebäude- und Produktionsüberwachung verlangten zudem, dass die Geräte in einem Netzwerk betrieben und von einem PC aus gesteuert werden können. Diese Anforderungen konnten von der KAMINA II nicht bedient werden und verlangten eine Neuentwicklung der Steuer- und Regelelektronik zur Auswertung von Metalloxid-Sensorarrays, die im Folgenden als KAMINA III bezeichnet wird.

Auf dieser Elektronik basierend ist eine Variante (KAMINA IV) speziell zur Auswertung des im Projekt entwickelten Mini-Chips mit 16 Sensorelementen aufgebaut worden, die deutlich kleiner und kostengünstiger herstellbar ist, als das bisher eingesetzte Modell KAMINA II.

Die wesentlichen Eigenschaften der KAMINA III/IV sind:

- intelligente mikroprozessor-gesteuerte Auswerteelektronik (Controller ST10F167 @ 20 MHz)
- flexible Konfigurationsmöglichkeiten durch integrierten 128 KByte FLASH-Speicher
- Erfassung von bis zu 48 Sensorelementen innerhalb einer Sekunde
- Messbereich der Sensorelemente: 10 Kilo Ohm bis 300 Mega Ohm
- Temperaturregelung mittels eines 12-bit Digital-Analog-Wandlers, einem digitalen PID-Regler und einer verlustarmen MOSFET-Leistungsendstufe.
- Temperaturerfassung auf der Chipoberfläche über Pt-Fühler oder Pt-Heizmäander
- Erfassung der Umgebungstemperatur der Elektronik durch integrierte Temperatursensoren auf +/- 2°C genau in der KAMINA III und auf +/- 0,2°C genau in der KAMINA IV.
- Stand-Alone oder Netzwerkbetrieb durch integrierte RS232 oder CAN-Schnittstelle.
- Umfangreiche Eigendiagnosemöglichkeiten und Selbstkalibrierungsfunktionen.
- Anzeige des Betriebszustandes mit einer Leuchtdiode.
- Breiter Eingangsspannungsbereich von 6 bis 18 Volt DC. Mit einem Versorgungsmodul ist ein direkter Betrieb an der Netzleitung (230 Volt AC, 50 Hz) möglich.
- Einstellbare Flussraten wahlweise im Lüfter- oder Pumpenbetrieb.

- Gehäuse mit gedichteter Sensorkammer und integrierten fluidischen Elementen.
- Steuerung und Darstellung der Mess- und Betriebswerte mittels der grafischen Benutzeroberfläche ICE (Integrated Component Environment) vom PC aus.

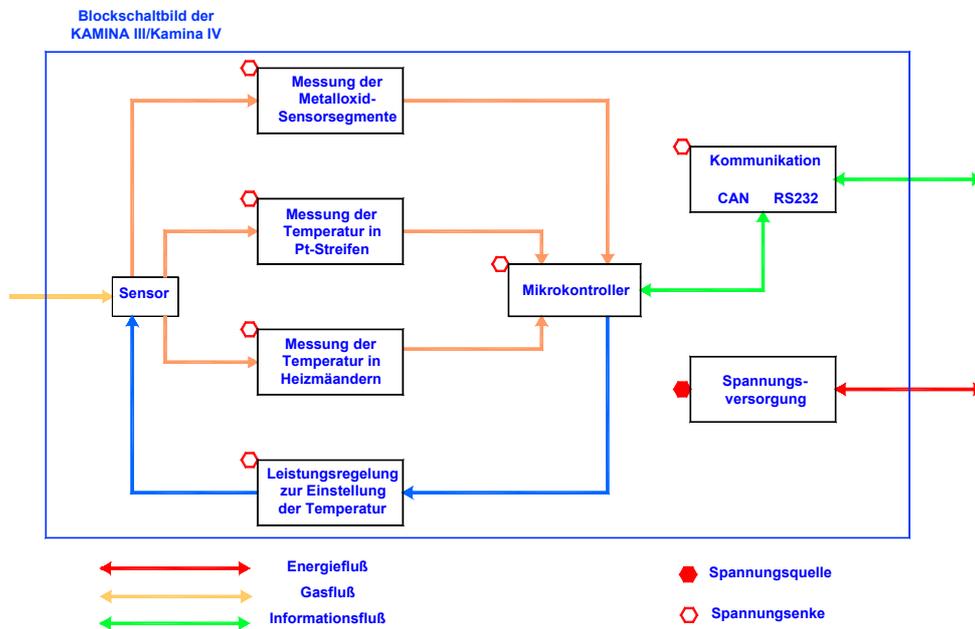
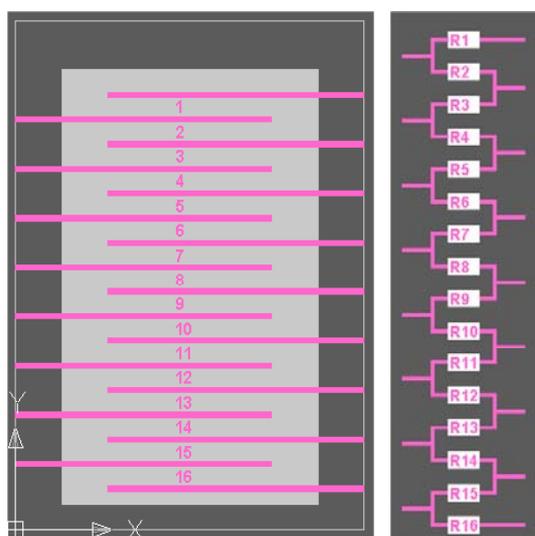


Abb. 151: Funktionsblöcke der Mess-, Regel- und Kommunikationselektronik zur Auswertung von Metalloxidsensoren (MOGMA)

4.3.2.1 Elektronische Auswertung der MOX-Gradientensensorarrays

In Abb. 152 sind der vereinfachte schematische Aufbau und das elektrische Ersatzbild für einen Metalloxid-Minichip (MOGMA) mit 16 Einzelsensoren ohne Elemente zur Heizungsregelung dargestellt.



Das Metalloxidfeld wird durch 17 Elektrodenstreifen in 16 Einzelsensoren segmentiert. Elektrisch stellt diese Anordnung eine Reihenschaltung von 16 Widerständen dar, die individuell über einzelne Abgriffstellen kontaktiert werden können. Die messtechnische Aufgabe besteht in der Erfassung aller Sensorelemente des Feldes innerhalb einer Sekunde mit einer Genauigkeit besser 2% bis 50 Mega Ohm und besser 7 % bis zu 330 Mega Ohm.

Abb. 152: schematischer Aufbau und elektrisches Ersatzbild eines MOX-Sensorarrays mit 16 Einzelsensoren

Die klassischen Messmethoden zur Ermittlung von Widerständen sind strom- oder spannungsprägende Verfahren [23]. Bei der Stromprägung wird in den unbekanntem Widerstand ein bekannter Strom eingepreßt und aus dem Spannungsabfall über dem Widerstand dessen Wert ermittelt. Die Spannungsprägung legt über dem Widerstand ein definiertes Potenzial an. Der Wert des Widerstandes ergibt sich aus dem gemessenen Strom und dem angelegten Potenzial. Die schnelle Erfassung hochohmiger Widerstände erfolgt vorzugsweise mit spannungsprägenden Verfahren, da in der Elektronik unvermeidbar auftretende Leckkapazitäten durch die niederohmsche Spannungsquelle sehr schnell auf- oder umgeladen werden und keinen signifikanten Einfluss auf die Messzeit haben. Stromprägende Messverfahren zur Erfassung hoher Widerstände arbeiten im Allgemeinen mit sehr kleinen Strömen, welche die Leckkapazitäten nur langsam umladen. Die Erfassung eines Sensorfeldes mit 40 Sensorelementen im Bereich von 100-200 Mega Ohm in der KAMINA II, welche die Widerstände mit dem Verfahren der Stromprägung erfasst, dauert ca. 10 Sekunden. Im Rahmen des Projektes ELMINA werden demzufolge die Widerstandswerte des Sensorfeldes durch Spannungsprägung erfasst. Die Erfassung von 40 Sensorelementen bis zu 330 Mega Ohm ist innerhalb einer Sekunde problemlos möglich. Einen einfachen Schaltungsaufbau und eine erhöhte Abtastgeschwindigkeit erreicht man, indem mehrere Sensorelemente parallel geschaltet werden (Abb. 153). Jeweils vier Elemente werden gleichzeitig angesteuert und in einer geschalteten Strom-Addierkonfiguration ausgewertet [24].

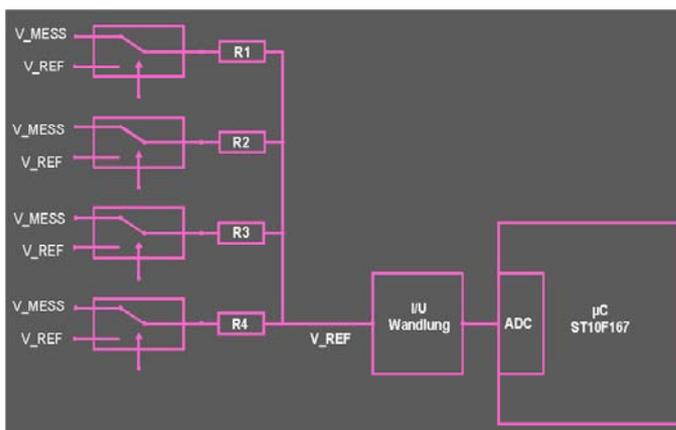


Abb. 153: schematische Darstellung der Auswertung des Sensorarrays – es ist nur ein Zweig dargestellt. Die Kapazitäten der Schalter werden durch den Anschluss an die niederohmsche Quelle V_{MESS}/V_{REF} schnell auf- oder entladen.

Zur Prüfung der Plausibilität der Messung ist in der KAMINA III das Sensorfeld um acht und in der KAMINA IV um vier präzise Referenzwiderstände erweitert

worden. Die Auswertung dieser Widerstände erlaubt eine Online-Kalibrierung sowie die Diagnose des Zustands des Sensorfeldes. Der hohe Dynamikbereich der Widerstandswerte sowie der eingeschränkte Spannungsbereich und die begrenzte Auflösung des AD-Wandlers erfordern das Umschalten der Messspannung V_{MESS} , um eine hinreichende genaue Erfassung der Sensorelemente zu ermöglichen.

Reale Eigenschaften der Schaltung zur Erfassung der Messwerte

Die Auswerteschaltung arbeitet sicher und zuverlässig im Rahmen der spezifizierten Anforderungen. Sie ist schnell und zuverlässig und erfasst die Messdaten mit der erforderlichen Präzision von $\pm 2\%$ im Bereich bis 50 Mega Ohm und $\pm 7\%$ für Widerstandswerte von 50 Mega Ohm bis 330 Mega Ohm. Die Aufweitung der Messgenauigkeit im Hochohmbereich ist erforderlich, da hochohmige Referenzwiderstände (>20 Mega Ohm) nur mit einem Fehler von $\pm 5\%$ erhältlich waren. Aus Kostengründen wurde von der individuellen Charakterisierung der Widerstände abgesehen.

Die Grenzen der Genauigkeit der Messwerterfassung können unter zwei Bedingungen nicht garantiert werden. Sehr niederohmige Widerstände (< 5 Kilo Ohm) auf dem Sensorfeld führen infolge von Offsetspannung der Operationsverstärker zu Fehlerströmen, die in der Größenordnung der Messströme hochohmiger Sensorelemente liegen und damit deren Messung verfälschen. Die Auswerteschaltung der KAMINA III ist gegen derartige Fehlerströme besonders anfällig, da sie gemäß Abb. 153 in einer Addierer-Konfiguration betrieben wird. Fehlmessungen infolge von Leckströmen treten in der KAMINA IV nicht mehr auf, da die Sensorelemente singulär aus dem Addierzweig herausgenommen werden können [25].

Eine weitere Ursache, die zur Reduktion der Messgenauigkeit führt, besteht in hohen Luftfeuchtigkeitswerten, die zu Leckströmen und Kriechströmen auf der Leiterplatte führen und das Messergebnis beeinträchtigen. Hohe Luftfeuchtigkeitswerte stellen in der Elektronik ein generelles Problem dar, auf das vor allem hochohmige Bauelemente empfindlich reagieren. Zur Reduzierung der Feuchtigkeitseinflüsse wurden die kritischen Schaltungsbereiche mit dem elektroniktauglichen Silicon-Dickschichtlack DSL 1706 FLZ der Firma Peters überzogen, der einfach verarbeitbar und sehr wirksam gegen Feuchtigkeit ist [26]. Diese Maßnahme kann Feuchtigkeitseinflüsse jedoch nur bedingt reduzieren, da die Anschlüsse zum Sensor aufgrund fertigungstechnischer Restriktionen nicht von der Umwelt abgeschirmt werden können.

4.3.2.2 Elektronik zur Temperaturregelung

Temperaturerfassung in den Pt-Streifen

Die Erfassung der Widerstandswerte der Metalloxid-Sensorelemente ist eine grundlegende Funktion der Steuerelektronik. Eine weitere zentrale Systemaufgabe besteht in der Messung der Temperatur und der Einstellung eines definierten Temperaturgradienten auf der Chipoberfläche. Die chemische Reaktion, die zur Änderung der Widerstandswerte in den Sensorsegmenten im Metalloxid führt, ist stark von der Temperatur abhängig [27]. Daher ist es erforderlich, den Temperaturgradienten in dem Metalloxidfeld auf dem Chip konstant und reproduzierbar einstellen zu können. Gefordert war, die Temperatur auf der heißen Seite des Gradienten mit einer Genauigkeit von 2% einstellen zu können.

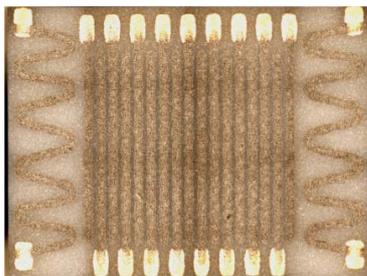


Abb. 154: Pt-Fühler zur Erfassung der Temperatur in der Metalloxidschicht auf einem keramischen Entwicklungsmuster

Die Temperatur auf der Chipoberfläche wird mit zwei Pt-Temperaturfühlern erfasst (Abb. 154). Die Widerstände der Pt-Fühler können von Chip zu Chip herstellungsbedingt variieren und betragen bei Raumtemperatur zwischen 8 und 25 Ohm. Im Betrieb des Chips bei 300°C steigen diese

Werte auf ca. 16 Ohm bzw. 50 Ohm an. Für Platin-Elemente gilt der in [28] und [29] beschriebene Zusammenhang zwischen Temperatur und Widerstand:

$$R = R_0 \cdot \left(1 + \alpha \cdot T + \beta \cdot T^2 \right) \quad \text{Gl. 1}$$

wobei R den aktuellen Widerstandswert des Pt-Elementes bei der Temperatur T (°C) angibt und R_0 den Widerstand des Elementes bei 0°C bezeichnet. Ein Pt-1000 hat demnach einen

Widerstand R_0 von 1000 Ohm bei 0°C . Die Werte der Koeffizienten lauten für Platin gemäß [30] $\alpha = 3,829 \cdot 10^{-3} / ^\circ\text{C}$, $\beta = -5,85 \cdot 10^{-7} / ^\circ\text{C}^2$.

Infolge des geringen Einflusses des quadratischen Terms in einem Temperaturbereich bis 150°C wird dieser oft vernachlässigt. Die Temperatur des Elementes erhält man aus der einfacheren, linearen Beziehung:

$$R = R_0 \cdot (1 + \alpha \cdot T) \quad \text{Gl. 2}$$

die in der Softwareauswertung auf dem Mikrocontroller einfach umzusetzen ist.

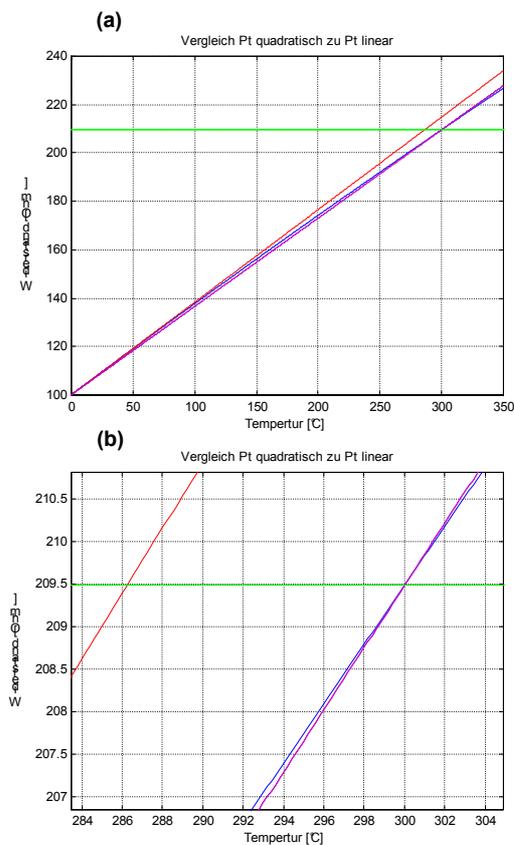


Abb. 155 (a): Vergleich verschiedener Näherungsgeraden im Vergleich zur quadratischen Beziehung zwischen Temperatur und Platin-Widerstandswert.

(b): Vergrößerter Ausschnitt aus (a), der die Wirksamkeit der Korrektur des Koeffizienten α veranschaulicht.

Diese lineare Näherung ist bei einer Temperatur von 300°C mit einem Fehler von 4,5% entsprechend einer Temperaturdifferenz von $13,6^\circ\text{C}$ behaftet (Abb. 155). Abb. 155 (a) zeigt den Widerstand über der Temperatur nach Gl. 1 für ein Platinelement mit einem Widerstandswert von 100 Ohm bei 0°C (Pt-100), die lineare Näherung ohne Korrektur der Geradensteigung ($\alpha = 3,829 \cdot 10^{-3} / ^\circ\text{C}$) und eine Näherung mit einem korrigierten Linearkoeffizienten ($\alpha_c = 3,650 \cdot 10^{-3} / ^\circ\text{C}$). Die korrigierte Steigung ergibt sich aus der Annahme, dass der Widerstandswert R_0 und der Widerstand der Näherung

$R = R_0 \cdot (1 + \alpha_c \cdot T)$ bei der Temperatur $T=300^\circ\text{C}$ übereinstimmen. Mit dieser Annahme erhält man: $\alpha_c = \alpha + \beta \cdot T$. Dementsprechend ergibt sich der korrigierte Wert für $T=300^\circ\text{C}$ zu $\alpha_c = 3,650 \cdot 10^{-3} / ^\circ\text{C}$.

Abb. 155 (b) zeigt einen vergrößerten Ausschnitt im Bereich der Betriebstemperatur des Chips und veranschaulicht die Wirksamkeit der Korrektur des linearen Koeffizienten – im Bereich der Betriebstemperatur von 300°C ist die genäherte Kurve mit korrigiertem α_c -Koeffizient deckungsgleich mit der Kurve, die den quadratischen Term aus Gl. 1 berücksichtigt. Der Fehler zwischen der quadratischen Gleichung und der Näherung mit korrigiertem Linearkoeffizienten errechnet sich aus:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{\beta \cdot T \cdot (T - T_{300})}{1 + \alpha \cdot T + \beta \cdot T^2} \quad \text{Gl. 3}$$

und beträgt für $T=250^\circ\text{C}$ lediglich 0,38%.

Zur exakten Bestimmung der Betriebstemperatur auf der Chipoberfläche ist es erforderlich, den Grundwiderstand des Platinelementes bei 0°C zu kennen. Dieser wird dem Gerät vor der Inbetriebnahme eines spezifischen Chips von dem Leitstellenrechner übermittelt. Zur Prüfung der Plausibilität des übermittelten Kaltwiderstandswertes wurde in die KAMINA III ein Temperatursensor eingebaut, der die Umgebungstemperatur erfasst und R_0 eigenständig ermittelt. Dieser Temperatursensor ist mit einem Fehler von maximal $\pm 2^\circ\text{C}$ bei Zimmertemperatur relativ ungenau und nicht zur Errechnung des Wertes von R_0 in akzeptabler Genauigkeit geeignet. In der KAMINA IV ist dieser Sensor durch ein hochgenaues PT-1000 Element zur Bestimmung der Umgebungstemperatur ersetzt worden, so dass die Eingabe der Kaltwiderstände der Pt-Elemente auf dem Chip nicht mehr erforderlich ist. Die Genauigkeit der Temperaturerfassung ist mit dem PT-1000 Element bei Raumtemperatur (20°C) besser als 0.5% (entsprechend 0.1°C).

Temperaturregelung der Sensoroberfläche

Die KAMINA III wurde als universelles Mess- und Steuerinstrument für MOX-Gassensorarrays entworfen und ist für eine Vielzahl unterschiedlicher Sensortypen geeignet. Der Standardchip, der auf der KAMINA III ausgewertet werden kann, ist der vom IFIA in Siliziumtechnologie aufgebaute Chip, bei dem die Heizmäander auf der Unterseite und die sensorische Schicht auf der Oberseite des Chips angeordnet sind. Im Rahmen des Projekts wurde ein auf keramischem Substrat aufgebauter MOGMA-Chip (Metall-Oxid-Gradienten-Mikro-Array) entwickelt, bei dem sich die Heizungsstrukturen sowie die sensorische Schicht auf der gleichen Substratseite befinden.

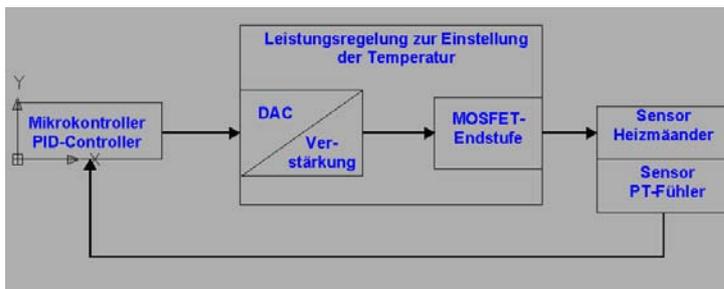


Abb. 156: Schematische Darstellung der Heizungsregelung mit den Heizmäandern und Pt-Fühlern in der KAMINA III

Auf der Chipunterseite des Standardchips befinden sich vier Pt-Heizmäander, die zur Einstellung des Temperaturgradienten auf der Oberseite genutzt werden.

Die Heizmäander des in ELMINA weiterentwickelten MOGMA-Chips befinden sich auf der gleichen Seite wie das Metalloxidfeld, das von der Heizung durch eine $20\ \mu\text{m}$ dünne Isolationslage getrennt ist. Der Temperaturgradient im Sensorfeld wird mit einem digitalen PID-Regler über den Mikrocontroller und eine MOSFET-Endstufe eingestellt. Der PID-Regler ermittelt aus der gemessenen Temperatur in den Pt-Fühlern und der Solltemperatur die Stellgröße für die in die Pt-Heizmäander einzuspeisende Leistung. Die Verwendung von MOSFETs zur Leistungsregelung hat gegenüber der Verwendung von Standard-Bipolar-Transistoren den Vorteil, dass aufgrund der Nieder-

ohmigkeit der MOSFETs quasi verlustfrei geregelt und die komplette Versorgungsspannung an die Heizmäander angelegt werden kann.

Die Hardware für die Temperaturregelung der KAMINA IV, die nur noch mit dem Minichip betrieben werden kann, ist vollständig überarbeitet worden. Aufgrund der räumlichen Nähe der Heizmäander und der Metalloxidschicht, die voneinander nur durch eine wenige μm messende Isolationsschicht getrennt sind, wird davon ausgegangen, dass die Temperatur in den Mäandern in etwa der Temperatur entspricht, die sich im Metalloxid einstellt. Auf die Erfassung der Temperatur über die Pt-Elemente ist aus Kostengründen verzichtet worden, stattdessen wird die Temperatur der Mäander direkt geregelt.

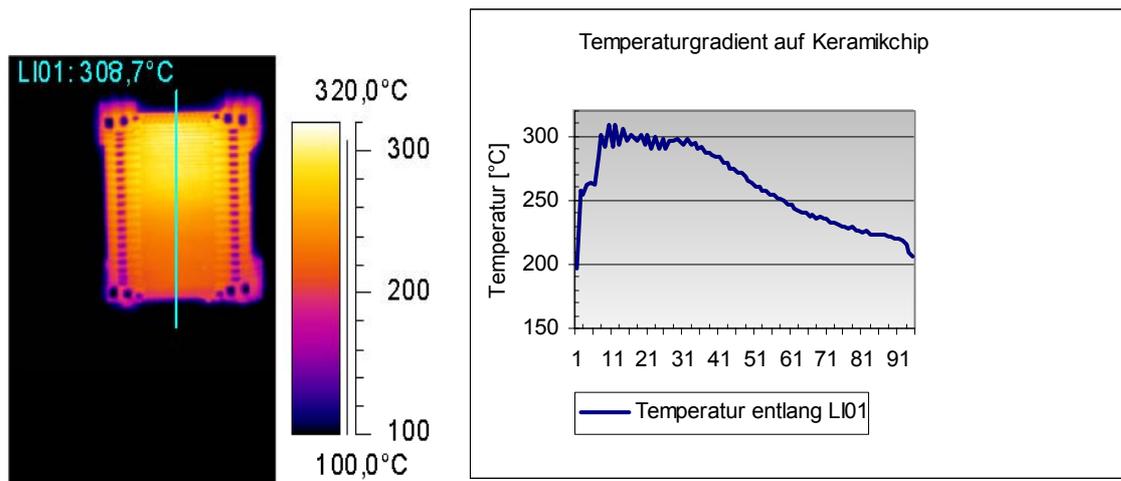


Abb. 157: Thermographische Aufnahmen des Temperaturgradienten eines einseitig auf Keramiksubstrat aufgebauten Chips mit Temperaturregelung über die Heizmäander. Die Temperatur im heißen Mäander wurde auf 300°C eingestellt.

Diese Art der Temperaturregelung erlaubt einen einfacheren Aufbau des Minichips, bei dem die zwei Pt-Elemente sowie zwei Heizmäander entfallen können.

Die verschiedenen Techniken zur Regelung der Temperatur, die in der KAMINA III und in der KAMINA IV eingesetzt werden, erlauben dem IFIA, den Temperaturgradienten auf der Chipoberfläche auf vielfältige Weise bei minimierten thermischen Verlusten der Endstufe einzustellen. Die Erfassung der Kaltwiderstände sowie die Ermittlung der im Chip umgesetzten Leistung erlauben darüber hinaus die Implementierung diagnostischer Softwarefunktionen, die den Chip vor der Zerstörung durch thermische Überbeanspruchung schützen und den Gerätenutzer über Fehleinstellungen informieren.

4.3.2.3 Datenerfassung und Verarbeitungseinheit (Mikrocontroller)

Die Erfassung der Daten sowie die Steuerung aller digitalen und analogen Vorgänge der Elektronik erfolgt in der KAMINA III/IV über einen Mikrocontroller des Typs ST10F167 der Firma ST-Thomson. Er arbeitet mit einem Systemtakt von 20 MHz, verfügt über einen ADC mit 16 Eingangskanälen (Samplezeit 9,7 μ s bei 20 MHz externem Takt, 10 Bit Auflösung), eine serielle UART zur Realisierung der RS232-Schnittstelle, ein CAN- sowie ein SCI-Interface und eine Vielzahl frei konfigurierbarer I/O-Ports. Diese Vielzahl an integrierter Peripherie ist notwendig, um die unterschiedlichen Steuer-, Regel- und Auswertefunktionen kostengünstig und gleichzeitig auf kleinem Raum zu implementieren. Bei diesem Kontrollertyp handelt es sich um ein Flash-Derivat mit 128 KByte integrierter Flash-Speicher sowie 4 KByte RAM. Er ist ideal geeignet, um das komplexe System mit dem 40 Elemente umfassenden Gassensorchip zu steuern. Für den im ELMINA Projekt entwickelten Mini-Chip mit 16 Sensorelementen ist der Controller überdimensioniert, er wurde jedoch aus Gründen der Softwarekompatibilität in der KAMINA IV beibehalten.

4.3.2.4 Kommunikationsschnittstellen und Vernetzung

Die Visualisierung der Messwerte, die Einstellung der Arbeitsparameter und der Betriebstemperatur des MOX-Chips erfolgt auf einem PC mit einer grafischen Benutzeroberfläche (siehe Kap. 4.3.7.6).



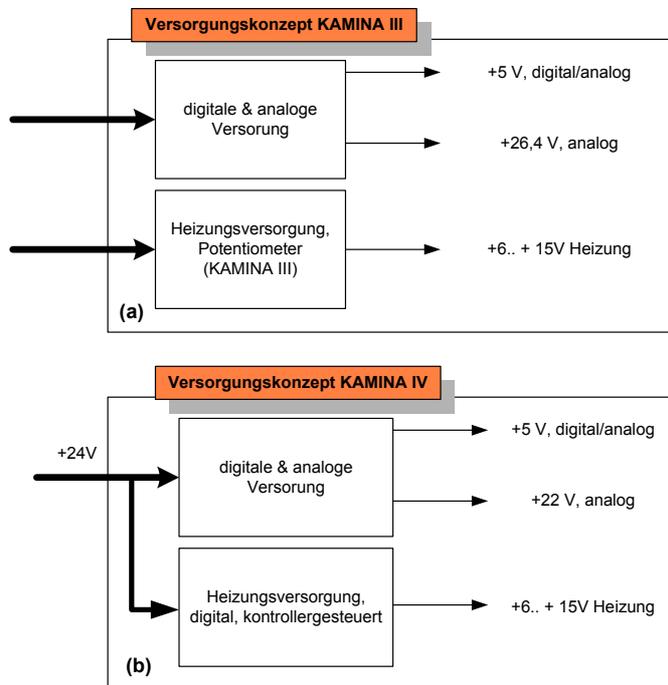
Abb. 158: Netzwerk zur Raumluftüberwachung im IFIA. Fünf KAMINA III werden zur Ermittlung der zeitlich-räumlichen Ausbreitungseigenschaften von definierten Ereignissen eingesetzt.

Der Datenaustausch zwischen der Elektronik und dem PC erfolgt entweder über die RS232- oder die CAN-Schnittstelle der KAMINA. Der Betrieb mehrerer Geräte in einem Netzwerk erfolgt über den CAN-Bus. Die RS232-Schnittstelle ist für eine Übertragungsrate von 19200 Baud konfiguriert, so dass alle Messdaten einer einzelnen KAMINA innerhalb

einer Sekunde sicher zum PC übertragen werden können. Die Übertragungsrate im CAN-Netz ist wegen der großen Ausdehnung des Netzwerkes auf 250 Kbaud festgesetzt worden. Die maximale Netzwerkausdehnung kann bei dieser Übertragungsrate 250 Meter betragen (Abb. 158).

4.3.2.5 Spannungsversorgung

Die KAMINA III benötigt für den Betrieb zwei externe Spannungsversorgungen. Aufgrund der hohen Leistungsaufnahme des Standardchips von bis zu 6 Watt ist die Versorgung der Heizung von der Versorgung der Messelektronik getrennt worden. Der erlaubte Eingangsspannungsbereich für die digital-analoge Versorgung liegt zwischen 6 V und 16 V DC. Aus dieser Spannung wird intern mit einem Längsregler die digitale Spannung von 5 V und mittels eines Schaltreglers die Spannung zur Vermessung der Sensorelemente von 26,4 V erzeugt.



Der Eingangsspannungsbereich für die digital-analoge Versorgung liegt zwischen 6 V und 16 V DC. Aus dieser Spannung wird intern mit einem Längsregler die digitale Spannung von 5 V und mittels eines Schaltreglers die Spannung zur Vermessung der Sensorelemente von 26,4 V erzeugt.

Abb. 159: Spannungsversorgung der KAMINA III (oben) und der KAMINA IV (unten).

Der Eingangsspannungsbereich der Leistungsversorgung ist durch den Widerstand der Heizmäander vorgegeben. Die Verlustleistung in den MOSFETs wird durch eine optimale

Anpassung der Versorgung an den Widerstand der Heizmäander minimiert. In der KAMINA III erfolgt die Anpassung mit einem Potentiometer, das die Ausgangsspannung eines einstellbaren Schaltreglers bestimmt (Abb. 159).

Die KAMINA IV wird nur noch über eine externe +24V Spannungsquelle versorgt. Die intern erforderlichen Potenziale für die analoge, digitale und die Heizungselektronik werden mit Schalt- und Längsreglern erzeugt. Die Versorgungsspannung der Heizungsendstufe wird in Abhängigkeit der Widerstandswerte der Heizmäander durch den Mikrokontroller gesteuert, wodurch die Verlustleistung in den Regeltransistoren minimiert wird.

4.3.2.6 Systemaufbau KAMINA III, KAMINA IV

Die KAMINA III ist als universelle Elektronik für die Auswertung beliebiger Metalloxidsensortypen im ELMINA Projekt entwickelt worden. Der kompakte Aufbau der Elektronik erlaubt sowohl den Einsatz als universelles Einzelplatzgerät als auch die Verwendung mehrerer Geräte in Testplätzen zur kostengünstigen Qualifikation einer Vielzahl von unterschiedlichen Sensoren. Zu diesem Zweck wurde in ELMINA der Teststand MUSKAT (Multi-Sensor-KAMINA-Teststand) aufgebaut, mit dem die gassensorischen Eigenschaften von bis zu 64 Sensoren gleichzeitig ermittelt werden können (Abb. 160). Kurze Gaswege haben das eigenwillige Design der Leiterplatte in „Tortenstückform“ ergeben.

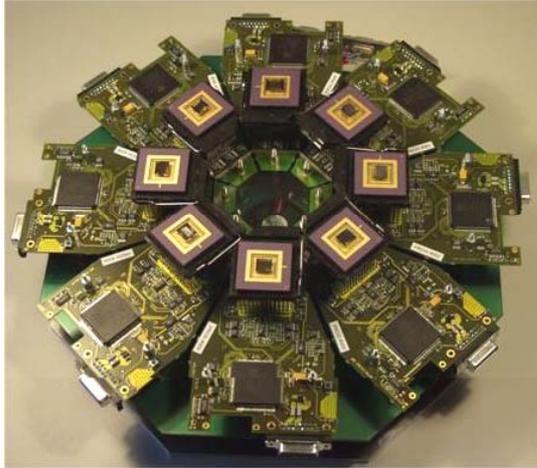


Abb. 160: Testplatz MUSKAT zur Ermittlung der gassensorischen Eigenschaften beliebiger Sensortypen (hier bestückt mit acht Standardchips). Die KAMINA III-Geräte sind über den CAN Bus vernetzt und übertragen die Messwerte an einen PC.

Der Betrieb als Einzelgerät erfordert ein aufwendiges mechanisches Gehäuse, in das alle fluidischen Komponenten sowie Kühlelemente für die Leistungstransistoren der MOSFETs integriert sind. Es ist aus einer Ober- und Unterschale aus Aluminium gefertigt, in welche die fluidischen Zuführungen und

Abdichtungen aus Edelstahl und Viton eingebettet sind (Abb. 161). Die fluidischen Komponenten und Abdichtungen aus Edelstahl schützen die Elektronik vor dem Analyten und den Chip vor Ausdünstungen der Elektronik. Die Gaszufuhr erfolgt über einen Mini-Lüfter, dessen Förderleistung von der Elektronik aus gesteuert wird. Die Raumluftüberwachung in Gebäuden hat jedoch gezeigt, dass die fluidische Leistung des Lüfters nicht ausreicht, um den Analyten in hinreichender Geschwindigkeit und ausreichender Menge zum Sensor zu transportieren. Das fluidische Konzept wurde dahingehend überarbeitet, leistungsstärkere Lüfter zu verwenden und den Strömungswiderstand zu reduzieren (Abb. 162). Ergebnisse der Auswertung sind in Kap. 4.4.4.1 zu finden.



Abb. 161: KAMINA III im Gehäuse; sichtbar sind der Gaseinlass vorne an der Spitze sowie die eingearbeiteten Kühlrippen auf der Oberseite

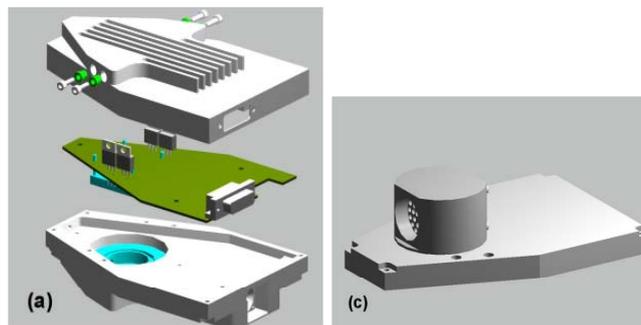


Abb. 162 (a): KAMINA III im Gehäuse – Explosionszeichnung; sichtbar sind die Platine (Mitte) mit Leistungstransistoren sowie die Gehäuseober- und -unterschale. In der Unterschale sieht man den Edelstahltopf, der den Sensor gegen die Elektronik abdichtet.

(c): Der Strömungswiderstand der fluidischen Elemente ist für einen Mini-Lüfter zu hoch. Der Betrieb der KAMINA III mit einem Lüfter erfordert ein neues fluidisches Konzept, das in dieser Abb. dargestellt ist. Es weist einen deutlich niedrigeren Strömungswiderstand auf.



Abb. 163: KAMINA IV im Gehäuse mit Steckverbindern an der Stirnseite, jedoch noch ohne Fluidik

Die KAMINA IV konnte mechanisch sehr viel einfacher gehalten werden, da sie weder für den Betrieb in einem Testplatz geeignet sein noch mit einer Vielzahl unterschiedlicher Chips mit hohen Leistungsaufnahmen betrieben werden muss. Das Gehäuse der Elektronik besteht aus einem kommerziellen Aluminium-Druckgussgehäuse, welches an der Vorder- und Rückseite um fluidische Zu- bzw. Abgänge erweitert wurde. Spezielle Kühlmaßnahmen der Leistungselektronik zur Heizungssteuerung sind nicht erforderlich, da die Leistungsaufnahme des Minichips im Betrieb nur ca. 1 Watt beträgt. Die Leistungstransistoren können direkt auf der Leiterplatte integriert werden. Die entfallenen Temperaturfühler und die reduzierte Anzahl der Sensorelemente vereinfachen die Auswerteelektronik signifikant, so dass der Platzbedarf gegenüber der KAMINA III um über 50% reduziert werden konnte (Abb. 163 und 164).

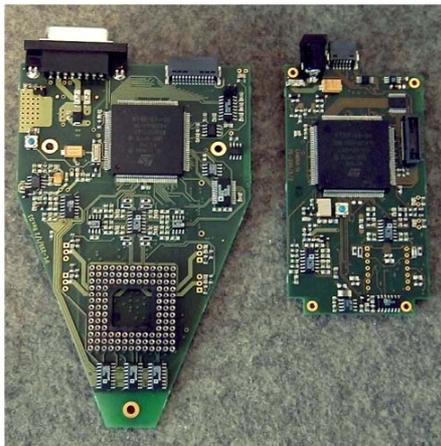


Abb. 164: KAMINA III links und für den Minichip optimierte KAMINA IV rechts

4.3.3 MOGMA: Aufbau und Verbindungstechnik (AVT) für Gassensor-Mikroarrays

Gehäuse von Mikro-Gassensoren haben die Aufgabe,

- die Sensorelemente elektrisch an die Elektronik anzubinden,
- den Sensor vor mechanischen Beschädigungen zu schützen,
- den Chip thermisch von der Elektronik zu isolieren (Metalloxidsensoren) oder ihn zu thermostatisieren (SAW-Sensoren),
- die Elektronik vor dem Analyten zu schützen und umgekehrt.

Das Gehäusekonzept hat auf die chemische Funktionalität von Mikro-Gassensoren einen bedeutenden Einfluss und trägt in erheblichem Umfang zur Zuverlässigkeit und den Gesamtkosten eines für den Endnutzer verwendbaren Gas-Sensorchips bei.

Die Entwicklung der Aufbau- und Verbindungstechnik von Mikro-Gassensorsystemen bedarf besonderer Anstrengungen, da in diesem Bereich bisher keine kommerziellen Lösungen entwickelt wurden, auf die als standardisierter Fertigungsprozess zurückgegriffen werden könnte.

Die konsequente Zusammenführung der in ELMINA entwickelten Aufbau- und Verbindungstechnik und des Elektronikdesigns hat zu erheblichen Fortschritten in den analytischen Ergebnissen (siehe Kap. 4.1.2.3) sowie der Vereinfachung und der Zuverlässigkeit des Systemaufbaus (MOGMA) geführt.

4.3.3.1 Entwicklung eines automatisch häusbaren Chips

Die Anforderungen an die Gehäusetechnik für Metalloxid-Gassensorarrays sind aufgrund der hohen Betriebstemperatur, der Vielzahl von elektrischen Kontakten der Sensorelemente und des direkten Kontaktes der Sensoroberfläche mit dem Analyten sehr hoch.

Die Materialien, die für den Aufbau eines automatisch häusbaren MOGMA-Chips verwendet werden können:

- müssen thermisch schlecht leitend sein, um den Energiebedarf der Heizung zu minimieren,
- sollten möglichst eng beieinander liegende thermische Ausdehnungskoeffizienten besitzen, um mechanische Spannungen im Chip zu reduzieren,
- sollten kostengünstig, umweltschonend und einfach verarbeitbar sein, um einen preiswerten, umweltgerechten Sensor fertigen zu können.

Konzepte zur thermischen Isolierung des Chips von der Elektronik, die in der Vergangenheit für Gassensoren vorgestellt wurden, beruhen auf Chips, die nur von den Bonddrähten gehalten werden, ansonsten aber keinen weiteren Kontakt zum Träger haben. Die thermische Isolierung dieser Aufbautechnik ist hervorragend, sie ist jedoch infolge der hohen Bonddrahtdichte für MOGMA-Chips nicht geeignet. Die Bonddrähte können bei Schwingungen des Chips kurzgeschlossen werden oder reißen [31]. Eine andere Möglichkeit der ther-

mischen Isolation der sensorischen Schicht besteht in der Verwendung extrem dünner Siliziumoxid-Membranen, die durch Hinterätzen eines Siliziumwafers hergestellt werden [32, 33]. Silizium wurde jedoch nicht als Substratmaterial für die im Projekt ELMINA entwickelten MOGMA-Chips verwendet und ist zudem keine preiswerte Lösung.

Stattdessen wurde Keramik (Aluminiumoxid) als Trägermaterial für die Metalloxid-Sensoren ausgewählt. Es bietet gegenüber Silizium einige Vorteile – es ist preiswert, Platinstrukturen können ohne Haftvermittler aufgebracht werden, es hat einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, der dem von Platin und Zinnoxid sehr nahe kommt, und kann mit kostengünstigen Prozessen der Dickfilmtechnik und Dünnschichttechnik bearbeitet werden.

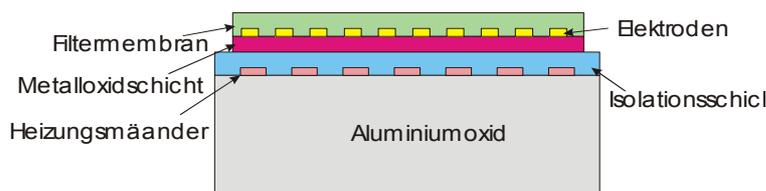


Abb. 165: Aufbau des MOGMA-Chips, der vollautomatisch in ein Gehäuse integriert werden kann.

Die Entwicklung einer speziellen Schichtabfolge

(Abb. 165) auf der Keramik ermöglichte es, alle funktionellen Lagen auf eine Seite des Substrates zu bringen und so die Grundlage für die vollautomatische Häusung des MOGMA-Chips auf industrieeüblichen Fertigungsmaschinen zu schaffen. Der einseitige Chipaufbau wurde durch die Einführung einer wenige μm starken dielektrischen Lage möglich, welche die Heizung von der chemisch sensitiven Schicht elektrisch isoliert. Sie erlaubt es, den Chip automatisch auf einen keramischen Träger zu kleben, der die Schnittstelle zur Elektronik bildet.

Isolationsschicht

Die dielektrische Lage, welche die Heizung elektrisch von der Metalloxidschicht trennt, besteht aus einem Glas, das in hybriden elektronischen Schaltungen zur Isolation verschiedener Leiterbahnebenen verwendet wird. Im Rahmen der Arbeiten wurden verschiedene, kommerziell erhältliche Isolationsgläser evaluiert, sie sind jedoch aufgrund ihrer Zusammensetzung und der Beimischung von Kobalt-, Blei- und anderen Substanzen nicht für den Aufbau von Zinnoxid-Sensorarrays geeignet (Tab. 20). Im Wesentlichen sind zwei Ausfallerscheinungen zu beobachten: das Metalloxid haftet nur schlecht auf dem Glas oder es treten Migrationerscheinungen auf, bei denen sich Metalloxid und Isolationsglas vermischen (siehe Kap. 4.1.3.2). Die mit dem IMF II (Institut für Materialwissenschaften II, Forschungszentrum Karlsruhe) unternommenen Versuche, Isolationsschichten aus reinen Aluminiumoxidpasten aufzubauen [34], waren hinsichtlich der Isolations- und Haftungseigenschaften erfolgreich, allerdings sind die Sensorsubstrate bei den erforderlichen hohen Einbrandtemperaturen von über 1300°C stark durchgebogen und konnten daher in den nachfolgenden Fertigungsschritten nicht weiter verarbeitet werden. Ferner treten hohe Beanspruchungen in den bereits prozessierten Platin-Heizungsstrukturen auf, so dass Widerstandsänderungen des Grundwiderstandes R_0 zu beobachten waren.

Tab. 20: Übersicht verschiedener kommerziell erhältlicher Dickschicht-Isolationsgläser, die zur Isolation der Heizungsstrukturen vom Metalloxid ungeeignet sind.

Paste	Hersteller	Einbrenntemperatur	Oberfläche	Chemische Eignung
IP9127	Heraeus	850°C	Sputtertauglich	Ungeeignet, Migration von Na, Co und anderen Elementen in SnO ₂ -Schicht
IP9029	Heraeus	600°C	Sputtertauglich	Ungeeignet, Migration
IP9029	Heraeus	625°C	Sputtertauglich	Ungeeignet, Migration
IP9029	Heraeus	650°C	Sputtertauglich	Ungeeignet, Migration
GPA94-085	Heraeus	850°C	Sputtertauglich	Ungeeignet, Migration
GPA94-085	Heraeus	900°C	Sputtertauglich	Ungeeignet, Migration
IP9025	Heraeus	500°C	Nicht Sputtertauglich	Ungeeignet, Migration
IP9025	Heraeus	550°C	Nicht Sputtertauglich	Ungeeignet, Migration

Ein durch IPE eingeführtes Glas, das im Wesentlichen aus Aluminiumoxid, Siliziumoxid und Barium besteht und im Siebdruckverfahren auf den Keramikträger aufgebracht werden kann, genügt sowohl den chemischen als auch den verfahrenstechnischen Ansprüchen. Migrationseffekte zwischen dem Glas und dem Zinnoxid wurden nicht beobachtet (siehe Kap. 4.1.3.2), außerdem ist es chemisch inert. Der Herstellungsprozess der Isolationsschicht ist einfach und kostengünstig, die Einbrenntemperatur liegt mit 950°C in einem Bereich, den die Materialien unbeschadet überstehen.

4.3.3.2 Aufbau eines Wechselträgersystems



Abb. 166: Prototyp einer Trägerplatte mit aufgeklebtem und Draht-gebondetem Chip (Entwicklungsstufe) sowie angelöteten Steckkontakten.

Nachdem durch die Entwicklung eines einseitig aufgebauten Chips die Grundlage für die automatengerechte Integration des Chips in ein Gehäuse geschaffen war, wurde ein Konzept für ein preiswert herstellbares Gehäuse entwickelt, das Chip und Elektronik elektrisch miteinander verbindet, jedoch chemisch voneinander trennt. Die hermetische Kapselung des Sensors ist erforderlich, um einerseits aggressive Substanzen von der Elektronik fernzuhalten, andererseits aber auch um die zu analysierende Probe vor Ausgasungen der Elektronik zu schützen. Des Weiteren muss das Gehäuse einen Schutz vor mechanischen Einwirkungen und Umwelteinflüssen bieten und sollte zur Erhöhung der Wartungsfreundlichkeit gemeinsam mit dem Chip einfach austauschbar sein. Zu diesem Zweck ist die Schnittstelle zwischen der Elektronik und dem Sensorgehäuse als Steckverbindung ausgeführt worden.

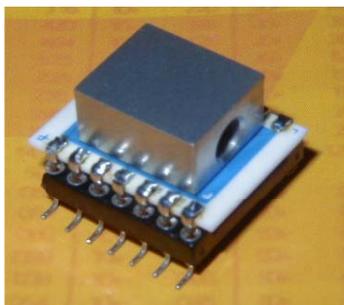


Abb. 167: Trägerkarte mit Edelstahlkappe zum Schutz des Chips vor mechanischen Beschädigungen und zur Abdichtung des Sensors gegen die Umwelt.

Die elektrische Anbindung der Sensor- und Heizelemente des Chips an die Elektronik erfolgt mittels Goldbonddrähten, die vom Chip auf eine Trägerplatte gebondet werden. Hierfür sind

auf der Trägerkarte Bondpads aufgebracht worden (Abb. 166). Die Bondpads sind über Silberpalladiumleitungen mit in der Hybridtechnik üblichen Steckkontakten verbunden. Die Kontakte werden in einen Sockel auf der Elektronikplatine gesteckt. Die Silberpalladiumkontakte wurden zum Schutz vor Umwelteinflüssen mit einem Dickschichtglas überzogen (Abb. 167). Die mechanische Fixierung des Chips auf der Trägerplatte erfolgt durch einen keramischen Kleber. Dazu werden in einem ersten Fertigungsschritt kleine Klebersäulen mit einem Durchmesser von etwa 1,6 Millimeter und einer Höhe von 1,5 Millimetern auf die Trägerkarte dispensiert und anschließend der Chip auf den Säulen abgesetzt (Abb. 166).

Es gibt eine Reihe Kleber, die in ihren thermischen und mechanischen Eigenschaften sehr gut an das Substratmaterial angepasst sind, allerdings ist ihre maschinelle Verarbeitung sehr aufwendig. Alle Kleber, die wir evaluiert haben, beginnen direkt nach dem Ansetzen mit der Kristallisation. Ihre Topfzeit ist sehr niedrig, so dass kurze Taktzeiten erforderlich sind, um ein Aushärten des Klebers in der Dispensernadel und das Verstopfen der Kanüle zu vermeiden. Darüber hinaus bildet sich an Luft innerhalb eines Zeitraumes von ca. 30 Sekunden eine Haut auf den Klebepunkten, so dass der zweite Klebepartner, der Chip, nicht richtig benetzt und keine stabile mechanische Verbindung gebildet wird. Diese Einschränkungen konnten durch den Einsatz spezieller Fertigungsautomaten umgangen werden, die sowohl eine Dispensstation als auch einen Bestückkopf enthalten. Der Dispenser setzt innerhalb von ca. zwei Sekunden die Klebersäulen und der Bestückkopf legt den Chip in einer weiteren Sekunde auf den Säulen ab. Die kurze Taktzeit verhindert die Kristallisation in der Nadel und die Hautbildung auf den Klebersäulen, so dass mit diesem Prozess gute Ergebnisse erzielt werden konnten.

Aufgrund der optimal aufeinander abgestimmten Materialeigenschaften, die in Tab. 21 zusammengestellt sind, sind die mechanischen Spannungen, die in dem Verbund Chip-Kleber-Träger bei der Betriebstemperatur von 300°C auftreten, äußerst gering. Es ergibt sich bei dieser Temperatur eine Ausdehnungsdifferenz von rechnerisch deutlich weniger als 0,27 µm für den MOGMA-Chip.

Tab. 21: Eigenschaften der Materialien für den Aufbau der Gehäuse von Mini-Chips (MOGMA)

Material	Thermische Ausdehnung	Wärmeleitung	Durchschnittliche / max. Partikelgröße
Platin	9,5 ppm/°C	71,6 W/mK	-
Gold		317 W/mK	-
Aluminiumoxidplatten	7,4 ppm/°C	24 W/mK	-
Zirkonoxidkleber	7,7 ppm/°C	0,5 W/mK	22/44

Die thermische Isolierung des Chips vom Substrat ist infolge der niedrigen thermischen Leitfähigkeit des Zirkonoxidklebers von 0,5 W/mK so gut, dass sich über die Klebepunkte bei einer angenommenen Heizleistung von einem Watt zwischen dem Chip und dem Träger eine Temperaturdifferenz von ca. 375 K ergibt [35]:

$$\Delta T = \frac{P \cdot \Delta l}{\lambda \cdot A} \approx 375 \text{ K} \quad \text{Gl. 4}$$

$$\text{mit } \lambda = 0.5 \text{ W / mK}, A = \sum A_{\text{Kleberpunkte}} = 8 \text{ mm}^2 \text{ und } \Delta l = 1,5 \text{ mm}$$

Das bedeutet, dass die thermischen Verluste durch die Klebung gering sind und in der Größenordnung der Verluste durch die Leitung über die Bonddrähte liegen. Mit einer angenommenen thermischen Leitfähigkeit des Goldes von 317 W/mK [36], 25 Bonddrähten mit einem Durchmesser von 30 µm und einer Bonddrahtlänge von 2 mm ergibt sich eine Temperaturdifferenz von 356 K über die Bonddrähte sowie eine Temperaturdifferenz von 182 K über die Parallelschaltung der Bonddrähte und Klebung.

Aufbau von Heizungsstrukturen im Dickfilmprozess

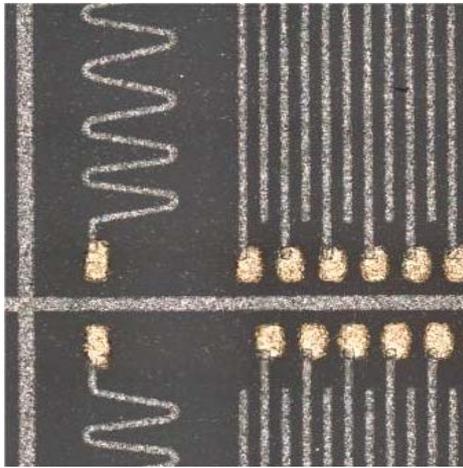


Abb. 168: Aufbau eines Sensordummys mit photosensitiven Dickfilmpasten. Die Heizmäander und die Segmentierungsstreifen für das Metalloxidfeld weisen eine Linienbreite von 50µm auf.

Neben dem Aufbau der Trägerkarten sind erste Versuche unternommen worden, die Heizungsstrukturen des Chips ebenso wie die Isolationsstruktur in Dickschichttechnik aufzubauen. Die klassische Siebdrucktechnik liefert allerdings nicht die Auflösung und die Reproduzierbarkeit, um Heizungsstrukturen für einen Mini-Chip mit Außenabmessungen von 2.67 mm x 3 mm aufbauen zu können. Alternativ zu den gesputterten Heizungsstrukturen wurde die Verarbeitung photosensitiver Platin-Dickfilmpasten evaluiert. Die ersten Ergebnisse sind sehr viel versprechend (Abb. 168), allerdings konnten die Strukturen bis zum Projektende nicht abschließend charakterisiert werden.

Qualitätssicherung

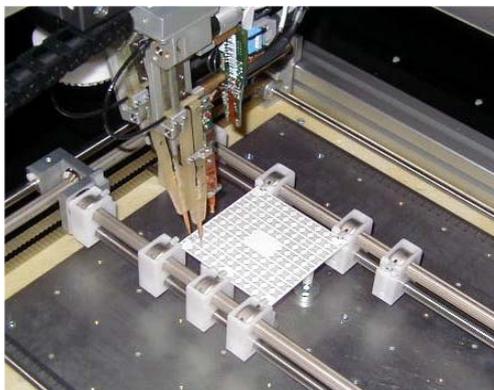


Abb. 169: automatische Charakterisierung der Widerstände der Heizmäander auf einer Flying-Needle-Probe.

Im Rahmen der Qualitätssicherung der Aufbau- und Verbindungstechnik sind die im Dickfilmprozess erstellten Heizungsstrukturen vollautomatisch auf einem Flying-Needle-Prober vermessen worden. Die Widerstandswerte geben Aufschluss über die Qualität und Reproduzierbarkeit des Fertigungsschrittes. Die ermittelten Widerstandsschwankungen der Heizmäander liegen im Rahmen der für den Dickfilmprozess üblichen Fertigungsschwankungen von ca. +/- 18%.

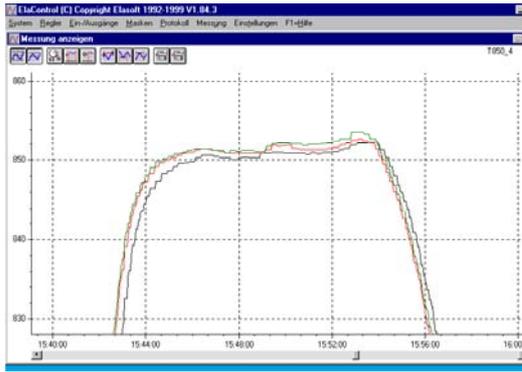


Abb. 170: Temperaturprofil (850°C) des Dickschichtofens in der Sinterzone, gemessen mit NiCrNi-Elementen.

Die Qualität der Isolationsschichten wird durch zwei Kenngrößen charakterisiert: einerseits muss die Schicht auf der gesamten Metalloxydfläche geschlossen sein, um Kurzschlüsse zu vermeiden, andererseits muss sie sehr eben sein, damit der nachfolgende Sputterprozess

reibungslos erfolgen kann. Die Güte der Isolationsschichten wird maßgeblich von der Qualität des Sinterprozesses beeinflusst, der eine homogene Luftzufuhr und ein konstantes Temperaturprofil erfordert.

Tab. 22: Testergebnisse zur Beurteilung der Zuverlässigkeit des Drahtbondprozesses

Material	AU-P_HTS 30 μ
nominale Reißlast	17 cN
Anzahl hergestellter Bonds	8500
Fehler beim Bonden	0
mittlere Reißlast der Bondverbindungen	13,5 cN
Standardabweichung	1,2 cN

Die Herstellung der elektrischen Kontakte mittels Golddrahtbonden lieferte bereits in einer sehr frühen Projektphase hervorragende Ergebnisse. Bemerkenswerterweise waren die Entwicklungsarbeiten für einen stabilen Bondprozess weniger aufwendig als die Suche nach einem bondbaren Dickschichtgold, auf dem die Bonddrähte angeschweißt wurden. Die Haftung des Goldes war bei einigen Pasten derart schlecht, dass in Zugversuchen das Pad mitsamt dem Draht vom Substrat gerissen wurde. Nach Optimierung der Legierung des Dickschichtgoldes ergaben sich die in Tab. 22 dargestellten ermittelten Reißlasten der Bonddrähte.

4.3.4 SAWMA: Mess-, Regel- und Kommunikationselektronik sowie Steuer- elektronik für das Anreicherungsmodul (Trap)

Das Sensor-Mini Array SAWMA besteht aus 8 SAW-Resonatoren, die auf einer Frequenz von 432 MHz schwingen. Sie sind mit unterschiedlichen Polymeren beschichtet, welche Moleküle individuell absorbieren und desorbieren. Bei der Anreicherung von Molekülen in einem Polymer ändert sich die Masse, und der Schwingkreis verstimmt sich infolge der veränderten Ausbreitungsgeschwindigkeit der Oberflächenwellen. Dementsprechend stellen sich auf den Sensoren Abweichungen von der Grundfrequenz ein, aus denen sich Signalmuster ableiten lassen, die qualitativ bzw. quantitativ bestimmten Analyten zugeordnet werden können.

Die messtechnische Aufgabe der Elektronik besteht in der Erfassung der Differenzfrequenz zwischen einem unbeschichteten und einem mit einem Polymer beschichteten SAW-Baustein, wobei die Thermostatisierung der SAW-Sensoren ebenso erforderlich ist wie bei den Metalloxidsensoren – wengleich auch bei Zimmertemperatur.

4.3.4.1 Elektronikaufbau

Abb. 171 zeigt schematisch den Aufbau des SAW-Sensorsystems SAGAS 5.0.

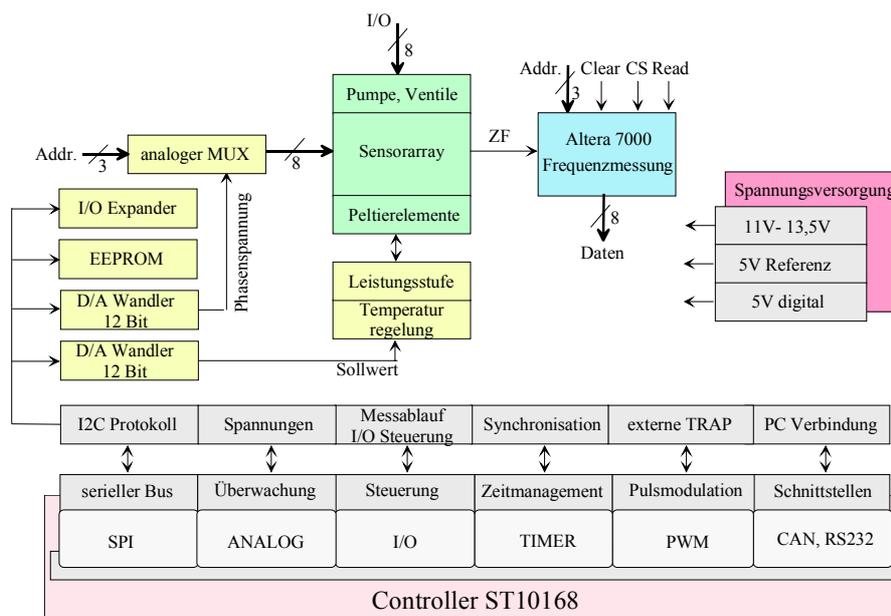


Abb. 171: Blockdiagramm des SAGAS 5.0-Systems

Das zentrale Steuerelement des Systems stellt wie auch bei der KAMINA ein Mikrocontroller vom Typ ST10F168 (167) dar. Er steuert und regelt alle für den Betrieb des Sensorkopfes erforderlichen Vorgänge, koordiniert die zeitlichen Abläufe der Messung, der Trap- und der Ventilsteuerung und überträgt die Daten an einen PC, wo sie einem Benutzer zur weiteren Auswertung zur Verfügung stehen.

4.3.4.2 Ansteuerung des Sensorkopfs und Auswertung der Signale

Die Ansteuerung der acht SAW-Resonatoren im Sensorkopf erfolgt seriell, indem nacheinander eine Phasenspannung auf den zu messenden SAW geschaltet wird. Durch die Phasenspannung wird der SAW zum Schwingen angeregt. Sie wird über einen 12-Bit DAC generiert und sensorspezifisch über einen analogen Multiplexer an den SAW angelegt (Abb. 171). Die hohe Genauigkeit der Phasenspannung garantiert einen stabilen Betrieb der SAW-Bauelemente im Arbeitspunkt der höchsten Sensitivität. Die Frequenzmessung kann zyklisch auf zwei Arten erfolgen. Der schnelle aber etwas ungenauere Betriebsmodus erfasst die Differenzfrequenz zwischen dem polymerbeschichteten und dem Referenz-SAW in 12,5 ms, der genauere Messmodus benötigt zur Ermittlung der Differenzfrequenz eines Sensors 100 ms. Wie im Blockschaltbild (Abb. 171) ersichtlich, erfolgt die Frequenzmessung in einem FPGA (Field Programmable Gate Array). Der FPGA-Baustein beinhaltet einen hochauflösenden Zähler, der die digitalisierten Schwingungen zählt. Dieses Konzept erlaubt die Erfassung von Differenzfrequenzen von bis zu 20 MHz.

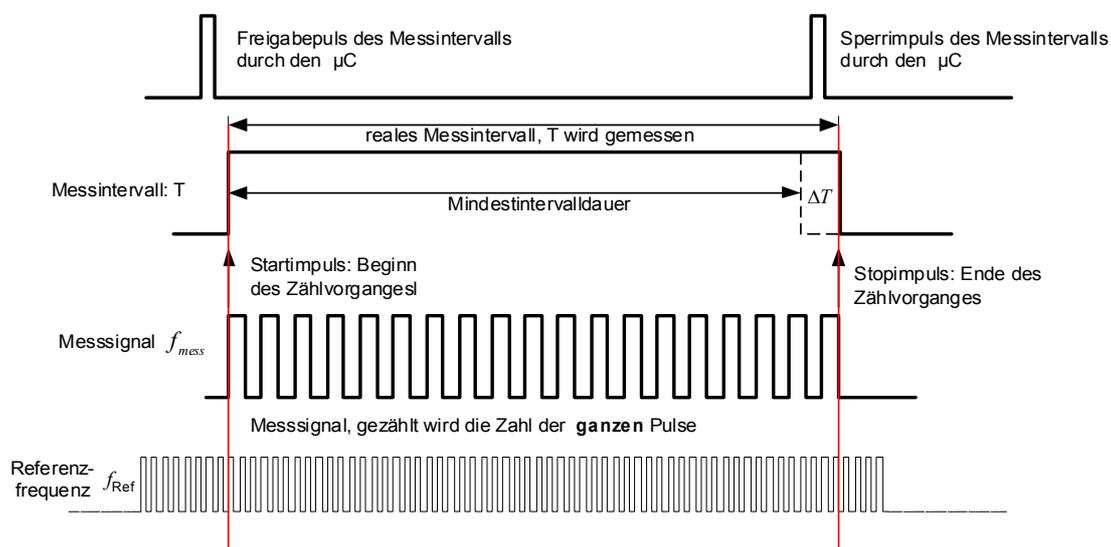


Abb. 172: Erläuterung der Funktionsweise eines „rechnenden Zählers“

Die Messfehler infolge von Abbruchfehlern der Torzeit können durch die Verwendung so genannter „rechnender Zähler“ gering gehalten werden. Darüber hinaus zeichnet sich diese Messtechnik durch eine hohe Frequenzauflösung aus, selbst wenn die Messzeiten kurz sind. Rechnende Zähler arbeiten mit einer Kombination aus Frequenz- und Periodendauermessung. Hierbei gibt das zu messende Signal den Start- und Stoppimpuls für die Frequenzzählung und bestimmt somit die Dauer der Messung. Während dieser Zeit werden alle Pulse des Messsignals gezählt. Nach Ablauf der Messzeit wird die Zählung mit dem Ergebnis n_{mess} durch den Stoppimpuls des Messsignals beendet. Die Messdauer ist bei dieser Art der Frequenzermittlung a priori nur mit einem Fehler ΔT der Periode des Messsignals bekannt, da es durch das Messsignal selbst erzeugt wird (Abb. 172).

Die Frequenz des Messsignals f_{Mess} ergibt sich mit $T = n_{\text{Ref}}/f_{\text{Ref}}$ zu:

$$\Rightarrow \underline{\underline{f_{\text{Mess}} = \frac{n_{\text{Mess}} \cdot f_{\text{Ref}}}{n_{\text{Ref}}}}} \quad \text{Gl. 5}$$

Der Fehler bei der Bestimmung der Signalfrequenz f_{Mess} beträgt mit $\Delta n_{\text{Mess}} = 0$:

$$\frac{\Delta f_{\text{Mess}}}{f_{\text{Mess}}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta f_{\text{Ref}}}{f_{\text{Ref}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta n_{\text{Ref}}}{n_{\text{Ref}}}\right)^2} \quad \text{Gl. 6}$$

Vorausgesetzt, es treten bei der Ermittlung von n_{Ref} keine Zählfehler auf, handelt es sich bei dem Term $\frac{\Delta n_{\text{Ref}}}{T \cdot f_{\text{Ref}}}$ um einen reinen Quantisierungsfehler mit $\Delta n_{\text{Ref, max}} = 1$. Der Fehler für das

Messsignal ist somit nur noch von der Genauigkeit des Referenzoszillators und der Länge des Messintervalls abhängig und nicht mehr vom Messsignal selbst. Dies bietet den entscheidenden Vorteil, dass das System allein durch die Auswahl eines geeigneten Referenzoszillators und der Festlegung der Messdauer an die Genauigkeits- und Geschwindigkeitsanforderungen der Applikation angepasst werden kann.

Im SAGAS-System 5.0 wird ein hochgenauer Referenzoszillator verwendet, so dass bei einer Messdauer von 100 ms und einer Signalfrequenz von 20 MHz eine maximale Abweichung von 2,5 Hz auftreten kann.

4.3.4.3 Thermostatisierung des Sensorkopfes

Der SAWMA-Sensorkopf ist wie auch der MOGMA-Chip temperaturabhängig. Das Absorptions- und Desorptionsverhalten der Polymere ändert sich ebenso wie die Schwingungsfrequenz der SAW-Bauelemente mit der Temperatur und führt zu einer Verringerung der Messgenauigkeit. Während der Temperaturgang der SAW-Resonatoren durch die differentielle Messung weitgehend kompensiert wird, kann der Fehler durch die Änderungen der Polymereigenschaften nicht kompensiert werden. Für die Messaufgabe ist unabdingbar eine Thermostatisierung bei Raumtemperatur vorzunehmen. Für die Temperierung des Sensorkopfes wird ein Peltierelement verwendet. Die Solltemperatur wird über einen 12 Bit D/A Wandler vorgegeben und mit einem analogen PI Regler im Peltierelement eingestellt (siehe Abb. 171). Im Laborbetrieb hat sich eine Betriebstemperatur von ca. 23°C bewährt, da die Betriebstemperatur des Sensorkopfes nahe bei der Umgebungstemperatur liegt. Der Regelbereich der Betriebstemperatur kann jedoch in Abhängigkeit von der Anwendung zwischen +5°C und +45°C eingestellt werden. Für den Betrieb des Peltierelementes ist ein leistungsfähiges Netzteil erforderlich, da kurzfristig über 40 Watt Leistung erforderlich sind. Im thermischen Gleichgewicht reduziert sich die Leistungsaufnahme auf ca. 6 Watt.

4.3.4.4 Steuerung der fluidischen Komponenten

Im SAGAS-System befinden sich verschiedene fluidische Komponenten, die vom Mikrocontroller aus gesteuert werden. Neben der in ELMINA entwickelten Gasanreicherungs-einheit (TRAP) werden Ventile geschaltet und Pumpen gesteuert (siehe Abb. 171).

4.3.4.5 Systemsteuerung

Die funktionelle Steuerung des Gesamtsystems SAGAS 5.0 erfolgt durch einen externen PC mit Hilfe der RS232-Schnittstelle oder über den CAN-Feldbus. Die Implementierung dieser Schnittstellen ist identisch zur KAMINA III. Dies ermöglicht eine einfache Integration der Elektronik beider Sensorsysteme im Kombigerät SAMONA.

4.3.5 SAWMA: Entwicklung eines miniaturisierten Sensorkopfes mit integrierter analoger HF-Elektronik

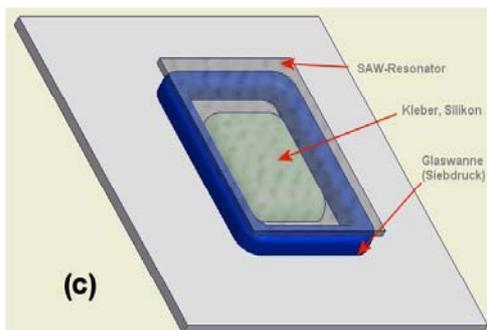
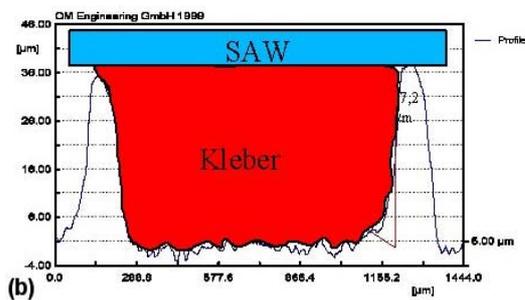
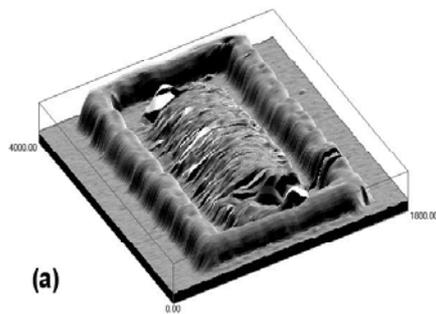


Abb. 173 (a): Höhenprofilaufnahme eines Glasrahmens, in den Silikonkleber dispensiert wurde.

(b): Querschnitt durch das Profil – der Kleber in der Mitte ist geringfügig höher als das Glas am Rand

(c): Schematische Darstellung der Klebung - der Deckel (SAW-Sensor) dichtet den Kleber in der Wanne zum Gas hin ab.

Ziel der Aufbau- und Verbindungstechnik für die SAWMA-Sensorköpfe war die Entwicklung eines miniaturisierten Sensorkopfes, bei dem die zur Ansteuerung und Auswertung der SAW-Elemente erforderliche analoge HF-Elektronik möglichst nahe bei den Resonatoren sitzt. Das ursprüngliche Konzept sah vor, die SAW-Resonatoren auf einen keramischen Träger zu kleben und den elektrischen Anschluss an die Elektronik durch Drahtbonds herzustellen.

Für die Klebung wurde ein stark quervernetzter Silikonkleber verwendet, der kommerziell für die Montage von SAW-Filterbausteinen in Handys verwendet wird. Er härtet extrem spannungsarm und ohne auszugasen aus. Die Wechselwirkung zwischen dem Analyten und dem Kleber

sollte durch eine „gekapselte“ Klebung minimiert werden. Hierzu wurde auf dem Keramikträger eine kleine Glaswanne im Siebdruckverfahren aufgebracht, in die maschinell gerade soviel Kleber eingebracht wird, dass der SAW-Chip ausreichend benetzt ist, der überschüssige Kleber jedoch in die Wanne und nicht nach außen gedrückt wird. Die Wanne wird dann von dem Chip nahezu hermetisch abgeschlossen (Abb. 173).

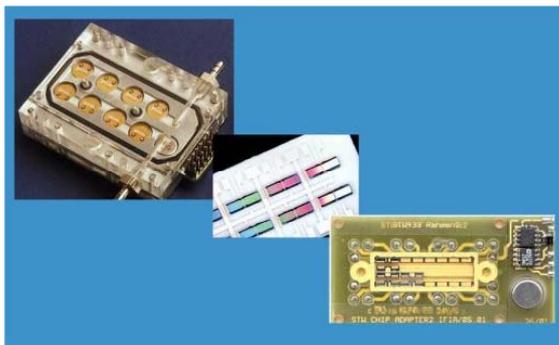


Abb. 174: von links nach rechts: Sensorkopf zu Beginn von ELMINA, Sensorkopf auf Keramikträger – Zwischenschritt, Sensoren in Flip-Chip Technik auf der Leiterplatte.

Die Untersuchungen der gassensorischen Eigenschaften im IFIA haben ergeben, dass die Wechselwirkungen zwischen dem Analyten und dem Kleber im Vergleich zur Aufbautechnik ohne Wanne deutlich reduziert sind, jedoch nicht vollständig vermieden werden können. Nachdem das IFIA im weiteren

zuletzt nicht vollständig vermieden werden können. Nachdem das IFIA im weiteren

Projektverlauf den Nachweis erbringen konnte, dass die SAW-Sensorsignale kapazitiv ein- bzw. ausgekoppelt werden können, wurde auf die Drahtbondtechnik und das Kleben gänzlich verzichtet und die SAWs in Flip-Chip Technik auf einen in eine Leiterplatte eingebrachten Fluidkanal platziert. Die „geflippte“ Montage ermöglicht zudem eine direkte Temperierung der SAWs mit geringen thermischen Verlusten, so dass auch die Verwendung teurerer keramischer Substrate nicht mehr erforderlich war.

Die analoge HF-Elektronik wird gemäß Abb. 174 auf der Rückseite der Leiterplatte, den SAW-Resonatoren gegenüberliegend montiert.

4.3.6 SAMONA: Mess-, Regel- und Kommunikationselektronik für das Kombigerät

Ein wesentliches Ziel des Projektes ELMINA war der Aufbau eines Gassensorsystems, das den simultanen Betrieb von Metalloxidsensor-Arrays und SAW-Sensorfeldern ermöglicht. Mit diesem Gerät – der SAMONA – wurden die Sensornetze zur Überwachung von Produktionsstätten und Gebäuden aufgebaut. In verschiedenen Applikationen konnte mit Hilfe der SAMONA nachgewiesen werden, dass sich MOX- und SAW-Sensoren hinsichtlich ihrer analytischen Eigenschaften ergänzen und die Kombination der beiden Gassensorsysteme deutlich selektiver und sensitiver ist als die KAMINA und SAGAS allein (siehe Kap. 4.1.4).

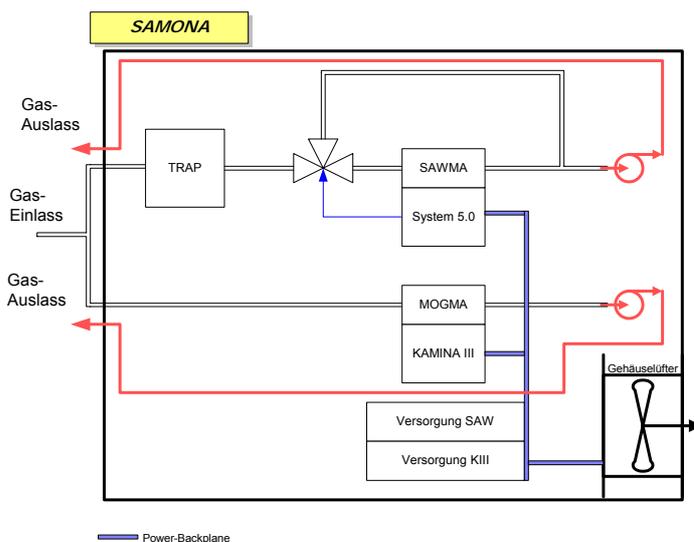


Abb. 175: Blockschaltbild der SAMONA-„Kombinase“

Das ursprünglich vorgesehene hybride Aufbaukonzept der SAMONA sah vor, beide Sensorarrays auf einem keramischen Träger direkt in einem Fluidkanal zu integrieren. Aufgrund der Weiterentwicklung der Aufbauttechnologie des SAW-Sensorkopfes (siehe Kap. 4.3.5) sowie der Entwicklung einer Gasanreicherungs- und Gasreinigungseinheit (TRAP) für

das SAGAS-Modul wurde von dem hybriden Aufbau Abstand genommen. Stattdessen wurden die KAMINA III und das SAGAS 5.0 um eine gemeinsame Probenahme erweitert und in einem Gerät zusammengeführt (Abb. 175 und 176).

4.3.6.1 Aufbau der SAMONA

Die SAMONA besteht aus einem SAGAS 5.0-System und einer KAMINA III, die zusammen mit den Modulen zur Spannungsversorgung in einem 19“ Gehäuse montiert sind. Über fluidische Zu- und Abgänge an der Stirnseite der SAMONA können beide Sensorarrays gleichzeitig mit einem Analyten beprobt werden. Alle elektrischen Anschlüsse befinden sich auf der Geräterückseite. Die SAMONA wird direkt aus der Netzleitung mit einer Wechselspannung von 230V, 50 Hz betrieben.



Abb. 176: SAMONA-System mit SAGAS 5.0-Einschub links, KAMINA III in der Mitte und den Versorgungseinheiten rechts

Der Betrieb der SAMONA ist auf den Einsatz als Netzwerk-Client beschränkt. Den Server bildet ein Leitstellenrechner, der die SAMONAs mit Hilfe der am IPE unter Java entwickelten Software ICE steuert. Zu diesem Zweck sind die

Geräte untereinander über den CAN-Feldbus miteinander verbunden. Der Leitreechner überträgt die Steuer- und Regelparameter, initiiert die Probenahme und fordert die Messdaten des MOGMA und SAWMA an, um sie zu verarbeiten. Für Firmwareupdates sind die RS232-Schnittstellen der Einzelgeräte auf der Rückseite des Gerätes zugänglich. Das Gesamtsystem ist in Abb. 176 dargestellt. Für den Einbau des SAGAS 5.0 und der KAMINA III wurden mechanische Halterungen konstruiert, damit die Geräte einen sicheren Halt im Gehäuse haben. Ferner wurde die Entwicklung einer neuen Sensorhaube für die KAMINA erforderlich, die einerseits Sensor und Elektronik hermetisch voneinander trennt und andererseits keine mechanischen Verspannungen in die Platine einbringt.



Abb. 177: SAGAS 5.0 und KAMINA III als Einschubkomponenten für ein 19“ Gehäuse.

Durch das spezielle Design der Adapter und des Gehäuses sind die Geräte steckbar, wodurch die Pflege und Wartung des Gesamtsystems erheblich erleichtert wird (Abb. 177).

4.3.6.2 Thermisches Verhalten der SAMONA

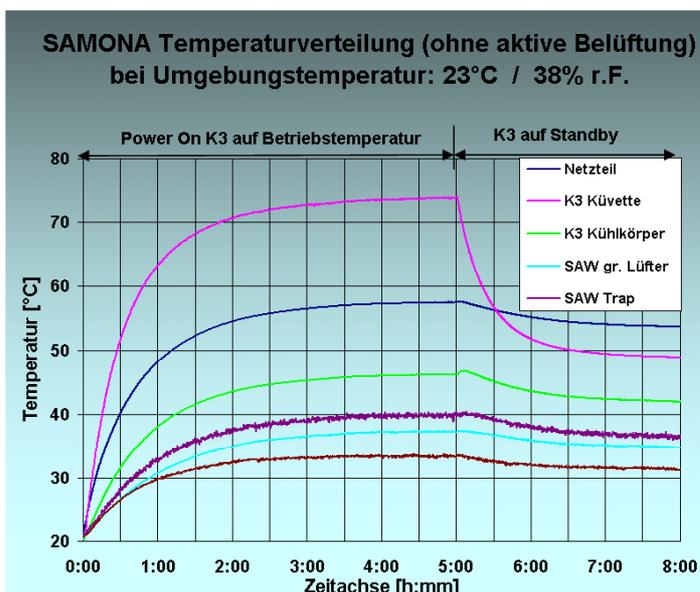
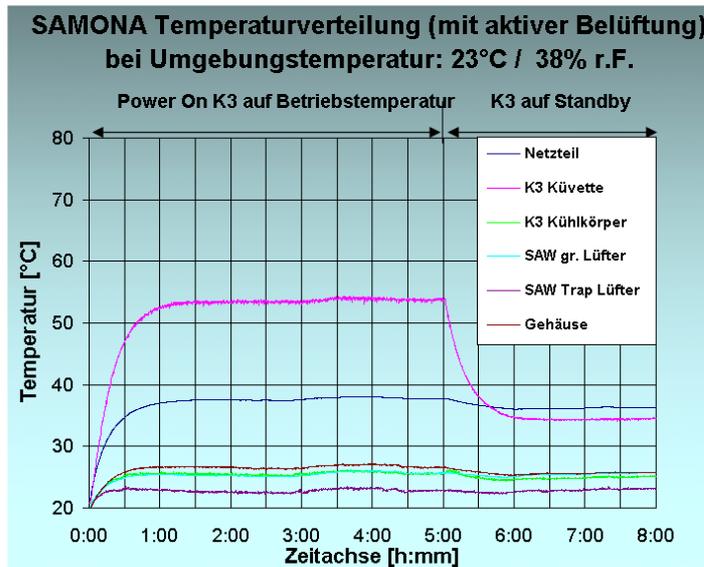


Abb. 178: Temperaturverteilung an verschiedenen Punkten innerhalb der SAMONA ohne aktive Lüftung.

Die SAMONA setzt auf kleinstem Raum eine hohe elektrische Leistung um, die zum größten Teil in Wärme umgewandelt wird. Die wesentlichen Wärmequellen sind der auf 300°C geheizte MOGMA-Chip sowie der SAWMA-Sensorkopf, der mittels eines Peltier-Elements gekühlt wird. Darüber hinaus benötigt die Trap während der Desorptionsphase eine große Leistung,

um das angereicherte Gas aus dem Speichermedium auszuheizen. Abb. 178 zeigt das Temperaturverhalten der SAMONA an verschiedenen Messstellen unter der Voraussetzung, dass die Pumpe der KAMINA ausgefallen ist und die Sensorhaube durch den turbulenten Gasstrom nicht mehr aktiv gekühlt wird. Die Temperatur auf der Sensorhaube der KAMINA (Kurve K3 Küvette) steigt auf über 70°C an, was eine Erhöhung der Temperatur im Inneren des SAMONA-Gehäuses nach sich zieht. Aus der erhöhten Umgebungstemperatur folgt zwangsläufig, dass der SAWMA-Sensorkopf eine höhere Leistung zur Thermostatisierung benötigt, die Netzteiltemperatur steigt an. Die ursprüngliche Annahme, dass der Lüfter des

SAWMA-Sensorkopfes allein ausreichen würde, um die Temperatur im Gehäuse der SAMONA auf dem Umgebungsniveau zu halten, bestätigte sich nicht, wie durch die



Messungen (Abb. 178) belegt wurde. Ein zusätzlicher Lüfter wurde in das Gehäuse eingebaut und reduziert die Temperatur im Innenraum der SAMONA um über 20°C (Abb. 179). Die Temperaturbilanz verbessert sich nochmals deutlich, sofern die Pumpe der KAMINA eingeschaltet ist und die Sensorhaube durch den Gasstrom aktiv gekühlt wird.

Abb. 179: Temperaturverteilung an verschiedenen Punkten innerhalb der SAMONA mit aktiver Lüftung

Mit der SAMONA steht ein leistungsfähiges Gasanalyse-System zur Verfügung, das flexibel und zuverlässig arbeitet. Es ist zudem klein, portabel und kann aufgrund seiner Netzwerkfähigkeit ideal zur Überwachung von Gebäuden und Produktionsstätten genutzt werden.

4.3.7 Anbindung der SAMONA ans Sensornetz und Softwareentwicklung zur Gebäude- und Produktionsstättenüberwachung

4.3.7.1 MOGMA und SAWMA: Software zur Steuerung der Mess- und Regelelektronik

Einführung

Bei der Neuentwicklung der ELMINA-Elektroniken wurde von Anfang an darauf geachtet, dass möglichst viele elektronische Funktionen in der KAMINA und im SAGAS-Gerät in der technischen Realisierung übereinstimmen. Die in weiten Bereichen einheitliche Elektronik reduziert die Kosten und vereinfacht den Test und die Inbetriebnahme der Systeme.

Die Arbeiten an der Hardware wurden von der Entwicklung einer neuen Betriebssoftware begleitet, die in großen Teilen für beide Systeme nur einmal erstellt werden musste, da die Hardware-nahen Funktionen die an beiden Geräten angeschlossene Peripherie in gleicher Weise ansprechen kann. Darüber hinaus konnte ein gemeinsames Betriebssystem für die beiden Geräte erstellt werden, da beide durch einen Mikrocontroller vom Typ ST10F168 (ST10F167) gesteuert werden.

Die Betriebssoftware, welche die KAMINA und SAGAS steuert, basiert auf einem „Event-Handler“, der zeit- und ereignisgesteuert die Mess-, Steuerungs- und Regelaufgaben der Geräte zeitlich und logisch koordiniert. Der Event-Handler stößt in Abhängigkeit des Systems, in dem er arbeitet, die erforderlichen Steuer-, Regel- und Messereignisse an und steuert über die interne Peripherie des Mikrocontrollers die angeschlossene Hardware.

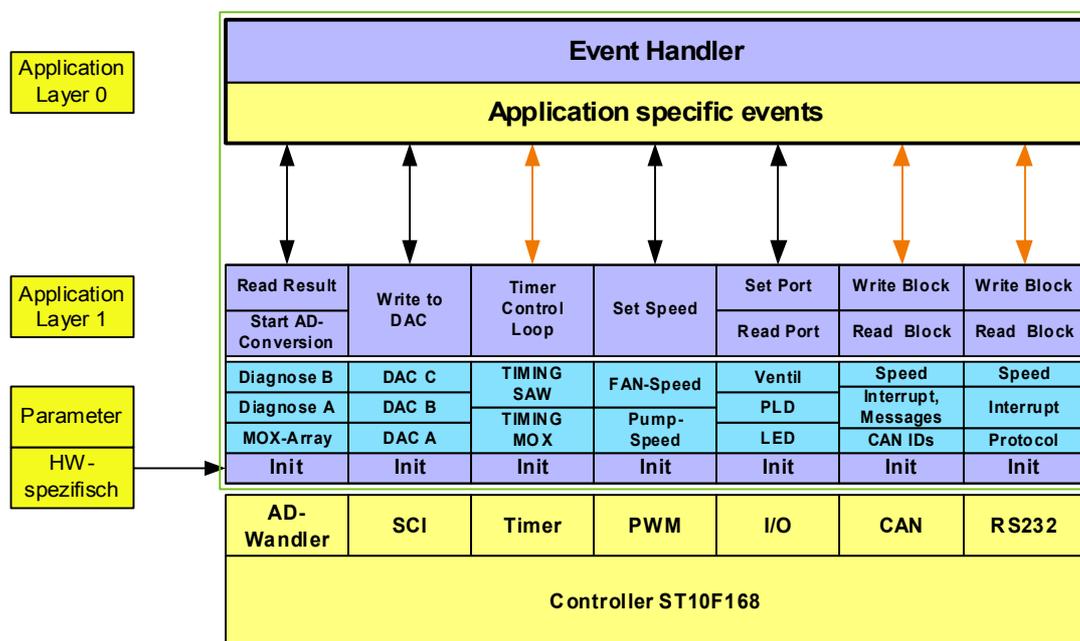


Abb. 180: Grobe und vereinfachte Übersicht der Organisation der Betriebssoftware für die KAMINA und SAGAS. Das Fundament bildet der Controller, auf dem die Software (umrandet) betrieben wird. Alle dunkel unterlegten Funktionen sind geräteunabhängig und für beide Geräte identisch. Teile des Event-Handlers (hell unterlegt) und die an die Funktionen übergebenen applikationsspezifische Parameter sind problemorientiert implementiert worden.

Das Betriebssystem wie auch der Zugriff auf die Controllerperipherie wurden in einem standardisierten Modul umgesetzt. Die applikationsspezifischen Aufgaben der Geräte, die je nach Gerätetyp in die Betriebssoftware eingebunden werden, sind in andere Module gekapselt.

Der Quellcode wurde unter der Programmiersprache C erstellt. Die Fehlersuche, die Kontrolle der Funktionalität und die Inbetriebnahme der Software wurden mit Hilfe eines In-Circuit Emulators der Firma Hitex durchgeführt.

Funktion des Betriebssystems

Der Event-Handler des Betriebssystems kennt zwei übergeordnete Ereignisse, die den Programmablauf auf der obersten Ebene definieren. Dies sind Zeit- und Kommunikationsereignisse. Die Zeitereignisse steuern den internen logischen und zeitlichen Ablauf aller Funktionen, die zum Betrieb der Gassensoren erforderlich sind. Dazu zählen:

- die Temperaturmessung
- die Einstellung der Temperatur im Sensorkopf/Chip
- die Vermessung der Sensorelemente
- die Eigendiagnose

Kommunikationsereignisse steuern die Datenübertragung zwischen dem PC und dem ELMINA-Gerät. Sie fragen die Messdaten ab und setzen neue Betriebsparameter.

Kommunikationsereignisse

Alle ELMINA-Komponenten (KAMINA, SAGAS) verfügen über zwei getrennte Kommunikationsschnittstellen. Für Test, Inbetriebnahme und Firmwareupdate steht eine einfache Punkt zu Punkt Verbindung in RS232-Technik zur Verfügung. Für Messungen und Installation eines Netzwerkanschlusses ist ein Feldbusanschluss in CAN-Ausführung integriert. Die Implementierung dieser Software ist in allen ELMINA-Komponenten identisch.

4.3.7.2 Punkt-zu-Punkt Kommunikation

Test, Inbetriebnahme und Firmwareupdate der ELMINA-Einzelgeräte erfolgt mit einer einfachen Punkt zu Punkt Verbindung in Form einer RS232-Schnittstelle. Das Übertragungsprotokoll bietet über einen ASCII-Stream hinaus eine erhöhte Datensicherheit, einen Schichtaufbau nach dem ISO/OSI-Referenzmodell und einen protokollgestützten Datenfluss. Zudem ist das Übertragungsprotokoll für die Abarbeitung in dem Event-Handler des Betriebssystems des μ Controllers optimiert worden.

Die Kommunikation wird ähnlich dem ISO/OSI-Referenzmodell (ISO IEC 7498-1:1994) in verschiedene Schichten aufgeteilt. Da in den ELMINA-Geräten jedoch lediglich eine Master (PC) – Slave (ELMINA)–Verbindung erforderlich ist, kann auf die Schichten 3 bis 6 des Referenzmodells verzichtet werden.

Physikalische Ebene der RS232-Verbindung

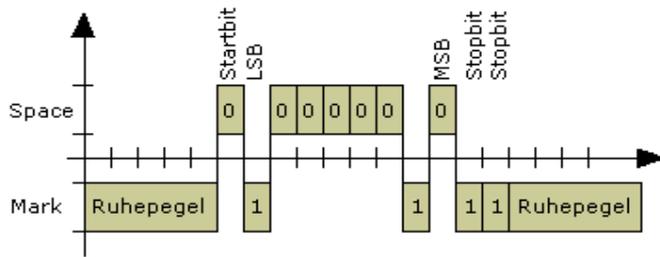


Abb. 181: RS232-Übertragungsprotokoll, dargestellt ist das Zeichen "A" = 01000001

Die physikalische Ebene der Punkt zu Punkt Verbindung entspricht der RS232-Norm, welche die serielle Verbindung zwischen einem Daten-

endgerät und einer Datenübertragungs-Einrichtung mit ihren elektrischen und mechanischen Eigenschaften beschreibt. Bei der RS232-Schnittstelle werden die einzelnen Datenbits eines Zeichens nacheinander als Spannungszustände über eine Sende- bzw. Empfangsleitung übertragen. Einer logischen "1" entspricht dabei ein negativer Spannungspegel von -15..-3V, einer logischen "0" dagegen ein positiver Spannungspegel von +3..+15V bezogen auf die gemeinsame Signalmasse.

Übertragungsparameter

Das RS232-Protokoll verwendet eine asynchrone serielle Bitübertragung, wobei die Synchronisation durch Start-/Stopbits bei jedem Zeichen neu durchgeführt wird. Jedes Byte der ELMINA-Geräte beginnt mit einem Startbit. Ihm folgen acht Datenbits, die in aufsteigender Reihenfolge gesendet werden. Dann folgen das gerade Paritätsbit und das Stopbit. Die Übertragung erfolgt halbduplex mit einer Übertragungsrate von 19200 Baud.

Übertragungssicherung

Die Übertragungssicherheit wird über die Paritätsbits, die Checksumme und die Längensicherung realisiert. Dadurch wird eine Hamming-Distanz von 4 erreicht, d.h. bei Fehlerbursts werden 3 Bitfehler innerhalb des Telegramms mit Sicherheit erkannt.

Telegrammformate

Folgende Telegrammformate werden für die Übermittlung von Daten und Parametern zwischen dem PC und den ELMINA-Geräten verwendet:

Einzelzeichen	Kurzsatz	Steuersatz	Langsatz
Start = 0x4F	Start = 0x45	Start = 0x45	Start = 0x45
	Length1 = 0	Length1 = 1	Length1 = n
	Length2 = 0	Length2 = 1	Length2 = n
	Checksum = 0	Befehlsfeld	Befehlsfeld
		Checksum	Nutzdaten (1..254)
			Checksum

Beschreibung der Telegrammformate

Einzelzeichen: Dieses Format besteht aus einem einzelnen Zeichen, dem 0x4F („O“ ASCII) und dient zur Bestätigung von Nachrichten.

Kurzsatz: Dieses Format mit fester Länge beginnt mit dem Startzeichen 0x45 („E“ ASCII), gefolgt von den beiden Längefeldern und der Checksumme. Dieses Telegramm entspricht einem Langsatz ohne Applikationsdaten und dient dem Verbindungstest.

Steuersatz: Der Steuersatz besteht aus 5 Byte und beginnt mit dem Startzeichen 0x45 („E“ ASCII). Er enthält neben den beiden Längefeldern noch eine Befehlsfeld und die Checksumme. Der Steuersatz entspricht einem Langsatz ohne Nutzdaten.

Langsatz: Der Langsatz ist in seiner Länge variabel. Er beginnt mit dem Startzeichen („E“ ASCII), enthält die beiden Längfelder, das Befehlsfeld, bis zu 254 Nutzbytes und die Checksumme.

Übertragungsprotokoll des RS-232 Interface zur ELMINA

Byteorientiertes Protokoll in zwei Schichten. Datensicherheit: Hammingdistanz 4. Die maximale Länge beträgt 259 Byte. Jedes Byte setzt sich aus einem Start-, acht Daten-, einem Parity- und einem Stoppbit zusammen (Parity = Even).

Layer 1 hat die Aufgabe, die Identifizierung, die Länge und die Integrität des Telegrammes sicherzustellen. Layer 2 enthält den Befehl und dessen Argumente.



Start	ASCII "E"	
Length 1	Anzahl der Bytes des Layer 2 (0 ... 255)	
Length 2	Wiederholung von Length 1	
Befehl	1. ASCII "A" Messwerte SAW:	Senden der Messwerte SAW
	2. ASCII "B" Parameter SAW:	Senden der Betriebsparameter SAW
	3. ASCII "C" Status SAW:	Auslesen der Betriebsparameter SAW
	4. ASCII "D" Daten:	Auslesen der Messwerte
	5) ASCII "F" Firmware:	Firmware Update
	6) ASCII "M" Messwerte MOX:	Senden der Messwerte MOX
	7) ASCII "N" Neuro:	Senden der neuronalen Netze
	8) ASCII "P" Parameter MOX:	Senden der Betriebsparameter MOX
	9) ASCII "S" Status MOX:	Auslesen der Betriebsparameter MOX
Nutz x	0 .. 254 Byte binäre Anwenderdaten	
Checksumme	Byteweise Addition aller Byte des Layer 2 mit abschließender Modulo 256 Division	

Abb. 182: Übersicht über den Aufbau des Übertragungsprotokolls des RS232-Interfaces zu den ELMINA-Geräten

Kommunikationsablauf

Jede gültige Übertragung vom Master zum Slave wird sofort mit einer Einzelzeichenquittung beantwortet. Enthält die Übertragung des Masters den Befehl, mit Daten zu antworten, folgt der Einzelzeichenquittung nach einer gewissen Reaktionszeit ein Telegramm mit ELMINA-Daten. Sollte die Anfrage des Masters fehlerhaft übertragen worden sein, sendet der Slave keine Quittung. Der Master kann in diesem Fall nach Verstreichen der maximalen Reaktionszeit die Übertragung noch zweimal wiederholen. Hat der Master nach insgesamt drei

Versuchen keine Quittung bekommen ist die Übertragung gescheitert und der Benutzer muss darüber informiert werden.

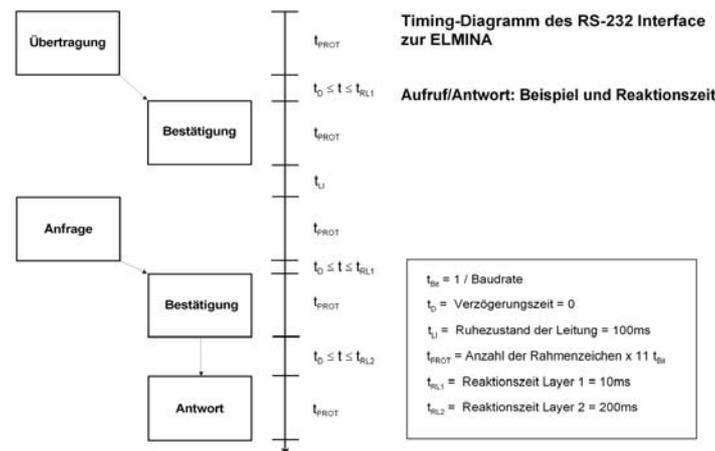


Abb. 183: Timing-Diagramm des RS232-Interfaces zur ELMINA

Anwendungsebene, Befehls- und Datenübertragung

Die Übertragung von Befehlen und Daten erfolgt auf der Anwendungsebene (Layer 2 in Abb. 182). Die Daten entsprechen hinsichtlich Aufbau, Bezeichnung, Reihenfolge, Format, Einheit und Einheitenmultiplizierer den internen Datenformaten der beiden ELMINA-Komponenten.

4.3.7.3 Feldbusanbindung

Die Notwendigkeit der Feldbusanbindung für Gebäude- und Produktionsstättenüberwachung wurde bereits oben erörtert. Zur Kommunikation der ELMINA-Geräte über den CAN-Bus verfügt jeder Busteilnehmer über zwei CAN-Anschlüsse, die ein T-Stück bilden. Sie sind CiA DS 102 konform als SUB-D 9 Stecker und Buchse ausgeführt. Die Übertragungsrate wurde auf 250 kBaud festgelegt. Somit lassen sich Busausdehnungen von bis zu 250m realisieren.

Die Daten der Netzteilnehmer werden einem Auswerterechner (Gateway) übermittelt, der die Daten vorverarbeitet und sie einem weiteren Rechner im IAI über das LAN (TCP/IP über Ethernet) zur endgültigen Auswertung zur Verfügung stellt.

Verbindungsebene

Kernstück der Implementierung ist der integrierte CAN Controller im 168er (167) Mikrocontroller. Zusammen mit dem Transceiver-Baustein 80C250 wird die Konformität zu ISO 11898 sichergestellt.

Anwendungsebene

Die Anwendungsschicht ist eine Eigenentwicklung des IPE. Sie ermöglicht die Kommunikation des Gateway-Knotens mit bis zu 49 SAMONAs bzw. 99 Einzelgeräten. Es wurden drei Funktionen umgesetzt: Auslesen der Messdaten und der Parameter aller ELMINA-Geräte und programmieren der Betriebsparameter eines bestimmten ELMINA-Gerätes. Die ELMINA-Geräte verschicken ihre Daten nur auf Anforderung. Diese wird vom Gateway-Knoten in der Art eines Timetriggers generiert (kurzes CAN-Telegramm mit ID = 0 für Messdaten oder ID = 100 für Parameter). Die Datenübertragung über den CAN-Bus entspricht vom Aufbau her prinzipiell der RS232-Übertragung.

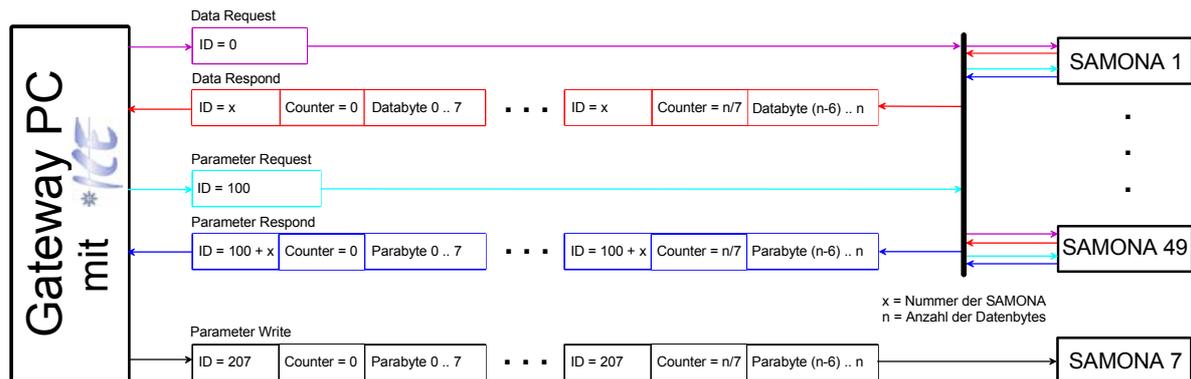


Abb. 184: Aufbau des Feldbusses mit Internetanbindung über den Gateway-PC

Die ID der Antwort ergibt sich aus der Summe der ID der Datenaufforderung und der CAN-Adresse des jeweiligen ELMINA-Gerätes. Auf diese Weise kann das Gateway den Absender der Daten erkennen. Die Daten selbst werden in sieben Byte große Blöcke geteilt und mit einem vorgestellten „Blockzähler-Byte“ in n Telegrammen verschickt. Da der Zeitpunkt und die Geschwindigkeit, mit der die ELMINAs antworten müssen, nur insofern festgelegt sind, dass die Übertragung innerhalb einer Sekunde abgeschlossen sein muss, hat das Gateway anschließend die Aufgabe, die eingetroffenen Telegramme nach ELMINA und Blockzähler zu sortieren, auf Vollständigkeit und Integrität zu testen und die Daten neu zusammen zu setzen. Das Schreiben von Betriebsparametern wird durch die Summe der ID = 200 und der CAN-Adresse der ELMINA angezeigt. Aufbau, Stücklung und Blockzähler sind dabei identisch zur Datenanforderung. Die adressierte ELMINA speichert die Datentelegramme in einem Zwischenspeicher und erst nachdem der gesamte Parameterblock empfangen wurde, wird er übernommen und das Gerät mit diesen Parametern neu initialisiert. Die einzelnen Telegramme werden von ELMINA nicht bestätigt. Zur Verifikation einer erfolgreichen Datenübertragung muss das Gateway die Betriebsparameter aus dem ELMINA-Gerät zurücklesen.

4.3.7.4 Anwendungsspezifische Software für das KAMINA-System

Einführung

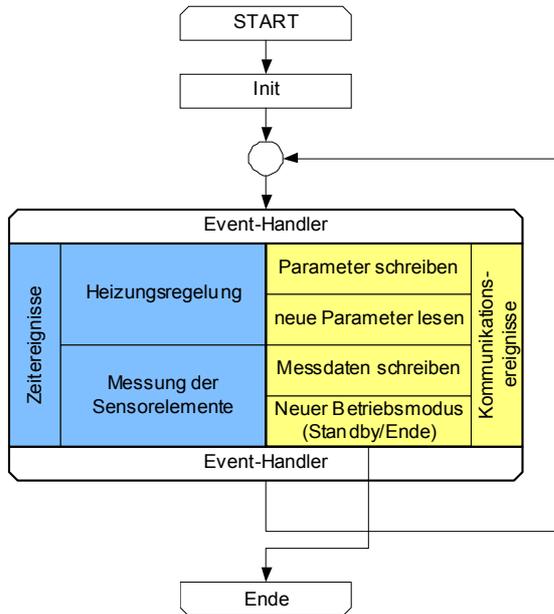


Abb. 185: Programmablauf auf oberster Softwareebene

Direkt nach dem Systemstart initialisiert die Mikrocontrollersoftware die KAMINA und versetzt sie in einen Ruhezustand. In der Initialisierungsroutine werden die Peripherie des Controllers konfiguriert und die applikationsspezifischen Parameter für den Event-Handler gesetzt. Der Event-Handler der KAMINA reagiert wie oben beschrieben auf Zeit- und Kommunikationsereignisse. Zu den spezifischen zeitlichen Ereignissen der KAMINA zählen die Kontrolle der Heizungsregelung und die Messwerterfassung, Kommunikationsereignisse treten bei externen Anforderungen des Parameterblockes oder der Messdaten bzw. bei der Übermittlung neuer Betriebsparameter für das System auf.

nen Anforderungen des Parameterblockes oder der Messdaten bzw. bei der Übermittlung neuer Betriebsparameter für das System auf.

Heizungsregelung

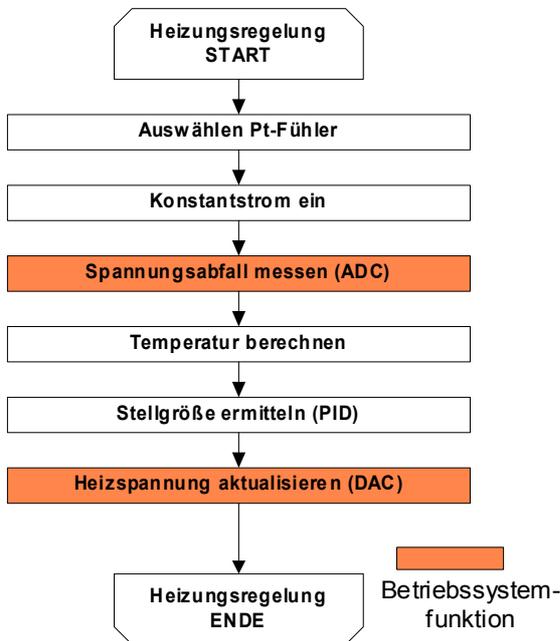


Abb. 186: Ablaufdiagramm der Heizungsregelung

Die Heizungsregelung hat die höchste Priorität im System, da die Temperatur einen signifikanten Einfluss auf die Messwerte hat und konstant gehalten werden muss. Sie wird in äquidistanten Zeitintervallen aufgerufen, kann alle Prozesse unterbrechen, aber nicht selbst unterbrochen werden. Der Heizungsregelalgorithmus ermittelt zunächst die Temperatur auf der Chipoberfläche, indem der Widerstand der Pt-Elemente erfasst wird. Die Differenz der realen Oberflächentemperatur und der vorgegebenen Solltemperatur dient einem im Mikrocontroller implementierten digitalen PID-Regler als Eingangsgröße zur Heizungsregelung. Die

im Regler ermittelte Stellgröße wird über die DACs in die Heizungs mäander gespeist (Abb. 186).

Messwerterfassung

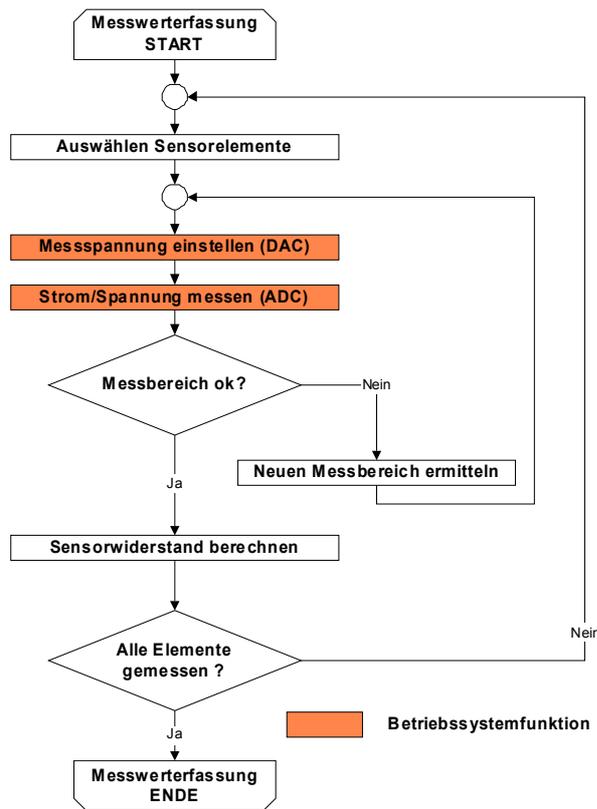


Abb. 187: vereinfachtes Ablaufdiagramm zur Ermittlung der Widerstandswerte der Sensorelemente

Die Erfassung der Widerstandswerte der MOX-Sensorelemente wird zyklisch jede Sekunde durch den Event-Handler ausgelöst, wobei die Abfrageperiode durch den Benutzer über den Gateway-PC einstellbar ist. Zur Vermessung aller Sensorelemente werden immer vier einzelne Elemente gleichzeitig (bei der KAMINA IV zwei Elemente) an die Messspannung gelegt und der Strom durch den Sensor mit dem AD-Wandler des Controllers ermittelt. In Abhängigkeit des ermittelten Spannungswertes wird der Messbereich durch den Controller umgeschaltet oder der Widerstand des Sensorelementes ermittelt. Nach der Ermittlung der

Widerstandswerte aller vier Sensoren werden die nächsten vier Elemente vermessen (Abb. 187).

Eigendiagnose

Die Eigendiagnose wird nicht als eigenes Ereignis vom Event-Handler bedient. Sie ist vielmehr in die verschiedenen Messfunktionen integriert, um die Plausibilität der Erfassung der Messgrößen direkt während der Messung zu überprüfen.

Aktorregelung

Die fluidischen Aktoren werden durch Setzen der Parameter eines Puls-Weiten-Modulierten Ausgangsports des Mikrocontrollers nach dem Kommunikationsereignis „Neue Betriebsparameter“ entsprechend den Benutzervorgaben eingestellt.

4.3.7.5 Anwendungsspezifische Software für SAGAS

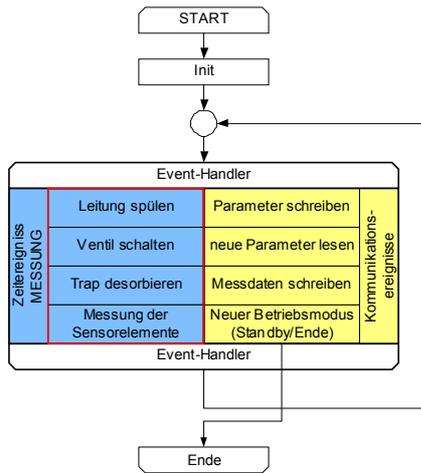


Abb. 188: Softwarestruktur des SAGAS 5.0-Systems auf oberster Ebene.

Das SAGAS 5.0-System wird wie auch die KAMINA III direkt nach dem Start initialisiert. In der Initialisierungsphase werden die Peripherie des Mikrocontrollers voreingestellt, die Betriebsparameter des Sensorkopfes gelesen, die Temperierung des Sensorkopfes aktiviert und die Funktion der einzelnen Komponenten getestet. Nach dem Funktionstest wird der Zeittakt für den Event-Handler festgelegt, der im Anschluss die Steuerung des Systems übernimmt.

Der Event-Handler ist strukturell identisch zur KAMINA und kennt Zeitereignisse und Kommunikationsereignisse. Im Gegensatz zur KAMINA kennt das SAGAS-System jedoch nur ein Zeitereignis, die Messung, da die Heizungsregelung direkt durch einen in der Hardware realisierten PI-Regler gesteuert wird.

Erfassung der Messwerte

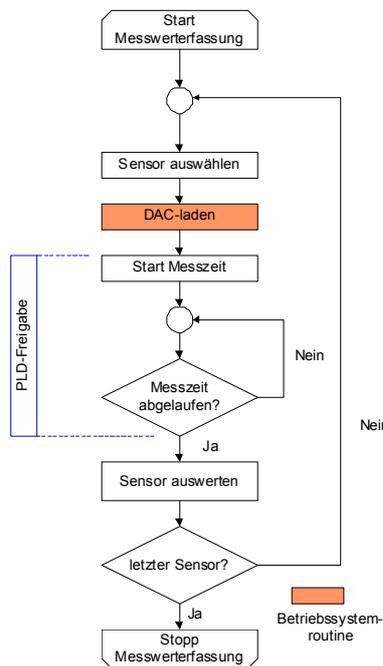


Abb. 189: Ablaufdiagramm der Messwertaufnahme der SAWMA-Sensorelemente

Die Messwerte der SAW-Resonatoren werden erfasst, nachdem alle Leitungen mit Umgebungsluft gespült wurden und die TRAP in den Desorptionsbetrieb geschaltet worden ist. Die acht SAW-Resonatoren des Sensorkopfes werden im Messintervall der Reihe nach vermessen. Die im FPGA-Baustein erfasste Differenzfrequenz wird nach der Messung in den Mikrocontroller übertragen, dort korrigiert und zwischengespeichert (siehe Kap. 4.3.4).

4.3.7.6 ICE – Die Leitstellensoftware für die Steuerung der SAMONA-Netzwerke und Anbindung an die Gebäude- und Produktionsstättenüberwachung.

Die SAMONA-Geräte erfassen die Messwerte der Metalloxid- und SAW-Sensoren und leiten deren Informationen wie bereits beschrieben an einen zentralen Rechner weiter. Der Betreiber der Anlage ist über die ICE-Leitstellensoftware (Integrated Component Environment) auf diesem Rechner in der Lage, alle am Netzwerk angebotenen SAMONA-Einheiten zu kontrollieren. ICE, eine vom IPE entwickelte Komponentensoftware, erlaubt die gezielte Parametrisierung der Endgeräte sowie die Abfrage und algorithmische Verarbeitung der Sensordaten. Ferner wird mit einer LAN-Komponente die Verbindung zum Institut für angewandte Informatik (IAI) über TCP/IP hergestellt, das auf der Basis der Netzwerk- und Sensordaten eine zeitliche und räumliche Ausbreitungsprognose errechnet, um Geruchsquellen zu lokalisieren.

Ausgangspunkt für die Entwicklung von ICE waren die beiden bestehenden Applikationen MINOS und KANGAROO, die mit den Vorgängern der Sensorsysteme (KAMINA II und SAGAS 4.0) zusammenarbeiten. Die Neuentwicklung der PC-Software für die SAMONA musste die Randbedingungen erfüllen, existierende Auswertelgorithmen wieder verwenden zu können und, bedingt durch die Vernetzung der Sensorsysteme, die Algorithmen parallel abzuwickeln. Die Algorithmen zur Auswertung der MOGMA-Daten wurden unter MATLAB entwickelt und mittels eines C-Codegenerators als C-Module in ICE eingebunden. Die Auswertung der SAWMA-Daten erfolgt mit Algorithmen, die in C und JAVA erstellt wurden [37].

Integrated Component Environment – ICE

Die Basis von ICE bilden Softwarekomponenten oder Objekte, die über durchgehend definierte Schnittstellen miteinander verbunden sind und unter der plattformunabhängigen Programmiersprache Java von SUN erstellt wurden [38]. Ziel war es, ein Softwaregerüst zu erstellen, das folgenden Anforderungen genügt:

- Bereits vorhandene Algorithmen und Bibliotheken müssen wieder verwendet und integriert werden können.
- Die Schnittstellen aller beteiligten Entwickler sollen aufeinander abgestimmt sein.
- Zur Fehlerreduktion und Wiederverwendbarkeit muss das Projekt modular und objektorientiert aufgebaut sein.
- Zu Demonstrationszwecken muss möglichst schnell ein Prototyp implementiert werden können.
- Die Komponenten sind voneinander unabhängig und einzeln auf ihre Funktionalität testbar.

Komponenten sind Softwarebausteine, die in der grafischen Benutzeroberfläche von ICE als rechteckige „Kästchen“ dargestellt werden (Abb. 190). Sie werden auf dem Desktop (1) mittels Daten- oder Synchronisationsleitungen verbunden und haben links Ein- und rechts Ausgänge. Unter den Datenanschlüssen befinden sich Synchronisationsanschlüsse. Eine Komponente kann wahlweise interaktiv über den Schalter in der Mitte oder über Ereignis (über die Daten- bzw. Synchronisationsleitung) angestoßen werden. Ihre spezifischen Eigenschaften werden im 'Property-Sheet' (2) angezeigt. Im Fenster (3), das sich unter dem Property-Sheet befindet, werden alle Objekte des Desktops in einer Baumstruktur angezeigt.

Eine Komponente hat die Möglichkeit, dem Benutzer über das Öffnen neuer Fenster (4) Detailinformationen anzuzeigen.

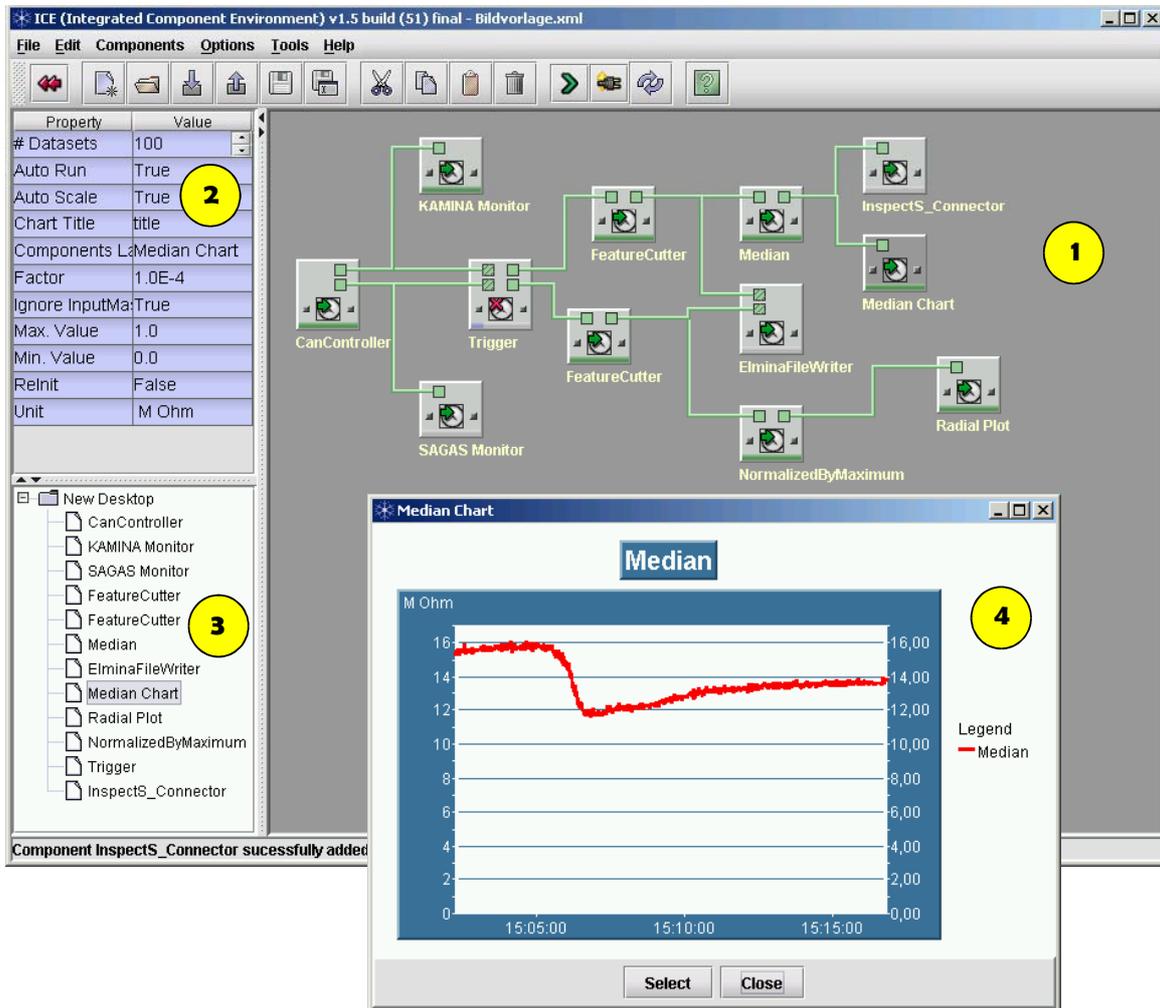


Abb. 190: Grafische Oberfläche von ICE

Das Konzept von ICE ermöglicht und fordert die Realisierung der Komponenten als unabhängige ‚Programmteile‘, die ihre Daten über die Datenleitungen erhalten bzw. weitergeben. Die einzige zugelassene Verbindung zwischen den Objekten stellen die Daten dar, welche die gesamte Information transportieren müssen. Eine Komponente kann dabei drei Zuständen annehmen (Abb. 191). Ein Zustandswechsel wird über die Daten- oder Synchronisationsleitungen oder durch eine Benutzerinteraktion (z.B. durch Mausklicks) ausgelöst.

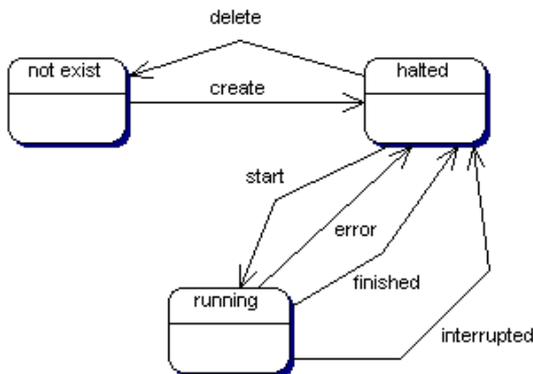


Abb. 191: Zustandsdiagramm der Komponenten

Komponenten für die Datenakquisition

Für die Kommunikation mit den Sensorsystemen über den CAN-Bus wurde im Rahmen des ELMINA-Projektes eine eigene Komponente erstellt, die für alle am Bus verfügbaren Geräte ein Datenobjekt bereitstellt, über das die Sensorsysteme ausgelesen bzw. gesteuert werden können.

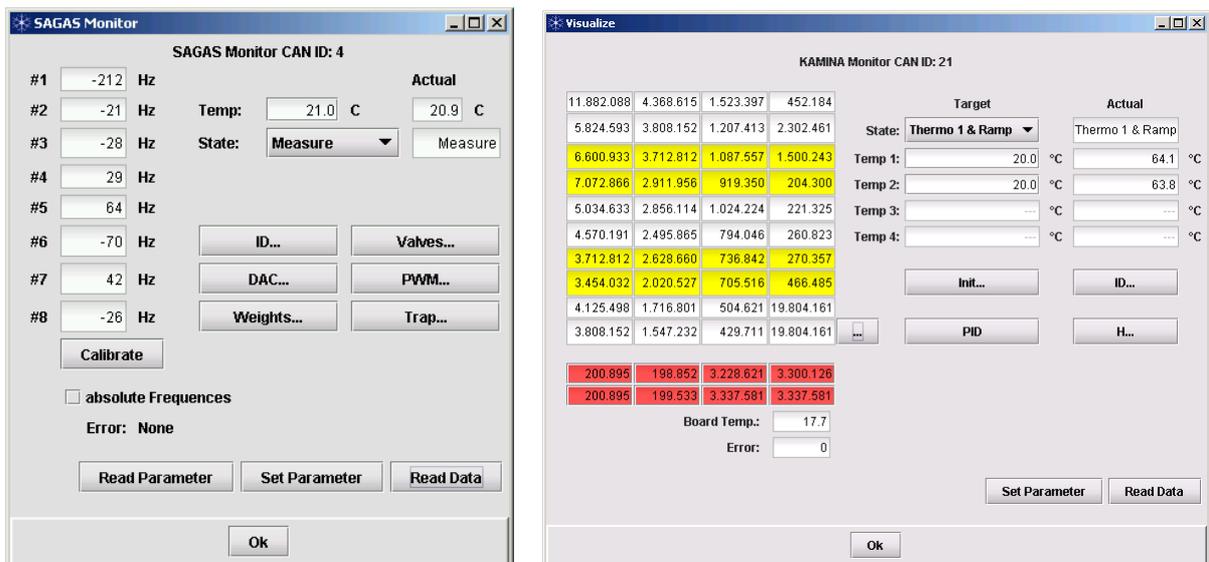


Abb. 192: Monitor für SAGAS 5.0 (links) und KAMINA III (rechts)

Für die Überwachung und Steuerung der Sensorsysteme stehen ‚Monitore‘ zur Verfügung, innerhalb derer man alle relevanten Werte lesen und zum Teil auch setzen kann (Abb. 192).

Komponenten für die Datenverarbeitung

Für die Datenvorverarbeitung wurde eine Vielzahl von Komponenten erstellt. Ein Großteil der Algorithmen konnte dabei aus den Programmen MINOS bzw. KANGAROO extrahiert und direkt in die neuen Komponenten eingebunden werden. Die direkt eingebunden Algorithmen lagen unter Java vor oder konnten über JNI (Java Native Interface: Schnittstelle von JAVA zu C/C++) problemlos in ICE überführt werden.

Die Analysealgorithmen für das integrierte Sensorsystem sind nicht grundsätzlich von den früher entwickelten Algorithmen verschieden. Lediglich die Zahl der Vorverarbeitungsschritte kann sich applikationsabhängig erhöhen. Die parallele Berechnung der Algorithmen zur Analyse der Systemkomponenten im Netzwerk ließ sich problemlos in die ICE-Umgebung integrieren.

Komponenten für die Datensicherung und zur Kommunikation mit INSPECT-S

Die Sicherung der Daten erfolgt mit einer Komponente einer früher entwickelten Applikation, deren Format für SAMONA angepasst wurde. Dieses Format erlaubt die individuelle oder gemeinsame Speicherung der MOGMA- oder SAWMA-Daten.

Die Analyse der zeitlich-räumlichen Vorgänge im überwachten Gebäude erfolgt mit INSPECT-S, einem am IAI entwickelten Softwaresystem zum Management räumlich verteilter Sensoren (siehe Kap. 4.4.2). Es ermöglicht die Erfassung, die modulare, zentrale Verarbeitung und die Archivierung aller Sensordaten sowie die Kommunikation mit weiteren Komponenten (z.B. Prozessleitsystemen, Aktoren). Die Verbindung zwischen ICE und dem INSPECT-S Server erfolgt mit einer ICE-Komponente, die über TCP/IP mit dem Server kommuniziert und die Daten bereitstellt. Das Softwaresystem INSPECT-S wird in Kap. 4.4.2 detailliert beschrieben.

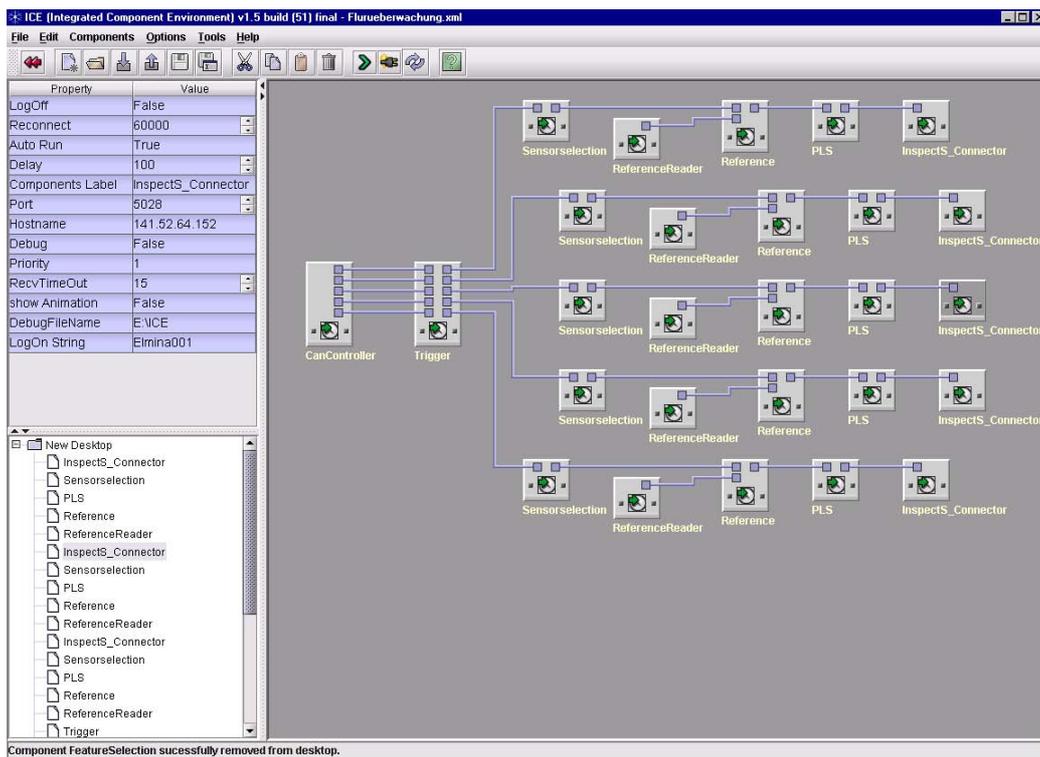


Abb. 193: Desktop für die Flurüberwachung mit 5 KAMINAs. Die Daten werden zuerst in festen Abständen eingelesen (Trigger), die für die Auswertung benötigten Sensoren selektiert (Sensorselection), auf einen Referenzwert normiert (Reference), analysiert (PLS: Partial Least Square) und zum Schluss zum Softwaresystem INSPECT-S gesendet (InspectS_Connector).

Netzwerkverwaltung mit ICE

Das Management des Netzwerkes erfolgt von ICE aus. Hierfür müssen zunächst alle erforderlichen Komponenten auf dem Desktop platziert und den Anforderungen der Applikation entsprechend über Datenleitungen miteinander verbunden werden. Die Datenleitungen bestimmen die Art der Signalverarbeitung. Die Datenverarbeitung wie auch die Zusammenstellung der Komponenten und deren Eigenschaften können jederzeit im Betrieb umkonfiguriert werden.

4.3.8 Fazit

Die enge Vernetzung der Arbeiten im IPE in den Arbeitsfeldern der Aufbau- und Verbindungstechnik, der Elektronik- und der Softwareentwicklung haben eine neue Generation von Steuergeräten für elektronische Nasen hervorgebracht, welche die Leistungsfähigkeit der bis dahin vorhandenen Geräte sehr stark übersteigt.

Dabei konnte insbesondere die analytische Leistung des SAGAS-Systems durch die Einführung einer neuen Aufbau- und Verbindungstechnik und einer Gasanreicherungsseinheit dramatisch verbessert werden. Das neuartige Aufbaukonzept für die MOGMA-Chips hat die Leistungsaufnahme des Gesamtsystems drastisch gesenkt und die Entwicklung einer neuen, sehr kompakten Elektronik eingeleitet, die das Potenzial hat, als günstiges Massenprodukt gefertigt zu werden. Zudem kann nun auch der Chip vollautomatisch und damit in größeren Stückzahlen sehr preiswert aufgebaut werden.

Darüber hinaus sind die beiden Elektroniksysteme KAMINA III und SAGAS 5.0 ihren Vorgängern hinsichtlich ihrer messtechnischen Eigenschaften deutlich überlegen. Die große Ähnlichkeit der beiden ELMINA-Geräte ermöglichte auf einfache Weise, beide Geräte zu einem Kombigerät, der SAMONA, zu vereinen, das als leistungsfähiges Analysesystem in der Überwachung von Produktionsstätten und zur Kontrolle der Luftqualität in großen Gebäuden eingesetzt werden kann. Die Einrichtung und der Betrieb derartiger Gas-Sensornetzwerke wird für den Benutzer aufgrund der leistungsfähigen und flexibel erweiterbaren PC-Komponentensoftware ICE erheblich vereinfacht.

4.4 Institut für Angewandte Informatik (IAI)

Dr. H. Keller, J. Matthes, C. Fouda Manga

4.4.1 Aufgaben im Rahmen des Projekts

Am IAI sollte ein Datensystem erstellt werden, das die Nutzung von Sensornetzen in Gebäudekomplexen und Produktionsanlagen erlaubt. Dies nicht nur, um die Daten der an verschiedenen Objektpositionen erfolgten gassensorischen Messungen zu verwalten, sondern um Änderungen z. B. der Luftqualität oder von Produktgasen einer Anlage in Zeit oder Raum zu erfassen und Prognosen zu erstellen. Hierzu wurde ein Sensornetz-Managementsystem entwickelt, welches das Sensornetz verwaltet, die Daten speichert und die Sensoren auf Funktionsfähigkeit („Lebendigkeit“) prüft, das Informationsangebot der Sensoren im Netz online visualisiert und eine Auswertung in Ort und Zeit erstellt. Auf der Basis der aktuellen oder der Trenddaten können Warnmeldungen abgegeben oder regeltechnisch eingegriffen werden. Für diese vorgestellten Aufgaben wurden das System INSPECT-S sowie für die raumzeitliche Auswertung und Prognose entsprechende mathematische Verfahren entwickelt.

Die Aufgaben des IAI umfassten:

- die zentrale Datenerfassung, -auswertung, -archivierung und -visualisierung,
 - die Bereitstellung einer Schnittstelle zu Gebäude-/Prozessleittechnik,
 - die Entwicklung und Realisierung von Algorithmen zur raumzeitlichen Auswertung wie Quellenlokalisierung und Ausbreitungsprognose von Emissionen,
 - die Erstellung von Messmodellen, d.h. die Optimierung der Sensoranordnung, und
 - die Mitarbeit bei praktischen Modellversuchen.
- } Kap. 4.4.2
- } Kap. 4.4.3
- } Kap. 4.4.4

Die Strukturierung der Aufgaben wurde während der Laufzeit des Projektes leicht modifiziert. Zu den im Projektantrag formulierten Arbeitspaketen ergibt sich folgende Zuordnung:

AP4100 Sensornetzverwaltung und -ausgestaltung	Kap. 4.4.2, 4.4.3.1, 4.4.4
AP4200 Übergeordnete Auswertung und Eingriffsableitung der vernetzten System- und Sensorkomponenten	Kap. 4.4.2, 4.4.3
AP4300 Zeitlich und örtlich aufgelöste Überwachungstechnik	Kap. 4.4.2, 4.4.3.1, 4.4.3.2
AP4400 Mitarbeit an dynamischen Auswerteverfahren für das einzelne Sensorsystem	Kap. 4.4.4

4.4.2 Sensornetzmanagementsystem INSPECT-S

4.4.2.1 Einleitung

Das INSPECT-S ist ein verteiltes Client-Server-System, das die zentrale Erfassung, Verarbeitung, Archivierung und Visualisierung (GUI) von Prozessdaten erlaubt. Neben der Kommunikation mit verteilten Sensoren und Aktoren über ein eigenes TCP/IP-basiertes Sicherheitsprotokoll ermöglicht es die Kommunikation mit Gebäude-/Prozessleitsystemen über sog. Gateways. Einen Überblick über die einzelnen Komponenten gibt Abb. 194. Die einzelnen Komponenten und deren Funktionen werden nachfolgend beschrieben.

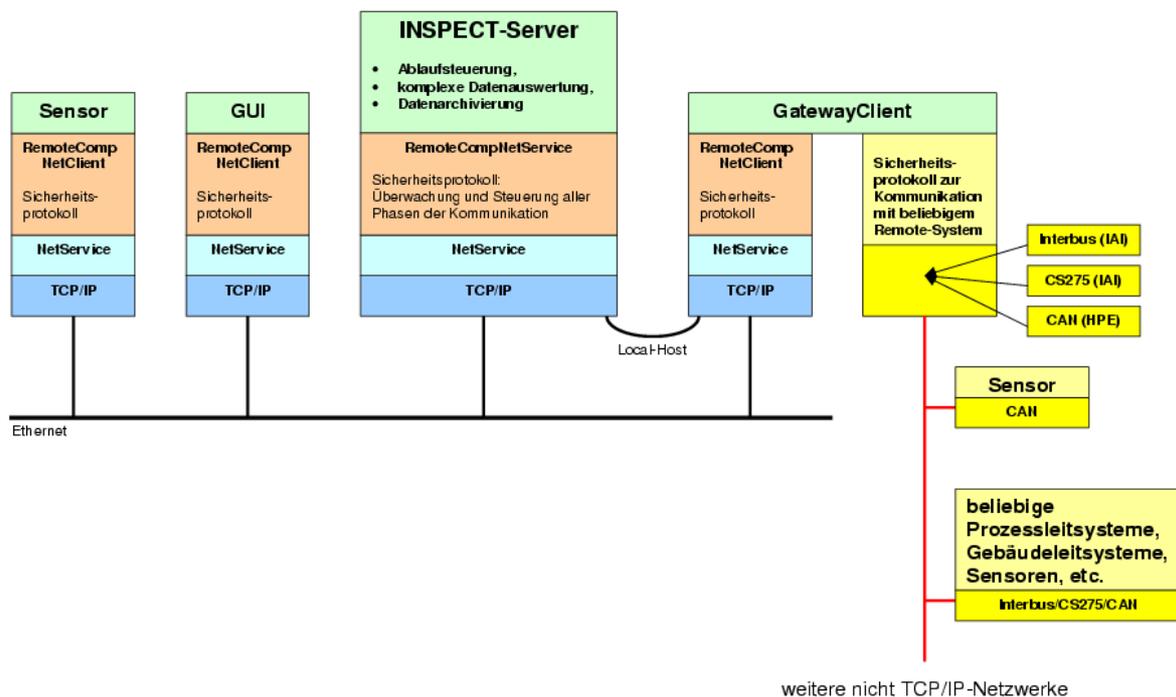


Abb. 194: Überblick über die einzelnen Komponenten des INSPECT-S-Systems

4.4.2.2 INSPECT-S-Server

Im INSPECT-S-Server werden alle Prozessdaten erfasst. Dazu melden sich Sensoren (z.B. SAMONA, KAMINA, SAGAS) als Clients am Server an. Nach einer Authentifizierung startet der zyklische Datenaustausch mit jedem Sensor. Zur Kommunikation wird ein eigens entwickeltes TCP/IP-basiertes Sicherheitsprotokoll verwendet, das permanent den Zustand der Kommunikation überwacht und im Fehlerfall (z.B. Sensor reagiert nicht, Verbindung unterbrochen) die Kommunikation beendet, den Bediener informiert und auf ein erneutes Anmelden des Sensors wartet. Der aktuelle Zustand der Kommunikation mit den Sensoren (Remote-Komponenten) wird für den Bediener grafisch dargestellt (Abb. 195). Das TCP/IP-basierte Sicherheitsprotokoll wurde neben der Ada95-Implementierung für die Server-Seite auch in Java implementiert, da die elektronischen Nasen über eine Java-Schnittstelle kommunizieren.

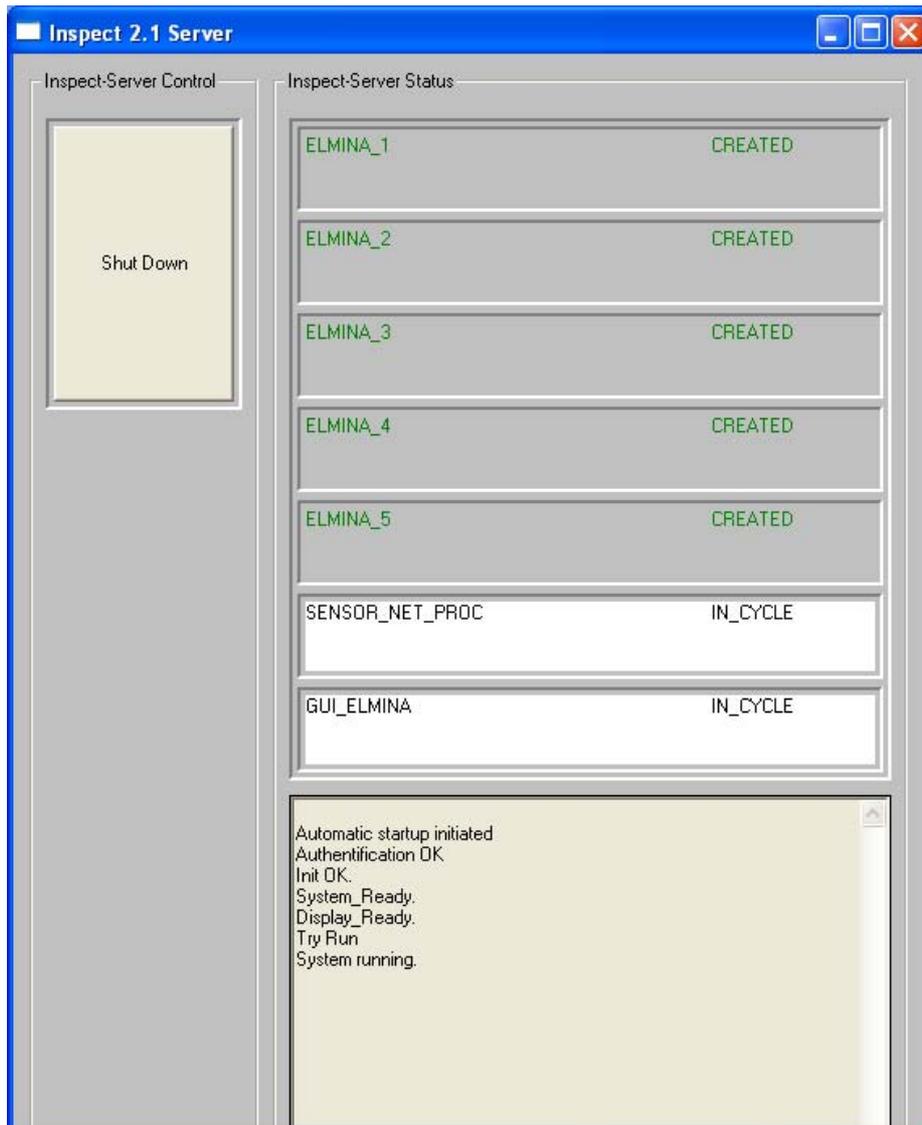


Abb. 195: Bedienoberfläche INSPECT-S-Server

Für die zentrale Verarbeitung aller Sensordaten (z.B. raum-zeitliche Auswertung) dienen sog. Applikationsmodule. Diese Module werden durch die Ablaufsteuerung des INSPECT-S-Servers zyklisch aufgerufen und mit neuen Daten versorgt. Per Konfiguration wird festgelegt, welche Prozessdaten dem entsprechenden Applikationsmodul bereitgestellt werden, wie viel Zeit das Modul maximal zur Datenauswertung benötigen darf und welche Ergebnisdaten vom Modul geliefert werden. Die Zeitüberwachung erlaubt das Einhalten einer konstanten Zykluszeit und damit den Einsatz unter Echtzeitanforderungen. Die Ergebnisdaten eines Applikationsmoduls können Eingangsdaten eines nachgeschalteten Applikationsmoduls sein; dies ermöglicht eine mehrstufige Datenverarbeitung.

Ein weiterer Bestandteil des INSPECT-S-Servers ist die ODBC-Schnittstelle. ODBC ist eine Programmierschnittstelle, mit der Anwendungen auf Daten in Datenbank-Management-systemen zugreifen können. Als Standardsprache für den Datenzugriff wird SQL verwendet. Damit ist es dem INSPECT-S möglich, die gemessenen Prozessdaten sowie die durch die Applikationsmodule erzeugten Auswertungsdaten in einer Datenbank zu archivieren. Dabei

werden durch INSPECT-S automatisch beim Start entsprechende Tabellen in der Datenbank erzeugt und anschließend zyklisch mit Daten gefüllt. Für jede Prozessgröße löscht INSPECT-S alle Einträge, die eine konfigurierbare, maximale Anzahl von zu speichernden Realisierungen überschreiten, um ein Überlaufen der Datenbank zu vermeiden. Die archivierten Daten lassen sich zu einer späteren, detaillierteren Offline-Datenauswertung nutzen.

4.4.2.3 Grafische Benutzeroberflächen (GUI)

Zur anwendungsspezifischen Visualisierung der Prozess- und Auswertedaten wurde eine generische grafische Benutzeroberfläche (GUI) entwickelt. Für jede GUI-Instanz ist in einem LDAP-Server eine Konfiguration abgelegt, die festlegt, welche Größen durch welche grafischen Grundelemente (Diagramme) dargestellt werden und welche Größen der GUI-Benutzer wie modifizieren darf. Nach Einlesen der Konfiguration meldet sich die GUI als Client automatisch beim INSPECT-S-Server an und kommuniziert danach zyklisch gemäß dem TCP/IP-basierten Sicherheitsprotokoll. Somit können mehrere grafische Benutzerschnittstellen remote (prinzipiell weltweit) betrieben werden. Ein Beispiel einer GUI ist in Abb. 196 dargestellt.

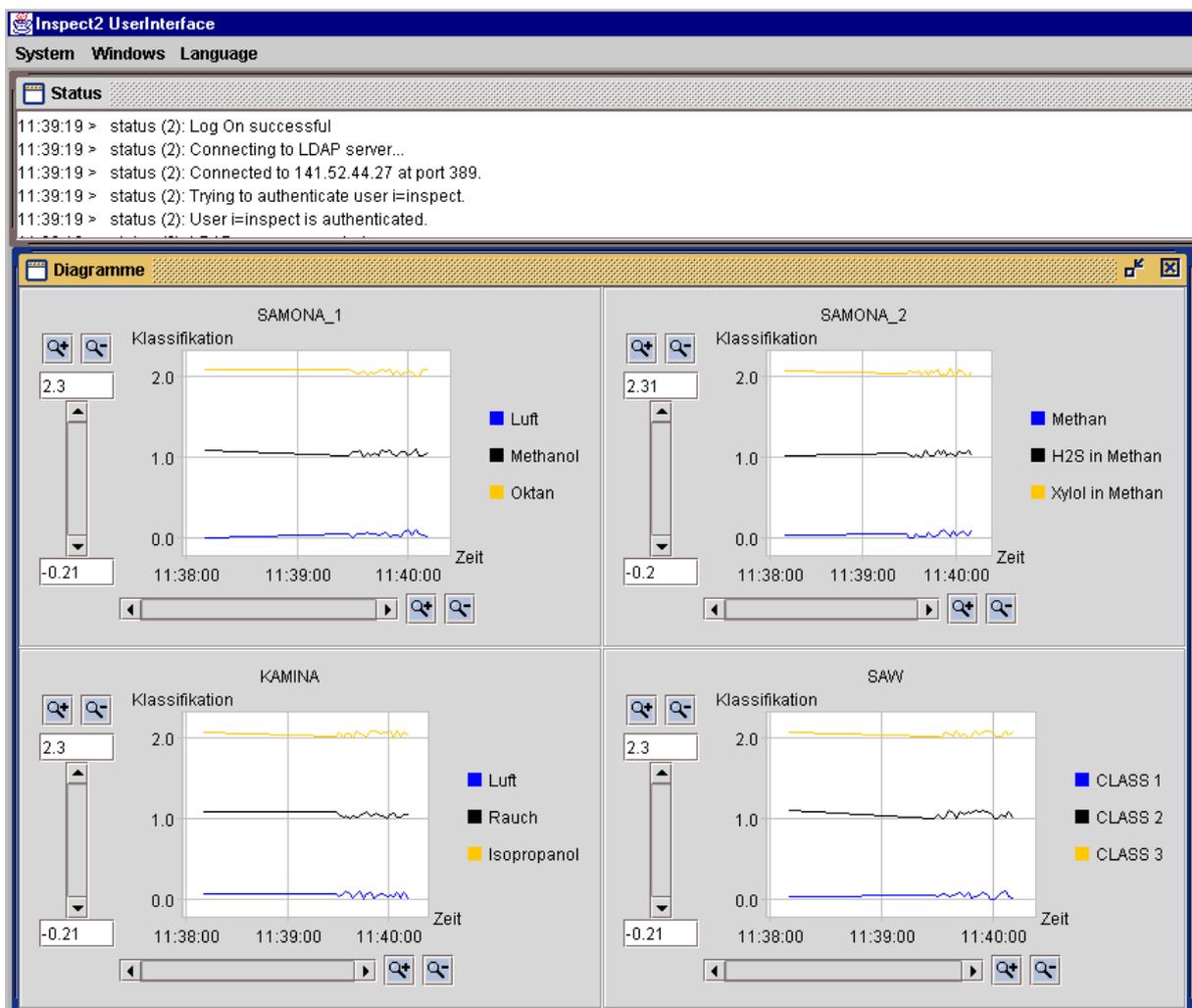


Abb. 196: Beispiel einer grafischen Benutzerschnittstelle (GUI) des INSPECT-S

4.4.2.4 INSPECT-S-Gateway

Für die Kommunikation mit Komponenten (Sensoren, Gebäude-/Prozessleitsysteme), die nicht direkt das TCP/IP-basierte Sicherheitsprotokoll unterstützen, dienen die sog. Gateways. Ein Gateway ist eine Software, die auf einem beliebigen Rechner mit TCP/IP-Verbindung zum INSPECT-S-Server (auch auf dem Server-Rechner selbst) gestartet wird. Für den Server wirkt der Gateway wie ein Sensor, der das Sicherheitsprotokoll direkt unterstützt. Im Gateway wird aber eine Umsetzung der Daten auf das jeweilige Protokoll (z.B. Interbus, Mod-Bus) durchgeführt. Durch den generischen Aufbau der Gateways kann für eine bestimmte Applikation schnell eine Anpassung auf ein bestehendes Übertragungsprotokoll erfolgen.

4.4.2.5 Einsatz moderner Methoden der Software-Entwicklung

Für die Entwicklung des kompletten INSPECT-S-Systems wurden "state-of-the-art"-Technologien eingesetzt, um den hohen Anforderungen bezüglich Flexibilität, Modularität sowie Zuverlässigkeit gerecht werden zu können.

Das komplette Software-Design wurde mit UML (Unified Modelling Language) mit dem Werkzeug "Software through Pictures" der Firma AONIX erstellt. Der objektorientierte Entwurf umfasst dabei sowohl das statische Verhalten (Klassen, Vererbung usw.) als auch das dynamische Verhalten (Zustandsautomaten für jede Komponente) des INSPECT-S. Die Abb. 197 und 198 zeigen beispielhaft die statische Sicht (Klassendiagramm) sowie die dynamische Sicht (Zustandsdiagramm) der INSPECT-S-Ablaufsteuerungskomponente im UML-Modell.

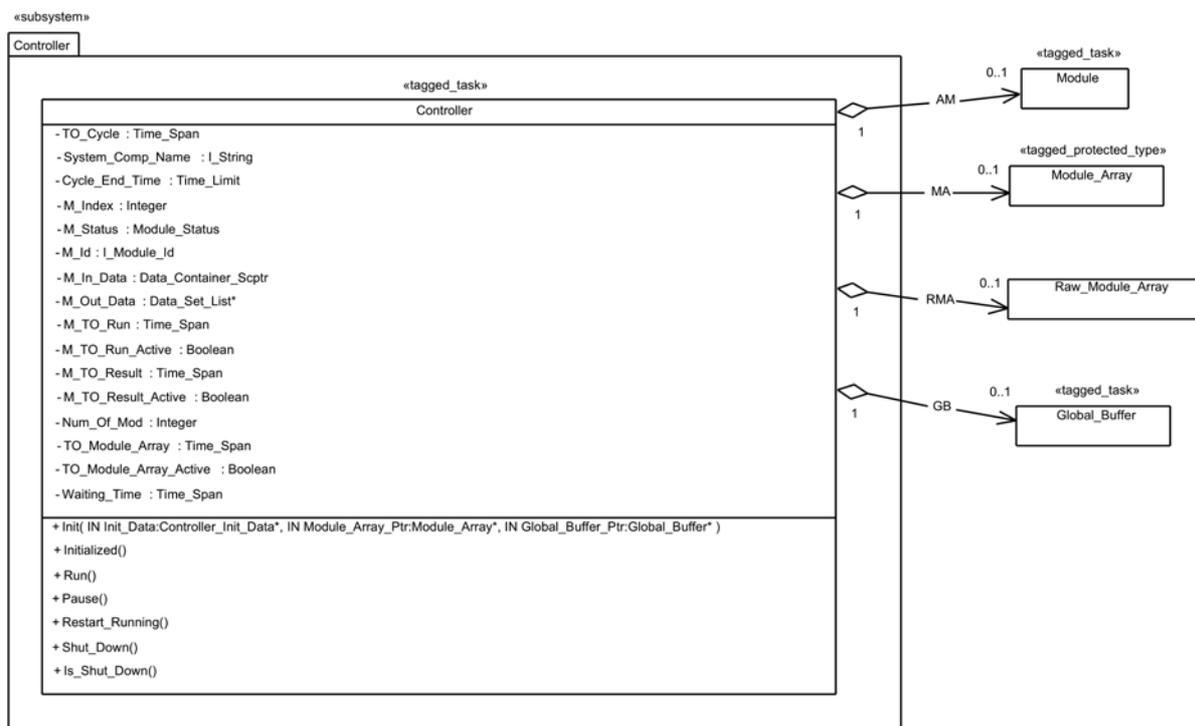


Abb. 197: Statische Sicht am Beispiel der INSPECT-S-Server Ablaufsteuerung

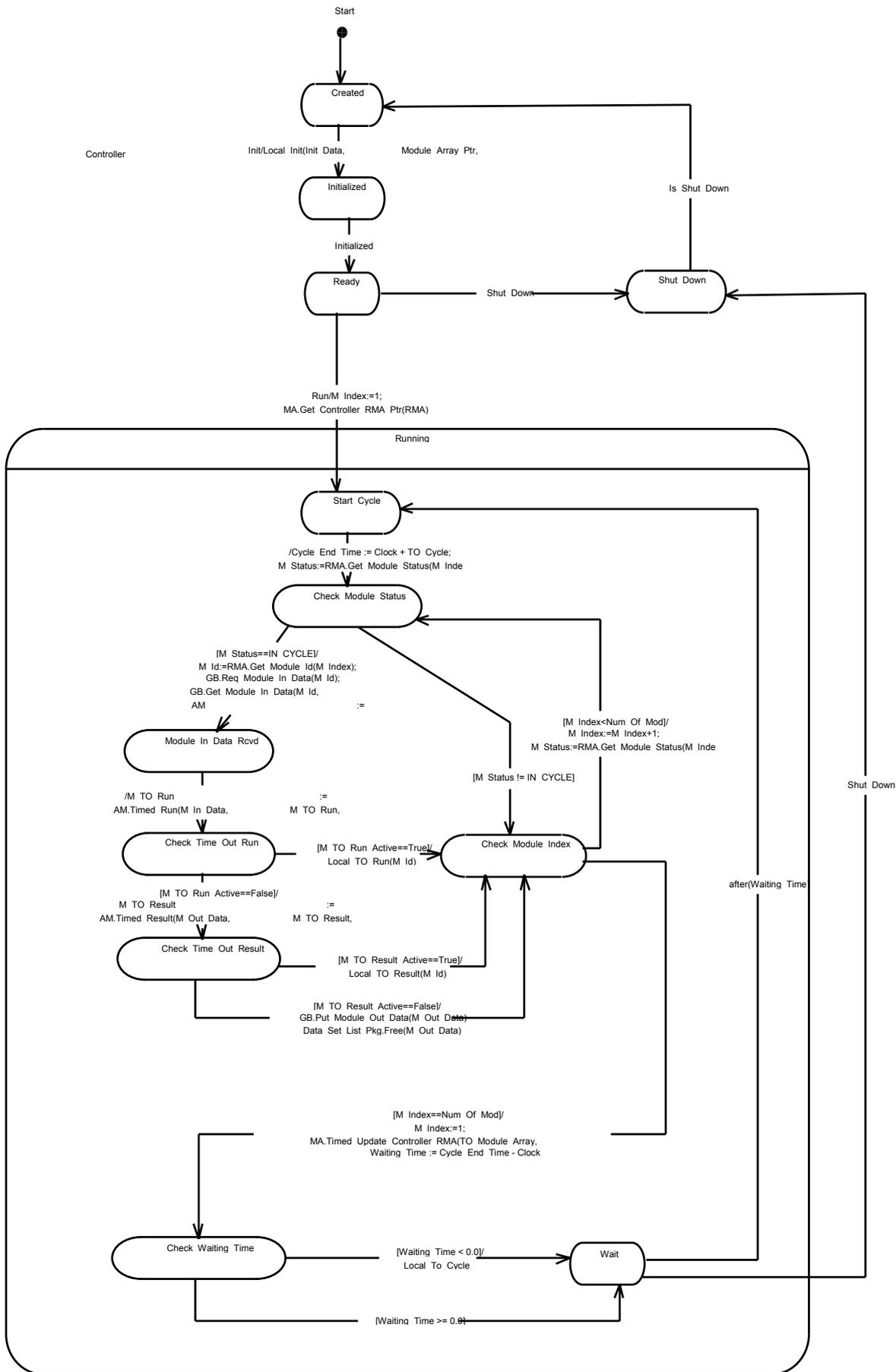


Abb. 198: Dynamische Sicht am Beispiel der INSPECT-S-Server Ablaufsteuerung

Große Teile (ca. 70%) des Quell-Codes konnten durch automatische Code-Generierung aus dem UML-Modell gewonnen werden. Dabei kam eine neuartige ACD-Template-Technologie zum Einsatz, durch die definiert werden kann, wie bestimmte UML-Modellelemente auf Quell-Codes abgebildet werden. Die Entwicklung der Templates erfolgte in Zusammenarbeit mit der Firma AONIX. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse wurden in [39] publiziert.

Als Implementierungssprache wurde für den INSPECT-S-Server und für die Gateways die Sprache Ada 95 eingesetzt. Diese Sprache wird in der Industrie insbesondere für sicherheitskritische Anwendungen, die hochzuverlässige Software beanspruchen, verwendet.

Die grafischen Benutzerschnittstellen wurden mit Java implementiert, da für Java zur Erstellung grafischer Oberflächen komfortable Bibliotheken bereitstehen. Für die Oberflächen sind die Anforderungen an die Zuverlässigkeit zudem nicht so hoch, wie beim INSPECT-S-Server.

4.4.3 Auswertung der Daten räumlich verteilt messender elektronischer Nasen

4.4.3.1 Lokalisierung von Emissionsquellen

Einleitung

Elektronische Nasen erlauben das Online-Messen der Konzentrationen von Luftbeimengungen (Schadstoffe, Gerüche). Damit eröffnet sich die Möglichkeit, anhand der Konzentrationsmessungen $C_{i,k}$ von m Sensoren ($i = 1, \dots, m$) am Ort \mathbf{x}_i zum Zeitpunkt $t_{i,k}$ ($k = 1, \dots, N_i$) mit Hilfe von räumlich verteilt messenden elektronischen Nasen Rückschlüsse auf die Quellparameter der Emission

- Quellort \mathbf{x}_0 ,
- Quellstärke $q(t)$ und
- Startzeitpunkt t_0 der Quelle

zu ziehen. In vielen Anwendungen ist insbesondere das Finden des Quellorts von zentraler Bedeutung, da dieser meist den Ort einer Störung (z.B. Leckage) beschreibt. Aus diesem Grund wurden im Rahmen dieses Projekts theoretische Untersuchungen zur Quellenlokalisierung durchgeführt und neue Algorithmen zur Lösung des Lokalisierungsproblems entwickelt.

Prinzipiell lassen sich die Verfahren zur Quellenlokalisierung in **modellbasierte** und **datenbasierte** Verfahren unterteilen.

Bei den *modellbasierten* Verfahren ist ein Ausbreitungsmodell notwendig, das die Ausbreitung von Luftbeimengungen im betrachteten Gebiet hinreichend gut beschreibt. Basierend auf dem Modell wird ein Parameterschätzproblem für die gesuchten Quellparameter formuliert und i. Allg. mittels iterativ arbeitender Optimierer gelöst.

Werden dabei numerische Ausbreitungsmodelle (z.B. Finite-Differenzen- oder Finite-Elemente-Modelle) verwendet, ist die numerische Modellauswertung für jeden Iterationsschritt der Optimierung notwendig (und nicht nur einmalig wie bei der Vorwärtssimulation).

Dies verhindert aber auf Grund der hohen Rechenintensität den Online-Einsatz solcher Verfahren.

Eine Alternative bieten analytische Modelle, die aus der geschlossenen Lösung der zugrunde liegenden Diffusions-Advektions-Gleichung resultieren. Solche analytischen Lösungen lassen sich für einfache Randbedingungen finden. Es ist dabei im Einzelfall zu prüfen, welche vereinfachten Randbedingungen für eine bestimmte Anwendung zulässig sind, um ein analytisches Modell verwenden zu können. Bereits die Untersuchungen mit analytischen Modellen zeigen die strukturellen Schwierigkeiten des Lokalisierungsproblems. Die Quellenlokalisierung stellt nämlich ein "schlecht gestelltes", inverses Problem dar, das sich bereits bei den theoretischen Untersuchungen als problematisch erweist.

Die nachfolgend vorgestellten Ergebnisse zu den modellbasierten Verfahren beschränken sich auf analytische Modelle, wobei die gezeigten strukturellen Probleme analog auch für komplexere Randbedingungen gelten.

Die *datenbasierten* Verfahren erfordern reproduzierbare Experimente oder numerische Simulationen für alle potentiellen Quellorte. Damit lassen sich für jeden potentiellen Quellort Referenzsignale für jede elektronische Nase generieren, auf deren Basis sich ein Klassifikator für den Quellort aufbauen lässt. Eine spezielle Behandlung erfordern dabei die unbekannte Quellstärke q_0 sowie der Startzeitpunkt der Emission t_0 .

Sind weder Ausbreitungsmodelle vorhanden noch reproduzierbare Ausbreitungsexperimente oder -simulationen möglich, dann ist eine Quellenlokalisierung prinzipiell nicht möglich. Dies kann in praktischen Anwendungen dann der Fall sein, wenn das Ausbreitungsverhalten stark durch nicht messbare, nicht vorhersagbare Einflüsse gestört wird.

Modellbasierte Verfahren

Für den Online-Einsatz der modellbasierten Quellenlokalisierung kommen aus Rechenkapazitätsgründen i. Allg. nur analytische Modelle in Frage. Diese ergeben sich durch Lösen der Diffusions-Advektions-Gleichung

$$\frac{\partial C}{\partial t} = K_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + K_y \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + K_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x} - v_y \frac{\partial C}{\partial y} - v_z \frac{\partial C}{\partial z}.$$

Dabei bezeichnen $C(\mathbf{x}, t)$ die Konzentration am Ort \mathbf{x} zum Zeitpunkt t , K_x, K_y, K_z die richtungsabhängigen Diffusionskoeffizienten und v_x, v_y, v_z die Advektionsgeschwindigkeit in den einzelnen Richtungen.

Quellenlokalisierung bei isotroper Diffusion

Zunächst wird der advektionsfreie ($v_x = v_y = v_z \equiv 0$), isotrope ($K_x = K_y = K_z \equiv K$) Fall untersucht. Für ein halbumendliches Ausbreitungsgebiet ($z \geq 0$) und eine punktförmige Quelle auf der impermeablen Oberfläche $z = 0$ ($\mathbf{x}_0 = (x_0, y_0, 0)^T$) mit sprungförmiger Quellstärke $q(t) = q_0 \cdot 1(t - t_0)$ folgt die inhomogene Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial C}{\partial t} - K \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) = q_0 \cdot 1(t - t_0) \cdot \delta(x - x_0) \cdot \delta(y - y_0) \cdot \delta(z - 0)$$

Mit der Anfangsbedingung $C(\mathbf{x}, t) \equiv 0$ für $t < t_0$ folgt die geschlossene Lösung

$$C(\mathbf{x}, t) = \frac{q_0}{2\pi K \|\mathbf{x} - \mathbf{x}_0\|_2} \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{\|\mathbf{x} - \mathbf{x}_0\|_2}{2\sqrt{K(t - t_0)}} \right) \cdot 1(t - t_0)$$

mit der komplementären Fehlerfunktion (Error-Function-Complement) $\operatorname{erfc}(\cdot)$.

Wird ein geschlossenes Ausbreitungsgebiet betrachtet, müssen alle Reflexionen (theoretisch unendlich viele) an den Wänden berücksichtigt werden. Für ein quaderförmiges Ausbreitungsgebiet mit den Dimensionen L_x, L_y, L_z ergibt sich die Lösung

$$C(\bar{\mathbf{x}}, t) = \sum_{i,k,n=-\infty}^{\infty} \frac{q_0}{4\pi K \|\mathbf{x} - \mathbf{x}_{i,k,n}\|_2} \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{\|\mathbf{x} - \mathbf{x}_{i,k,n}\|_2}{2\sqrt{K(t - t_0)}} \right) \cdot 1(t - t_0)$$

$$\text{mit } \mathbf{x}_{i,k,n} = (\pm x_0 + 2iL_x, \pm y_0 + 2kL_y, \pm z_0 + 2nL_z)$$

Befindet sich die Quelle \mathbf{x}_0 nicht in unmittelbarer Nähe von Wänden, kann als praktische Näherung für das abgeschlossene Ausbreitungsgebiet auch das Modell für das unendliche bzw. halbumendliche (Quelle am Boden) Ausbreitungsgebiet verwendet werden. Die nachfolgenden Untersuchungen beschränken sich auf diesen Fall.

Damit kann ein nichtlineares, ausgangsfehlerbasiertes Optimierungsproblem für die gesuchten Quellparameter und den unbekanntem Diffusionskoeffizienten formuliert werden:

$$J = \sum_{i=1}^m \sum_{k=1}^{N_i} (C_{i,k} - C_i(t_{i,k}))^2 \stackrel{!}{=} \operatorname{Min}_{\mathbf{x}_0, q_0, K, t_0}$$

Dabei bezeichnet $C_{i,k}$ die gemessenen Konzentrationen und $C_i(t_{i,k})$ die gemäß dem Modell berechneten Konzentrationen für \mathbf{x}_i und $t_{i,k}$ für die jeweiligen Quellparameter.

Bestehende (einstufige) Verfahren zu Quellenlokalisierung lösen dieses Problem durch iterativ arbeitende Optimierer, die Gradientenverfahren verwenden. Probleme entstehen dann, wenn lokale Minima existieren, in denen der Optimierer abbricht und damit eine falsche Lösung liefert. Auf Grund der Struktur des Quellenlokalisierungsproblems kann dies bereits im ungestörten Fall passieren.

Abb. 199 zeigt die Güterwerte J in Abhängigkeit von x_0 und y_0 für den ungestörten Fall, wobei die Werte für t_0, q_0, K auf die wahren Werte gesetzt sind. Die Sensoren liegen bei $(0, 0, 0), (0, 4, 0), (2, 2, 0), (2, 4, 0)$, die Quelle bei $(1, 2, 0)$. Abb. 199 zeigt neben dem globalen Minimum für J an der wahren Quellposition auch ein lokales Minimum bei $\approx (3, 2, 0)$, in dem der Optimierer bei ungünstiger Wahl der Startwerte abbricht. An den Sensorstandorten weist das Gütegebirge lokale Maximalstellen auf. Die Form des Gütegebirges wird in Bezug auf iterativ arbeitende Optimierer noch schlechter, wenn die Parameter t_0, q_0, K als variabel angesehen werden.

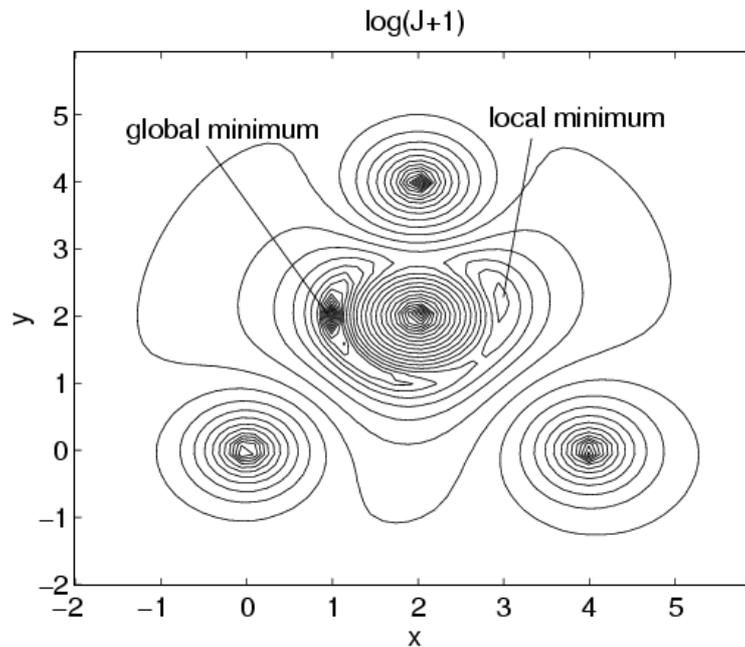


Abb. 199: Höhenlinien (logarithmisch) des Gütegebirges für ausgangsfehlerbasierte, einstufige Verfahren (bei der iterativen Optimierung können falsche Lösungen durch lokale Minima auftreten)

Zur modellbasierten Lösung des Quellenlokalisierungsproblems wurde im Rahmen dieses Projekts ein neuartiges, zweistufiges Verfahren entwickelt [40,41,42], das die Probleme lokaler Minima im Gütegebirge des Ausgangsfehlers umgeht und zudem Hinweise zur geeigneten Sensorplatzierung aufzeigt. Das zweistufige Verfahren schätzt zunächst einen skalierbaren Sensor-Quell-Abstand ρ_i für jeden Sensor i . Aus den einzelnen ρ_i wird anschließend die Quellposition \mathbf{x}_0 ermittelt.

a) Schätzen der skalierbaren Sensor-Quell-Abstände ρ_i

Der skalierbare Sensor-Quell-Abstand ist für jeden Sensor i definiert durch

$$\rho_i = \gamma \cdot \|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_0\|_2 = \gamma \cdot r_i .$$

Der Skalierungsfaktor γ ist dabei unabhängig von i .

Im Rahmen dieses Projekts wurden drei Verfahren zur Bestimmung von ρ_i entwickelt und in [40,41] ausführlich beschrieben. Hier soll exemplarisch eines der Verfahren vorgestellt werden. Es basiert auf der Tatsache, dass die Konzentrationen an den einzelnen Sensoren nach großer Zeit t wegen

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \operatorname{erfc} \left(\frac{\|\mathbf{x} - \mathbf{x}_0\|_2}{2\sqrt{K(t - t_0)}} \right) \cdot 1(t - t_0) = 1$$

stationäre Werte

$$C(\mathbf{x}_i, \infty) = \frac{q_0}{2\pi K \|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_0\|_2}$$

annehmen. Dieses vereinfachte Modell erweist sich als plausibel, da es aussagt, dass die gemessene Konzentration an einem Sensor proportional der Quellstärke und entgegengesetzt proportional dem Abstand des Sensors zur Quelle ist. Einen Schätzwert für die stationären Endwerte der Konzentration liefert die aktuell gemessene Konzentration $C_{i,k}$. Damit kann für jeden Sensor ein skalierbarer Sensor-Quell-Abstand angegeben werden:

$$\hat{\rho}_i = \frac{1}{\hat{C}(\mathbf{x}_i, \infty)} = \frac{1}{C_{i,k}}$$

b) Bestimmen des Quellorts anhand der skalierbaren Sensor-Quell-Abstände

Anhand der skalierbaren Sensor-Quell-Abstände lässt sich nun der Quellort bestimmen. Dazu wird die Definitionsgleichung für ρ_i umgeformt in

$$\mathbf{x}_i^T \mathbf{x}_i - 2\mathbf{x}_i^T \mathbf{x}_0 + \mathbf{x}_0^T \mathbf{x}_0 - \frac{\rho_i}{\gamma_i} = 0$$

Zum Ermitteln der unbekannt Parameter \mathbf{x}_0, γ lässt sich daraus ein "least squares"-Problem mit quadratischer Restriktion für den Parametervektor

$$\theta = \left(x_0 \quad y_0 \quad x_0^2 + y_0^2 \quad \frac{1}{\gamma^2} \right)^T$$

formulieren:

$$\|\mathbf{A}\theta - \mathbf{b}\|_2^2 \stackrel{!}{=} \text{Min}_{\theta} \quad \text{s.t.} \quad \theta_1^2 + \theta_2^2 = \theta_3,$$

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} -2x_1 & -2y_1 & 1 & -\rho_1^2 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ -2x_m & -2y_m & 1 & -\rho_m^2 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{b} = \begin{pmatrix} -\mathbf{x}_1^T \mathbf{x}_1 \\ \vdots \\ -\mathbf{x}_m^T \mathbf{x}_m \end{pmatrix}.$$

Dieses Problem lässt sich quasi-geschlossen lösen (es führt auf die Nullstellensuche eines Polynoms). Mittels des Parameters θ_4 lässt sich zudem das Verhältnis q_0 / K ermitteln. Die Lösung des Problems ist ein gemeinsamer Schnittpunkt von m skalierbaren Kreisen, die den skalierbaren Sensor-Quell-Abständen entsprechen.

Es kann gezeigt werden, dass bei Verwenden von nur drei Sensoren auch bei ungestörten Signalen zwei mögliche Quellpositionen (eine wahre und eine scheinbare) und zug. q_0 / K erhalten werden. Dies lässt sich besonders gut für den Fall einer stationären Konzentrationsverteilung illustrieren. In Abb. 200 sind dazu die Konzentrationsprofile für den wahren und den scheinbaren Quellort mit zug. q_0 / K dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die drei Sensoren (S1, S2, S3) für beide Quellorte die gleiche Konzentration messen; eine Entscheidung über den wirklichen Quellort ist damit nur durch einen vierten Sensor zu treffen. Jedoch zeigt Abb. 200, dass auf dem Umkreis der Sensoren S1, S2, S3 überall gleiche Konzentrationen für den wahren und den scheinbaren Quellort vorherrschen. Ein vierter Sensor auf diesem Umkreis würde also keine weitere Information zur Unterscheidung von wahren und scheinbarem Quellort liefern. Der vierte Sensor darf also nicht auf dem Umkreis S1, S2, S3 liegen.

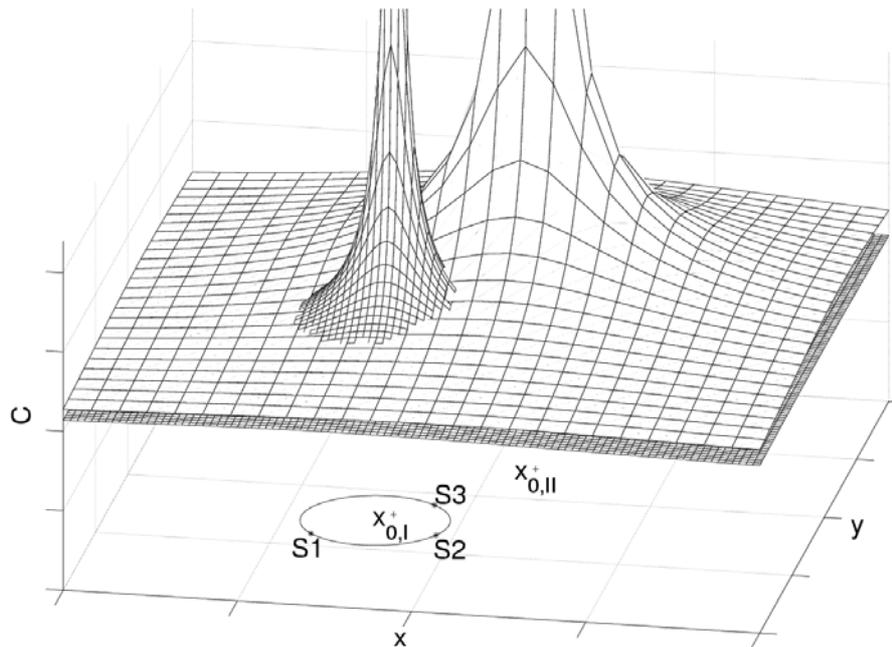


Abb. 200: Identische Konzentrationen auf dem Umkreis S1, S2, S3 für wahren und scheinbaren Quellort - der vierte Sensor darf nicht auf diesem Umkreis liegen

Eine möglich Sensorkonfiguration ist die in Abb. 201 gezeigte, sternförmige Anordnung. Der vierte Sensor befindet sich nicht auf dem Umkreis sondern in dessen Mittelpunkt. Mit dieser Sensoranordnung werden durch den zweistufigen Ansatz eindeutige Lösungen erhalten.

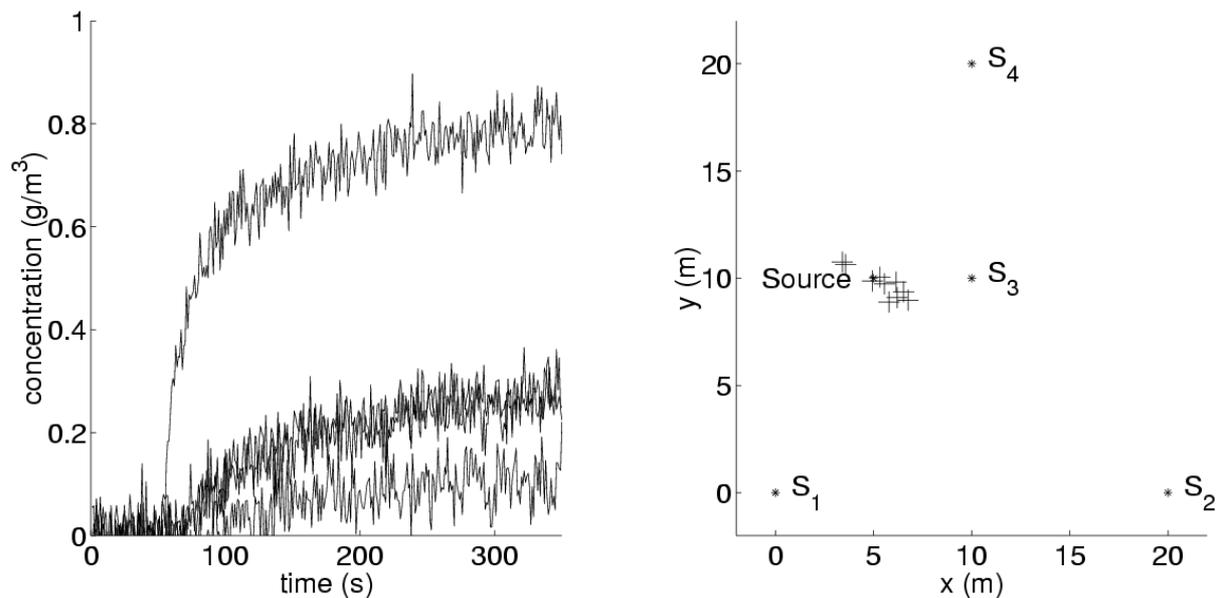


Abb. 201: Simulierte Konzentrationsverläufe und ermittelte Quellorte für zehn Simulationen

Abb. 201 zeigt außerdem ein Simulationsbeispiel. Links sind die Konzentrationsverläufe der vier Sensoren dargestellt. Die Sensoren 1 und 4 haben ähnliche Verläufe, da sie gleich weit

von der Quelle entfernt liegen. Die Signale sind durch weißes Rauschen gestört. In der Abbildung rechts sind die ermittelten Quellorte (+) für zehn Simulationen eingezeichnet.

Quellenlokalisierung bei isotroper Diffusion und Advektion

Wird die Ausbreitung neben der Diffusion durch ein homogenes Windfeld bestimmt, lautet die inhomogene Diffusions-Advektionsgleichung für den Fall einer punktförmigen Quelle mit sprunghöhenförmiger Quellstärke im halbbunendlichen Ausbreitungsgebiet:

$$\frac{\partial C}{\partial t} - K \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) + v_x \frac{\partial C}{\partial x} = q_0 \cdot 1(t - t_0) \cdot \delta(x - x_0) \cdot \delta(y - y_0) \cdot \delta(z - 0)$$

Ohne Beschränkung der Allgemeinheit wird hier die Windrichtung ausschließlich in x -Richtung betrachtet. Fälle beliebiger Windrichtungen lassen sich durch eine Koordinatentransformation (Drehung) in den untersuchten Fall ($v_y = v_z = 0$) überführen.

Die Lösung

$$C(\mathbf{x}, t) = \frac{q_0 \cdot \exp\left(\frac{v_x x}{2K}\right)}{\pi^{\frac{3}{2}} K r} \int_r^\infty \exp\left(-\xi^2 - \frac{v_x^2 r^2}{16K^2 \xi^2}\right) d\xi$$

mit $r = \|\mathbf{x} - \mathbf{x}_0\|_2$ besitzt für großes t ($t \rightarrow \infty$) den stationären Endwert

$$C(\mathbf{x}, \infty) = \frac{q_0 \cdot \exp\left(-\frac{v_x}{2K}(r - x)\right)}{2\pi K r}.$$

Abb. 202 zeigt, dass die stationäre Konzentrationsverteilung nach kurzer Zeit erreicht wird. Das Konzentrationsprofil über dem Ort ist in Abb. 203 dargestellt.

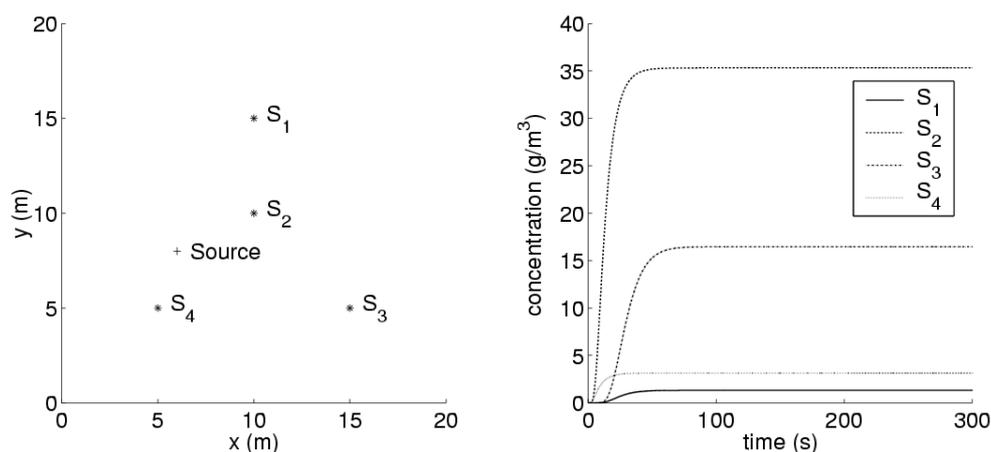


Abb. 202: Beispielszenario für den Konzentrationsverlauf an den einzelnen Sensoren bei Ausbreitung durch Diffusion und Advektion

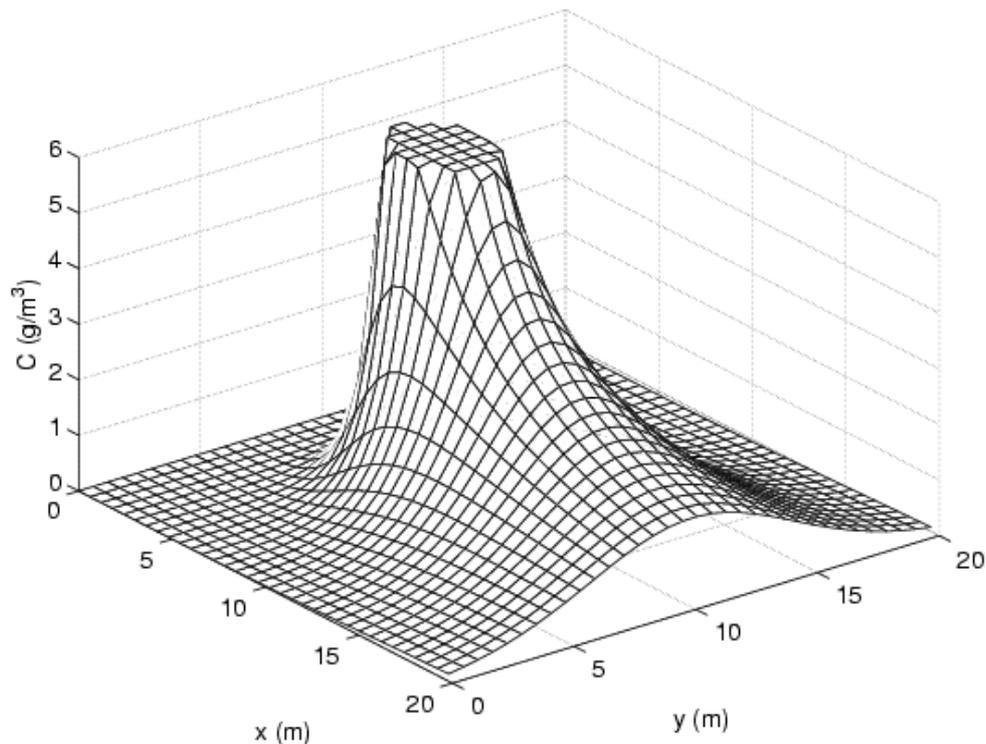


Abb. 203: Stationäres Konzentrationsprofil bei Ausbreitung durch Diffusion und Advektion

Die Lösung geht für den Fall $v_x = 0$ erwartungsgemäß in die Lösung für den advektionsfreien Fall über. Wie auch beim rein diffusiven Transport können einstufige Verfahren, die den Ausgangsfehler durch iterativ arbeitende Optimierer minimieren, in lokalen Minima abbrechen und somit falsche Lösungen finden.

Der Einsatz des oben vorgestellten zweistufigen Verfahrens erweist sich bei Vorliegen von Advektion als wesentlich schwieriger. Durch einige Erweiterungen des Verfahrens lässt es sich aber erfolgreich für die Quellenlokalisierung nutzen. Im Gegensatz zum advektionsfreien Fall bilden nun die skalierbaren Sensor-Quell-Abstände keine Kugeln bzw. Kreise sondern Ovale, die durch Skalieren zum Schnitt gebracht werden müssen.

Die verallgemeinerten skalierbaren Sensor-Quell-Abstände für den Advektions-Diffusions-Fall (Ovale) werden durch

$$x^2 + y^2 = \frac{2K}{v_x} W_0 \left(\frac{v_x q_0}{4\pi K^2 C} \cdot \exp \left(\frac{v_x}{2K} \cdot (x - x_0) \right) \right)$$

beschrieben. Dabei bezeichnet W_0 die Lambert W-Funktion. Die Skalierung durch q_0 muss nun nichtlinear erfolgen, was eine geschlossene Lösung für das Quellenlokalisierungsproblem verhindert. Ein im Rahmen des Projekts entwickelter und in [42] veröffentlichter Algorithmus erlaubt aber eine effiziente Lösung.

Datenbasierte Verfahren

Beim datenbasierten Verfahren wird das Quellenlokalisierungsproblem in ein Quellenklassifikationsproblem umgeformt, wobei vorausgesetzt wird, dass alle potentiellen Quellorte a priori bekannt sind. Für diese Orte müssen reproduzierbare Referenzsignale experimentell

oder simulativ generiert werden können. Im Gegensatz zu den modellbasierten Verfahren bestehen hinsichtlich des Ausbreitungsverhaltens keine Restriktionen; es werden nur reproduzierbare Messungen gefordert.

Das wesentliche Problem bei der Klassifikation stellen die unbekannte Quellstärke q_0 sowie der unbekannte Startzeitpunkt der Emission t_0 dar. Nachfolgend wird ein Verfahren vorgestellt, das eine Online-Klassifikation des Quellorts zusammen mit dem Bestimmen der Parameter q_0 und t_0 ermöglicht.

Grundlage bilden die Referenzmatrizen $\mathbf{C}_{ref}(i) \in \mathbb{R}^{N \times M}$ (N : Anzahl Sensoren, M : Anzahl Abtastschritte), die für jede potentielle Quelle i die abgetasteten Konzentrationsverläufe an den einzelnen Sensoren für die Zeitpunkte $t_{0,ref}(i)$ bis $t_{0,ref}(i) + T_{ref}(i)$ für die Referenzquellstärken $q_{0,ref}(i)$ enthalten.

In der Überwachungsphase beginnt die Aufzeichnung der gemessenen Signale dann, wenn mindestens ein Sensor einen signifikanten Anstieg der Konzentration feststellt. Dieser Zeitpunkt wird mit t_m bezeichnet. Die aufgezeichneten Werte werden in der Messmatrix $\mathbf{C}(t) \in \mathbb{R}^{N \times O}$ gespeichert. Diese Matrix wächst in jedem Abtastschritt um eine Spalte.

Während der Überwachung muss nun ständig die Ähnlichkeit der Referenzmuster mit dem aktuell gemessenen Muster ermittelt werden. Dazu können immer nur Abschnitte der Referenzmuster mit der Länge (Spaltenzahl) O betrachtet werden. Ein Referenzmatrixabschnitt $\mathbf{C}_{ref}(i, \tau)$ wird jeweils durch die Spalten $\tau + 1$ bis $\tau + 1 + O$ aus der Referenzmatrix $\mathbf{C}_{ref}(i)$ gebildet.

Für den Ähnlichkeitsvergleich wird für jeden Zeitpunkt t eine Matrix der relativen Musterabweichungen $\mathbf{G}(t)$ erzeugt, deren Elemente sich zu

$$G_{i,\tau}(t) = \frac{\|\mathbf{C}_{ref}(i, \tau) - \hat{\gamma} \cdot \mathbf{C}(t)\|_F^2}{\|\mathbf{C}_{ref}(i, \tau)\|_F^2}, \quad 0 \leq G_{i,\tau} \leq 1$$

ergeben. Der Skalierungsfaktor $\hat{\gamma}$ ist ein Schätzwert für das Verhältnis der Referenzquellstärke zur aktuell vorliegenden Quellstärke. Dieser Faktor resultiert aus der Lösung des Optimierungsproblems

$$\hat{\gamma} = \arg \min_{\gamma} \frac{\|\mathbf{C}_{ref}(i, \tau) - \gamma \cdot \mathbf{C}(t)\|_F^2}{\|\mathbf{C}_{ref}(i, \tau)\|_F^2},$$

welches ein – aus der Statistik bekanntes – Prokrustes-Problem darstellt, das die geschlossene Lösung

$$\hat{\gamma} = \frac{\text{sp}(\mathbf{C}(t)^T \mathbf{C}_{ref}(i, \tau))}{\text{sp}(\mathbf{C}(t)^T \mathbf{C}(t))}$$

besitzt. Dabei bezeichnet $\text{sp}(\mathbf{A})$ die Spur (Trace) einer Matrix \mathbf{A} .

Jede Zeile i von $\mathbf{G}(t)$ beschreibt, wie stark das Referenzmuster i bei unterschiedlicher zeitlicher Verschiebung τ (Spalte von $\mathbf{G}(t)$) vom aktuell gemessenen Muster abweicht. Durch Suchen des kleinsten Elements von $\mathbf{G}(t)$ kann somit zu jedem Zeitpunkt t eine Angabe über den Quellort und die Startzeit der Emission und über das zug. $\hat{\gamma}$ ein Schätzwert für die vorliegende Quellstärke gegeben werden. Für eine robuste Klassifikation sollte das kleinste Element von $\mathbf{G}(t)$ über p Messzyklen

- dasselbe Element bleiben und
- einen zu definierenden Schwellenwert unterschreiten.

Ein Simulationsbeispiel für das in Abb. 204 dargestellte Ausbreitungsgebiet mit drei Sensoren und vier potentiellen Leckageorten wird nachfolgend gezeigt.

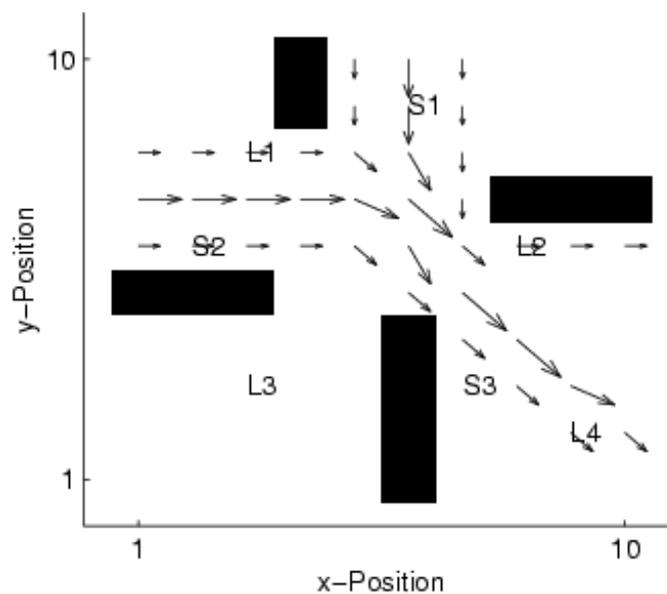


Abb. 204: Ausbreitungsgebiet für ein Simulationsbeispiel mit drei Sensoren $S1$, $S2$, $S3$ und vier potentiellen Leckageorten $L1$, $L2$, $L3$, $L4$

Die Referenzsignale für die vier Leckageorte sind in Abb. 205 zu sehen.

Bei einer simulierten Leckage für alle vier Leckageorte mit zufällig eingebrachten Störungen ergibt sich der in Abb. 206 dargestellte Verlauf der relativen Musterabweichungen. Die Abbildung zeigt, dass die Leckageorte 3 und 4 anhand der Referenzsignale nicht zu unterscheiden sind. Daraus folgt, dass die Sensoranordnung verbessert werden muss, um alle Leckageorte voneinander unterscheiden zu können.

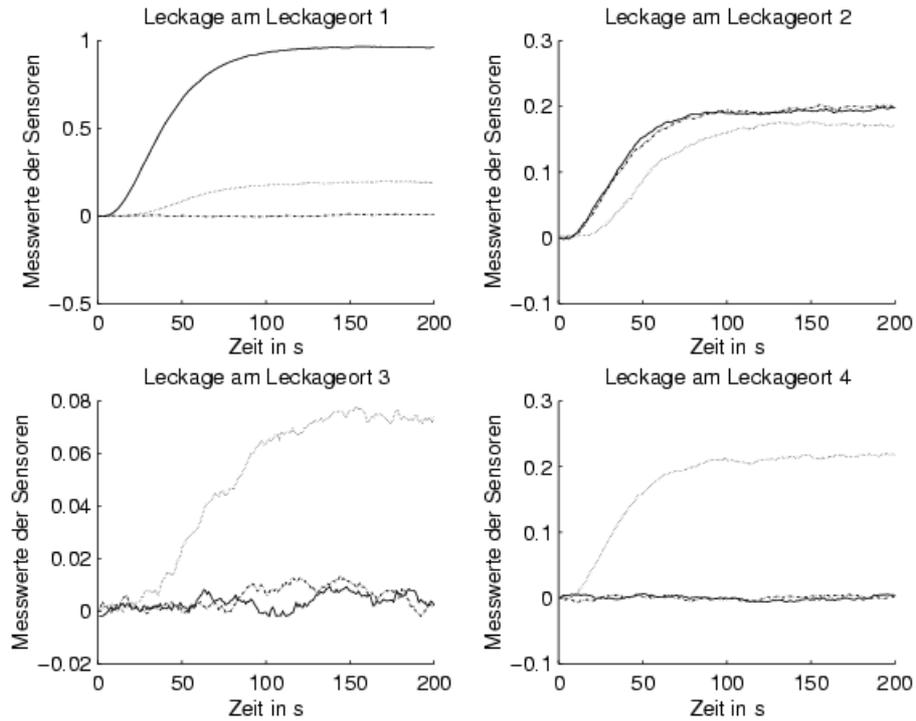


Abb. 205: Referenzsignale für alle vier potentiellen Leckageorte

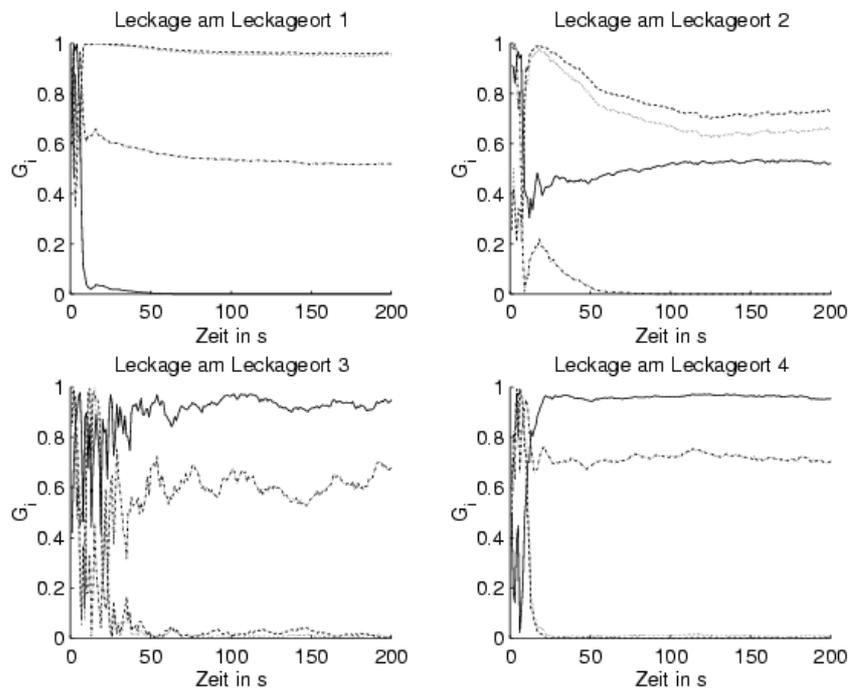


Abb. 206: Zeitlicher Verlauf der relativen Musterabweichungen für alle vier Leckageorte, Leckageorte 3 und 4 sind nicht unterscheidbar

4.4.3.2 Prognose der Ausbreitung von Emissionen

Zum einen lässt sich die Prognose der Ausbreitung von Emissionen auf der Quellenlokalisierung aufbauen. Bei den modellbasierten Verfahren kann nach Bestimmung des Quellorts, der Quellstärke und des Beginns der Emission die Prognose durch eine Vorwärtssimulation des nun vollständig bestimmten Systems erfolgen. Ähnlich ist das Vorgehen bei den datenbasierten Verfahren, bei denen nach Ermittlung des vorliegenden Leckageorts eine Prognose anhand des Referenzsignals möglich ist.

Zum anderen kann die Ausbreitungsprognose auch losgelöst von der Quellenlokalisierung betrachtet werden. Im Rahmen des Projekts wurde dazu ein neues Verfahren entwickelt, das ausführlich in [43] beschrieben ist und hier kurz erläutert wird. Der Zugang basiert auf der Annahme, dass die zu überwachende Luftbeimengung immer über den gleichen Ort in das Überwachungsgebiet eingebracht wird (z.B. Tür, Fenster, Lüftungsschacht). Im Überwachungsgebiet selbst können aber verschiedene Strömungsverhältnisse vorliegen, die sich in Gruppen (sog. Ausbreitungsszenarien) zusammenfassen lassen. Solche Ausbreitungsszenarien resultieren aus unterschiedlichen Bedingungen wie offenen/geschlossenen Fenstern, aktiven/inaktiven Lüftungssystemen etc. Das aktuell vorliegende Ausbreitungsszenario wird als unbekannt angenommen und soll zur Zeit der Überwachung anhand der gemessenen Größen erkannt werden, um darauf aufbauend eine Ausbreitungsprognose zu erstellen.

Grundgedanke des Verfahrens ist es, jeden Zustand des Systems (Muster aller Sensoren) einem diskreten Prozesszustand zuzuordnen. Solche diskreten Prozesszustände können automatisch durch Verwenden von selbstorganisierenden Kohonen-Karten gefunden werden. Ein Ausbreitungsszenario ist dann durch eine bestimmte Abfolge solcher diskreter Prozesszustände gekennzeichnet. Eine solche Abfolge kann in Form einer Markov-Kette modelliert werden. Bei einer Markov-Kette werden die Übergänge zwischen allen möglichen Prozesszuständen durch Übergangswahrscheinlichkeiten p_{ij} beschrieben. Jedes Ausbreitungsszenario m ist damit durch eine Matrix der Übergangswahrscheinlichkeiten $\mathbf{P}_m \in [0,1]^{N \times N}$ für N diskrete Prozesszustände vollständig beschrieben. Diese Matrizen müssen anhand von Trainingsdaten nach dem Erstellen einer Kohonen-Karte ermittelt werden.

In der Überwachungsphase kann anhand der aktuell gemessenen Signale eine Zuordnung zur vorliegenden Markov-Kette vorgenommen werden. Dies erfolgt durch Minimieren des Prognosefehlers über m für die bereits gemessenen Signale. Die Klassifikation des in jedem Zeitschritt eingenommenen Prozesszustands kann dabei unscharf erfolgen, wodurch ein unscharfer Zustandsvektor $\hat{\pi}$ erhalten wird. Eine Prognose des Zustandsvektors für einen Vorhersagehorizont H ist dann durch

$$\hat{\pi}(t + H) = \hat{\pi}(t) \cdot \mathbf{P}_m^H$$

möglich.

Die Abb. 207 bis 210 zeigen ein Simulationsbeispiel für die Ausbreitungsprognose auf Basis von Kohonen-Karten und Markov-Ketten.

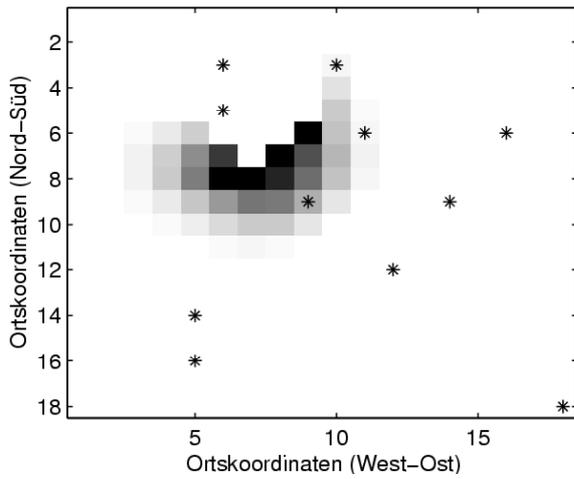


Abb. 207: Konzentrationsverteilung zum aktuellen Zeitpunkt und Sensorpositionen (*). (Ein Hindernis im Ausbreitungsgebiet prägt die Konzentrationsverteilung.)

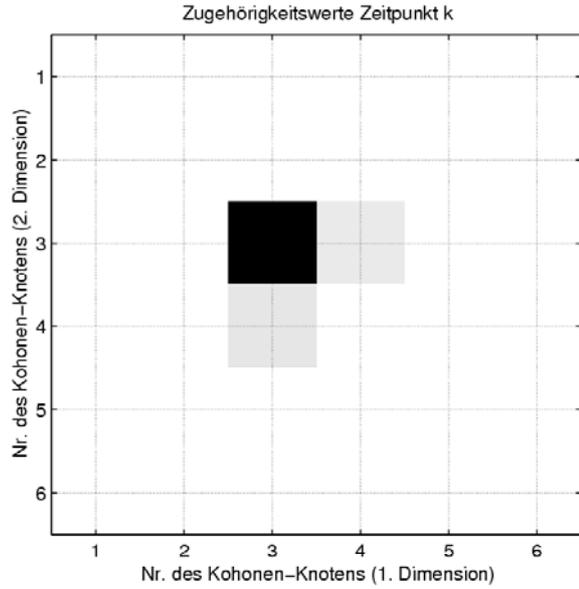


Abb. 208: Unscharfe Zuordnung der aktuellen Messwerte zu den diskreten Prozesszuständen, d.h. zu den Knoten der Kohonen-Karte.

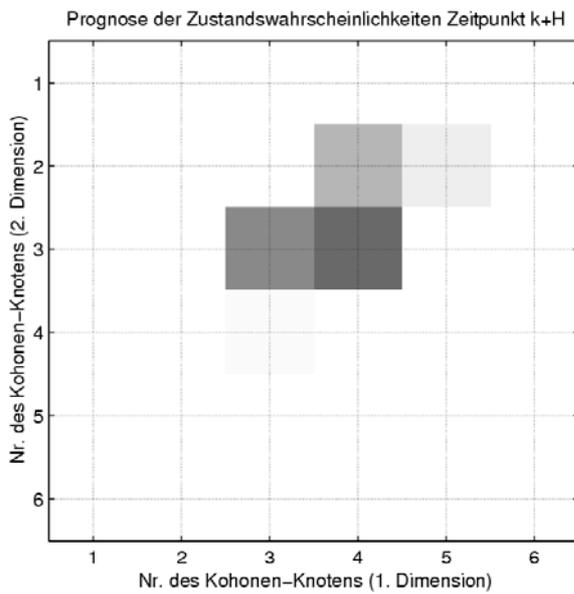


Abb. 209: Prognose des Prozesszustands (unscharf) für den Zeitpunkt $t + H$.

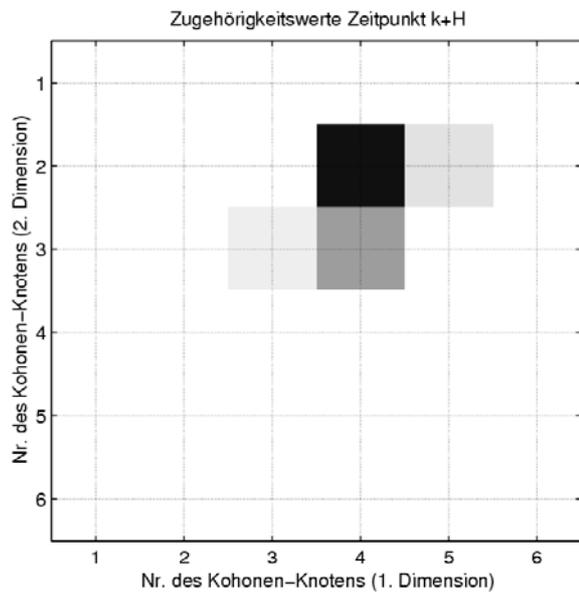


Abb. 210: Tatsächlich eingetretene Zustandsverteilung (unscharf) für den Zeitpunkt $t + H$.

4.4.3.3 Optimierung der Messstellenanordnung

Die Ermittlung der optimalen Anordnung der Messstellen ist davon abhängig, für welche Aufgabe das Sensornetz eingesetzt wird und welches Verfahren zur Anwendung kommt.

Bei der Quellenlokalisierung (z.B. Leckageüberwachung) bestehen an das Sensornetz meist die folgenden Forderungen:

1. Mindestens ein Sensor muss für einen beliebigen Quellort nach einer vorgegebenen Zeit (max. Ansprechzeit) eine signifikante Signaländerung (Überschreiten einer Ansprechschwelle) aufweisen (Alarm, Warnung).
2. Nachdem mehrere Sensoren die Emission erfassen, muss eine eindeutige Lokalisierung der Quelle möglich sein.

Für das Beispiel einer *modellbasierten* Quellenlokalisierung mit einer Ausbreitung durch isotrope Diffusion lässt sich die erste Forderung umformen in: Jede beliebige Quelle (also jeder Punkt im Überwachungsgebiet) muss in einem vorgegebenen Umkreis eines Sensors liegen. Die Größe des Umkreises ergibt sich aus der geforderten maximalen Ansprechzeit, aus der erwarteten Quellstärke, aus dem Diffusionskoeffizienten sowie aus der Ansprechschwelle des Sensors.

Für ein quadratisches Überwachungsgebiet (Abb. 211, grau schraffiert) lässt sich die beste Abdeckung mit solchen Umkreisen durch vier Sensoren erreichen, die ebenfalls in einem Quadrat angeordnet sind. Das Sensor-Quadrat besitzt die halbe Kantenlänge des Überwachungsgebiets und ist mittig angeordnet. Damit ist die erste Forderung erfüllt.

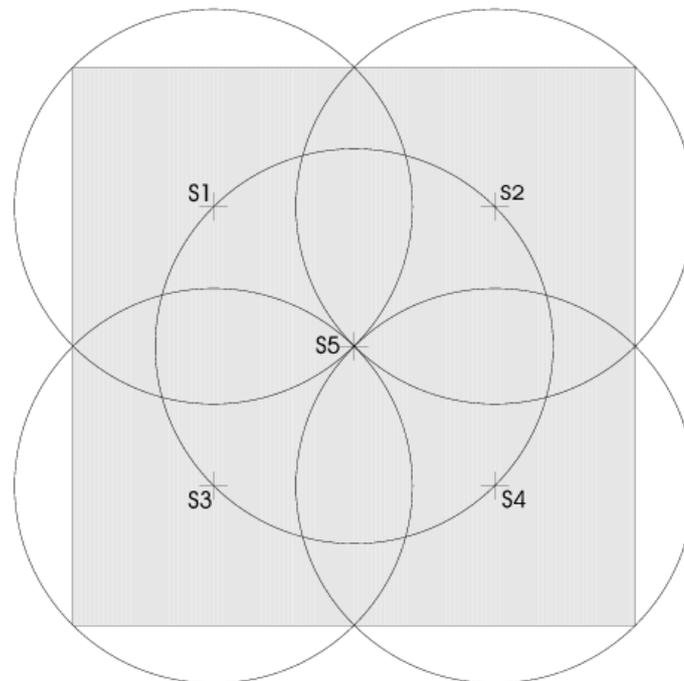


Abb. 211: Beispiel für eine optimale Sensoranordnung für die modellbasierte Quellenlokalisierung

Jedoch besitzen die Sensoren S1 bis S4 einen gemeinsamen Umkreis, was zu zweideutigen Lösungen führt (vgl. Abschnitt 4.4.3.1). Die zweite Forderung ist also verletzt. Durch einen fünften Sensor (S5) in der Mitte des Überwachungsgebiets lässt sich eine eindeutige Lösung bei der Quellenlokalisierung finden.

Für den Fall einer Ausbreitung durch Diffusion und Advektion sind für die optimale Sensoranordnung anstelle der Kreise Ovale entgegen der Windrichtung zu betrachten. Bei veränderlicher unbekannter Windrichtung sind dann mehrere Fälle zu untersuchen, und es muss ein Kompromiss für die möglichen Windrichtungen gefunden werden.

Bei der *datenbasierten* Quellenlokalisierung kann die Güte einer Sensoranordnung anhand der Referenzmuster $C_{ref}(\hat{i})$ bewertet werden. Zunächst kann die erste Forderung, die eine maximale Ansprechzeit mindestens eines Sensors fordert, direkt anhand der Referenzsignale überprüft werden. Die zweite Forderung nach der eindeutigen Klassifikation des Quellorts lässt sich anhand des relativen Musterabstands zwischen den Referenzsignalen prüfen. Besitzen alle Referenzsignale nach einer gewissen Zeit einen geforderten relativen Musterabstand, so können die Quellorte während der Überwachung eindeutig klassifiziert werden. Andernfalls müssen die Sensorstandorte verändert werden.

Werden die Referenzsignale durch Experimente generiert, empfiehlt es sich, die Experimente mit einer größeren Zahl von Sensoren durchzuführen. Aus allen Sensoren werden dann diejenigen ausgewählt, die gemeinsam den besten Referenzmustersatz (im oben beschriebenen Sinne) besitzen.

Für die Wahl geeigneter Sensorstandorte bez. einer Ausbreitungsprognose mit Kohonen-Karten und Markov-Ketten bietet sich ein ähnliches Vorgehen an. Anhand der Trainingsdaten kann die Prognosegüte bewertet und ggf. eine Änderung der Sensorstandorte durchgeführt werden.

4.4.4 Ergebnisse praktischer Untersuchungen

4.4.4.1 Flurversuche im IFIA-Institutsgebäude

Um die praktische Anwendbarkeit bestimmter Ausbreitungsmodelle zu überprüfen, wurde auf dem Flur des IFIA-Instituts ein prototypisches Netz mit drei elektronischen Nasen vom Typ KAMINA aufgebaut. Die Experimente erfolgten in Zusammenarbeit mit dem IAI. Die elektronischen Nasen wurden für Konzentrationsmessungen von Ethanol trainiert. Im Flur lag eine schwache Strömung vor. Den groben Versuchsaufbau zeigt Abb. 212.

Am Quellort wurde durch schnelles Freigeben einer bestimmten Menge an Ethanol versucht, eine instantane Quelle nachzustellen, die bei der Leckageüberwachung vergleichbar mit einem platzenden Behälter ist. Dies wurde für beide Quellorte durchgeführt.

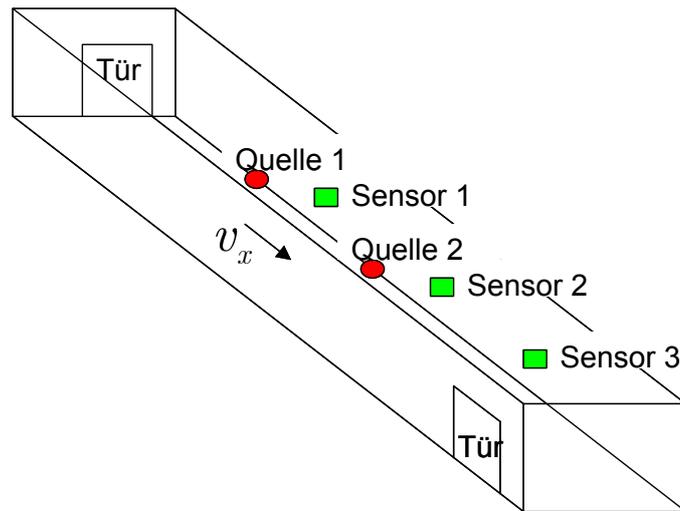


Abb. 212: Versuchsaufbau für die Flurmessungen im IFIA-Gebäude

Zudem wurde ein analytisches Ausbreitungsmodell entworfen, das auf der Lösung der eindimensionalen Diffusions-Advektions-Gleichung für instantane Punktquellen basiert:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = K \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x}$$

Die analytische Lösung für die Anfangsbedingung $C(x, t = 0) = C_0 \cdot \delta(x - x_0)$ lautet

$$C(x, t) = \frac{C_0}{\sqrt{4\pi Kt}} \cdot \exp\left(-\frac{(x - x_0 - v_x t)^2}{4Kt}\right)$$

Die Strömungsgeschwindigkeit v_x sowie der Diffusionskoeffizient K wurden anhand der Messdaten geschätzt ($v_x = 0.08 \text{ m/s}$, $K = 0.2 \text{ m}^2/\text{s}$). In Abb. 213 sind für beide Quellorte die mittels des analytischen Modells berechneten sowie die gemessenen Konzentrationen dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der einfache Ansatz eines Diffusions-Advektions-Modells die gemessenen Ergebnisse gut widerspiegeln kann. Vielfache Versuche zeigen allerdings, dass es oft zu Störungen kommen kann, die das Messergebnis nicht vorhersagbar verfälschen und damit einen Unsicherheitsfaktor darstellen (Abb. 214). Da die Ursachen der Störung bisher nicht bekannt und messbar sind, kann kein komplexeres Modell erstellt werden, welches diese Störungen berücksichtigt.

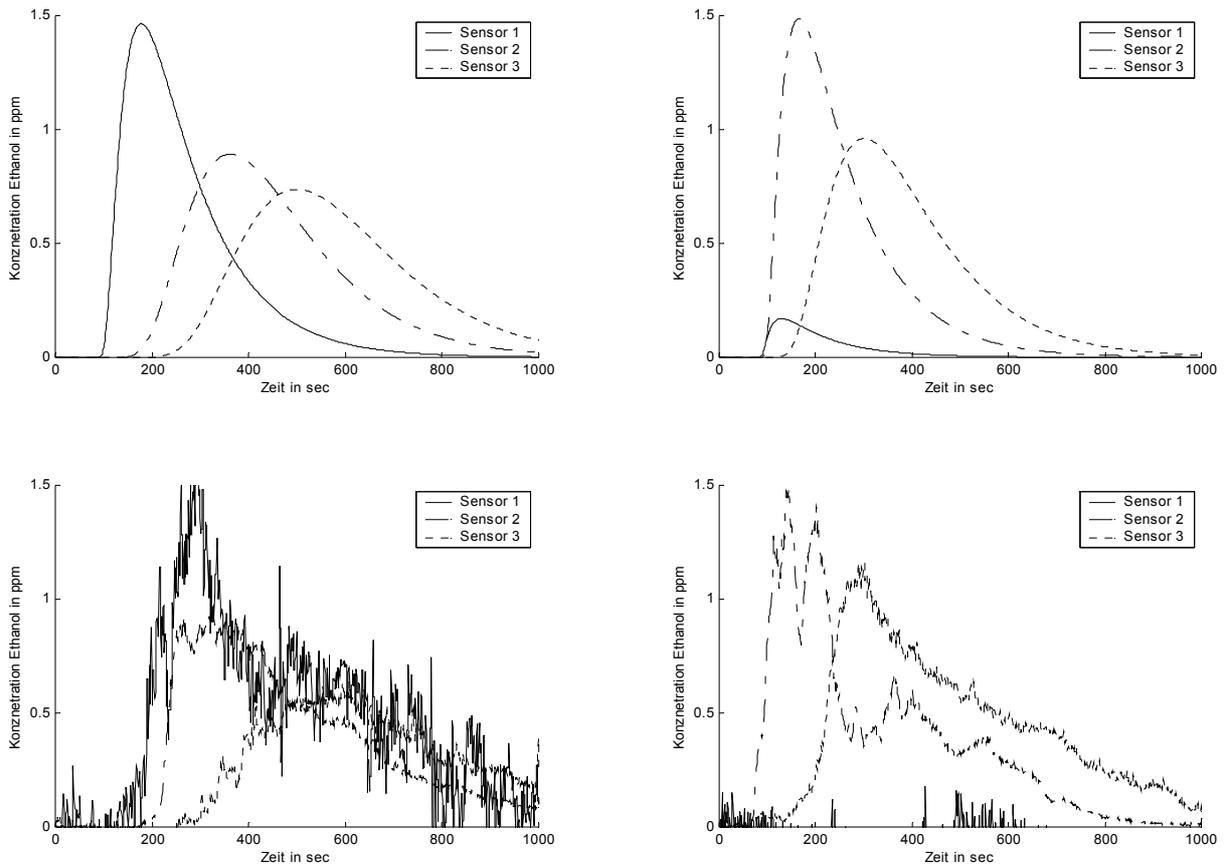


Abb. 213: Oben: Berechnete Konzentrationen für das Flurbeispiel anhand Diffusions-Advektions-Modell für beide Quellorte sowie unten: zug. experimentell gemessene Konzentrationen

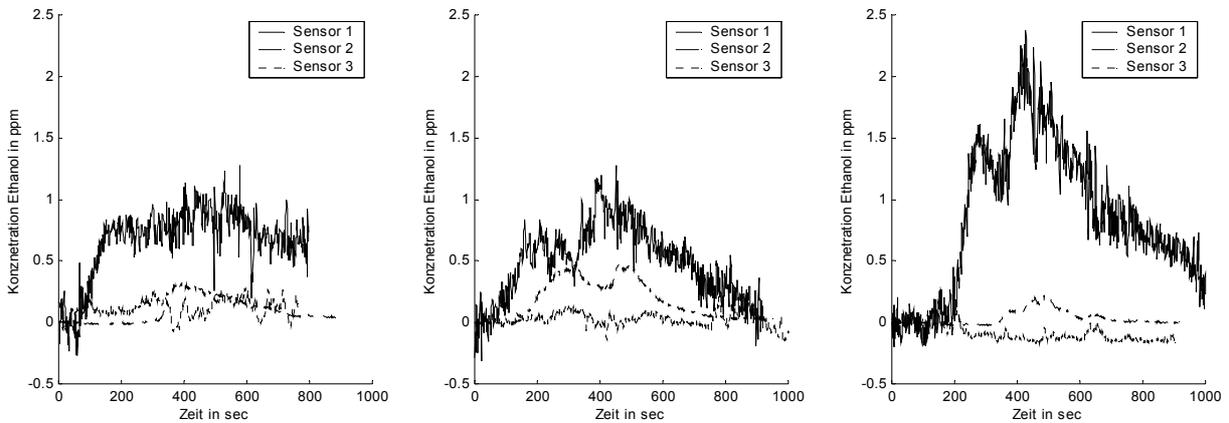


Abb. 214: Gemessene Konzentrationen für Quelle 1 bei Vorliegen von Störungen

4.4.4.2 Überwachung eines Chemikalienlagers der Firma Sigma-Aldrich

Im Januar und März 2003 wurden Messungen in mehreren Hallen des Chemikalienlagers der Firma Sigma-Aldrich in Steinheim durchgeführt. Dabei musste zunächst geprüft werden, ob neben dem permanenten Geruch im Lager zusätzliche Leckagen (zusätzlich ausgebrachte Stoffe) durch die elektronischen Nasen erkannt werden können. Die Messungen zeigten, dass dies prinzipiell der Fall ist.

Die Detektion und Lokalisierung von Leckagen im Chemikalienlager ist folgenden Randbedingungen unterworfen:

- es können mehrere tausend unterschiedliche Chemikalien gelagert sein,
- die einzelnen Behälter besitzen meist einen intensiven Geruch, da kleine Mengen der Chemikalien bei Abfüllarbeiten auf der Oberfläche des Behälters zurückbleiben,
- durch betriebsbedingten Standortwechsel einzelner Behälter ändert sich orts- und zeitabhängig die Geruchs-Hintergrundbelastung,
- die Art der Lüftung der Lagerhallen ist tag-nacht-abhängig.

Die erste Randbedingung macht Konzentrationsmessungen unmöglich, da die elektronische Nase nicht auf eine Konzentrationsbestimmung von mehreren tausend Chemikalien trainiert werden kann. Daher sind die Quellenlokalisierungsverfahren, die auf einer Konzentrationsmessung basieren, hier nicht direkt anwendbar. Wegen des starken Eigengeruchs der Behälter im Normalbetrieb (auch ohne Störfall), müssen die elektronischen Nasen Änderungen, die über diesen Grundgeruch hinausgehen, erkennen; sie müssen also Änderungen um einen Arbeitspunkt erfassen. Dieser Arbeitspunkt ist wegen der variablen Standorte der Behälter und wegen wechselnder Lüftungsverhältnisse zeitvariant.

Für die Überwachung bietet sich daher an, den zeitvarianten Arbeitspunkt für jede elektronische Nase automatisch mitzuführen, was durch eine Tiefpassfilterung mit Wahl einer geeigneten Zeitkonstante erfolgen kann. Da die Nasen nicht auf bestimmte Stoffe trainiert werden, bezieht sich der Arbeitspunkt und auch die Beobachtung der Abweichung vom Arbeitspunkt auf die Rohsignale der Sensoren. Auf diese Weise ist es einfach möglich, die m Signale des KAMINA-Systems mit den n Signalen des SAW-Systems zusammen zu führen. Die Betrachtungen beschränken sich dann nur noch auf den $m + n$ -dimensionalen Musterraum des Kombi-Geräts (SAMONA).

Der aktuelle Arbeitspunkt stellt damit für jeden Sensor i einen zeitabhängigen $m + n$ -dimensionalen Vektor $\lambda_A(i, t)$ dar. Intensitätsänderungen beeinflussen die Länge und Geruchsänderungen die Richtung von $\lambda_A(i, t)$. Um $\lambda_A(i, t)$ kann ein zulässiger Bereich in Form eines Hyper-Ellipsoiden Z definiert werden. Wenn das aktuell gemessene Signalmuster $\lambda(i, t)$ den Ellipsoiden Z verlässt, wird eine Warnung (ggf. ein Alarm) ausgegeben.

Für die Quellenlokalisierung lässt sich eine Abschätzung der Geruchsintensität $I_i(t)$ für die einzelnen Sensoren i angeben:

$$I_i(t) = \|\lambda(i, t) - \lambda_A(i, t)\|_2$$

Mit der Annahme des linearen Zusammenhangs

$$C_i(t) = \alpha \cdot I_i(t)$$

kann nun mit Hilfe der in Abschnitt 4.4.3.1 beschriebenen Verfahren eine Quellenlokalisierung durchgeführt werden.

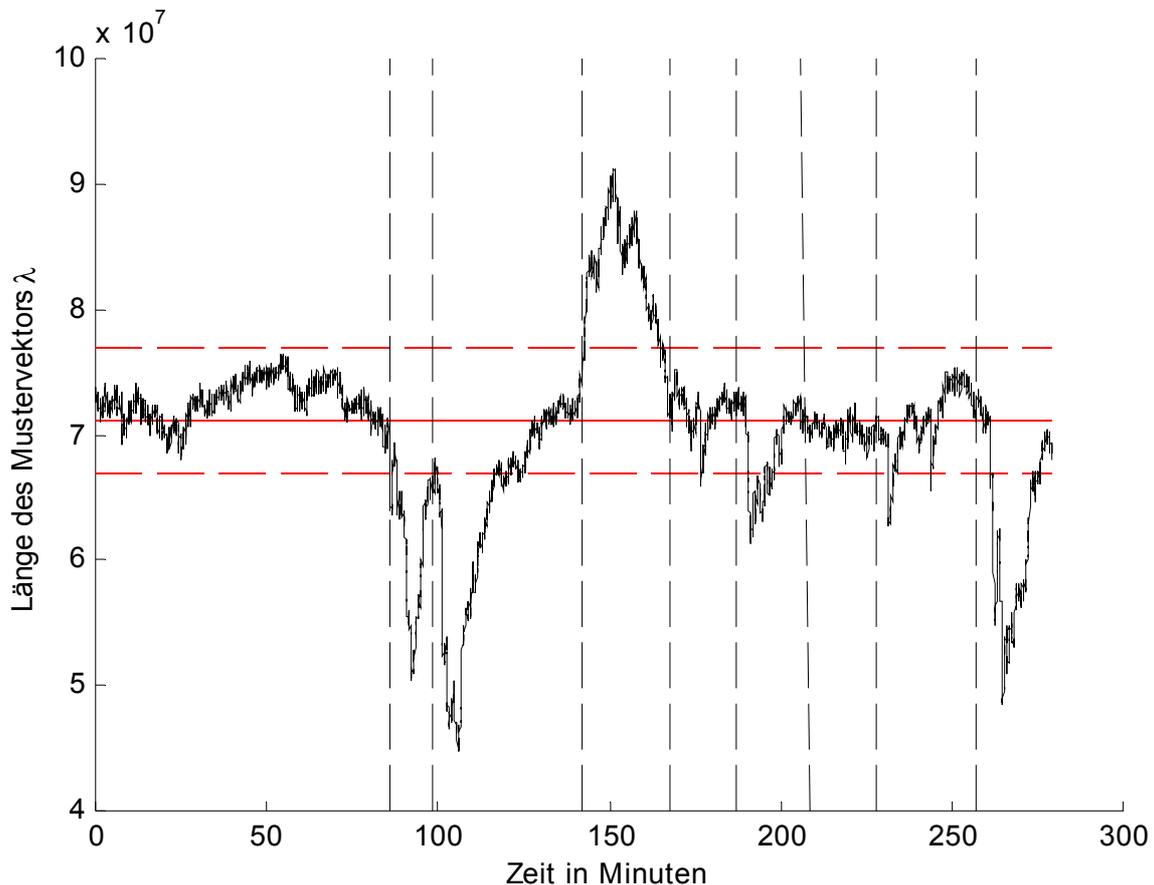


Abb. 215: Zeitlicher Verlauf der Länge des Signalmustervektors bei verschiedenen Störungen

Abb. 215 zeigt, dass bereits durch Betrachten der Länge von $\lambda(i, t)$ eine gute Aussage über Normalsituationen und unzulässige Situationen möglich ist. Die vertikalen Linien geben Startzeitpunkte unterschiedlicher Leckagen an. Die horizontalen Linien kennzeichnen den Arbeitspunkt $\|\lambda_A(i, t)\|_2$ sowie einen zulässigen Bereich. Es ist zu erkennen, dass bis auf Leckagefall 6 alle Situationen den zulässigen Bereich verlassen und somit zu Alarm-/Warnmeldungen führen. Die Situation 6 bezieht sich auf ein Experiment mit Toluol, das von dem eingesetzten KAMINA-Sensorsystem schlecht detektiert wird, und eine Entfernung von ca. 5 m zwischen Quelle und Sensor.

Obwohl wie oben beschrieben eine Konzentrationsmessung aller zu überwachenden Stoffe wegen der großen Anzahl nicht möglich ist und daher auch eine Quellenlokalisierung auf Basis von Konzentrationsmessungen entfällt, muss für die Bestimmung der Standorte der elektronischen Nasen zur Überwachung dennoch das Ausbreitungsverhalten untersucht werden. Dazu wurden mit ausgewählten Substanzen Ausbreitungsexperimente in der Lager-

halle der toxischen Stoffe bei Sigma-Aldrich durchgeführt. Nachfolgend werden die Ergebnisse exemplarisch an zwei Messungen diskutiert.

Für die Messungen wurden vier SAMONA-Geräte eingesetzt, die jeweils ein SAWMA- und ein KAMINA III-Modul enthielten. Das SAWMA-Gerät arbeitete mit einer Trap und lieferte daher nur alle 3 Minuten einen Konzentrationsmesswert. Das KAMINA-System arbeitete mit einer Abtastzeit von 1 Sekunde. Die vier Geräte wurden wie in Abb. 216 dargestellt angeordnet.

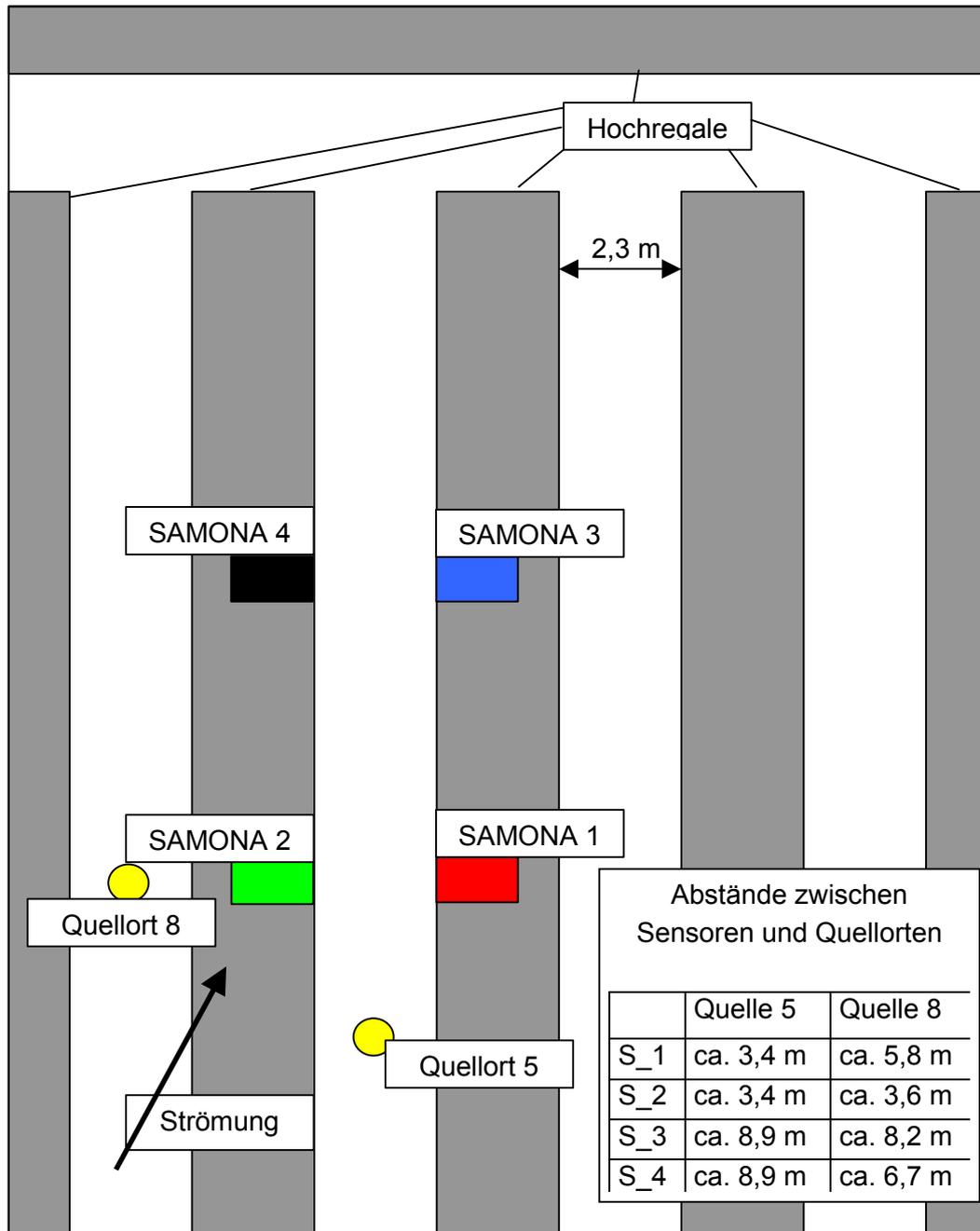


Abb. 216: Anordnung der vier SAMONA-Geräte für Ausbreitungsversuche bei Sigma-Aldrich

Zunächst wurde am Quellort 5 Isopropanol (10ml) auf Filterpapier ausgebracht. Die Konzentrationsverläufe an den einzelnen SAWMA- und KAMINA-Geräten vom Zeitpunkt der Probenausbringung an zeigt Abb. 217.

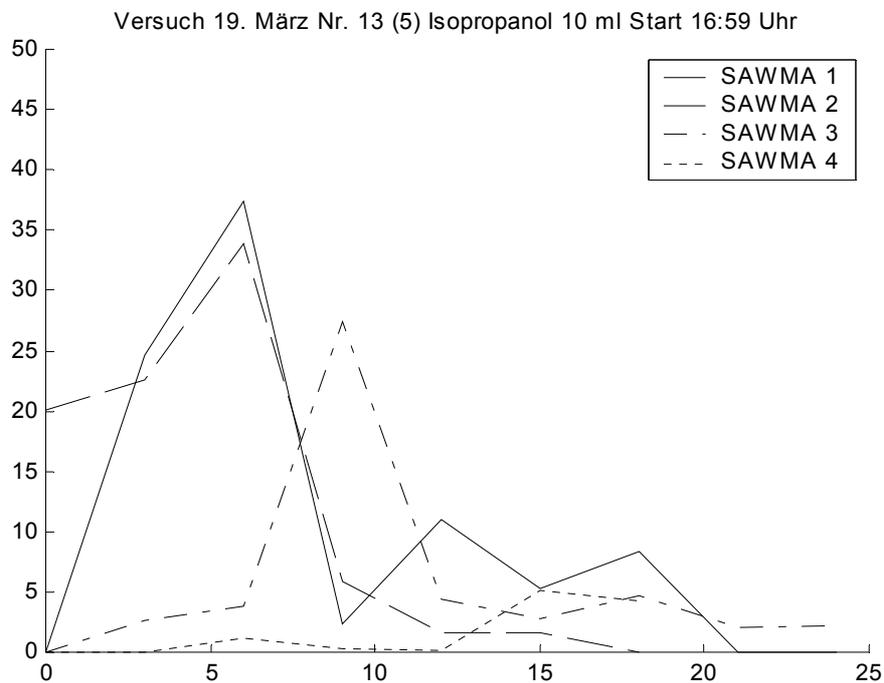
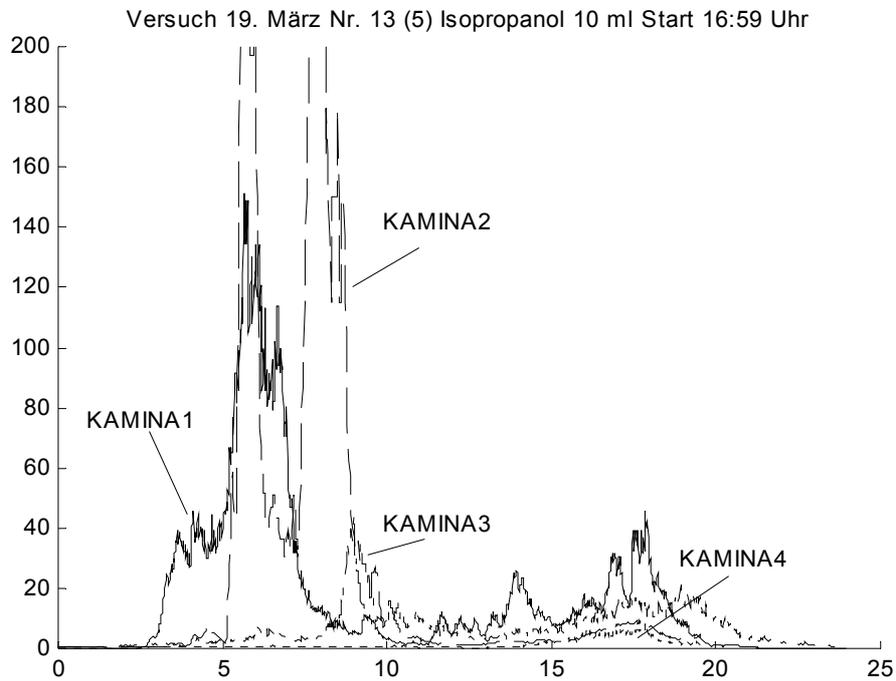


Abb. 217: Konzentrationsverläufe an den einzelnen Geräten (KAMINA oben, SAWMA unten) für Isopropanol und Quellort 5

Es ist zu erkennen, dass zunächst die Geräte 1 und 2 anschlagen, was aufgrund der Lage des Quellorts und der Geräte sowie der Strömungsrichtung zu erwarten ist. Durch die Verwendung einer Trap in den SAWMA-Geräten werden dort nur alle 3 Minuten Konzentrationsmesswerte erhalten. Diese stellen aber aufgrund der integrierenden Wirkung der Trap geglättete Werte dar. Im Vergleich dazu schwanken die KAMINA-Messwerte stark.

Erst nach einigen Minuten messen SAWMA 3 und KAMINA 3 sowie noch später SAWMA 4 und KAMINA 4 erhöhte Werte für Isopropanol. Die Konzentrationen sind aber wegen der größeren Entfernung zur Quelle wesentlich kleiner als die von den Geräten 1 und 2 gemessenen Werte.

In einem weiteren Experiment wurden am Quellort 8 sowohl 10 ml Isopropanol als auch 10 ml Toluol ausgebracht. Durch die KAMINA-Systeme wurde Isopropanol und durch die SAWMA-Geräte Toluol gemessen. In Abb. 218 sind die erhaltenen Konzentrationsverläufe dargestellt.

Aufgrund der Strömungsrichtung sowie der Lage der Sensoren und der Quelle messen die Geräte 3 und 4 erwartungsgemäß früher und höhere Konzentrationen als die Geräte 1 und 2. Etwas überraschend sind die hohen Konzentrationswerte für Isopropanol bei KAMINA 1 im Vergleich zu KAMINA 2.

Trotz der geringeren Abtastrate der SAWMA-Geräte ist zu erkennen, dass die Konzentrationsspitzen, die durch die KAMINA-Sensoren erfasst werden, auch bei den SAWMA-Geräten erscheinen. Die KAMINA-Sensoren detektieren hierbei das ausgebrachte Isopropanol, die SAWMA-Systeme das am gleichen Ort zur selben Zeit ausgebrachte Toluol. (Die erhöhten Werte der Toluol-Messung des SAWMA 4-Gerätes sind darauf zurückzuführen, dass die verwendete Trap für Toluol nicht sehr geeignet ist. Der Stoff wird bei einmaligem Ausheizen nicht vollständig freigesetzt, sondern über mehrere Messzyklen erfasst.) Die Ergebnisse zeigen, dass die Ausbreitung hauptsächlich durch die Strömung und nicht durch den konkret vorliegenden Stoff gekennzeichnet ist. Dies ist eine Voraussetzung, um die Ergebnisse der Experimente auch auf andere Stoffe übertragen zu können.

Es wird nun gezeigt, welche Ergebnisse das in Kap. 4.4.3.1 theoretisch vorgestellte Verfahren zur Quellenlokalisierung für die experimentell gewonnenen Daten liefert. Es wird dabei von der vereinfachten Annahme ausgegangen, dass die Ausbreitung durch isotrope Diffusion und Advektion auf Basis eines homogenen Strömungsfeldes erfolgt.

Das Verfahren wurde für permanent wirkende Quellen mit konstanter Quellintensität entwickelt. Bei den vorliegenden Experimenten handelt es sich um instantane Quellintensitäten. Wegen der Linearität der Advektions-Diffusions-Gleichung lassen sich aber die experimentellen Ergebnisse durch zeitliches Aufsummieren auf den Fall einer permanenten Quelle überführen. Exemplarisch werden hier die zeitlich summierten Konzentrationen der SAWMA-Messungen betrachtet (Abb. 219 und 220).

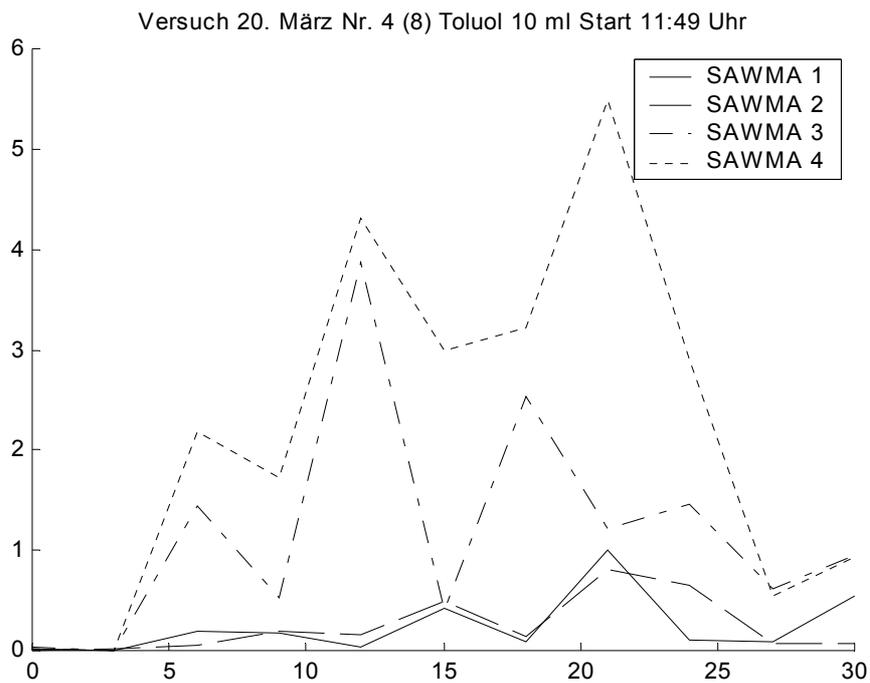
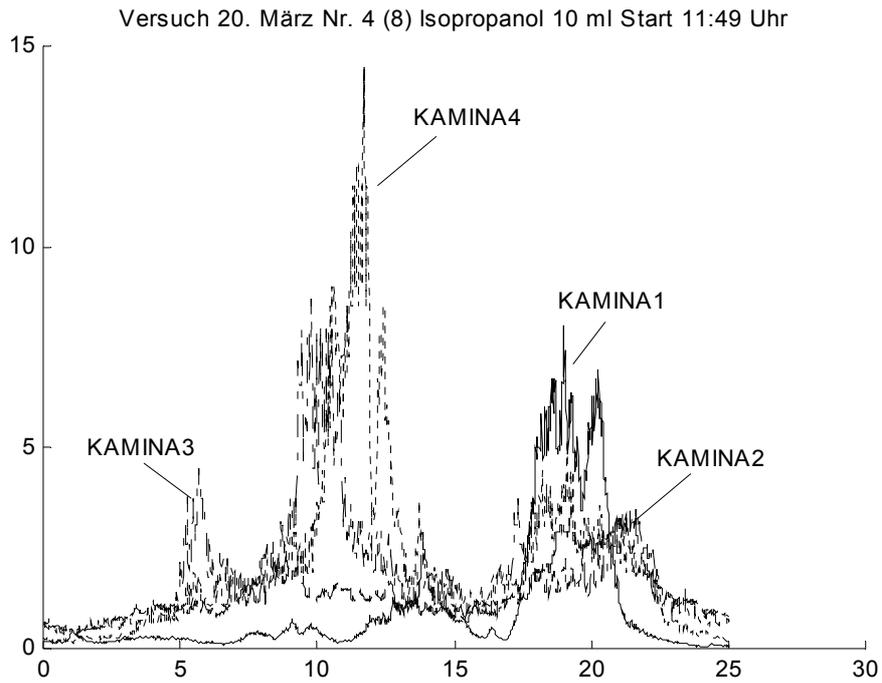


Abb. 218: Konzentrationsverläufe an den einzelnen Geräten (KAMINA oben, SAWMA unten) für Isopropanol und Toluol bei Quellort 8

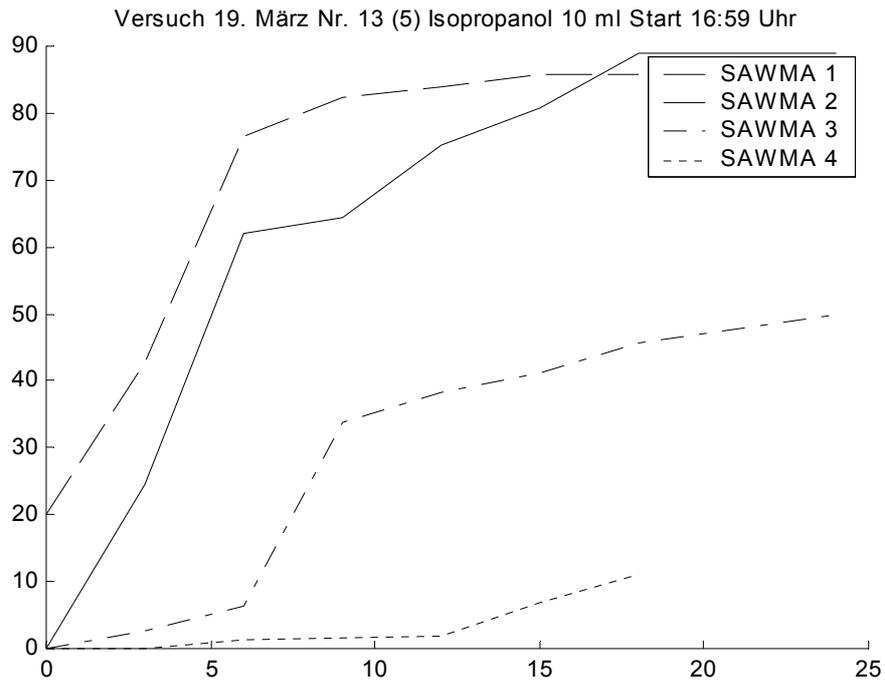


Abb. 219: Zeitlich kumulierte Konzentrationen der einzelnen SAWMA-Geräte für Isopropanol und Quellort 5

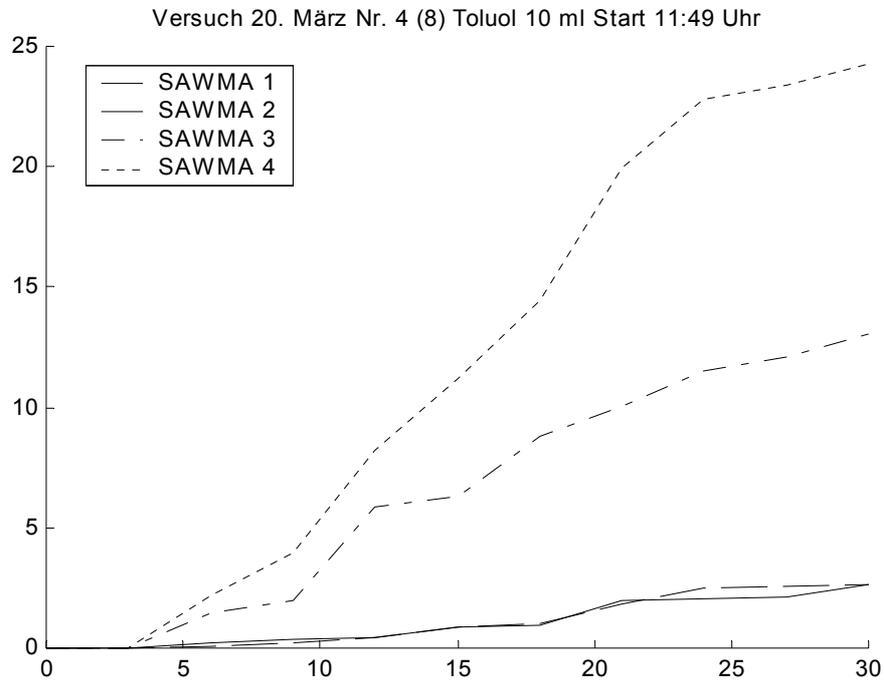


Abb. 220: Zeitlich kumulierte Konzentrationen der einzelnen SAWMA-Geräte für Toluol und Quellort 8

Für die Quellenlokalisierung werden hier nur die stationären Endwerte der kumulierten Konzentrationen verwendet.

Um das Verfahren anwenden zu können, wird das Koordinatensystem so gedreht, dass die Strömung in Richtung der x-Achse verläuft. Nun wird mit den vorab identifizierten Größen Diffusionskoeffizient $K = 0.1 \text{ m}^2 / \text{s}$ und Strömungsgeschwindigkeit $v_x = 0.15 \text{ m} / \text{s}$ für jeden Sensor die Menge aller Punkte ermittelt, auf der sich aus Sicht jedes einzelnen Sensors die Quelle befinden kann. Diese Menge ergibt im hier betrachteten Fall von Advektion und Diffusion – wie im theoretischen Teil erläutert – ein Oval für jeden Sensor, das in Strömungsrichtung (gegen die Strömung) ausgerichtet ist.

Für das Experiment mit der Quelle am Quellort 5 ergeben sich die in Abb. 221 dargestellten Ovale. Im ungestörten Fall müssen sich alle Ovale in einem Punkt, nämlich dem Quellort, schneiden. Aufgrund von Störungen muss hier der Quellort durch eine Näherungslösung ermittelt werden. Diese Lösung (Quellortschätzung) muss zu allen Ovalen in Summe den kleinsten Abstand besitzen. In der Abbildung ist zu erkennen, dass sich dieser Punkt in der Nähe des wahren Quellorts 5 befindet.

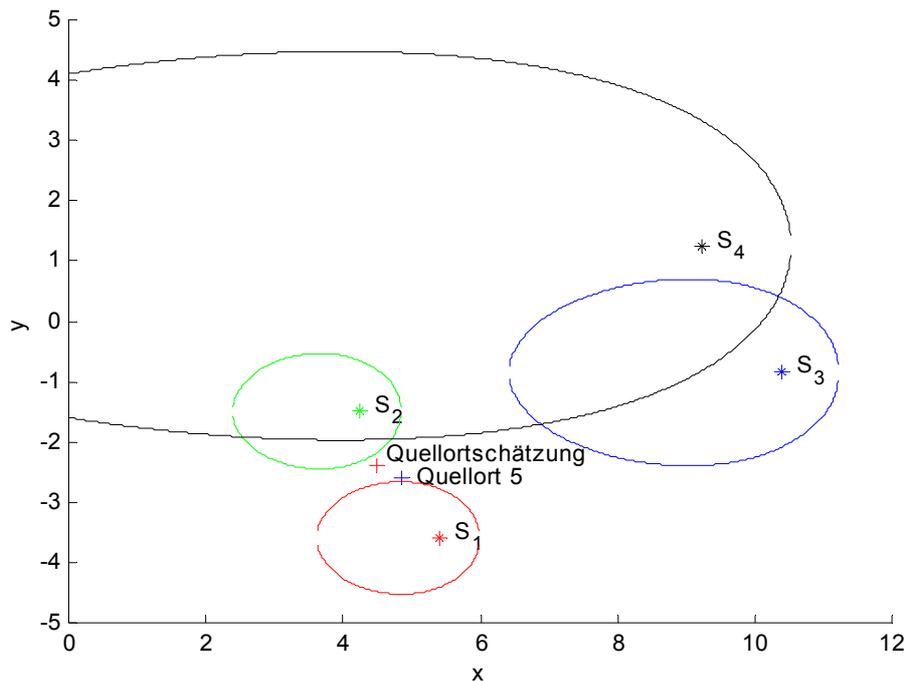


Abb. 221: Mengen der Punkte (Ovale), auf denen sich aus Sicht jedes einzelnen Sensors die Quelle für den Versuch mit Quellort 5 (Isopropanol) befinden kann. Neben dem wahren Quellort ist die aus den Konzentrationen ermittelte Quellortschätzung eingezeichnet.

Beim Experiment mit der Quelle am Quellort 8 lassen sich anhand der stationären Endwerte der kumulierten Konzentrationen für Toluol bei Annahme des gleichen Diffusionskoeffizienten sowie der gleichen Strömungsrichtung und -geschwindigkeit die in Abb. 222 gezeigten Ovale konstruieren. Hier besitzen die Ovale für die Sensoren 1, 3 und 4 einen gemeinsamen

Schnittpunkt in der Nähe des wahren Quellorts. Durch die Abweichung von Sensor 2 wird die Lösung des Ausgleichsproblems weiter in Richtung des wahren Quellorts verschoben.

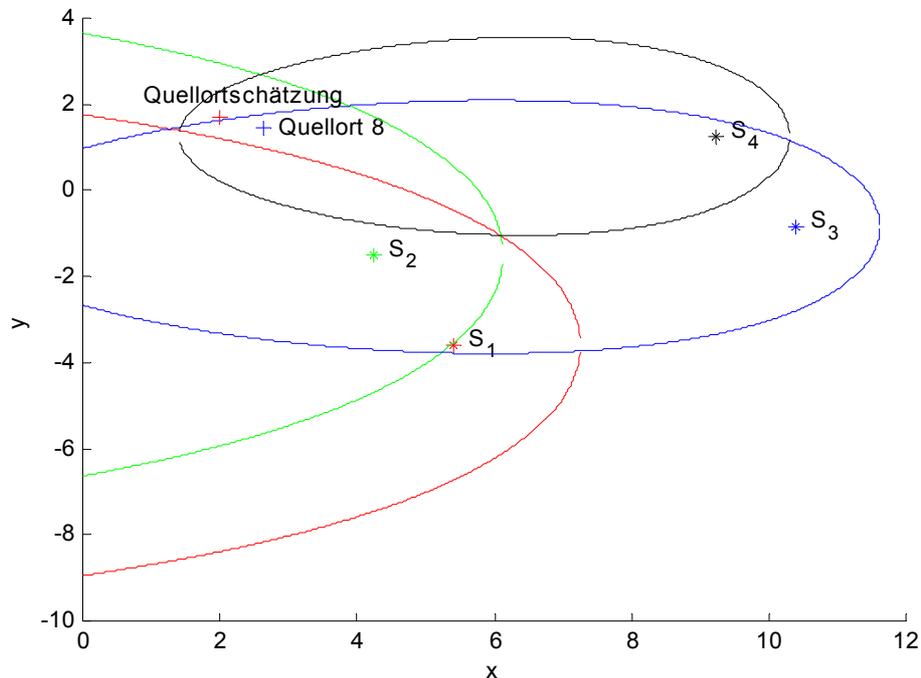


Abb. 222: Mengen der Punkte (Ovale), auf denen sich aus Sicht jedes einzelnen Sensors die Quelle für den Versuch mit Quellort 8 (Toluol) befinden kann. Neben dem wahren Quellort ist die aus den Konzentrationen ermittelte Quellortsschätzung eingezeichnet.

Es bleibt festzuhalten, dass die Strömungsrichtung in der Lagerhalle wesentlichen Einfluss auf die Ausbreitung der Emission besitzt, obwohl es sich um eine kaum merkliche Strömung handelte. Die Strömungsrichtung konnte nur auf der Basis zahlreicher Ausbreitungsexperimente identifiziert werden. Diese Tatsache zeigt, dass eine a priori Aussage über das Ausbreitungsverhalten und damit über optimale Sensorstandorte im Fall unbekannter, schwacher Strömungen problematisch ist.

Zudem ist die Quellenlokalisierung im Fall von Advektion-Diffusion nur dann möglich, wenn die Strömungsrichtung und -stärke sowie der Diffusionskoeffizient bekannt, d.h. identifizierbar sind. Bei wechselnden, schwer identifizierbaren Strömungsverhältnissen erweist sich also auch die Quellenlokalisierung als schwierig.

4.4.5 Zusammenfassung und Ausblick

Das am IAI entwickelte INSPECT-S-System wurde erfolgreich demonstriert und bei Testmessungen mehrfach eingesetzt. Zwischenzeitlich wurden auch schon Gespräche bez. einer Vermarktung aufgenommen. Die Verfahren zur Quellenlokalisierung und Ausbreitungsprognose haben interessante Ergebnisse z. B. hinsichtlich der Sensorplatzierung gebracht und zeigen, dass sowohl wissenschaftlich als auch ökonomisch noch ein erhebliches Potenzial vorliegt. Insbesondere die Bewertung von Messstellenanordnungen, die im Rahmen der Verfahren zur Quellenlokalisierung erfolgten, sind von merklicher Relevanz bez. der frühen

Entdeckung, der Lokalisierung und der Vorhersage von Emissionen. Der Aspekt der raumzeitlichen Auswertung vernetzter Sensorsysteme (Sensormessnetze) und der hierzu notwendigen Verfahren bedarf noch einer weiteren intensiven Bearbeitung.

5 Publikation und Verwertung der Ergebnisse

5.1 Veröffentlichungen und Präsentationen

Institut für Instrumentelle Analytik (IFIA) – Arbeitsgruppe SAWMA und SAMONA

M. Rapp, N. Barié, U. Stahl, A. Voigt, *Recent Developments and Future Aspects to Improve SAW Sensor Systems for Organic Gas Detection* (Vortrag), 52nd Pittsburgh Conference (Pittcon 2001), New Orleans, USA, März 2001

D. Avramov, S. Kurosawa, M. Rapp, P. Krawczak, E.I. Radeva, *Investigations on Plasma Polymer Coated SAW and STW Resonators for Chemical Gas Sensing Applications*, IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 49 (2001), S. 827-837

I.D. Avramov, S. Kurosawa, M. Rapp, P. Krawczak, E.I. Radeva, *Gas Sensitivity Comparison of Polymer Coated SAW and STW Resonators Operating at the same Acoustic Wave Length* (Vortrag), IEEE Frequency Control Symposium, Seattle, USA, Juni 2001; Proceedings S. 465-473

U. Stahl, M. Rapp, T. Wessa, *Adhesives: A new Class of Polymer Coatings for Surface Acoustic Wave Sensors for fast and reliable Process Control Applications*, Analytica Chimica Acta, 450 (2001), S. 27-36

I.D. Avramov, M. Rapp, S. Kurosawa, P. Krawczak, E.I. Radeva, *Gas Sensitivity Comparison of Polymer Coated SAW and STW Resonators Operating at the same Acoustic Wave Length*, IEEE Sensors Journal, 2 (2002), S. 150-159

M. Rapp, F. Bender, A. Voigt, *A Novel SAW Micro Array Concept for Environmental Organic Gas Detection at Low Concentrations* (Vortrag), 1st IEEE International Conference on Sensors, Orlando, USA, Juni 2002

M. Rapp, F. Bender, A. Voigt, *A Novel SAW Micro Array Concept for Chemical Sensing* (Vortrag), 9th International Meeting on Chemical Sensors, Boston, USA, Juli 2002

F. Bender, N. Barié, G. Romoudis, A. Voigt, M. Rapp, *Development of a Preconcentration Unit for a SAW Sensor Micro Array and its Use for Indoor Air Quality Monitoring* (Vortrag), 9th International Meeting on Chemical Sensors, Boston, USA, Juli 2002

V.M. Yantchev, V.L. Strashilov, M. Rapp, U. Stahl, I.D. Avramov, *Theoretical and Experimental Mass-Sensitivity Analysis of Polymer-Coated SAW and STW Resonators for Gas Sensing Applications*, IEEE Sensors Journal, 2 (2002), S. 307-313

M. Rapp, A. Skrypnik, F. Bender, A. Voigt, J. Marcoll, *High Sensitive Organic Gas Detection Using a SAW Sensor Based Micro Array with an Preconcentration Unit* (Vortrag), 9th International Symposium on Olfaction and Electronic Noses (ISOEN 2002), Rom, Italien, September/Oktober 2002

M. Rapp, F. Bender, K. Länge, J. Kondoh, *Use of Parylene-C Wave Guiding Layers for Increasing Sensitivity of HPSSW Sensors* (Vortrag), 202nd Meeting of the Electrochemical Society, Salt Lake City, USA, Oktober 2002

- J. Kondoh, S. Shiokawa, M. Rapp, *Study of High Sensitive Mass Sensor Based on Shear Horizontal Mode Acoustic Wave in Layered Structure* (Vortrag), 202nd Meeting of the Electrochemical Society, Salt Lake City, USA, Oktober 2002
- F. Bender, N. Barié, G. Romoudis, A. Voigt, M. Rapp, *Development of a Preconcentration Unit for a SAW Sensor Micro Array and its Use for Indoor Air Quality Monitoring*, *Sensors and Actuators B*, 93 (2003), S. 135-141
- M. Rapp, K.-H. Lubert, F. Bender, A. Voigt, *PPB-Level Organic Gas Detection with a New Low Cost Surface Acoustic Wave Based Sensor System for Ambient Air Monitoring* (Vortrag), 54th Pittsburgh Conference (Pittcon 2003), Orlando, USA, März 2003
- M. Rapp, F. Bender, M. Dirschka, K.-H. Lubert, A. Voigt, *PPB-Level Organic Gas Detection with Surface Acoustic Wave Sensor Systems* (Vortrag), Sensor 2003: 11. Internationale Messe mit Kongress, Nürnberg, Deutschland, Mai 2003
- F. Bender, A. Voigt, L. Wächter, M. Rapp, *Deposition of High Quality Coatings on SAW Sensors Using Electrospray* (Beitrag eingereicht), 2nd IEEE International Conference on Sensors, Toronto, Canada, Oktober 2003
- M. Rapp, K.-H. Lubert, M. Dirschka, *Plume Detection for Industrial Alarm Monitoring Using Surface Acoustic Wave Sensor Systems* (Beitrag eingereicht), 2nd IEEE International Conference on Sensors, Toronto, Canada, Oktober 2003
- F. Bender, M. Dirschka, K.-H. Lubert, A. Voigt, M. Rapp, *Adaptation of Electrospray for Polymer Deposition on Surface Acoustic Wave Sensors*, in Vorbereitung
- F. Bender, K. Länge, A. Voigt, M. Rapp, *A Capacitive Coupling Technique for Surface Acoustic Wave Gas Sensor Arrays and Liquid-Phase Biosensors*, in Vorbereitung
- F. Bender, K. Länge, N. Barié, J. Kondoh, M. Rapp, *On-Line Monitoring of Polymer Deposition for Tailoring the Waveguide Characteristics of Love-Wave Biosensors*, in Vorbereitung

Institut für Instrumentelle Analytik (IFIA) – Arbeitsgruppe MOGMA, Softwareentwicklung, Probenahme und Prüfung

- J. Goschnick, *ELMINA - Elektronische Mikronasen für Überwachungs- und Regelaufgaben* (Vortrag), 4. Statuskolloquium des Programms Mikrosystemtechnik, Karlsruhe, März 2000; Wissenschaftliche Berichte, FZKA-6423 (2000), S. 57-63
- M. Frietsch, J. Goschnick, *Trimming the Thickness Gradients of Gas Permeable SiO₂ Layers with different IBAD Conditions* (Vortrag), 27th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF 2000), San Diego, USA, April 2000
- J. Goschnick, *Gassensorisches Mikrosystem als Elektronische Nase zur Brandfrüherkennung und Brandgasanalyse* (Vortrag), INTERSCHUTZ 2000 (Internationale Messe für Rettung, Brand-/Katastrophenschutz und Sicherheit), Augsburg, Deutschland, Juni 2000
- M. Frietsch, T. Schneider, V. Trouillet, J. Goschnick, *The Influence of Differently Shaped SiO₂ Coatings on the Detecting Properties of a Metal Oxide Gas Sensor Microarray* (Vortrag), 8th International Meeting on Chemical Sensors, Basel, Schweiz, Juli 2000

- D. Häringer, R. Menzel, J. Goschnick, *A Self Referencing Method of Improved Drift Counteraction for Electronic Noses* (Vortrag), 8th International Meeting on Chemical Sensors, Basel, Schweiz, Juli 2000
- M. Harms, J. Goschnick, P. Basmer, R. John, *Screening of Toxic Gases released by Fire Accident with an Electronic Nose based on Segmented Metal Oxide Films* (Vortrag), 7th International Symposium on Olfaction and Electronic Noses (ISOEN 2000), Brighton, Großbritannien, Juli 2000
- J. Goschnick, *An Electronic Nose for Intelligent Consumer Products based on a Gas Analytical Gradient Microarray* (Vortrag), 26th International Conference on Micro- and Nano-Engineering, Jena, Deutschland, September 2000
- T. Schneider, M. Frietsch, J. Goschnick, *Bestimmung des Dickegradienten gaspermeabler Membranschichten auf einem Multilagen-Gassensorsystem mit AES, XPS und SNMS* (Vortrag), 11. Arbeitstagung Angewandte Oberflächenanalytik (AOFA 11), Leipzig, Deutschland, September 2000
- T. Schneider, M. Frietsch, M. Bruns, J. Goschnick, *Bestimmung von Calcium in einer Zinnoxid-Matrix durch plasma-gestützte SNMS* (Vortrag), 11. Arbeitstagung Angewandte Oberflächenanalytik (AOFA 11), Leipzig, Deutschland, September 2000
- M. Frietsch, T. Schneider, V. Trouillet, J. Goschnick, *A Rapid Depth Profiling Method to Examine SiO₂ Coatings with a Thickness Gradient on a Gas Sensor Multilayer System* (Vortrag), Asian and Pacific Surface and Interface Analysis Conference (APSIA), Peking, China, Oktober 2000
- J. Goschnick, *Gas Analytical Gradient Microarrays for Intelligent Consumer Products* (Vortrag), Electronic Nose Technologies (Symposium), San Diego, USA, Oktober 2000
- J. Goschnick, *Die Elektronische Nase: Ein neuer Weg für kostengünstige Überwachung und Regelung*, Gaswärme International, 50 (2001), S. 293-299
- J. Goschnick, *An Electronic Nose for Intelligent Consumer Products based on a Gas Analytical Gradient Microarray*, Microelectronic Engineering, 57-58 (2001), S. 693-704
- M. Harms, J. Goschnick, R.C. Young, *Early Detection and Distinction of Fire Gases with a Gas Sensor Microarray* (Vortrag), AUBE '01 (12th International Conference on Automatic Fire Detection), Gaithersburg, USA, März 2001; K. Beall (Herausgeber), Proceedings S. 416-431
- J. Goschnick, D. Häringer, *Signal Pattern Analysis and Referencing in Long Term Air Quality Measurements with an Electronic Nose* (Vortrag), 199th Meeting of the Electrochemical Society, 8th International Symposium on Olfaction and Electronic Noses (ISOEN 2001), Washington, USA, März 2001
- M. Frietsch, T. Schneider, V. Trouillet, J. Goschnick, *Al₂O₃ Gradient Coatings produced by IBAD as Gaspermeable Membranes for an Electronic Nose Microsystem* (Vortrag), 28th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF 2001), San Diego, USA, April/Mai 2001
- J. Goschnick, M. Frietsch, T. Schneider, *Bestimmung des Dickegradienten von inhomogenen SiO₂-Membranen auf einem Gassensor-Multilagen-System* (Vortrag), 11. Tagung Festkörperanalytik, Chemnitz, Deutschland, Juni 2001

- M. Frietsch, V. Trouillet, J. Goschnick, *Ceramic Gradient Coatings produced by IBAD for Gas Sensor Applications* (Vortrag), 12th International Conference on Surface Modification of Materials by Ion Beams, Marburg, Deutschland, September 2001
- J. Fuchs, J. Goschnick, *Gas Analytical Performance of Sputtered and Nanogranular Metal Oxide Films used at the Gradient Microarray of the Karlsruhe Electronic Micronose KAMINA* (Vortrag), International Workshop MATCHEMS, Brescia, Italien, September 2001
- C. Arnold, M. Harms, J. Goschnick, *Air Quality Monitoring and Fire Detection with the Karlsruhe Electronic Micronose KAMINA*, IEEE Sensors Journal, 2 (2002), S. 179-188
- J. Goschnick, *Elektronische Nasen im Haushalt. Ein neues Instrument kostengünstiger Überwachung und Regelung* (Vortrag), HomeTech (Internationale Messe für Hausgeräte), Berlin, Deutschland, Februar/März 2002
- M. Frietsch, V. Trouillet, M. Bruns, J. Goschnick, *Ion Beam Assisted Deposition of Ceramic Gradient Coatings* (Vortrag), International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF 2002), San Diego, USA, April 2002
- C. Arnold, W. Andlauer, D. Häringer, R. Körber, J. Goschnick, *Gas Analytical Gradient Microarrays Compromising Low Price and High Performance for Intelligent Consumer Products* (Vortrag), 1st IEEE International Conference on Sensors, Orlando, USA, Juni 2002; Proceedings Conf. 1 Vol. 1, S. 426-429
- R. Körber, J. Goschnick, *Funktionsprinzip und Anwendungsmöglichkeiten von Multigasensoren am Beispiel der elektronischen Nase KAMINA* (Vortrag), 2. Workshop der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM): Multigasensorik auf dem Weg in die Routine, Berlin, Deutschland, Juni 2002
- C. Arnold, M. Harms, I. Kiselev, J. Goschnick, *Air Quality Monitoring with the Karlsruhe Micronose KAMINA* (Vortrag), 9th International Meeting on Chemical Sensors, Boston, USA, Juli 2002
- M. Frietsch, V. Trouillet, K. Betsarkis, I. Kiselev, J. Goschnick, *The Influence of Al₂O₃ and SiO₂ Gradient Coatings on the Detecting Properties of a Metal Oxide Gas Sensor Microarray* (Vortrag), 9th International Meeting on Chemical Sensors, Boston, USA, Juli 2002
- D. Häringer, J. Goschnick, *Quantification of Gas Components with a Metal Oxide Gradient Microarray in the Presence of Unknown Gas Species by Signal Pattern Fitting* (Vortrag), 9th International Meeting on Chemical Sensors, Boston, USA, Juli 2002
- M. Frietsch, V. Trouillet, I. Kiselev, J. Goschnick, *The Influence of Different Gradient Coatings on the Detecting Properties of a Metal Oxide Gas Sensor Microarray* (Vortrag), 16th European Conference on Solid-State Transducers (EUROSENSORS XVI), Prag, Tschechien, September 2002
- C. Arnold, J. Goschnick, D. Häringer, I. Kiselev, *Electronic Nose Data Processing for Indoor Air Monitoring* (Vortrag), 9th International Symposium on Olfaction and Electronic Noses (ISOEN 2002), Rom, Italien, September/Okttober 2002

J. Goschnick, *Electronic Noses in the Household for Inexpensive Monitoring and Control: General Aspects and Experimental Results Obtained with the Karlsruhe Micronose KAMINA* (Vortrag), NOSE II Workshop: Past and Future of Electronic Nose, Rom, Italien, Oktober 2002

J. Goschnick, *Elektronische Nase. Chemischer Zustandmelder für intelligente Prozesse in Industrie und Haushalt*, Maschinenmarkt, 40 (2002), S. 62-63

J. Goschnick, *Application Trends, Technical Requirements and Objectives of Further Development for Electronic Noses* (Vortrag), 203rd Meeting of the Electrochemical Society, Paris, Frankreich, April/Mai 2003

M. Frietsch, V. Trouillet, T. Walter, J. Goschnick, *Optimized Coating Conditions for the Deposition of Alumina Gradient Coatings with IBAD* (Vortrag), 30th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF 2003), San Diego, USA, April/Mai 2003

J. Goschnick, *Potentials of Electronic Nose Microsystems for Intelligent Systems in Industry or Household Appliances* (Vortrag), Sensor 2003: 11. Internationale Messe mit Kongress, Nürnberg, Deutschland, Mai 2003

J. Goschnick, D. Häring, I. Kiselev, *Multivariate Data Processing for Dynamic Process Control* (Vortrag), 10th International Symposium on Olfaction and Electronic Noses (ISOEN 2003), Riga, Lettland, Juni 2003

C. Arnold, M. Frietsch, J. Goschnick, I. Kiselev, T. Walter, *Gas Analytical Performance of Gradient Microarrays Coated with Lateral Inhomogeneous Alumina Membranes* (Beitrag eingereicht), Proceedings of the International Conference MICRO SYSTEM Technologies 2003, München, Deutschland, Oktober 2003

J. Goschnick, M. Frietsch, I. Kiselev, K. Halim, *Lateral Inhomogeneity of Gas Permeable Al₂O₃ or SiO₂ Coatings as a Tuning Tool for the Gas Analytical Performance of Gradient Microarrays* (Beitrag eingereicht), Proceedings of the 2nd VDE World Microtechnologies Congress (MICRO.tec), München, Deutschland, Oktober 2003

J. Goschnick, R. Körber, *Condition Monitoring for Intelligent Household Appliances*, in A. Lahrmann, G. Tschulena (Herausgeber), „Sensors in Household Appliances“, Band 7 der Serie „Sensors Applications“, Verlag Wiley-VCH, Weinheim, in Druck

Institut für Mikrostrukturtechnik (IMT) – Arbeitsgruppe Schattenmaskenentwicklung

M. Guttman, H. Moritz, *Verbesserte Handhabung von Wafer-Substraten bei der Mikrogalvanoformung*, Galvanotechnik, 93 (2002), S. 2398-2402

M. Guttman, S. Wilson, K. Bade, H. Hein, C. Kramer, J. Schulz, *UV Lithography and Electroforming for Fabrication of Microstructured Shadow Masks as Tools for PVD* (Vortrag), 53rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Düsseldorf, Deutschland, September 2002

M. Guttman, S. Wilson, F. Winkler, K. Bade, H. Hein, C. Kramer, J. Schulz, *Herstellung von mikrostrukturierten Schattenmasken für PVD-Verfahren durch Kombination aus UV-Lithographie und Mikrogalvanoformung* (Vortrag), Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Galvano- und Oberflächentechnik (DGO), Freiburg, Deutschland, September 2002

M. Guttman, K. Bade, H. Hein, C. Kramer, S. Wilson; *Mikrostrukturieren – Schattenmasken für PVD-Verfahren herstellen*, Metalloberfläche, 57 (2003), S. 27-31

Institut für Prozessdatenverarbeitung und Elektronik (IPE) – Arbeitsgruppe Elektronik

T. Blank, *Automatisierung der Aufbau- und Verbindungstechnik für die Mikrosystemtechnik am Beispiel metalloxidischer Gassensor-Chips* (Vortrag), 4. Statuskolloquium des Programms Mikrosystemtechnik, Karlsruhe, März 2000; Wissenschaftliche Berichte, FZKA-6423 (2000), S. 117-122

T. Blank, B. Deimling, O. Fromhein, W. Wiedewilt, *Elektronische Einrichtung zur Leitwert-erfassung*, Deutsches Patent DE-OS 10 012 313 (27.9.2001)

Volker Hartmann, *KANGAROO (KArlsruhe N_eural G_as A_nalyzing R_obust O_perating O_bserver)*, 2001, http://www.ipe.fzk.de/fachgruppe/software/schwerpunkte/analyse/kangaroo/d_inhalt_kangaroo.html

Institut für Angewandte Informatik (IAI) – Arbeitsgruppe Sensornetz

J. Matthes, H.B. Keller, R. Mikut, *Abstrakte Verhaltensmodellierung und -prognose auf der Basis räumlich verteilter Sensornetze mit Kohonen-Karten und Markov-Ketten* (Vortrag), 10. Workshop Fuzzy Control des GMA-FA 5.22, Dortmund, Deutschland, Oktober 2000; Wissenschaftliche Berichte, FZKA-6509 (2000), S. 192-204

M. Kersten, J. Matthes, C. Fouda Manga, S. Zipser, H.B. Keller, *Customizing UML for the Development of Distributed Reactive Systems and Ada 95 Code Generation*, Ada User Journal, 23 (2002), S. 175-182

J. Matthes, L. Gröll, H.B. Keller, *Klassifikationsbasierte Bestimmung des Ortes, der Intensität und des Wirkungsbegins von Emissionsquellen auf der Basis verteilter Messanordnungen*, Erfindungsmeldung, Forschungszentrum Karlsruhe (FZK), 2002

J. Matthes, L. Gröll, H.B. Keller, *Modellbasierte Schätzung des Ortes, der Intensität und des Wirkungsbegins von Emissionsquellen auf der Basis verteilter Messanordnungen*, Erfindungsmeldung, Forschungszentrum Karlsruhe (FZK), 2002.

J. Matthes, *Lokalisierung von Emissionsquellen mit ortsfesten, räumlich verteilten elektronischen Nasen* (Vortrag), GMA-Kongress 2003: Automation und Information in Wirtschaft und Gesellschaft, Baden-Baden, Deutschland, Juni 2003; VDI-Berichte, 1756 (2003), S. 495-502

J. Matthes, L. Gröll, *Model Based Source Localisation by Distributed Sensors for Point Sources and Diffusion* (Vortrag), 13th IFAC Symposium on System Identification (SYSID 2003), Rotterdam, Niederlande, August 2003

J. Matthes, L. Gröll, H.B. Keller, *Source Localisation by Stationary, Spatially Distributed Electronic Noses*, Sensors and Actuators, 2003, Publikation eingereicht

J. Matthes, L. Gröll, H.B. Keller, *Source Localisation by Spatially Distributed Electronic Noses for Advective-Diffusive Transport*, IEEE Transactions on Signal Processing, 2003, Publikation eingereicht

Institut für Instrumentelle Analytik (IFIA), Institut für Prozessdatenverarbeitung und Elektronik (IPE), Institut für Angewandte Informatik (IAI)

J. Goschnick, C. Arnold, T. Blank, W. Eppler, D. Häringer, V. Hartmann, H. Keller, J. Matthes, V. Reiling, *Air Monitoring in Buildings with Networked Electronic Noses* (Vortrag), 10th International Symposium on Olfaction and Electronic Noses (ISOEN 2003), Riga, Lettland, Juni 2003

5.2 Messesteilnahmen

Die im HGF-Strategieprojekt ELMINA neu und weiter entwickelten Elektronischen Nasen in Mikrosystembauweise wurden auf verschiedenen Messen potentiellen Anwendern präsentiert:

HANNOVER MESSE, Hannover, April 2001 (Internationale Industriemesse)

SENSOR 2001, Nürnberg, Mai 2001 (Internationale Messe für Sensorsysteme)

HOMETECH 2002, Berlin, Februar 2002 (Internationale Messe für Hausgeräte)

HANNOVER MESSE, Hannover, April 2002 (Internationale Industriemesse)

Multigassensorik auf dem Weg in die Routine, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin, Juni 2002 (Workshop mit Geräteausstellung und -präsentation)

HANNOVER MESSE, Hannover, April 2003 (Internationale Industriemesse)

SENSOR 2003, Nürnberg, Mai 2003 (Internationale Messe für Sensorsysteme)

5.3 Verwertung und Ausgründung

Die überzeugenden Ergebnisse des ELMINA-Projekts sowie die positive Resonanz von potentiellen Anwendern aus Industrie und Forschung haben entscheidend dazu beigetragen, das KAMINA-Modul – wie es als Luftqualitätsmonitor im Rahmen des Projekts entwickelt wurde – in eine Ausgründung einzubringen. Im Mai 2003 ist die SYSCA AG (Systeme und Service für die Chemische Aanalytik) mit Sitz in Knittlingen gegründet worden, die sich Fertigung, Vertrieb und Service des KAMINA-Moduls vorgenommen hat. Mit Abnehmern von Sensorsystemen für die Luftüberwachung sind bereits Projekte angelaufen, das KAMINA-Modul für spezielle Aufgaben der Raumluftüberwachung praxisgerecht anzupassen und zu testen. Darüber hinaus ist für industrielle Überwachungsaufgaben mit SAW-basierten Messsystemen mit einem namhaften Hersteller gasanalytischer Instrumente eine Lizenzerteilung in Verhandlung. Insofern ist der Transfer der Erkenntnisse, Verfahren und Instrumente aus dem ELMINA-Projekt bereits auf einem guten Weg.

Ein hoher Anteil der Entwicklungsergebnisse des Projekts ELMINA ist zudem von allgemeiner Bedeutung und daher auch für andere Anwendungsgebiete vorteilhaft einsetzbar. In etlichen Kooperationen mit Industrie- und Forschungspartnern werden bereits jetzt die ELMINA-Entwicklungen auch in weiteren Einsatzfeldern als den im ELMINA-Projekt repräsentativ verfolgten probeweise eingesetzt, wie bei der Altlastensondierung, Luftqualitätsüberwachung in der Außenluft, der Brandanalytik, Biogaskontrolle u.a. Insofern ist auch in der Breite der Anwendungen die praktische Umsetzung der ELMINA-Ergebnisse intensiv im Gange.

6 Danksagung

Unser ausdrücklicher Dank gilt folgenden Kooperationspartnern für deren Unterstützung bei der Entwicklung der Elektronischen Nasen und bei den Praxistests:

DVGW-Forschungsstelle (Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfachs e.V.) am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH)

Engler-Bunte-Institut, Forschungsstelle für Brandschutztechnik, Universität Karlsruhe (TH)

Gaswerk Philippsburg GmbH

Hermann-Rietschel-Institut, TU Berlin

Realschule Linkenheim, Linkenheim-Hochstetten

Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim

7 Mitarbeiter und Kooperationspartner aus Industrie und Forschung

7.1 Maßgeblich beteiligte Mitarbeiter

In den vier beteiligten Instituten des Forschungszentrums Karlsruhe waren im Zeitraum des Projekts folgende Mitarbeiter an den Arbeiten zur Projektdurchführung maßgeblich beteiligt:

Institut für Instrumentelle Analytik (IFIA) – Arbeitsgruppe SAWMA und SAMONA

Dr. M. Rapp, A. Voigt, M. Dirschka, Dr. U. Stahl, Dr. N. Barié, Dr. F. Bender, Dr. K. Lubert

Institut für Instrumentelle Analytik (IFIA) – Arbeitsgruppe MOGMA, Softwareentwicklung, Probenahme und Prüfung

Dr. J. Goschnick, Dr. C. Arnold, J. Benz, Dr. S. Ehrmann, Dr. M. Frietsch, Dr. D. Häringer, Dr. R. Körber, Dr. R. Menzel, Dr. T. Schneider, G. Stengel, V. Trouillet, Dr. T. Walter, Dr. F. Zudock

Institut für Mikrostrukturtechnik (IMT) – Arbeitsgruppe Schattenmaskenentwicklung

Dr. K. Bade, H. Fornasier, Dr. M. Guttmann, Dr. H. Hein, Dr. C. Kramer, Dr. J. Schulz, S. Wilson

Institut für Prozessdatenverarbeitung und Elektronik (IPE) – Arbeitsgruppe Elektronik

T. Blank, R. Berg, A. Bacher, H. Bouquet, K.-H. Blaschke, L. Berger, V. Reiling, W. Wiedewilt, V. Hartmann, W. Henecka, B. Osswald, F. Rupp, P. Schoeck.

Institut für Angewandte Informatik (IAI) Arbeitsgruppe – Arbeitsgruppe Sensornetz

Dr. H. Keller, J. Matthes, C. Fouda Manga

7.2 Kooperationspartner aus Industrie und Forschung

DVGW-Forschungsstelle (Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfachs e.V.) am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH)

Engler-Bunte-Institut, Forschungsstelle für Brandschutztechnik, Universität Karlsruhe (TH)

Gaswerk Philippsburg GmbH

Hermann-Rietschel-Institut, TU Berlin

Realschule Linkenheim, Linkenheim-Hochstetten

Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Steinheim

8 Literatur

Kapitel 3 – Ausgangssituation

- [1] W. Göpel, K.-D. Schierbaum, *Definitions and Typical Examples*, in W. Göpel, T.A. Jones, M. Kleitz, I. Lundström, T. Seiyama (Herausgeber), „Sensors – A Comprehensive Survey“, Volume 2: „Chemical and Biochemical Sensors“ (Part I), Verlag VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge (1991), S. 1-27
- [2] H. Kohler, N. Link, in: *Sensoren und Meßsysteme*, VDI-Berichte 1255, VDI-Verlag Düsseldorf (1996), S. 155
- [3] N. Reitmeier, H. Meixner, M. Fleischer, in: *Sensoren und Meßsysteme*, VDI-Berichte 1255, VDI-Verlag Düsseldorf (1996), S. 165
- [4] W. Göpel, T.A. Jones, T. Seiyama, J.N. Zemel, *Historical Remarks*, in W. Göpel, T.A. Jones, M. Kleitz, I. Lundström, T. Seiyama (Herausgeber), „Sensors – A Comprehensive Survey“, Volume 2: „Chemical and Biochemical Sensors“ (Part I), Verlag VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge (1991), S. 29-59
- [5] R. Müller, E. Lange, *Multidimensional Sensor for Gas Analysis*, Sensors and Actuators, 9 (1986), S. 39-48
- [6] A. Ikegami, M. Kaneyasu, *Olfactory Detection Using Integrated Sensor*, 3rd International Conference on Solid State Sensors and Actuators (Transducers 1985), Philadelphia, USA, Juni 1985; Proceedings IEEE Catalog No. 85 CH 2127-9 (1985), S. 136-139

Kapitel 4.1 – Institut für Instrumentelle Analytik (IFIA)

- [7] D. Briggs, M.P. Seah (Herausgeber), *Practical Surface Analysis (Second Edition), Volume 2: Ion and Neutral Spectroscopy*, Wiley Chichester (1992)
- [8] D. Briggs, M.P. Seah (Herausgeber), *Practical Surface Analysis (Second Edition), Volume 1: Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Wiley Chichester (1990)
- [9] R. Hesse, T. Chassé, R. Szargan, *Peak Shape Analysis of Core Level Photoelectron Spectra using UNIFIT for WINDOWS*, Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 365 (1999), S. 48-54
- [10] H. Scofield, *Hartree-Slater Subshell Photoionization Cross-Sections at 1254 and 1487 eV*, Journal of Electron Spectroscopy & Related Phenomena, 8 (1976), S. 129-137
- [11] R.M.A. Azzam, N. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, North-Holland Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam (1977)
- [12] P.C. Jurs, G.A. Bakken, H.E. McClelland, *Computational Methods for the Analysis of Chemical Sensor Array Data from Volatile Analytes*, Chemical Reviews, 100 (2000), S. 2649-2678
- [13] K. Steiner, U. Hofer, G. Kuhner, G. Sulz, E. Wagner, *Ca- and Pt-catalysed Thin-Film SnO₂ Gas Sensors for CO and CO₂ Detection*, Sensors and Actuators B, 25 (1995), S. 529-531

- [14] Merck-Sicherheitsdatenblatt, in: *ChemDat – Die Merck Chemie Datenbank 2.2.5*, Merck KgaA-Darmstadt (2001)
- [15] J.E. Amore, E. Hautala, *Odor as an Aid to Chemical Safety: Odor Threshold compared with Threshold Limit Values and Volatilities for 214 Industrial Chemicals in Air and Water Dilution*, *Journal of Applied Toxicology*, 36 (1983), S. 272-290
- [16] R. Henrion, G. Henrion, *Multivariate Datenanalyse: Methodik und Anwendung in der Chemie und verwandten Gebieten*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York (1994), S. 227
- [17] P. Bluysen, *Air Quality Evaluated by a Trained Panel*, Ph.D. Thesis, Technical University of Denmark, 1990
- [18] P.O. Fanger, *Introduction of the Olf and the Decipol Units to Quantify Air Pollution Perceived by Humans Indoors and Outdoors*, *Energy and Buildings*, 12 (1988), S. 1-6
- [19] K. Fitzner, *Stand der Entwicklung bei der olfaktorischen Bestimmung der Luftqualität in Innenräumen*, DKV-Jahrestagung, 2000
- [20] P. Pluschke, *Luftschadstoffe in Innenräumen: ein Leitfaden*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York (1996)
- [21] U. Tietze, C. Schenk, *Halbleiter-Schaltungstechnik (10. Auflage)*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York (1993), S. 833
- [22] P. Geladi, B.R. Kowalski, *Partial Least-Squares Regression: a Tutorial*, *Analytica Chimica Acta*, 185 (1986), S. 1-17

Kapitel 4.3 – Institut für Prozessdatenverarbeitung und Elektronik (IPE)

- [23] U. Tietze, C. Schenk, *Halbleiter-Schaltungstechnik (11. Auflage)*, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York (1999)
- [24] T. Blank, B. Deimling, O. Fromhein, W. Wiedewilt, *Elektronische Einrichtung zur Leitwerterfassung*, Deutsches Patent DE-OS 10 012 313 (27.9.2001)
- [25] *Switching Handbook (4th Edition)*, Keythley Instruments, Firmenschrift (2001)
- [26] Informationen und Datenblatt zum Silikon-Dickschichtlack DSL 1706 FLZ, <http://www.peters.de>
- [27] H. Ahlers, *Multisensorpraxis*, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York (1996), ISBN 3-540-548997-X
- [28] M. Reisch, *Elektronische Bauelemente*, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York (1998), ISBN 3-540-60991-1
- [29] M. Nau, *Elektrische Temperaturmessung mit Thermoelementen und Widerstandsthermometern*, Firmenschrift M.K. Juchheim GmbH (2003), ISBN 3-935742-06-1; www.jambo.de
- [30] K.H. Wienand, H.-J. Reinwald, P. Van Gerwen, *Platin-Sensoren versus KTY und NTC im Niedertemperaturbereich; Elektronik-Anwendungen von Platin-Dünnschicht-Temperatur Sensoren*, firmeninterne Schriften Heraeus Sensor-Nite (2000); www.heraeus-sensor-nite.de

- [31] T. Blank, *Automatisierung der Aufbau- und Verbindungstechnik für die Mikrosystemtechnik am Beispiel metalloxidischer Gassensor-Chips* (Vortrag), 4. Statuskolloquium des Programms Mikrosystemtechnik, Karlsruhe, März 2000; Wissenschaftliche Berichte, FZKA-6423 (2000), S. 117-122
- [32] Z. Tang, S.K.H. Fung, D.T.W. Wong, P.C.H. Chan, J.K.O. Sin, P.W. Cheung, *An Integrated Gas Sensor Based on Tin Oxide Thin-Film and improved Micro-Hotplate*, Sensors and Actuators B, 46 (1998), S. 174-179
- [33] D. Vincenzi, M.A. Butturi, V. Guidi, M.C. Carotta, G. Martinelli, V. Guarnieri, S. Brida, B. Margesin, F. Giacomozzi, M. Zen, G.U. Pignatell, A.A. Vasiliev, A.V. Pisliakov, *Development of a Low-Power Thick-Film Gas Sensor Deposited by Screen-Printing Technique onto a Micromachined Hotplate*, Sensors and Actuators B, 77 (2001), S. 95-99
- [34] S. Stolz, *Siebdruck von elektrisch leitfähigen Keramiken zur Entwicklung von heizbaren keramischen Mikrokomponenten*, Dissertation am Forschungszentrum Karlsruhe, Veröffentlichung geplant (2003)
- [35] F.P. Incropera, D.P. DeWitt, *Introduction to Heat Transfer (3rd Edition)*, Verlag John Wiley & Sons New York (1996), ISBN 0-471-30458-1
- [36] www.efunda.com
- [37] V. Hartmann, *KANGAROO (KArlsruhe Neural Gas Analyzing Robust Operating Observer)*, 2001, http://www.ipe.fzk.de/fachgruppe/software/schwerpunkte/analyse/kangaroo/d_inhalt_kangaroo.html
- [38] T. Müller, *Komponenten-Software*, 2001, <http://www.hpe.fzk.de/projekt/med/kompo/>

Kapitel 4.4 – Institut für Angewandte Informatik (IAI)

- [39] M. Kersten, J. Matthes, C. Fouda Manga, S. Zipser, H.B. Keller, *Customizing UML for the Development of Distributed Reactive Systems and Ada 95 Code Generation*, Ada User Journal, 23 (2002), S. 175-182
- [40] J. Matthes, L. Gröll, *Model Based Source Localisation by Distributed Sensors for Point Sources and Diffusion* (Vortrag), 13th IFAC Symposium on System Identification (SYSID 2003), Rotterdam, Niederlande, August 2003
- [41] J. Matthes, L. Gröll, H.B. Keller, *Source Localisation by Stationary, Spatially Distributed Electronic Noses*, Sensors and Actuators, 2003, Publikation eingereicht
- [42] J. Matthes, L. Gröll, H.B. Keller, *Source Localisation by Spatially Distributed Electronic Noses for Advective-Diffusive Transport*, IEEE Transactions on Signal Processing, 2003, Publikation eingereicht
- [43] J. Matthes, H.B. Keller, R. Mikut, *Abstrakte Verhaltensmodellierung und -prognose auf der Basis räumlich verteilter Sensornetze mit Kohonen-Karten und Markov-Ketten* (Vortrag), 10. Workshop Fuzzy Control des GMA-FA 5.22, Dortmund, Deutschland, Oktober 2000; Wissenschaftliche Berichte, FZKA-6509 (2000), S. 192-204