

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5804

**Untersuchung an
UV-vernetzten Polysiloxanen
als Beschichtungsmaterialien
für akustische Oberflächen-
wellenbauelemente**

N. Barié

Institut für Instrumentelle Analytik
Projekt Mikrosystemtechnik

Juli 1996

**Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt**

**Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5804**

**Untersuchung an UV-vernetzten Polysiloxanen
als Beschichtungsmaterialien für akustische
Oberflächenwellenbauelemente**

Nicole Barié

**Institut für Instrumentelle Analytik
Projekt Mikrosystemtechnik**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
1996**

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

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

ISSN 0947-8620

Untersuchung an UV-vernetzten Polysiloxanen als Beschichtungsmaterialien für akustische Oberflächenwellenbauelemente

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einsatz UV-vernetzte Polysiloxane als Beschichtungsmaterialien für akustische Oberflächenwellen-Bauelemente untersucht. Das Meßprinzip beruht dabei auf einer Detektion der Frequenzverschiebung eines solchen Bauteils im Oszillatorschwingkreis bei Beprobung mit Analyt, die aus einer Veränderung der Oberflächenwellen-Schallgeschwindigkeit resultiert.

Um den Einfluß unterschiedlicher Schichtdicken auf das Meßsignal zu eliminieren, wurde die Dämpfung des beschichteten Bauelements als Maß für die nicht bekannte Schichtdicke bestimmt und über einen linearen Zusammenhang mit der Empfindlichkeit des Sensors korreliert.

Die Beschichtungs- und Vernetzungsparameter wurden bei jeweils gleicher Dämpfung der beschichteten OFW-Bauteile optimiert. Die Sensitivität und Selektivität ließ sich dabei über die Seitengruppensubstitution der Polysiloxane steuern. So konnte durch einen Seitengruppensubstitutionsgrad von 50% die Empfindlichkeit auf Xylol bei phenylsubstituierten Siloxanen um 40%, auf Oktan bei oktylsubstituierten Siloxanen um 11% gegenüber Poly(dimethylsiloxan) mit einem Seitengruppensubstitutionsgrad von Null gesteigert werden.

Die Meßwerte sind reproduzierbar bis zu einem Fehler von 7.8%, das Sensorverhalten ist voll reversibel. Die Ansprechzeiten bewegen sich in Abhängigkeit von der Analytkonzentration im Bereich von einigen Sekunden bis hin zu wenigen Minuten.

Im Vergleich zu den bislang verwendeten unvernetzten Polymerbeschichtungen wurde durch die UV-Vernetzung eine erhebliche Verbesserung der Langzeitstabilität erreicht. So zeigte ein OFW-Sensor, der mit UV-gehärtetem phenylsubstituiertem Polysiloxan beschichtet war, nach 6 Wochen eine Abnahme des Meßsignals um 15% gegenüber dem Signal am Tag der Beschichtung, wohingegen ein entsprechender Sensor, der unbelichtet blieb, nach 6 Wochen nur noch 40% des Ausgangssignals erreichte.

Für die Analyten Xylol, Oktan, Chloroform und Wasser wurden die besten Schichten ermittelt und ein sehr guter linearen Zusammenhang von Frequenzänderung und Analytkonzentration erreicht. Die Nachweisgrenzen für Xylol, Oktan und Chloroform konnten gegenüber den bisherigen Beschichtungen verbessert werden und liegen mit 3.5 ppm für Xylol und 4.5 ppm für Oktan weit unterhalb des MAK-Wertes, der für Xylol mit 100 ppm und für Oktan mit 500 ppm angegeben wird.

Es konnte gezeigt werden, daß es alleine durch den Aufbau eines reinen Polysiloxan-Schichtsystems aus unterschiedlich substituierten, UV-vernetzten Polysiloxanen gelingen kann, verschiedene Analyten durch unterschiedliche Muster ihrer Netzdiagramme zu unterscheiden und den verschiedenen Substanzklassen zuzuordnen.

Investigations of UV-crosslinked polysiloxanes as coating materials for surface acoustic wave devices

Summary

In this work the use of UV-crosslinked polysiloxanes as coating materials for surface acoustic wave devices (SAW) is described. The surface acoustic wave sensors were used as frequency determining elements of an oscillator circuit. The mass change of the coating caused by sorption of the analyte is detected by a reduction of the surface wave velocity and measured as a proportional frequency shift of the oscillator.

The sensitivity of a SAW-sensor depends of the thickness of the polymer film applied. Although an absolute value for precipitated amount of polysiloxane cannot be determined the coating process could be controlled by linear correlation of the film thickness with the rise in attenuation of the devices.

The parameters of coating and crosslinking were optimized at the same attenuation of the coated sensors. The sensitivity and selectivity could be controlled by the side group substitution of the polysiloxanes. The sensitivity with 50% side group substitution is higher by 40% for phenyl substituted siloxanes and by 11% for octyl substituted siloxanes as compared to PDMS (with a zero degree of side group substitution).

The sensor signals are reversible and reproducible with an error of 7.8%. The sensor response time depends on the concentration of the analyte and differed in a range of some seconds to a few minutes.

Thus, by UV-crosslinking a considerable improvement of the long-term stability of the coatings compared with the previously used, not crosslinked polymer coatings is attained. The ageing behaviour was determined to only 8% loss of sensitivity during the first 4 days and below 1% loss during the subsequent testing period of 15 days.

The best layer each was selected for the xylene, octane, chloroform and water analytes in order to trace the calibration lines and determine the detection limits, and the relative frequency change was determined for different analyte concentrations. Very good linear relationships are found for all four analytes. The sensitivities and detection limits could be derived from these relationships. It can be seen that these detection limits for xylene (3.5 ppm) and octane (4.5 ppm) are well below the TLV of concentration at the place of work. For chloroform the detection limit of 39 ppm is still by approximately the factor 4 above the TLV of concentration at the place of work, but compared with previous measurements involving SAW components, the detection limit has been clearly improved.

So, we succeeded in discriminating different analytes by selecting the coating materials exclusively from the group of UV-crosslinked polysiloxanes and assigning them to different classes of substances.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Oberflächenwellen	3
2.1	Arten von Oberflächenwellen	3
2.1.1	Rayleighwellen	3
2.1.2	Surface Skimming Bulk Waves	4
2.1.3	Love-Wellen	4
2.1.4	Surface Transverse Waves	5
2.2	Piezoelektrischer Effekt	5
2.2.1	Einfluß der Piezoelektrizität auf die Geschwindigkeit der Oberflächenwelle	6
2.3	Schwingquarze	7
2.4	Erzeugung von Oberflächenwellen	8
3	Chemische Sensorik mit Oberflächenwellen	9
3.1	Beziehung zwischen Schallgeschwindigkeits- und Frequenzänderung	9
3.2	Meßprinzip und Aufbau eines OFW-Bauelementes	9
3.3	Beeinflussung der OFW-Schallgeschwindigkeit und denkbare Meßgrößen	11
3.3.1	Einfluß dünner Schichten	11
3.3.2	Temperaturabhängigkeit	12
3.3.3	Einfluß der elektrischen Leitfähigkeit der Oberfläche	13
3.3.4	weitere Einflußgrößen	14
3.4	Polymerbeschichtungen	14
3.4.1	Physikalische und chemische Anforderungen an Beschichtungsmaterialien	15
3.4.2	Verteilungsverhalten	15
3.4.3	Das LSER-Modell	16
3.5	OFW-Sensorarray und Mustererkennung	17
4	Silicone	18
4.1	Allgemeines	18
4.1.1	Struktur der Silicone	18
4.1.2	Eigenschaften und Anwendungsbereiche der Silicone	20
4.1.3	Herstellung der Siliconpolymere und technische Siliconprodukte	22
4.2	Vernetzung von Polysiloxanen	23
4.2.1	Additionsvernetzung (Hydrosilylierung)	24
4.2.2	Kondensationsvernetzung	24
4.2.3	Thermische Vernetzung mit peroxidischen Initiatoren	24
4.2.4	Photoinduzierte Vernetzung von Siliconen	26

5	Versuchsordnung	35
5.1	Gasmischanlage	35
5.2	Verwendete OFW-Sensoren	37
5.3	OFW-Sensorarray	38
6	Versuchsdurchführung	39
6.1	Beschichtung der Sensoren	39
6.2	Belichtung	40
6.3	Dämpfungsmessung mittels Netzwerkanalysator	41
6.4	Weiterbehandlung	43
6.5	Messung des Sensorverhaltens bei Beprobung mit Analytgas	44
6.6	Auswertungsverfahren	46
6.7	Bestimmung von Empfindlichkeit und Nachweisgrenze	47
7	Ergebnisse	49
7.1	Voruntersuchungen	49
7.1.1	Auswahl des Photoinitiators	49
7.1.2	Optimierung der Spin-Coating-Parameter	50
7.1.3	Einfluß der Schichtdicke	53
7.2	Optimierung der Vernetzungs- und Schichtparameter	60
7.2.1	Initiatorkonzentration und Belichtungszeit	62
7.2.2	Bestimmung des optimalen Si-H- zu Si-Vinyl-Verhältnisses	63
7.2.3	Einfluß der Seitengruppensubstitution	66
7.2.4	Konditionierung der Sensoren	67
7.3	Schichteigenschaften	69
7.3.1	Ansprechverhalten und t_{90} -Zeiten	69
7.3.2	Reversibilität	71
7.3.3	Reproduzierbarkeit	72
7.3.4	Alterung	73
7.3.5	Kalibrationsgeraden und Nachweisgrenzen	75
7.3.6	Temperaturabhängigkeit des Sensorsignals	77
7.4	Aufbau eines Silicon-Schichtsystems	79
8	Zusammenfassung	82
A	Anhang	91
A.1	Spezifikation der verwendeten OFW-Sensoren	91
A.2	Prinzipieller Aufbau und Spezifikation des Sensorsystems	92
A.3	Massendurchflußregler	92
A.3.1	Kalibrierung der Massendurchflußregler	94
A.4	Spezifikation der UV-Lampe	96
A.5	Transmissionseigenschaften der verwendeten Quarzglas-Scheibe	97
A.6	Verwendete Symbole	98

Abbildungsverzeichnis

1	Prinzipieller Aufbau eines typischen OFW-Bauelementes sowie des Oszillatorschaltkreises	10
2	Allgemeine Strukturformel eines Silicons	18
3	Strukturelemente der Silicone	19
4	Struktur des Polydimethylsiloxans	19
5	Hydrosilylierung	25
6	Kondensationsvernetzung	25
7	Thermische Vernetzung mit peroxidischen Initiatoren	25
8	Indirekte Photovernetzung	27
9	Mechanismus der indirekten Photovernetzung von vinylierten Siloxanen mit Hydrosilanen	28
10	Photovernetzung mit Mercaptoalkylsiloxanen als Übertragungsreagenzien	29
11	Vereinfachte schematische Darstellung der Reaktionsmöglichkeiten angeregter elektronischer Zustände von Photoinitiatoren	30
12	Möglichkeiten der Radikalbildung bei Carbonylverbindungen	32
13	Lichtinitiiertes Zerfall des Photoinitiators 2,2-Diethoxyacetophenon	33
14	UV-Spektrum von 2,2-Diethoxyacetophenon in Diethylether	34
15	Schema der Gasmischanlage	36
16	Foto eines OFW-Sensors mit geöffnetem Gehäuse	37
17	Schematischer Aufbau des OFW-Sensorarrays	38
18	Belichtungskammer mit Quarzglasfenster und Swagelok-Anschlüssen	40
19	Übertragungskennlinie eines unbeschichteten OFW-Bauelements	42
20	Übertragungskennlinie eines beschichteten OFW-Bauelements	43
21	Typischer Sorptions-Desorptions-Zyklus eines Sensors	45
22	Auswertung der Messungen	46
23	Sensorverhalten bei Beprobung mit kleinen Analytkonzentrationen	47
24	Optimierung der Einwirkzeit der Reaktionsmischung auf den Sensor	51
25	Optimierung der Umdrehungsgeschwindigkeit bei der Beschichtung	52
26	Optimierung der Abschleuderdauer bei der Beschichtung	53
27	Abhängigkeit der Frequenzänderung des Meßsignals von der Dämpfungszunahme des Bauelementes	54
28	Korrelation von Dämpfung und Empfindlichkeit	55
29	Abhängigkeit der Dämpfung der OFW-Bauelemente vom Siliconanteil in der Reaktionsmischung	56
30	REM-Aufnahme eines unbeschichteten Sensors	58
31	REM-Aufnahme eines beschichteten Sensors; 5,9 dB	58
32	REM-Aufnahme eines beschichteten Sensors; 6,4 dB; 5000x	59
33	REM-Aufnahme eines beschichteten Sensors; 6,4 dB, 460x	59
34	Einfluß des Si-H zu Si-Vinyl-Verhältnisses auf die Empfindlichkeit	64
35	Einfluß des Si-H zu Si-Vinyl-Verhältnisses auf die Selektivität	65
36	Einfluß der Seitengruppensubstitution auf die Empfindlichkeit	66

37	Konditionierungseffekt bei wasserempfindlichen Siloxanen	67
38	Einfluß verschiedener Xylolkonzentrationen auf das Ansprechverhalten eines Sensors mit phenylsubstituierter Polysiloxan-Beschichtung .	69
39	t_{90} -Zeiten für eine phenylsubstituierte Polysiloxan-Beschichtung in Abhängigkeit von der Xylolkonzentration	70
40	Reversibilität des Sensorsignals bei mehrfacher Beprobung eines Sensors	71
41	Reproduzierbarkeit des Meßsignals	72
42	Alterung von UV-gehärteten und unvernetzten Polysiloxan-Beschichtungen	73
43	Kalibrationsgeraden für die Analyten Xylol, Oktan Chloroform und Wasser	75
44	Abhängigkeit der Frequenzänderung von der Meßtemperatur	77
45	Einfluß der Meßtemperatur auf die Empfindlichkeit	78
46	Netzdiagramme der Sensorsignale eines Silicon-Schichtsystems für verschiedene Analyte	80
47	Gewichtete Netzdiagramm-Darstellungen des Silicon-Schichtsystems für Alkohole	81
48	Dämpfung und Phasenlage eines unbeschichteten OFW-Bauelements in Abhängigkeit von der Frequenz	91
49	Beispiel für die Kennlinie eines Massendurchflußreglers	95
50	Spektrale Verteilung der Bestrahlungsstärke des UV-Geräts	96
51	Transmissionseigenschaften der verwendeten Quarzglas-Scheibe im UV-Bereich	97

Tabellenverzeichnis

1	Zusammenstellung von Kopplungsfaktoren und einiger wichtiger Eigenschaften für in der OFW-Technik gängige Substratmaterialien und Kristallschnitte	7
2	Zusammenstellung wichtiger Parameter von Photoinitiator-Gruppen .	32
3	Verwendete Massendurchflußregler	36
4	Zusammenstellung der optimierten Spin-Coating-Parameter	39
5	Konzentrationsbereiche der verwendeten Analyte	44
6	Zusammensetzung und Belichtungsparameter einiger literaturbekannter Polysiloxanschichten	61
7	Empfindlichkeiten und Nachweisgrenzen der für die Analyte Xylol, Oktan, Chloroform und Wasser besten Polysiloxan-Beschichtungen .	76
8	Spezifikation der verwendeten OFW-Sensoren	91
9	Spezifikation des OFW-Sensorsystems	93
10	Kenndaten der Massendurchflußregler	93
11	Spezifikation der UV-Lampe	96

1 Einleitung

Die verschärften gesetzlichen Bestimmungen (BImSchG, insbesondere: TA Luft) sowie die immer stärker werdende Sensibilisierung der Bevölkerung gegenüber steigende Umweltbelastungen erfordern in zunehmendem Maße eine kontinuierliche und möglichst flächendeckende Erfassung der Schadstoffkonzentration in Luft, Wasser und Boden. Bisher erfolgt die chemische Analyse im Umweltbereich überwiegend noch durch klassische diskontinuierliche Off-Line-Verfahren wie Gaschromatographie (GC) bzw. Gaschromatographie in Kombination mit Massenspektrometrie (GC-MS), Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) oder Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC). Mit Hilfe dieser Methoden kann zwar fast jede beliebigen Substanz mit hoher Selektivität und guten Nachweisgrenzen detektiert werden, jedoch bedarf es dazu eines enormen apparativen, zeitlichen, kostenintensiven und personellen Aufwands, der den Anforderungen einer modernen chemischen Analytik nicht mehr genügt. Die Entwicklung geht daher in Richtung schneller, kostengünstiger und einfacher Umweltüberwachung mit Hilfe chemischer Sensoren, die eine kontinuierliche On-Line-Analyse erlauben.

Allgemein setzen Sensoren eine physikalische, chemische oder elektrochemische Größe in ein elektrisches Signal um. Unter einem chemischen Sensor versteht man eine Meßeinrichtung mit einer chemisch sensitiven Schicht an der Sensoroberfläche, an der eine schnelle, reversible und möglichst selektive Wechselwirkung mit dem Analyt stattfindet. Die daraus resultierenden Veränderungen der Schichteigenschaften werden mittels eines mit dieser Schicht in direktem Kontakt stehenden Transducers in ein elektrisches Meßsignal umgewandelt, das die Identifizierung und Quantifizierung des Analyten ermöglicht. An einen idealen Sensor werden daher zahlreiche Anforderungen gestellt, wie zum Beispiel ausreichend selektive Reaktion auf den Analyten, hohe Empfindlichkeit, gutes Ansprechverhalten, Reversibilität und Reproduzierbarkeit der Meßwerte sowie hohe Langzeitstabilität.

Viele dieser Forderungen werden durch elektroakustische Bauelemente, die ursprünglich für die Nutzung in der Elektronik konzipiert wurden, erfüllt. Sie arbeiten mit akustischen Oberflächenwellen (OFW) und werden mit selektiven Beschichtungen zu massesensitiven Chemosensoren kombiniert. Der Nachweis des Analyten erfolgt durch die bei der Sorption entstehende Massezunahme. Aufgrund dieses gravimetrischen Sensorprinzips kann eine große Anzahl von organischen Gasen qualitativ und quantitativ nachgewiesen werden — auch solche, die aufgrund fehlender charakteristischer spektroskopischer oder chemischer Eigenschaften mit Hilfe der üblichen optischen oder elektrochemischen Sensoren nur unzureichend detektiert werden können. OFW-Sensoren bieten weiterhin den Vorteil, daß sie bereits miniaturisiert und kostengünstig sind und damit für die Mikrosensorik prädestiniert sind. Ihre Sensitivität läßt sich durch gezielte Auswahl der Beschichtungsmaterialien beeinflussen.

Als Beschichtungsmaterialien kommen häufig Polymere zum Einsatz. Für die folgende Arbeit wurde die Gruppe der funktionalisierten UV-vernetzten Polysiloxane aus dem breiten Spektrum der Beschichtungsmaterialien für OFW-Sensoren ausgewählt. Dies hat mehrere Gründe.

Nach dem LSER-Modell (Linear Solvation Energy Relationship), das die Lösungseigenschaften von Analyt im Polymer beschreibt, lassen sich für die Siloxane beste Eigenschaften für die Sensoranwendung ableiten. Insbesondere sind hohe Verteilungskoeffizienten des Analyten zwischen Gasphase und Polymer zu erwarten.

Bisher wurden die als Beschichtungsmaterialien genutzten Polymere lediglich in einem Lösungsmittel gelöst auf den Sensor aufgebracht. Durch die erstmalige UV-Härtung auf dem Sensor verspricht man sich eine bessere Haftung des Polymerfilms auf der Sensoroberfläche und eine verbesserte Langzeitstabilität.

Und schließlich ist durch die vielfältige Wahl der funktionellen Seitengruppen die Selektivität des Polysiloxans in weiten Bereichen steuerbar.

Das Anreicherungsvermögen der Polysiloxane für organische Analyte findet schon in verschiedenen Sensorkonzepten Anwendung. So werden beispielsweise für den Nachweis von Kohlenwasserstoffen in der Luft mit Hilfe der Interferometrie Schichtdickenänderungen gemessen, die durch Quellung dünner Polysiloxanschichten bei Kontakt mit organischen Lösungsmitteldämpfen auftreten [24, 53]. Auch lassen sich unpolare, organische Schadstoffe in wäßrigen Lösungen mit Hilfe von EFA- (Evanescent Field Absorbance) Meßsonden detektieren, wobei Polysiloxane als extrahierende Membranen verwendet werden [88].

Im Rahmen dieser Arbeit sollten nun UV-vernetzte Polysiloxane als Beschichtungsmaterialien für OFW-Bauelemente mit dem Fernziel einer deutlich verbesserten Langzeitstabilität untersucht werden. Dazu mußte zunächst die Beschichtungsmethode so optimiert werden, daß reproduzierbare Beschichtungen erhalten werden konnten. Anschließend sollten die Vernetzungsparameter optimiert und der Einfluß der Seitengruppensubstitution untersucht werden. Dabei waren maximale Selektivität und Sensitivität sowie eine hohe Langzeitstabilität anzustreben. Die Eigenschaften der beschichteten OFW-Sensoren sollten untersucht und die Nachweisgrenzen für das untersuchte System festgelegt werden.

2 Oberflächenwellen

Oberflächenwellen (OFW) sind mechanische Wellen, die sich an der Oberfläche eines Festkörpers ausbreiten. Sie dringen dabei nur etwa eine Wellenlänge tief in den Festkörper ein.

Lord Rayleigh sagte bereits 1885 die Existenz von Oberflächenwellen voraus [62], die später das erste Mal in Form von Erdbebenwellen gefunden wurden. Technische Anwendung bekamen die Oberflächenwellen jedoch erst 1946, als es Firestone und Frederick gelang, diese Wellen im Labor auf kristallinen Substraten zu erzeugen [18]. Heute haben sich die Oberflächenwellen-Bauelemente bei vielen technischen Anwendungen, vor allem in der Elektronik und in der Hochfrequenztechnik, längst etabliert. Sie arbeiten im Ultraschallgebiet, bei Frequenzen zwischen 10 MHz und 2 GHz.

Oberflächenwellen können sich auf festen Körpern nur aufgrund der Tatsache ausbilden, daß diese Körper an ihrer Oberfläche kleinere Rückstellkräfte aufweisen als im Inneren. Dies bedeutet, daß die Schallgeschwindigkeit an der Oberfläche kleiner ist als im Inneren und die Welle so an der Oberfläche des Festkörpers bleibt.

Oberflächenwellen lassen sich von Volumenwellen ableiten, die zunächst den einfachsten Fall, die elastischen Volumenwelle in einem unendlich ausgedehnten, homogenen, isotropen Festkörper darstellen. Mathematisch erfolgt der Übergang zur Oberflächenwelle durch die Wahl geeigneter Randbedingungen, wonach schließlich die Effekte anisotroper, piezoelektrischer Substrate und dünner Beschichtungen der Festkörperoberfläche durch entsprechende Modifikationen berücksichtigt werden [58].

2.1 Arten von Oberflächenwellen

Es existieren verschiedene Arten von Oberflächenwellen, die sich nach den einzelnen Randbedingungen und der Richtung ihrer Auslenkungskomponenten klassifizieren lassen [58].

Zur Beschreibung der Oberflächenwellentypen ist der Begriff der Sagittalebene sehr bedeutsam. Man versteht darunter die Ebene, die durch die Flächennormalen der wellenführenden Schicht und die Ausbreitungsrichtung der Welle aufgespannt wird.

2.1.1 Rayleighwellen

Rayleighwellen (RW) existieren auf freien, rein elastisch isotropen Festkörperoberflächen. Die Oberfläche ist aufgrund reduzierter Rückstellkräfte akustisch weicher als das Festkörperinnere und hat daher eine geringere Schallgeschwindigkeit, wodurch Rayleighwellen im allgemeinen etwa 10% langsamer sind als die langsamste Volumenwelle.

Die betreffenden Auslenkungskomponenten der Welle liegen parallel zur Sagittalebene. Rayleighwellen werden mathematisch unter der Annahme unendlicher Ausbreitung senkrecht zur Sagittalebene beschrieben. In das Festkörperinnere hinein nehmen die Amplituden der Teilchenauslenkungen ab.

2.1.2 Surface Skimming Bulk Waves

Ebenfalls auf freien, rein elastisch isotropen Festkörperoberflächen existieren die Surface Skimming Bulk Waves (SSBW), für die es im Deutschen keine einheitliche Bezeichnung gibt. Die Auslenkungskomponenten dieses Wellentyps liegen senkrecht zur Sagittalebene. Das bedeutet, daß die Welle senkrecht zur Ausbreitungsrichtung und parallel zur Kristalloberfläche verläuft. Damit sind die Surface Skimming Bulk Waves rein transversale Wellen, die keine Auslenkungskomponenten mehr in den rückstellfreien Raum besitzen. Es handelt sich also um horizontal polarisierte, transversale Volumenwellen.

Allerdings verläuft die SSBW nicht ausschließlich an der Oberfläche des Festkörpers, sondern sie taucht in das Substrat ab. Dadurch erleidet der an der Oberfläche verbleibende Teil der Welle im Vergleich zur Rayleighwelle eine höhere Wegstreckendämpfung. Dieser Nachteil kann aber technisch durch kürzere Laufstrecken wieder ausgeglichen werden.

Gegenüber den Rayleighwellen sind für die SSBW jedoch auch einige Vorteile zu verzeichnen [19]. So haben die SSBW's höhere Ausbreitungsgeschwindigkeiten als Rayleighwellen, wodurch sich mit OFW-Bauelementen höhere Resonanzfrequenzen erzielen lassen [21]. Bei geeigneter Wahl des Kristallschnitts ergeben sich für Quarz Geschwindigkeiten von über 5000 m/s, während die dazugehörigen Rayleighwellengeschwindigkeiten maximal 3158 m/s betragen.

Auch zeigt die SSBW im Vergleich zur Rayleighwelle eine höhere mittlere Eindringtiefe in das Substrat und damit eine geringere Energiedichte, was bedeutet, daß bei einer höheren Gesamtenergie gearbeitet werden kann, ohne daß es zu Störeffekten kommt. Gleichzeitig wird die SSBW von Verschmutzungen an der Oberfläche weniger beeinflusst, was zu einer deutlichen Verbesserung der Handhabbarkeit und der Langzeitstabilität von OFW-Bauelementen auf der Basis von SSBW's führt.

Wegen seiner Auslenkung parallel zur Oberfläche ist dieser Wellentyp auch für die Sensorik in Flüssigkeiten gut geeignet, da er keine Auslenkungskomponente in Richtung des rückstellfreien Raumes besitzt und damit auch nicht der Dämpfung durch die dort befindliche Flüssigkeit unterliegt [61].

2.1.3 Love-Wellen

Das Abtauchen der SSBW in das Substratinnere kann durch eine dünne Beschichtung der Oberfläche verhindert werden, wenn die transversale Geschwindigkeit der Welle in der Beschichtung kleiner ist als im Substrat. Durch die so erzielte Verminderung der Schallgeschwindigkeit im aufgebrachtten Film wird die Welle, entsprechend einer Rayleighwelle, an der Oberfläche gehalten. Handelt es sich bei dieser Schicht um einen homogenen bzw. kompakten Film, dessen Dicke in der Größenordnung der Wellenlänge liegt, so nennt man diesen Oberflächenwellentyp Love-Welle. Die Love-Welle ist genau wie die SSBW eine rein transversale Welle mit Auslenkungskomponenten senkrecht zur Sagittalebene [58]. Sie wurde 1911 von A.E.H. Love als eine weiterer Typ von horizontal polarisierten Erdbebenwellen entdeckt [44].

2.1.4 Surface Transverse Waves

Außer durch kontinuierliche, homogene, dünne Filme kann das Abtauchen der SSBW in das Substrat auch durch Beschichtung mit einer periodisch unterbrochenen Streifenstruktur, wie sie auch zur Erzeugung von Oberflächenwellen benötigt wird (siehe Kapitel 2.4), verhindert werden. Eine solche dünne, strukturierte Metallbeschichtung, die die gleiche Periodizität wie die Interdigitalstrukturen auf dem Substrat hat, bezeichnet man als Masegitter. Durch dieses Masegitter wird der transversalen Oberflächenwelle ein periodisches Massepotential aufgeprägt, das das Hineinlaufen in das Substrat für Wellenlängen gleicher Periodizität verhindert. Es werden also nur Wellen einer bestimmten Frequenz gewissermaßen an die Oberfläche gebunden, womit sich neben der schallerzeugenden und eigentlich frequenzbestimmenden Transducerstruktur durch die Struktur des Masegitters zusätzlich eine frequenzselektierende Wirkung ergibt. Die so entstandenen Wellen werden als Surface Transverse Waves (STW) bezeichnet [19].

2.2 Piezoelektrischer Effekt

Der piezoelektrische Effekt wurde 1880 von Jacques und Pierre Curie entdeckt. Dabei kommt es durch Kräfteinwirkung auf ausgezeichnete Kristallflächen eines piezoelektrischen Kristalls zur Verschiebung der einzelnen Ladungsschwerpunkte und damit zur elektrischen Aufladung zweier gegenüberliegender Flächen des Kristalls, wodurch der Gesamtkristall makroskopisch zum Dipol wird. Das bedeutet, daß solche Kristalle durch mechanische Belastungen, die eine Verzerrung des Kristalls zur Folge haben, ein elektrisches Feld erzeugen. Auch die Umkehrung dieses Effektes ist zu beobachten, d.h. ein in geeigneter Richtung von außen angelegtes elektrisches Feld führt zu einer mechanischen Verzerrung. Man spricht in diesem Fall von inverser Piezoelektrizität. Eine periodisch angelegte Spannung erzeugt in Abhängigkeit vom Vorzeichen Kompressionen und Dehnungen, die zu Schwingungen des Kristalls führen.

Beobachtet werden kann der Piezoeffekt an Kristallen, die eine oder mehrere polare Achsen, aber kein Symmetriezentrum besitzen, wie zum Beispiel Quarz, Turmalin, Zinkblende, Weinsäure, Bariumtitanat, Lithiumniobat und verschiedene andere Piezokeramiken.

Auf der Basis von Quarz wurden die ersten piezoelektrischen Bauelemente konstruiert, da sich Quarz durch außerordentlich gute mechanische Stabilität, geringe Temperaturabhängigkeit des Piezoeffektes und geringe Dämpfung auszeichnet. Jedoch sind nicht alle Kristallschnitte für eine derartige Anwendung geeignet, sondern es werden zur Erzielung verschiedener Eigenschaften, wie zum Beispiel eines minimalen Temperaturganges der Resonanzfrequenz (siehe Kapitel 3.3.2), bestimmte Schnitte ausgewählt.

2.2.1 Einfluß der Piezoelektrizität auf die Geschwindigkeit der Oberflächenwelle

Die Anregung und Detektion von Oberflächenwellen erfolgt im allgemeinen über die piezoelektrische Kopplung. Einkristalline piezoelektrische Materialien reagieren auf ein von außen angelegtes elektrisches Feld mit einer mechanischen Verzerrung und erzeugen umgekehrt bei Krafteinwirkung wiederum ein elektrisches Feld (siehe Kapitel 2.2). Über diesen Piezoeffekt ist die mechanische Oberflächenwelle mit dem elektrischen Feld gekoppelt. Ohne diese Kopplung wäre die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Oberflächenwelle geringfügig langsamer als dies tatsächlich der Fall ist. Durch die Kopplung wirkt jedoch das mitgeführte elektrische Feld auf die Welle zurück wodurch es zu einer Erhöhung der Schallgeschwindigkeit im piezoelektrischen Kristall kommt. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von piezoelektrischer Versteifung des Substrats.

Umgekehrt kann die Stärke der Kopplung des mechanischen Feldes mit dem erzeugten elektrischen Feld auch mit Hilfe der piezoelektrischen Versteifung beschrieben werden. Danach hängt die Schallgeschwindigkeit im piezoelektrischen Substrat von der Versteifung der Oberfläche des Substrates ab und wird definiert als [58]:

$$v^{piezo} = \sqrt{\frac{C_{steif}}{\rho}} \quad (1)$$

mit:

$$C_{steif} = C(1 + K^2) \quad (2)$$

- v^{piezo} = Schallgeschwindigkeit im piezoelektrischen Medium
- ρ = Massendichte der Volumeneinheit
- C = Elastizitätstensor
- C_{steif} = piezoelektrisch versteifter Elastizitätstensor
- K = piezoelektrischer Kopplungsfaktor

Je stärker also die Kopplung zwischen mechanischen und piezoelektrischen Größen ist (d.h. je größer der Kopplungsfaktor K), desto größer ist C_{steif} und damit auch die Schallgeschwindigkeit im piezoelektrischen Medium.

Der Kopplungsfaktor K kann nicht direkt berechnet werden. Er wird daher über die Änderung der Schallgeschwindigkeit, die durch die Piezoelektrizität entsteht, definiert [58]:

$$K^2 = 2 \frac{\Delta v}{v} \quad (3)$$

Die so ermittelten Kopplungsfaktoren unterscheiden sich für verschiedene Substratmaterialien und Kristallschnitte stark, sind aber im allgemeinen sehr klein. In Tabelle 1 sind Werte des Kopplungsfaktors und einige Eigenschaften von in der OFW-Technik gängigen Substratmaterialien und Schnitte zusammengefaßt (aus [58]).

Tabelle 1: Zusammenstellung von Kopplungsfaktoren und einiger wichtiger Eigenschaften für in der OFW-Technik gängige Substratmaterialien und Kristallschnitte

Substratmaterial	Wellentyp	Kristallschnitt	Laufrichtung	Geschwindigkeit [m/s]	K^2 [%]
LiNbO ₃	RW	Y	Z	3488	4.8
α -Quarz	RW	ST	X	3158	0.11
LiTaO ₃	RW	77.5°- rot Y	90° zu X	3379	1.6
LiTaO ₃	STW	36°- rot Y	X	4160	4.7

2.3 Schwingquarze

1959 gelang es G. Sauerbrey, den piezoelektrischen Effekt zum Bau einer Mikrowaage zu verwenden [65]. Dazu werden auf bestimmte Kristallflächen des Piezokristalls Elektroden aufgedampft und durch Anlegen einer periodischen Wechselspannung mechanische Wellen ausgebildet. Ein solcher Schwingquarz wird dann als frequenzbestimmendes Element in einen Oszillatorschaltkreis eingebaut. Das Meßprinzip beruht auf einer beobachteten Verschiebung der Resonanzfrequenz durch Massebeladung der Kristalloberfläche. Sauerbrey leitete unter Einbeziehung von Materialkonstanten folgenden Zusammenhang zwischen der Frequenzverschiebung Δf und der Massezunahme Δm ab:

$$\Delta f = 2.3 \cdot 10^{-6} f_0^2 \frac{\Delta m}{A} \quad (4)$$

- Δf = Verschiebung der Resonanzfrequenz
- Δm = Massezunahme durch Beladung des Kristalls mit Analyt
- f_0 = Resonanzfrequenz des unbelegten Schwingquarzes
- A = beladene Fläche / belegte Quarzoberfläche

Für technische Anwendungszwecke können die Schwingungsformen Biegung, Dehnung, Flächenscherung und Dickenscherrung genutzt werden, die in der angegebenen Reihenfolge von niederen zu hohen Frequenzen angeregt werden [15]. Die meisten Schwingquarze sind heutzutage Dickenscherschwinger (d.h. die Plattenflächen verschieben sich bei annähernd gleicher Dicke parallel zueinander), da diese Schwingung von den oben genannten Schwingungsarten die größte Eigenfrequenz und damit die größte Sensitivität besitzt (siehe Gleichung 4) und relativ unabhängig von äußeren Einflüssen, wie Druck, Temperatur und mechanischer Aufhängung ist [16].

Aufgrund der direkten masseanalogen Signalausgabe, der relativ hohen Nachweistärke und der recht einfachen Bauart sind solche Bauteile prädestiniert für die massesensitive Sensorik. Durch auf der Oberfläche fixierte Sorptionsmittel kann die Selektivität der Schwingquarze gesteuert werden. Zum Einsatz kommen derartige

Schwingquarze bereits routinemäßig zur Beschichtungskontrolle in Bedampfungsanlagen. In der Gasanalytik stellen sie eine Alternative zu der in dieser Arbeit betrachteten OFW-Technik dar.

2.4 Erzeugung von Oberflächenwellen

Zur Erzeugung akustischer Oberflächenwellen wird im allgemeinen der piezoelektrische Effekt ausgenutzt (siehe Kapitel 2.2). Durch Anlegen einer hochfrequenten elektrischen Wechselspannung an ein piezoelektrisches Substrat wird das Material periodisch verformt, wobei es zur Abstrahlung akustischer Wellen kommt. Bei Anregung und Empfang von Oberflächenwellen handelt es sich also um die Wandlung eines elektrischen Signals in ein akustisches und umgekehrt, weshalb solche Bauelemente auch als akustoelektrisch bezeichnet werden.

Als Substrate dienen im allgemeinen die piezoelektrischen Materialien α -Quarz, LiNbO_3 und LiTaO_3 . Deren Einkristalle werden in Scheiben geschnitten, poliert und durch photolithographische Verfahren mit speziell strukturierten Transducern beschichtet. Üblicherweise wird dazu Aluminium oder Gold in einer Dicke von 50 bis 200 nm aufgebracht. Die Transducer besitzen typischerweise Interdigitalstruktur, die man sich anschaulich als zwei gegenüberliegende kammartig ineinandergreifende Metallelektroden vorstellen kann. Einen solchen Schallwandler nennt man deshalb auch Interdigitaltransducer (IDT). Alle Finger eines IDT-Kamms sind über metallische Flächen (Pads) leitend miteinander verbunden. Über Bonddrähte wird an die Pads eine hochfrequente elektrische Wechselspannung angelegt und so zwischen den verschieden gepolten Wandlerfingern ein elektrisches Wechselfeld erzeugt. Dadurch wird die Richtung der elektrischen Feldlinien permanent von Finger zu Finger geändert. Aufgrund des piezoelektrischen Effekts resultiert daraus eine mit der Fingerstruktur periodische Verzerrung der Substratoberfläche, die als akustische Oberflächenwelle beidseitig abgestrahlt wird.

Die so erzeugte Oberflächenwelle breitet sich über das piezoelektrische Substrat aus und läuft in den Empfängertransducer hinein, der die gleiche Struktur besitzt wie der Sendetransducer. Dort kann die Welle über die piezoelektrische Kopplung Influenzladungen erzeugen, die sich durch konstruktive Interferenz zu einer makroskopisch meßbaren Wechselspannung addieren und somit als elektrisches Signal abgreifen lassen. Da akustische Oberflächenwellen eine wesentlich geringere Ausbreitungsgeschwindigkeit als elektrische Signale haben, kommt es durch die zwischen Sende- und Empfängertransducer liegende Laufstrecke zu einer akustischen Verzögerung des elektrischen Signals. Aus diesem Grund wird ein solcher Aufbau auch als Verzögerungsleitung (Delay Line) bezeichnet.

3 Chemische Sensorik mit Oberflächenwellen

Die schon seit 1946 bekannte technische Umsetzung des Phänomens der Oberflächenwellen gelangten erst ab 1965 zur größeren technischen Anwendung, nachdem von R. White und F. Vollmer Interdigitalwandler entwickelt und auf piezoelektrischen Substraten eingesetzt wurden [81]. Seither haben sich die Oberflächenwellen-Bauelemente in der Elektrotechnik vor allem als Hochfrequenzfilter durchgesetzt. Sie finden in zunehmendem Maße aber auch als chemische Sensoren zur hochempfindlichen Detektion von organischen Gasen Interesse [85]. Dabei wird das massesensitive Verhalten solcher Bauteile ausgenutzt, indem sie mit einer selektiven Sorptionsschicht versehen als frequenzbestimmendes Glied eines Oszillatorschwingkreises verwendet werden.

3.1 Beziehung zwischen Schallgeschwindigkeits- und Frequenzänderung

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Oberflächenwelle hängt von zahlreichen Substrat- und Schichtparametern ab. Aufgrund der Wechselwirkung der Oberflächenwelle mit der Sensoroberfläche oder dem mit der Oberfläche in Kontakt stehenden Medium kann die OFW-Schallgeschwindigkeit durch physikalische Veränderungen an der wellenführenden Oberfläche (Massenänderung, Änderung der mechanischen Eigenschaften, etc.) beeinflusst werden. Diese Geschwindigkeitsänderung bewirkt eine Frequenzverschiebung des OFW-Bauelementes, die mit Hilfe einer Oszillatorschaltung detektiert werden kann. Die relative Frequenzänderung ist dabei annähernd proportional der relativen Schallgeschwindigkeitsänderung der Oberflächenwelle [58]:

$$\frac{\Delta v}{v_0} \approx \frac{\Delta f}{f_0} \quad (5)$$

- v_0 = Schallgeschwindigkeit der ungestörten Oberflächenwelle
- f_0 = Grundfrequenz des Oszillators
- Δv = Änderung der OFW-Schallgeschwindigkeit
- Δf = Frequenzverschiebung

3.2 Meßprinzip und Aufbau eines OFW-Bauelementes

Abbildung 1 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines OFW-Bauelements und dessen elektronische Beschaltung. Es besteht aus einem piezoelektrischen Substrat, auf dem Interdigitaltransducer aufgebracht sind. Der Sendetransducer wird durch eine hochfrequente Wechselspannung zum Schwingen angeregt. Dadurch entsteht eine akustische Oberflächenwelle, die über das Substrat läuft und im Empfängertransducer wieder in ein elektrisches Signal zurückgewandelt wird (siehe Kapitel 2.4). Die Transducer werden jeweils mit den Ein- und Ausgängen eines Hochfrequenz-Verstärkers zu einem Oszillatorschaltkreis verbunden, wodurch das OFW-Bauele-

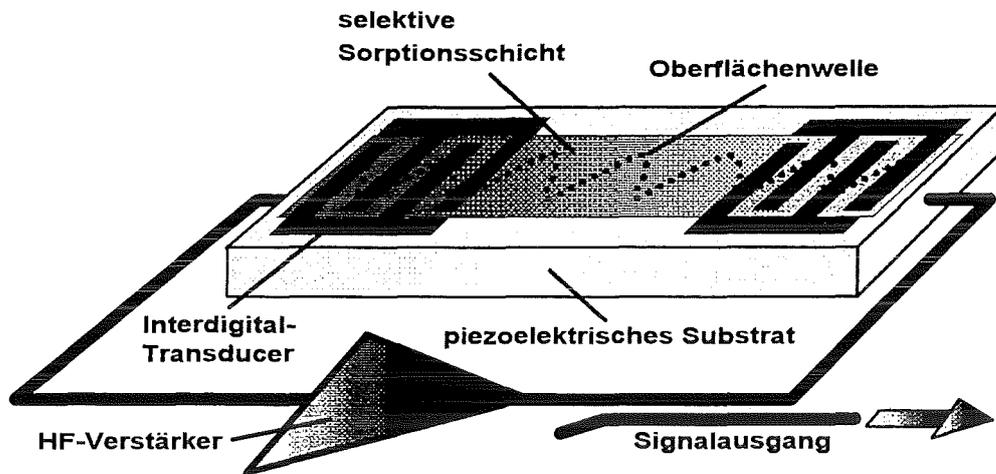


Abbildung 1: Prinzipieller Aufbau eines typischen OFW-Bauelementes sowie des Oszillatorschaltkreises

ment als frequenzbestimmendes Glied im so entstandenen Schwingkreis fungiert. Eine kontinuierliche Resonanz im Oszillationskreis wird durch den HF-Verstärker gewährleistet, der die Verluste, die sich im wesentlichen aus der Eigendämpfung des Bauteils ergeben, ausgleicht. Die Resonanzfrequenz dieses Oszillators wird als Meßsignal ausgewertet.

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Oberflächenwelle zwischen den Transducern hängt nach Gleichung 6 von der Oberflächenbeschaffenheit der Laufstrecke ab. Beschichtet man das piezoelektrische Substrat mit einer selektiven Sorptionsschicht, so ändert sich die Schallgeschwindigkeit (siehe Kapitel 3.3.1). Durch die Anreicherung von Analyt in der Beschichtung kommt es dann nochmals zur Änderung der Ausbreitungsgeschwindigkeit, da hierbei zusätzliche Masse auf die Oberfläche aufgebracht wird. Diese Schallgeschwindigkeitsänderung führt zu einer Frequenzänderung des Oszillatorschwingkreises, welche als eigentlicher Meßwert erfaßt wird.

OFW-Bauelemente arbeiten typischerweise bei Grundfrequenzen zwischen 100 und 500 MHz. Da bei gleicher Massebeladung nach Gleichung 4 die Frequenzänderung mit dem Quadrat der Resonanzfrequenz ansteigt, kann mit OFW-Bauteilen im Vergleich zu den Schwingquarzen, die im Frequenzbereich zwischen 1 und 20 MHz betrieben werden, eine deutlich höhere Masseempfindlichkeit erreicht werden.

3.3 Beeinflussung der OFW-Schallgeschwindigkeit und denkbare Meßgrößen

Verwendet man ein OFW-Bauelement als frequenzbestimmendes Glied in einer Oszillatorschaltung, so können über die Verschiebung der Resonanzfrequenz zum Beispiel Änderungen der Massebelegung, von Druck, Temperatur, Leitfähigkeit oder Viskosität gemessen werden. Diese Faktoren treten meist nebeneinander auf, wohingegen im allgemeinen jedoch nur eine dieser Größen gemessen werden soll, während die anderen Einflüsse unerwünschte Störfaktoren darstellen. Daher ist es für die Sensorik mit Oberflächenwellen ausgesprochen wichtig, den Einfluß aller dieser Größen auf die Schallgeschwindigkeit zu kennen. Formal kann man die möglichen Einflußgrößen in einem totalen Differential zusammenfassen [63]:

$$\frac{\Delta v}{v_0} = \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial m} \Delta m + \frac{\partial v}{\partial C} \Delta C + \frac{\partial v}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial v}{\partial \epsilon} \Delta \epsilon + \frac{\partial v}{\partial \eta} \Delta \eta + \frac{\partial v}{\partial \sigma} \Delta \sigma + \frac{\partial v}{\partial F} \Delta F \right) \quad (6)$$

- Δv = Änderung der OFW-Schallgeschwindigkeit
- v_0 = Schallgeschwindigkeit der ungestörten Oberflächenwelle
- m = Massenbelegung der Oberfläche
- C = elastische Konstanten
- T = Substrattemperatur
- σ = elektrische Leitfähigkeit an der Oberfläche
- ϵ = Dielektrizitätskonstante (DK)
- η = Viskosität
- F = äußere Kraft bzw. Biegemoment auf die Oberfläche

3.3.1 Einfluß dünner Schichten: Einfluß der Masse und der elastischen Konstanten

Um OFW-Bauelemente zur chemische Sensorik einsetzen zu können, muß auf die Oberfläche eine selektive Beschichtung aufgebracht werden. Die Änderung der Schichtparameter bei der Sorption von Analytgas führt dann zu einer veränderten Ausbreitungsgeschwindigkeit der Oberflächenwelle und damit zu einer Beeinflussung der Resonanzfrequenz des Oszillatorschaltkreises. Diese Frequenzänderung kann mit Hilfe von Gleichung 7 beschrieben werden, die aus störungstheoretischen Ansätzen abgeleitet wurde [3], und über Gleichung 5 mit der relativen Änderung der Oberflächenwellen-Schallgeschwindigkeit in Beziehung gebracht werden.

$$\Delta f(m, c) = (k_1 + k_2) f_0^2 h \rho - k_2 f_0^2 h \left(\frac{4\mu}{v_r^2} \left(\frac{\lambda + \mu}{\lambda + 2\mu} \right) \right) \quad (7)$$

Δf	=	Frequenzänderung
k_1, k_2	=	Materialkonstanten des Piezokristalls
f_0	=	Grundfrequenz des Oszillators
h	=	Dicke der Beschichtung
ρ	=	Dichte der Beschichtung
v_r	=	Geschwindigkeit der Oberflächenwelle
λ	=	Schermodul der Beschichtung
μ	=	Lamé-Konstante der Beschichtung

Die Frequenzänderung setzt sich nach Gleichung 7 aus zwei Termen zusammen: einem Term, der die Masse pro Flächeneinheit ($h\rho$) beinhaltet und einem Term, der durch die mechanischen Eigenschaften der Beschichtung beeinflusst wird. Ob die Resonanzfrequenz durch das Aufbringen der Beschichtung nun steigt oder sinkt, hängt davon ab, welcher der beiden Terme dominiert.

Bei der in der Gassensorik üblichen Sorption von Analyt in Sorptionsfilmen aus elastischen organischen Polymeren kann der mechanische Term nahezu vernachlässigt werden [83]. Es überwiegt dabei die Massenzunahme, die zu einer Erniedrigung der Resonanzfrequenz führt. Gleichung 7 vereinfacht sich dann zu:

$$\Delta f = (k_1 + k_2) f_0^2 h \rho \quad (8)$$

Die Frequenzänderung hängt nach Gleichung 8 direkt von $h\rho$ und damit von der auf die Oberfläche aufgetragenen Masse ab. Die Massenänderung kann also durch eine Frequenzmessung bestimmt werden. OFW-Bauelemente eignen sich somit ebenso wie Schwingquarze zur Mikrowägung. Gleichung 8 entspricht dem von Sauerbrey für Schwingquarze empirisch gefundenen Ausdruck (Gleichung 4) bis auf die Konstanten k_1 und k_2 .

Üblicherweise handelt es sich bei Beschichtungsmaterialien für OFW-Bauelemente um akustisch weiche Polymerfilme, in denen die Schallgeschwindigkeit niedriger ist als im akustisch härteren Substrat. Allerdings hat das zur Folge, daß die Oberflächenwelle bestrebt ist, in die Schicht hineinzulaufen, um dort zur Volumenwelle zu konvertieren. Dies kann verhindert werden, indem die Schicht so dünn aufgebracht wird, daß sich darin keine Volumenwelle ausbreiten kann, die Welle also an der Oberfläche des Substrates verbleibt. Die Schichtdicke sollte also stets klein gegenüber der Wellenlänge der Oberflächenwelle sein. Damit stellt die Schicht nur eine Störung der Oberflächen-Parameter dar.

3.3.2 Temperaturabhängigkeit

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit akustischer Wellen in Festkörpern ist temperaturabhängig. Je nach Substrat, Wellentyp und Ausbreitungsrichtung erhält man unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten. Ursache dafür sind Anharmonizitäten und

Asymmetrien der Teilchenpotentiale im Kristallgitter, die eine Temperaturabhängigkeit der Dichte, der elastischen, piezoelektrischen und dielektrischen Konstanten bewirken. Das bedeutet, daß mit zunehmender Temperatur diese Parameter in den verschiedenen Kristallrichtungen unterschiedlich groß werden und somit die Schallgeschwindigkeit unterschiedlich verringert bzw. vergrößert wird. Bei OFW-Bauelementen und beim Schwingquarz ist mit dem Kristallschnitt des Substratmaterials die Ausbreitungsrichtung der Oberflächenwelle bereits vorgegeben, wodurch ein Temperaturgang der Schallgeschwindigkeit erhalten wird, der durch die Temperaturabhängigkeit der betreffenden elastischen Konstanten bestimmt ist [58].

Die Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz läßt sich bei Schwingquarzen aus der Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit ableiten, wobei beachtet werden muß, daß die elastischen Konstanten nun eine Funktion der Temperatur sind. Man erhält daraus Gleichung 9 [47]:

$$\frac{\Delta v}{v_0} = a_0 + a_1(T - T_0) + a_2(T - T_0)^2 + a_3(T - T_0)^3 + \dots \quad (9)$$

Für viele Substrate, wie zum Beispiel für die meisten Quarzschnitte, überwiegt der quadratische Term in Gleichung 9, so daß die Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit einen parabelförmigen Verlauf hat. Im Bereich des Extremum ist dann nur noch eine sehr geringe Temperaturabhängigkeit zu beobachten, was man als Temperaturkompensation bezeichnet [46]. Die Temperatur T_0 im Extremum heißt daher auch Kompensationspunkt.

Bei der Verwendung von OFW-Bauelementen ist es nun wichtig, daß die Arbeitstemperatur konstant gehalten wird oder der Temperatureinfluß herausgerechnet werden kann. Außerdem sollten möglichst temperaturunabhängige Kristallschnitte als Substratmaterialien zum Einsatz kommen. Bei Schnitten mit Extremum des Temperaturganges liegt die optimale Arbeitstemperatur am Temperaturkompensationspunkt. Aus praktischen Gründen sind Quarzschnitte am gebräuchlichsten, die dieses Extremum nahe der Raumtemperatur aufweisen.

3.3.3 Einfluß der elektrischen Leitfähigkeit der Oberfläche

Die elektrische Leitfähigkeit an der Oberfläche beeinflusst aufgrund der piezoelektrischen Kopplung ebenfalls die OFW-Schallgeschwindigkeit. Dieser Effekt muß vor allem bei Untersuchungen in Flüssigkeiten berücksichtigt werden, aber auch in der Gassensorik kann eine nichtleitende organische Beschichtung durch Sorption von Analytgas (wie NO_2 oder Halogenen in Phthalocyaninen [58]) leitfähig werden. Die dadurch veränderte Leitfähigkeit der Oberfläche wirkt sich dann auf die Resonanzfrequenz des OFW-Bauelements aus.

Der Einfluß von Leitfähigkeitsänderungen auf die Schallgeschwindigkeit kann für Leitfähigkeiten zwischen Null und Unendlich aus Störungsrechnungen abgeleitet wer-

den. Man erhält daraus den folgenden Zusammenhang zwischen relativer Schallgeschwindigkeitsänderung und elektrischer Leitfähigkeit an der Oberfläche [13]:

$$\frac{\Delta v}{v_0} = \frac{K^2}{2} \frac{\sigma^2}{\sigma^2 + v_0^2 (\epsilon_1 + \epsilon_2)^2} \quad (10)$$

- K = piezoelektrischer Kopplungsfaktor
 σ = Flächenleitfähigkeit an der Substratoberfläche
 ϵ_i = DK des Substrats bzw. des Mediums nahe der Substratoberfläche

3.3.4 weitere Einflußgrößen

Die Schallgeschwindigkeit der Oberflächenwelle wird zusätzlich zu den schon genannten Größen noch durch weitere Parameter beeinflusst, die vor allem bei der Sensorik in Flüssigkeiten eine große Rolle spielen [61]. Dazu gehören unter anderem die Dielektrizitätskonstante (DK) und die Viskosität des umgebenden Mediums. Die relative Schallgeschwindigkeitsänderung ist beispielsweise proportional der Quadratwurzel aus der Viskosität. Das bedeutet, daß die Resonanzfrequenz des OFW-Bauelementes mit zunehmender Viskosität des umgebenden Mediums steigt.

Durch die Einwirkung äußerer Kräfte auf das OFW-Substrat kommt es ebenfalls zu einer Änderung der OFW-Schallgeschwindigkeit, da hierbei direkt die elastischen Eigenschaften beeinflusst werden. Ursache dafür sind Teilchenauslenkungen, für die nicht mehr das lineare Hook'sche Gesetz gilt und die daher anharmonische Effekte bewirken [58].

Für die Gassensorik sind vor allem die ersten drei Terme in Gleichung 6 wichtig. Nach H. Wohltjen [85] können im allgemeinen die weiteren Terme vernachlässigt werden.

3.4 Polymerbeschichtungen

Um OFW-Bauelemente zur chemischen Sensorik verwenden zu können, muß die Oberfläche mit einer chemisch sensitiven Schicht belegt werden, die mit dem zu messenden Analyt eine reversible Sorptionsreaktion eingeht. In dieser Schicht kommt es dann zur Anreicherung des Analyten, die einer Massenzunahme entspricht, wodurch eine Frequenzänderung des Oszillatorschaltkreises zu beobachten ist (siehe Kapitel 3.2). Zur Beschichtung eignet sich eine Vielzahl von Substanzen, die Bandbreite reicht von Metallkomplexen über anorganische Salze, organische und anorganische Flüssigkeiten und Feststoffe bis hin zu organischen Polymeren, Biomolekülen und supramolekularen Verbindungen. Im praktischen Anwendungsbereich haben sich für die Gassensorik vor allem Polymerbeschichtungen durchgesetzt, die durch Verfahren wie Spin-Coating, Sprühbeschichtung, etc. als dünne Sorptionsfilme auf dem OFW-Bauelement abgeschieden werden. In einigen Fällen werden diese Beschichtungen anschließend einem Härtingsprozeß unterworfen, um eine Verbesserung der

mechanischen Eigenschaften oder der chemischen Beständigkeit zu erzielen. Eine theoretische Vorhersage der Sorptionseigenschaften von Schichtmaterialien ist mit Hilfe des Linear Solvation Energy Relationship (LSER) Modells möglich, wodurch langwierige und kostspielige Experimente vermieden werden können.

3.4.1 Physikalische und chemische Anforderungen an Beschichtungsmaterialien

An die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Beschichtungsmaterialien für OFW-Sensoren werden folgende Anforderungen gestellt [49]:

Selektivität und Sensitivität sind für chemische Sensoren die grundlegenden Forderungen. Sie lassen sich durch den gezielten Einbau funktioneller Gruppen beeinflussen. Weiterhin sollten die Beschichtungen regenerierbar sein, was eine Ausbildung kovalenter Bindungen zum Analyten, die eine enorme Steigerung der Selektivität zur Folge hätte, ausschließt. Um eine gute Sorption des Analyten in der Beschichtungen zu ermöglichen, sollte diese Beschichtung eine hohe Permeabilität aufweisen. Dies ist im allgemeinen verbunden mit geringer Dichte, geringer Kristallinität und kautschukartigen Eigenschaften des Beschichtungsmaterials. Allerdings bewirken die für die Steuerung der Selektivität benötigten funktionellen Gruppen häufig die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen oder dipolarer Wechselwirkungen, was oft zu glasartigen oder kristallinen Domänen und damit zu geringerer Permeabilität führt. Aus diesem Grunde sollte die Arbeitstemperatur des beschichteten OFW-Bauelements oberhalb der Glasübergangstemperatur¹ des Beschichtungsmaterials liegen. Da sich eine erhöhte Arbeitstemperatur jedoch wiederum negativ auf die Selektivität und Sensitivität auswirkt, werden für Beschichtungen Materialien mit niedrigen T_G -Werten bevorzugt. Die Beschichtung sollte weiterhin nicht-flüchtig sein und die Substratoberfläche gut benetzen. Wichtig für chemische Sensoren ist außerdem eine hohe Langzeitstabilität und ein gutes Ansprechverhalten.

3.4.2 Verteilungsverhalten

Zur thermodynamischen Beschreibung der Verteilung einer Komponente zwischen zwei nicht miteinander mischbaren Phasen werden die jeweiligen chemischen Potentiale betrachtet, die im Gleichgewichtszustand bei gegebenem Druck und Temperatur identisch sein müssen. Aus diesem Ansatz ergibt sich für ein ideales System der Nernstsche Verteilungssatz, der ein konstantes Verhältnis der Gleichgewichtskonzentrationen dieser Komponente in den beiden Phasen voraussagt. Die daraus resultierende Konstante wird als Verteilungskoeffizient K bezeichnet. Für das System Polymer/Gas ergibt sich somit:

$$K_{P/G} = \frac{c_P}{c_0} \quad (11)$$

¹Die Glasübergangstemperatur T_G ist diejenige Temperatur, bei der die Kettenmoleküle eines Polymers ihre Beweglichkeit verlieren und erstarren. Dabei gehen die Polymereigenschaften vom kautschukartigen Zustand in einen harten, glasartigen Zustand über.

$K_{P/G}$	=	Verteilungskoeffizient
c_P	=	Konzentration des Analyten im Polymer
c_0	=	Konzentration des Analyten in der Gasphase

Entscheidend für die Lage des Gleichgewichtes und damit auch für die Größe des Verteilungskoeffizienten sind die Wechselwirkungen von Analyt und Polymer. Dabei kann es sich zum Beispiel um Dispersions-Wechselwirkungen zwischen unpolaren Molekülen, um Dipol-Dipol-Wechselwirkungen oder auch um Wasserstoffbrückenbindungen handeln.

Die Verteilungskoeffizienten im Grenzfall unendlicher Verdünnung lassen sich am einfachsten durch Gas-Flüssigkeits-Chromatographie (GLC) bestimmen, wobei das Polymer als stationäre Phase fungiert [49].

3.4.3 Das LSER-Modell

Zur Beschreibung der Verteilung einer Komponente zwischen Gasphase und Polymerschicht werden Parameter benötigt, die es ermöglichen, die Lösungseigenschaften von Analyten in Polymeren zu quantifizieren und miteinander zu vergleichen. Das LSER-Modell (Linear Solvation Energy Relationship) erlaubt eine verallgemeinerte Behandlung dieser Lösungseffekten, indem es davon ausgeht, daß die anziehenden Wechselwirkungen zwischen Polymer und Analyt durch unspezifische Dipol- bzw. Polarisierbarkeits-Eigenschaften und spezifische Wasserstoffbrückenbindungen bewirkt werden [49]. Es ist dabei üblich, Parameter des Polymers mit dem Index 1 und Parameter des Analyten mit dem Index 2 zu kennzeichnen. Mit Gleichung 12 werden die zahlreichen Löslichkeits-Wechselwirkungen bei der Sorption eines Analyten durch eine Polymerbeschichtung zusammengefaßt [28]:

$$\log K_{P/G} = c_1 + r_1 R_2 + s_1 \pi_2^* + a_1 \alpha_2^H + b_1 \beta_2^H + l_1 \log L^{16} \quad (12)$$

$K_{P/G}$	=	Verteilungskoeffizient
$c_1, r_1, s_1, a_1, b_1, l_1$	=	Löslichkeitsparameter des Polymers, resultierend aus einer linearen Regression
R_2	=	Maß für die Polarisierbarkeit des Analyten
π_2^*	=	Maß für die Polarität des Analyten
α_2^H	=	Maß für die Acidität der Wasserstoffbrückenbindung (bezogen auf den Analyten)
β_2^H	=	Maß für die Basizität der Wasserstoffbrückenbindung (bezogen auf den Analyten)
L^{16}	=	Gas/Flüssigkeits-Verteilungskoeffizient des Analyten in n-Hexadecan bei 25°C
$\log L^{16}$	=	Maß für die exothermen van-der-Waals-Wechselwirkungen und das endothermen Verdrängungspotential für die Lochbildung im Lösungsmittel

Diese Parameter sind für zahlreiche Analyten und Polymere tabelliert [8, 29, 56]. Anhand der relativen Größe der Koeffizienten von Gleichung 12 kann nun die Auswahl der Polymer-Beschichtungen für OFW-Bauelemente getroffen werden.

3.5 OFW-Sensorarray und Mustererkennung

Die polymeren Beschichtungen von OFW-Bauelementen sind im allgemeinen nicht auf einen einzelnen Analyten selektiv, sondern bestenfalls auf eine ganze Klasse von Analyten, wie beispielsweise Olefine, Alkohole oder Aromate. Diese verhältnismäßig geringe Selektivität der Polymere reicht damit nicht aus, um mit einem einzigen Sensorelement einen selektiven Nachweis von Analyten zu erreichen. Für qualitative und auch quantitative Analysen von Gasgemischen ist es daher notwendig, mehrere unterschiedlich beschichtete Sensoren in einem Sensorarray zu kombinieren. Da jeder dieser Sensoren eine unterschiedlicher Empfindlichkeit für verschiedene Analyte besitzt, können mit einem solchen Array Sensitivitätsmuster gewonnen werden, die charakteristisch für den betreffenden Analyten sind. Diese Muster ermöglichen dann nach einer chemometrischen Auswertung (Partial Least Square- (PLS) Algorithmus) oder mit Hilfe moderner Mustererkennungsverfahren (neuronale Netze [34, 42]) den qualitativen und quantitativen Nachweis der Bestandteile einer Analytmischung. Die Signalmuster hängen von den Lösungseigenschaften der Polymere und des Analyten ab. Mit Hilfe des LSER-Modells lassen sich daher die Schichtmaterialien für ein solches Sensorarray gezielt auswählen und damit an eine vorgegebene Meßaufgaben anpassen.

4 Silicone

4.1 Allgemeines

Silicone sind polymere Verbindungen, deren Grundgerüst aus miteinander verbundenen Sauerstoff- und Siliziumatomen besteht, wobei die freien, nicht durch Sauerstoff gebundenen Valenzen der Siliziumatome durch organische Seitengruppen abgesättigt sind.

Nach den IUPAC-Regeln ist die systematische Bezeichnung für Silicone Poly(organo-siloxane) oder auch einfach Organosiloxane. Aus traditionellen Gründen hat sich jedoch der Name Silicon eingebürgert und durchgesetzt.

Die Substanzklasse der Silicone hat in den letzten Jahrzehnten zunehmende technische Bedeutung erlangt. Dies hängt sicherlich mit den günstigen Eigenschaften dieser Polymere zusammen, aber wohl auch mit der Tatsache, daß die Synthese der Silicone nicht direkt erdölabhängig ist und daß es sich hier um Stoffe mit hoher physiologischer Inertheit und schwerer Entflammbarkeit handelt.

4.1.1 Struktur der Silicone

Die allgemeine Strukturformel eines Silicone ist in Abbildung 4.1.1 dargestellt.

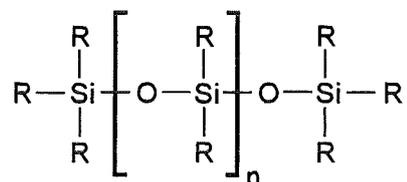


Abbildung 2: Allgemeine Strukturformel eines Silicons

Für die organische Seitengruppe R sind eine Vielzahl von Variationsmöglichkeiten vorhanden. So ist als Rest R zum Beispiel Methyl, Phenyl, Vinyl, Ethyl oder Wasserstoff möglich, um nur die häufigsten Substituenten zu nennen. Eigenschaften und damit auch Anwendungsmöglichkeiten der Silicone lassen sich vor allem durch entsprechende Wahl dieser Seitengruppen und durch den Polymerisationsgrad beeinflussen.

Für die Strukturelemente, aus denen die Polysiloxane aufgebaut sind, wird meist die in Abbildung 3 aufgeführte Terminologie verwendet [38]. Durch die Kombination dieser Strukturelemente können die verschiedenen Strukturtypen erhalten werden:

- lineare, kettenpolymere Produkte (MD_nM); die Siliconöle
- verzweigte Produkte (mit T- und Q-Einheiten); die weitmaschigen Elastomere und die hochverzweigten Siliconharze

- cyclische Polymere (D_n)

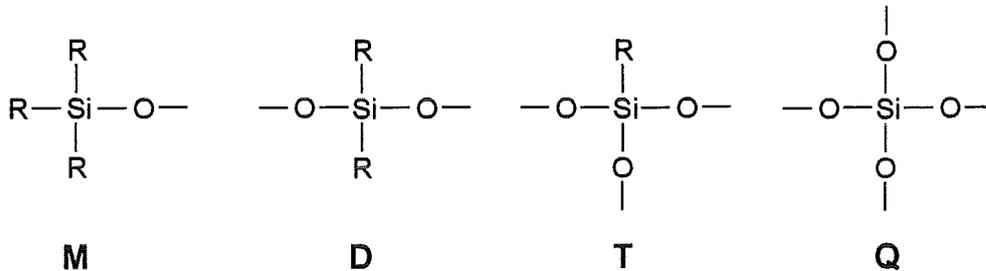


Abbildung 3: Strukturelemente der Silicone

Das einfachste Silicon ist das Polydimethylsiloxan (PDMS), dessen Struktur stellvertretend für alle Silicone in Abbildung 4 dargestellt ist und die im folgenden kurz diskutiert wird [88].

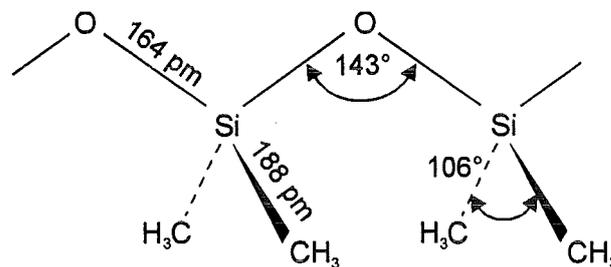


Abbildung 4: Struktur des Polydimethylsiloxans

Das Polydimethylsiloxan (sowie alle anderen Polysiloxane) ist, wie schon kurz angesprochen, aus alternierenden Silizium- und Sauerstoffatomen aufgebaut. Die noch freien Valenzen am Siliziumatom sind durch organische Seitengruppen abgesättigt. Bei PDMS sind dies ausnahmslos Methylgruppen, bei den meisten anderen Siliconen handelt es sich zumindest beim überwiegenden Teil der Substituenten um Methylgruppen.

Von entscheidender Bedeutung für die Struktur der Silicone ist das anorganische Grundgerüst mit den Si-O-Bindungen. Diese besitzen einen recht hohen ionischen Bindungsanteil (etwa 45% Ionencharakter). Daneben kommt es durch Überlappung der vollbesetzten p-Orbitale am Sauerstoff mit den freien d-Orbitalen des Siliziums zu nicht unerheblichen Doppelbindungsanteilen. Dies bewirkt eine Verkürzung des Si-O-Bindungsabstandes im Vergleich zu theoretischen Berechnungen und eine

Abweichung der Bindungswinkel vom Tetraederwinkel, wie er in reinen Quarzmodifikationen angetroffen wird. Wie in Abbildung 4 angegeben beträgt der Si–O–Bindungsabstand bei PDMS 164 pm, der Si–O–Si–Bindungswinkel 143°. Die Si–O–Bindung ist mit einer Bindungsenergie von 470 kJ/mol gegen homolytische Spaltung äußerst stabil, jedoch finden ionische Angriffe aufgrund des hohen Ionencharakters der Bindung relativ leicht statt.

Die Molekülkette des PDMS liegt aus energetischen Gründen in einer helixartigen Konformation vor. Die polaren Si–O–Einheiten des Grundgerüsts kompensieren sich so im Inneren der Helix am besten und werden durch die frei drehbaren, unpolaren Methylgruppen nach außen abgeschirmt. Zwischen benachbarten Molekülen kommt es daher nur zu geringen intermolekularen Wechselwirkungen. Die Ketten weisen außerdem eine enorme Flexibilität auf, die sich in der außerordentlich niedrigen Glasübergangstemperatur widerspiegelt (siehe Kapitel 3.4.1).

Bei Siliconen, die neben Methylgruppen auch andere organische Substituenten besitzen, muß zusätzlich zur Elektronenstruktur des Sauerstoffs und des Siliziums bei der Diskussion der Si–O–Bindung noch der Einfluß der jeweiligen Substituenten am Siliziumatom berücksichtigt werden. Substituenten mit +I- bzw. +M-Effekt führen zu einer Schwächung der Si–O–Bindung, da die positive Partialladung am Silizium verringert wird. Durch Substituenten mit -I- bzw. -M-Effekt (Elektronenakzeptoren) wird die Si–O–Bindung gestärkt, da die freien Elektronenpaare am Sauerstoff angezogen werden und es dadurch zu einem erhöhten Si–O–Doppelbindungsanteil kommt. Dies führt zu einer Versteifung der Ketten, die sich unter anderem in einer erhöhten Glasübergangstemperatur bemerkbar macht.

4.1.2 Eigenschaften und Anwendungsbereiche der Silicone

Die Eigenschaften der Silicone werden maßgeblich durch den molekularen Aufbau und die intra- und intermolekularen Bindungskräfte bestimmt. Aufgrund ihres Aufbaus aus anorganischem (kieselsäureartigem) Grundgerüst und organischen Seitengruppen nehmen die Silicone eine Zwischenstellung zwischen organischen und anorganischen Verbindungen ein. Die Stabilität der Si–O–Bindung und die chemische Resistenz der Si–C–Bindung ergänzen sich, so daß Silicone hohe thermische und chemische Stabilität aufweisen und damit Belastungen ausgesetzt werden können, denen die Kohlenstoffketten rein organischer Polymere nicht standhalten würden. Die typischen Kunststoff-Eigenschaften der Silicone, wie zum Beispiel die ölige, plastische oder harzige Beschaffenheit sowie die wasserabweisende Wirkung, basieren vor allem auf dem Anteil an organischen Seitengruppen im Polymer. Neben den intramolekularen Bindungen spielen jedoch auch intermolekulare Kräfte für die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Silicone eine bedeutende Rolle. Die niedrige Glasübergangstemperatur, die extrem geringe Oberflächenspannung und die hohe Kompressibilität erklären sich dadurch, daß, wie schon in Kapitel 4.1.1 beschrieben, diese zwischenmolekularen Wechselwirkungen nur äußerst schwach aus-

geprägt sind.

Die technologisch wichtigsten Eigenschaften der häufigsten Siliconprodukte lassen sich zusammenfassend durch folgende Stichworte beschreiben:

- Wärme- und Kältebeständigkeit, sowie geringe Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften von der Temperatur
- Witterungs- und Ozonbeständigkeit
- chemische Inertheit, Korrosionsbeständigkeit
- Widerstandsfähigkeit gegenüber ultravioletter Bestrahlung
- gute dielektrische Eigenschaften
- Filmbildungsvermögen
- hohes Trennvermögen (antihaftend)
- schaumdämpfende und wasserabweisende Wirkung
- hohe Lebensdauer
- physiologische Unbedenklichkeit

Siliconpolymere haben heute aufgrund ihrer ausgesprochen guten Eigenschaften eine große technische Bedeutung erlangt. Sie lassen sich den vielfältigen Anwendungsbereichen durch Variation des Polymerisationsgrades, des Vernetzungsgrades oder der organischen Seitengruppen anpassen. Zum Einsatz kommen sie überall dort, wo hohe Anforderungen an die Werkstoffe, zum Beispiel im Hinblick auf thermische Beständigkeit oder Lebensdauer, gestellt werden [2]. So können sie beispielsweise in Anwendungsgebieten, bei denen es auf Beständigkeit gegen extreme Temperaturschwankungen oder gegen aggressive Chemikalien ankommt, den früher weit verbreiteten Kautschuk ersetzen. Sie dienen als Hochtemperaturschmiermittel bzw. als Hochvakuumfett und können als Heizflüssigkeit für Hochtemperaturbäder und Diffusionspumpen eingesetzt werden. Siliconkautschuke und Siliconharze finden in der Elektrotechnik als Isoliermaterial Verwendung. Im pharmazeutischen Bereich gelangen Silicone als Grundsubstanz zur Herstellung von Hautschutzsalben und als implantierbarer Arzneimittelträger sowie plastische Implantate zur Anwendung. Die Imprägnierung von Textilfasern durch Silicone sowie ihr Einsatz als Formentrennmittel in der Reifenproduktion sollen als letzte Beispiele das noch keineswegs vollständig aufgeführte Anwendungsprofil abrunden.

Aufgrund dieser vielfältigen Anwendungsbereiche ist es nicht auszuschließen, daß die Silicone in unkontrollierter Weise in die Umwelt gelangen. Daher wird die Umweltverträglichkeit dieser Substanzgruppe zu einem immer bedeutenderen Faktor

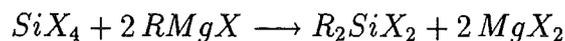
bei der Werkstoffauswahl. Polydimethylsiloxane zeichnen sich durch ihre bemerkenswerte Indifferenz gegenüber lebenden Organismen aus [2]. Ursache dafür ist einerseits der polymere Charakter, der ein Passieren der biologischen Membransysteme erschwert, andererseits aber auch die für biologische Systeme schwierige Spaltung der Si-C-Bindung. Diese Tatsache ist von großem Vorteil zum Beispiel beim Einsatz der Silicone in der Pharmazie, jedoch von ebenso großem Nachteil, wenn man bedenkt, daß die Silicone aus dem gleichen Grund in der Umwelt nicht biologisch abbaubar sind.

4.1.3 Herstellung der Siliconpolymere und technische Siliconprodukte

Siliconöle sind schon seit mehr als 100 Jahren bekannt; sie wurden 1872 erstmals durch Ladenburg synthetisiert. Wegbereiter der eigentlichen Siliconchemie war Kipping, der sich ab 1901 mit diesem Thema beschäftigte. Der technische Durchbruch gelang den Siliconen allerdings erst, als Staudinger die Grundlagen der Polymerchemie gelegt und Müller und Rochow eine rationelle Synthese der Monomeren entdeckt hatten.

Ausgangsprodukt der meisten Siliconsynthesereaktionen sind Organohalogensilane, die zu monomeren Silanolen hydrolysiert werden. Diese treten jedoch nur als instabile Zwischenstufen auf, sie kondensieren spontan, wobei es zur Ausbildung der chemisch und thermisch stabilen Siloxanbrücken in den polymeren Siliconen kommt. Es gibt zwei Hauptreaktionswege zur Darstellung der Organohalogensilane [66]:

- Kipping stellte die Organohalogensilane durch Umsetzung von Siliziumtetrahalogeniden mit Grignard-Verbindungen her. Dieser Weg hat sich bis heute aufgrund seiner Flexibilität als Laborsynthese behauptet, ist jedoch für eine großtechnische Herstellung unrentabel.



R ist dabei ein organischer Rest (z.B. Methyl, Ethyl), X ist ein Chlor- oder Bromatom.

- Technisch werden die Organohalogensilane heute über die sogenannte Direktsynthese von Müller und Rochow („Müller-Rochow-Synthese“) hergestellt. Dabei handelt es sich um eine Gas-Feststoff-Reaktion von Alkylhalogeniden (meist Chlormethan) mit Silizium und Kupfer als Katalysator bei Temperaturen von 300 bis 400°C nach folgender, stark vereinfachter Reaktionsgleichung:



Das Gemisch der verschiedenen Organohalogensilane muß anschließend in einer aufwendigen, mehrstufigen Rektifikation in seine Bestandteile zerlegt werden.

Die Hydrolyse der so dargestellten Organohalogensilane führt dann über monomere Silanole zu Polysiloxanen. Dabei entstehen im allgemeinen Gemische aus cyclischen und linearen Siloxanen. Die cyclischen Siloxane werden durch anionische oder kationische Polymerisation zu Siliconen mit mittleren Kettenlängen umgesetzt; die linearen Siloxane lassen sich durch Polykondensation in hochmolekularen Polymeren überführen [2].

Die technischen Siliconprodukte kann man grob einteilen in Siliconöle, Siliconkautschuke und Elastomere sowie Siliconharze [82].

Bei den Siliconölen handelt es sich im allgemeinen um lineare Polydimethylsiloxane mit Trimethylsiloxy-Endgruppen. Sie werden bevorzugt als Wärmeübertragungsmedien in Heizbädern und Transformatoren, als Hydrauliköle und Schaumregulatoren eingesetzt.

Siliconkautschuke sind vernetzungsfähige Polymere, die die technischen Vorstufen der Elastomere darstellen. Charakterisiert werden beide durch ihr viskoelastisches Verhalten. Siliconkautschuke werden nach ihrer Verarbeitungstemperatur in Heiß- (Vernetzung bei Temperaturen über 100 °C; HTV-Kautschuke = hochtemperaturvulkanisierend) und Kaltkautschuke (Vernetzung schon bei Raumtemperatur; RTV-Kautschuke = raumtemperaturvulkanisierend) eingeteilt [2]. Für das elastomere Verhalten ist die Netzbildung mit einer begrenzten Zahl kovalenter Bindungen zwischen den Kautschuk-Makromolekülen verantwortlich. Jedoch können Netzwerkstrukturen mit elastischen Eigenschaften auch durch nicht-kovalente Kräfte, wie van-der-Waals-Wechselwirkungen und durch Kettenverhakungen langkettiger Polymere ausgebildet werden.

Hochverzweigte Polysiloxane werden als Siliconharze bezeichnet. Die Ausgangsgemische zu ihrer Herstellung enthalten demnach neben Dichlorsilanen einen hohen Anteil Trichlorsilan. Sie bilden im allgemeinen käfigartige Strukturen aus, jedoch ist eine exakte chemische Charakterisierung oft nicht möglich. Die aushärtbaren Siliconharze eignen sich unter anderem für kratzfeste Schutzlacke.

Eine weitere große Klasse von technischen Siliconprodukten sind die Mischkondensate mit organischen Harzen, in denen die günstigen Eigenschaften der Polysiloxane (Wärme- und Witterungsbeständigkeit, Hydrophobie, Trennvermögen) mit denen der organischen Komponenten (Oberflächenhärte, Lösungsmittelbeständigkeit, Pigmentierbarkeit, Verringerung der mitunter störenden Thermoplastizität, geringere Herstellungskosten) vereinigt werden sollen. Im allgemeinen prägt der im Mischkondensat überwiegende Partner dem Gesamtprodukt sein Eigenschaftsbild auf, weshalb im Handel eine breite Produktpalette mit Siliconanteilen zwischen 5 und 90% erhältlich ist.

4.2 Vernetzung von Polysiloxanen

Beschichten und Bedrucken von Oberflächen aus Papier, Karton, Textilien, Kunststoffen, Metallen, Holz, etc. hat in den verschiedensten Industriezweigen Bedeu-

tung erlangt. Zum Beispiel versehen Siliconbeschichtungen die behandelten Materialien mit silicontypischen Eigenschaften, sie werden wasserabweisend, antistatisch, chemisch beständig bzw. isolierend. Im allgemeinen wird zur Beschichtung eine Lösung von Polymeren und Additiven in einem organischen Lösungsmittel auf das Substrat aufgebracht und einem Trocknungs- bzw. Härteprozeß unterworfen, wobei durch Verdampfung des Lösungsmittels mittels Wärmezufuhr ein gleichmäßiger, fester Film auf der Oberfläche erhalten wird. Für zahlreiche Anwendungen ist jedoch auch eine Vernetzung der Beschichtung erforderlich, um eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften oder der chemischen Beständigkeit zu erreichen. Die Vernetzung erfolgt im allgemeinen durch chemische Reaktion bestimmter funktioneller Gruppen im Polymer, wobei die benötigte Energie in Form von Wärme oder Strahlung zugeführt wird. Dafür sind jedoch Polymere erforderlich, die potentielle Vernetzungsstellen im Molekül besitzen. Diese Vernetzungsstellen können am Anfang und Ende einer Kette angeordnet, sowie statistisch oder blockweise in der Kette verteilt sein.

In der Siliconchemie ist die nachträgliche Vernetzung einer Beschichtung durch die im folgenden beschriebenen Vernetzungsreaktionen möglich. Es wird hierbei schwerpunktmäßig auf die indirekte Photovernetzung eingegangen, da diese Vernetzungsart Thema der vorliegenden Arbeit ist.

4.2.1 Additionsvernetzung (Hydrosilylierung)

Bei der Hydrosilylierung erfolgt die Vernetzung durch Addition von Si-H-Gruppen an die Doppelbindungen vinylgruppenhaltige Polysiloxane, wobei Ethylenbrücken zwischen den Siliziumatomen ausgebildet werden. Als Katalysator wird im allgemeinen eine Platinverbindung, aber auch Salze und Komplexe des Palladiums, Rhodiums und Rutheniums verwendet. Werden Olefinkomplexe der Platinmetalle verwendet, so kann die Reaktion bei Raumtemperatur ausgeführt werden.

4.2.2 Kondensationsvernetzung

Polysiloxane mit endständigen Hydroxygruppen können durch Kondensationsvernetzung mit einem Organosilan in wäßriger Lösung vernetzt werden. Als Katalysatoren dienen zinnorganische Verbindungen oder Titanate, jedoch kann die Reaktion je nach Aktivität des Organosilans auch ohne Katalysator ablaufen.

4.2.3 Thermische Vernetzung mit peroxidischen Initiatoren

Mit Hilfe von peroxidischen Initiatoren lassen sich Polysiloxane radikalisch vernetzen. Im Polymer anwesende Vinylgruppen führen zwar zu einer einfacheren und gezielteren Vernetzung, jedoch ist ihre Anwesenheit nicht zwingend erforderlich, die Reaktion läuft auch bei reinem Polydimethylsiloxan ab [54]. Als Radikalstarter werden im allgemeinen Dialkyl- oder Aroylperoxide verwendet, die Reaktionstemperaturen liegen bei 100 bis 200°C.

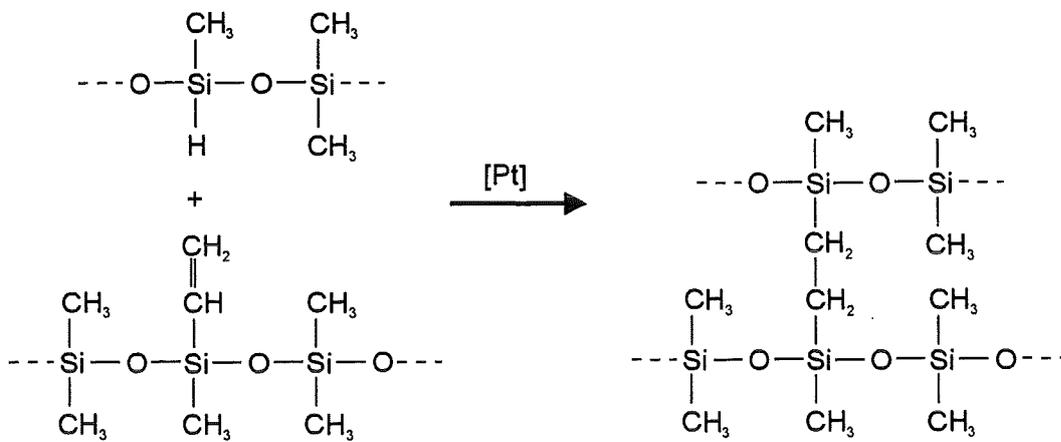


Abbildung 5: Hydrosilylierung

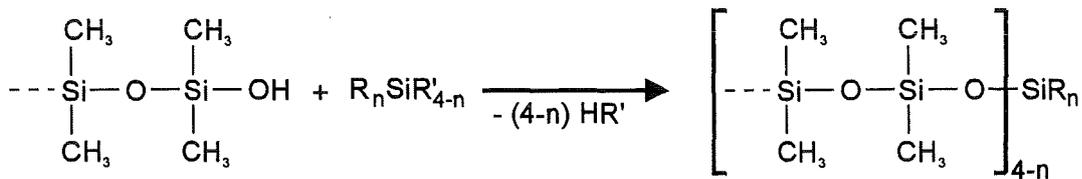


Abbildung 6: Kondensationsvernetzung

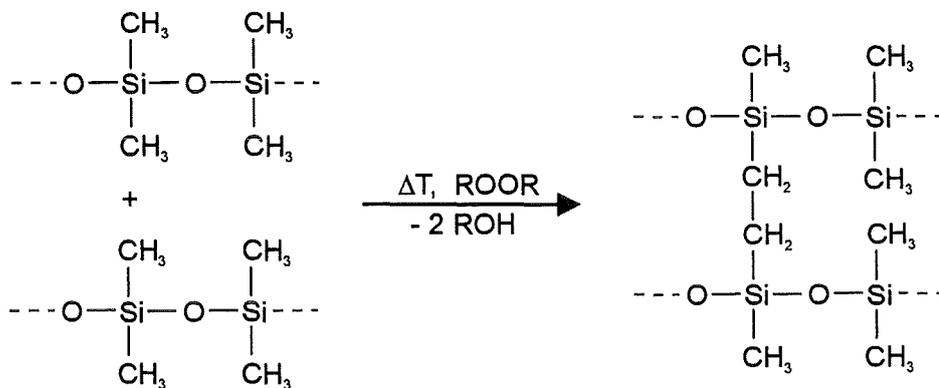


Abbildung 7: Thermische Vernetzung mit peroxidischen Initiatoren

4.2.4 Photoinduzierte Vernetzung von Siliconen

Photochemische Vernetzungsreaktionen haben in den letzten Jahrzehnten immer größere technische Bedeutung erlangt. Gegenüber den klassischen, thermischen Vernetzungsmethoden weist die Photovernetzung — und insbesondere die UV-Härtung — zahlreiche Vorteile auf, wie zum Beispiel hohe Härtungsgeschwindigkeiten und damit hoher Durchsatz, niedrige Arbeitstemperaturen, die eine Beschichtung thermisch unbeständiger Substrate erlauben und Energieeinsparungen durch den Wegfall von Heizphasen. Außerdem haben Photovernetzungen den wichtigen Vorteil, daß die Reaktion ortsselektiv initiiert werden kann. Dies wird durch eine bildmäßige Härtung genutzt, bei der Unterschiede der physikalisch-chemischen Eigenschaften (z.B. Elastizität, Löslichkeit, Adhäsionsfestigkeit, Reißfestigkeit, elektrische Leitfähigkeit) innerhalb einer Schicht erzielt werden können. Anwendung findet dies zum Beispiel bei der Herstellung von Druckplatten und Photoresists. Allerdings besitzen die photochemischen Vernetzungsreaktionen gegenüber thermischen Verfahren auch eine Reihe von Nachteilen. Dazu gehören zunächst die höheren Investitionskosten, die weitgehende Beschränkung auf ebene Flächen und nicht zuletzt die Tatsache, daß photoinduzierter Vernetzungen als Folge des Lambert-Beer'schen Gesetzes nur für dünne Schichten geeignet sind, da das Licht nur in geringe Schichtdicken eindringen kann (für reale Silicon-Photoinitiator-Mischungen sind dies üblicherweise maximal 100 bis 500 μm).

Die photoinduzierten Vernetzungsreaktionen lassen sich bezüglich der Lichtabsorption in zwei Klassen einteilen: die direkte und die indirekte Photovernetzung [73].

4.2.4.1 Direkte Photovernetzung Bei der direkten Photovernetzung wird das Licht durch chromophore Gruppen im Polymer absorbiert. Es entstehen Radikale, die schließlich die Vernetzung bewirken.

Alle Polysiloxane lassen sich durch relativ kurzwellige UV-Strahlung direkt vernetzen [52]. Durch die Absorption von Licht mit Wellenlängen unterhalb 220 nm kommt es bei Alkylsiliconen zunächst zu einer C-Si-Bindungsspaltung, wodurch Silyl- und Alkylradikale entstehen, die anschließend dann die Vernetzungsreaktion initiieren. Arylsubstituierte Polysiloxane hingegen absorbieren Licht bis zu 270 nm. Auch vinylgruppenhaltige Silicone können mit Wellenlängen von etwa 250 nm angeregt und dadurch auch ohne Initiatorzusatz vernetzt werden.

Diese Art der Vernetzung ist für technische Zwecke dennoch nicht geeignet, da die Erzeugung von Licht dieser Wellenlängen unökonomisch ist und es sich bei den meisten direkten Vernetzungsmechanismen nicht um Radikalkettenreaktion handelt, sondern jede Vernetzungsstelle die Absorption eines Lichtquants erfordert.

4.2.4.2 Indirekte Photovernetzung Silicone, die Doppelbindungen in den Seitenketten aufweisen, können durch eine photoinitierte Radikalreaktion vernetzt werden. Die Lichtabsorption erfolgt bei der indirekten Photovernetzung durch geeignete Initiatoren, deren Photolyse radikalische Spezies erzeugt. Die Reaktion dieser

Radikale mit den Siliconen bewirkt dann die Vernetzung (siehe Abbildung 8). Die Vernetzung kann zwischen vinylischen Seitengruppen (als Vernetzer) und Si-H- bzw. Mercaptoalkyl-Gruppen (als Übertragungsreagenzien) stattfinden [52]. Es ist auch eine Reaktion der vinylsubstituierten Siloxane an Alkylgruppen möglich [51, 73].

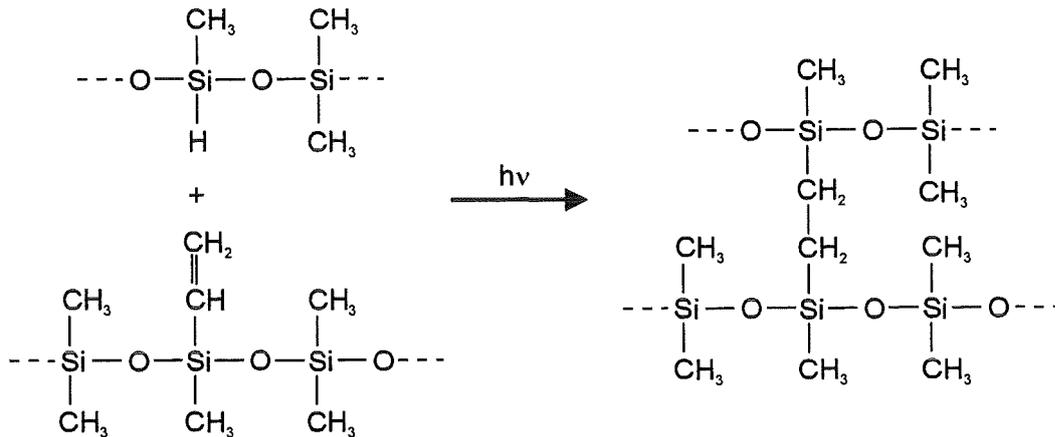


Abbildung 8: Indirekte Photovernetzung

Am Beispiel der Reaktion vinylgruppenhaltiger Polysiloxane mit Si-H-Gruppen soll der Vernetzungsmechanismus kurz erläutert werden (siehe Abbildung 9). Es handelt sich dabei um eine photoinitierte radikalische Kettenreaktion. Die von einer Lichtquelle emittierte Strahlung wird dabei vom Photoinitiator absorbiert. Typische Photoinitiatoren sind in erster Linie Peroxide, Azoverbindungen und Benzoinderivate (siehe Kapitel 4.2.4.4). Diese sind in der Lage, die Lichtenergie zur Bildung freier Radikale zu nutzen. Die primär gebildeten Initiatorradikale (R^\bullet) abstrahieren von der Si-H-Gruppe das H-Atom, wodurch ein Silylradikal entsteht. Dieses addiert schnell an die Doppelbindung des vinylierten Siloxans, woraufhin durch erneute H-Abstraktion diese Vernetzungsstelle ausgebildet und an anderer Stelle eine neue Vernetzung gestartet wird.

Analog dazu ist auch eine Reaktion mit Mercaptoalkylsiloxanen möglich. Der Angriff des Initiatorradikals erfolgt hier — wie in Abbildung 10 dargestellt — durch H-Abstraktion von der SH-Gruppe und Bildung eines Thiylradikals.

Viele der durch Photolyse gebildeten Initiatorradikale sind auch in der Lage, von einer Methylgruppe des Polydimethylsiloxans und seiner Copolymere ein H-Atom abzuspalten oder sich an die Doppelbindung der Vinylgruppe zu addieren. Die dabei entstehenden radikalischen Spezies können daraufhin rekombinieren oder durch Addition an Doppelbindungen Kettenreaktionen initiieren [51]. Beide Möglichkeiten

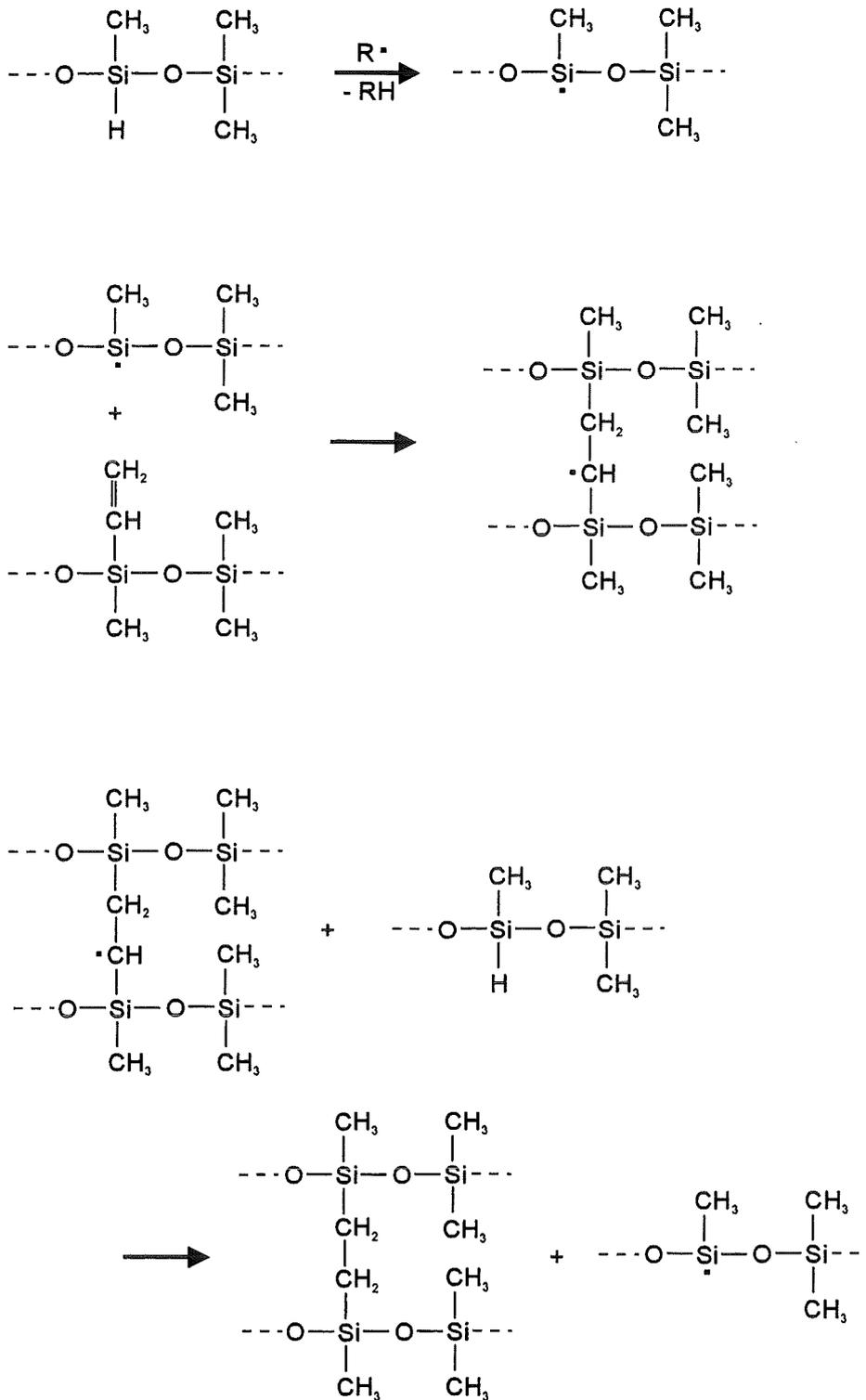


Abbildung 9: Mechanismus der indirekten Photovernetzung von vinylierten Siloxanen mit Hydrosilanen

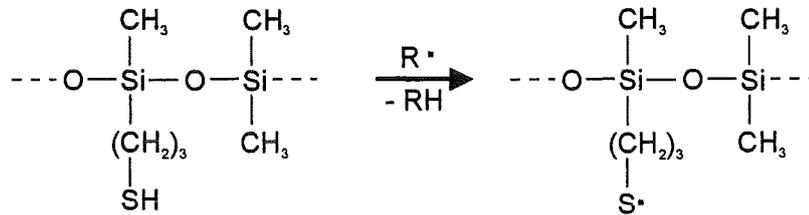


Abbildung 10: Photovernetzung mit Mercaptoalkylsiloxanen als Übertragungsreaktionen

führen zur Vernetzung, wobei im ersten Fall jedoch die Reaktion nach der Ausbildung einer Vernetzungsstelle abbricht, wohingegen im letzten Fall die Effektivität durch die Kettenreaktion beträchtlich erhöht wird.

Als Vernetzereinheit der photoinduzierten Reaktion fungieren ungesättigte Reste, die in Form vieler funktioneller Gruppen vorliegen können. Als Beispiele seien hier die Vinyl-, Acryl-, Methacryl-, Cyclohexenyl-, Allyl-, Butenyl- und die Maleinimid-Gruppe genannt [73]. Diese Gruppen können am Anfang oder Ende eines Polysiloxanmoleküls oder auch statistisch bzw. blockartig in der Kette verteilt vorliegen. Die Netzwerkdichte wird durch den Gehalt an Vernetzereinheiten bestimmt.

4.2.4.3 Photohärtung über externe Vernetzereinheiten Photovernetzung ist schließlich auch durch externe Vernetzereinheiten, wie Bisazide oder Bischinondiazide möglich, die als Brückenbildner fungieren [52]. Durch Photolyse entstehen daraus Bisnitrene bzw. Biscarbene, die in C-H-Bindungen insertieren und in Folge ihrer Bifunktionalität Vernetzung zweier Polymerketten bewirken.

4.2.4.4 Initiatoren Vernetzungsreaktionen von Polysiloxanen mit vinylgruppenhaltigen Seitenketten werden — wie schon geschildert — allgemein dadurch eingeleitet, daß die zugesetzten Initiatoren in Radikale zerfallen. Zur Erzeugung von Radikalen kennt man verschiedene Wege. Absorbiert ein Molekül Licht einer Wellenlänge zwischen 200 und 400 nm, so kann die aufgenommene Energie (300 bis 600 kJ/mol) eine Bindung homolytisch spalten. Eine chemische Bindung kann auch thermisch gelöst werden, wobei die Temperatur für eine solche Bindungsdissoziation ebenfalls von den betreffenden Bindungsenergien abhängt. Außer der Photolyse und Thermolyse kann auch eine Elektronenübertragung zu Radikalen führen.

Bei Photovernetzungen bilden lichtempfindliche Verbindungen, die sogenannten Photoinitiatoren, unter Bestrahlung mit UV-Licht Radikale. Dabei wird vom Photoinitiator Energie absorbiert und je nach Struktur der Verbindung kommt es zu n

→ π^* - oder $\pi \rightarrow \pi^*$ -Elektronenübergängen [43]. Die so angeregten Moleküle können auf verschiedene Weise weiterreagieren (siehe Abb. 11). Das angeregte Elektron befindet sich zunächst im Singulettzustand S_1 , von dem aus aber wegen der sehr kurzen Lebensdauer von weniger als 10^{-8} sec nur wenige photochemische Reaktionen stattfinden. Es kann wieder zum Grundzustand S_0 zurückkehren (Fluoreszenz) oder sich durch Übergang in den Triplettzustand T_1 stabilisieren (intersystem crossing), dessen Lebensdauer mit mehr als 10^{-6} sec wesentlich größer ist. Von diesem Zustand aus kann dann der Zerfall in die Radikale erfolgen. Ebenso ist auch hier wiederum eine Rückkehr zum Grundzustand S_0 möglich (Phosphoreszenz bzw. strahlungslose Desaktivierung).

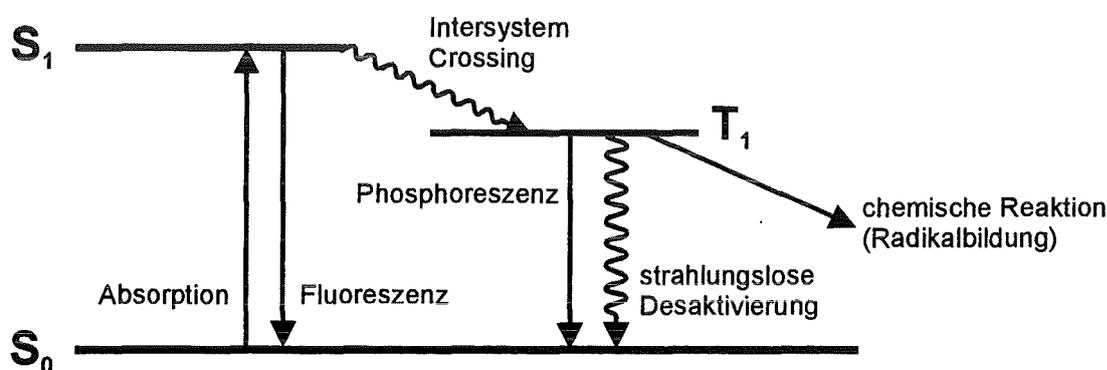


Abbildung 11: Vereinfachte schematische Darstellung der Reaktionsmöglichkeiten angeregter elektronischer Zustände von Photoinitiatoren

Generell lassen sich die Photoinitiatoren danach klassifizieren, in welcher Weise die Bildung der Radikale erfolgt. Nach der Art der Weiterreaktion vom Triplettzustand T_1 aus unterscheidet man zwei Initiatorgruppen:

1. Intramolekulare Spalter, bei denen es durch den Zerfall des angeregten Triplett-Initiatormoleküls zur Radikalbildung kommt.
(Beispiel: Benzoin, Dialkoxyacetophenon, α -Halogenketone)
2. Intermolekulare Spalter, bei welchen die Radikalbildung durch H-Abstraktionsreaktionen mit intermolekularer Wasserstoffübertragung von einem Coinitiator auf das angeregte Triplett-Initiatormolekül erfolgt.
(Beispiel: Benzophenon, Benzil, Michlers Keton, Antrachinon)

Ein Photoinitiator muß bestimmten Anforderungen genügen, um für eine spezielle Vernetzungsreaktion geeignet zu sein.

- Er muß eine Bindung besitzen, die sich durch die absorbierte Lichtenergie homolytisch spalten läßt. Das schließt folgende Punkte mit ein:
 - Der Photoinitiator muß chromophore Gruppen im Wellenlängenbereich des eingestrahlten Lichtes besitzen.
 - Es muß eine hohe Wahrscheinlichkeit für den Übergang aus dem angeregten Singulettzustand S_1 in den Triplettzustand T_1 vorliegen [33].
 - Die Quantenausbeute ϕ_r für die Bildung effektiver Starterradikale sollte möglichst hoch sein.
- Andererseits sollte der Photoinitiator jedoch eine hohe thermische Stabilität bei Raumtemperatur besitzen, damit das Reaktionssystem gelagert werden kann. Das bedeutet, die Dissoziationsenergie sollte ausreichend hoch sein, um eine thermische Initiierung zu verhindern.
- Wichtig für die praktische Durchführung ist auch, daß sich der Initiator gut im Reaktionsgemisch löst, was im allgemeinen durch flüssige Photoinitiatoren am besten gegeben ist. Auch erhöhen oleophobe Gruppen am Initiatorgerüst, wie z.B. die tert-Butyl- oder die iso-Propyl-Gruppe, die Löslichkeit in unpolaren Systemen, wozu die meisten Polysiloxane zählen, beträchtlich [73]. Weiterhin besteht in einigen Fällen die Möglichkeit, das wesentliche Initiatorstrukturelement mit der Siliconkette zu verknüpfen (z.B. Benzoin-, Acetophenon- bzw. Benzophenongruppen-terminierte Silicone) und damit das Problem der Löslichkeit zu umgehen.
- Schließlich ist bei der Wahl des Initiators möglichst auch auf physiologische Unbedenklichkeit zu achten.

Zur Härtung von Polysiloxanen stehen eine Reihe kommerziell erhältlicher Photoinitiatoren zur Verfügung, die den genannten Anforderungen in weiten Bereichen genügen. In Tabelle 2 sind einige wichtige Parameter dieser Initiatoren zusammengestellt (aus [6]).

Die von der thermischen Polymerisation her schon seit langem bekannten Initiatoren können nur bedingt auch als Photoinitiatoren verwendet werden [6]. Zum Beispiel ist die O–O-Bindung der Peroxide mit einer Bindungsdissoziationsenergie von nur etwa 140 kJ/mol zwar für eine homolytische Spaltung prädestiniert, jedoch stehen dem die kurzwelligen Absorptionsmaxima mit niedrigen Extinktionskoeffizienten (vgl. Tabelle 2) und die thermische Instabilität dieser Verbindungsklasse gegenüber. Entsprechendes gilt für die Azoverbindungen, deren Empfindlichkeitsbereich recht günstig liegt, bei denen jedoch ebenfalls geringe Extinktionskoeffizienten, schlechte Quantenausbeuten, sowie eine geringe Dunkellagerstabilität die praktische Verwendbarkeit erheblich beeinträchtigen.

Tabelle 2: Zusammenstellung wichtiger Parameter von Photoinitiator-Gruppen

Initiator	Empfindlichkeitsbereich [nm]	ϵ [$\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]	ϕ_r
Peroxide	240–340	5 – 20	0.8 – 1.0
Azoverbindungen	340–400	10 – 40	0.2 – 0.8
aromat. Carbonylverb.	300–380	100 – 300	0.3 – 1.0
Benzoin-Derivate	300–380	100 – 300	0.3 – 0.8
Chinone + RH	300–480	800 – 1500	0.1 – 0.4

Carbonylverbindungen mit UV-Absorptionen im Bereich von 300–400 nm stellen die im allgemeinen am besten zur Photovernetzung geeigneten Photoinitiatoren dar. Die Radikalbildung kann hier — wie schon gezeigt — auf verschiedenen Wegen erfolgen [31]:

- Photodissoziation oder α - bzw. Norrish-Spaltung
- H-Abstraktionsreaktion
- Elektronenübertragungsreaktion

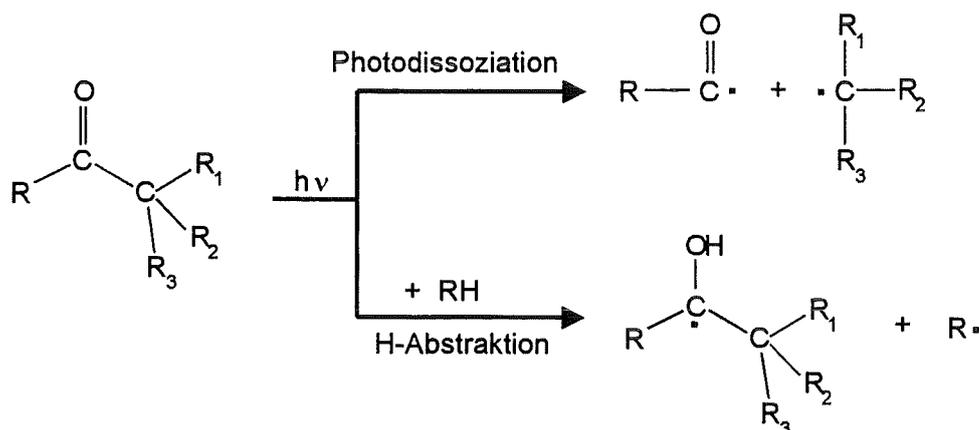


Abbildung 12: Möglichkeiten der Radikalbildung bei Carbonylverbindungen

Die Photodissoziation ist nur bei aliphatischen oder aromatisch-aliphatischen Carbonylverbindungen möglich; Diarylketone gehen bei UV-Einstrahlung vorzugsweise H-Abstraktionsreaktionen ein [31].

Durch OH- bzw. OR-Gruppen α -substituierte Arylketonen (z.B. Benzoinderivate oder α, α' -Dialkoxyketone) zerfallen aus dem Triplettzustand in Benzoyl- und α -Etherradikale, wobei die Benzoylradikale als σ -Radikale Polymerisations- und Vernetzungsreaktionen effektiv initiieren können, während der Beitrag der gebildeten Etherradikale zur Startreaktion relativ gering ist [32]. Die Geschwindigkeitskonstanten k_{dis} dieser α -Spaltung sind stark von den Substituenten am α -C-Atom abhängig; jedoch für alle Vertreter der genannten Gruppe außerordentlich groß [6]. Die so substituierten Arylketone weisen ausreichende Absorptionen im Wellenlängenbereich von 300–400 nm auf, besitzen eine gute Dunkellagerstabilität und eine hohe Effektivität der photochemischen Radikalbildung. Daher eignen sie sich ausgezeichnete als Photoinitiatoren [57, 25].

Für die vorliegende Arbeit wurde als Photoinitiator für die UV-Vernetzung der Polysiloxane das 2,2-Diethoxyacetophenon (DEAP) ausgewählt [75]. Er zerfällt unter α -Spaltung nach dem in Abbildung 13 gezeigten Schema.

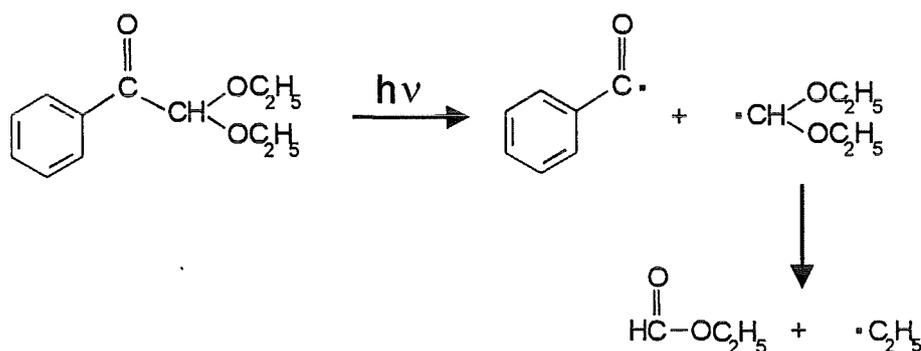


Abbildung 13: Lichtinitiiertes Zerfall des Photoinitiators 2,2-Diethoxyacetophenon

Das UV-Spektrum des 2,2-Diethoxyacetophenons wurde in Diethylether aufgenommen und ist in Abbildung 14 dargestellt. Dabei wurde der für die Photovernetzung interessante Bereich zwischen 300 und 400 nm nochmals vergrößert abgebildet.

4.2.4.5 UV-Lampen Die zum Initiatorzerfall erforderliche Energie wird bei der Photovernetzung durch die eingestrahlte Lichtenergie geliefert. Bei den meisten der üblichen Photoinitiatoren müssen dabei C-C-, C-H- oder O-O-Bindungen homolytisch gespalten werden; der Energiebedarf liegt dafür bei 300 bis 450 kJ/mol. Das bedeutet, zur Erzeugung der Startradikale muß Licht des Wellenlängenbereichs von etwa 265 bis 400 nm — also im UV-Bereich — eingestrahlt werden. Solche Strahlung wird von einem breiten Angebot an kommerziellen UV-Lampen emittiert. Dabei ist natürlich zu beachten, daß die Emissionsmaxima der Strahler mit den Absorptionsmaxima der Photoinitiatoren möglichst gut übereinstimmen, damit die Lichtenergie effektiv für den Initiatorzerfall ausgenutzt werden kann. Ideal

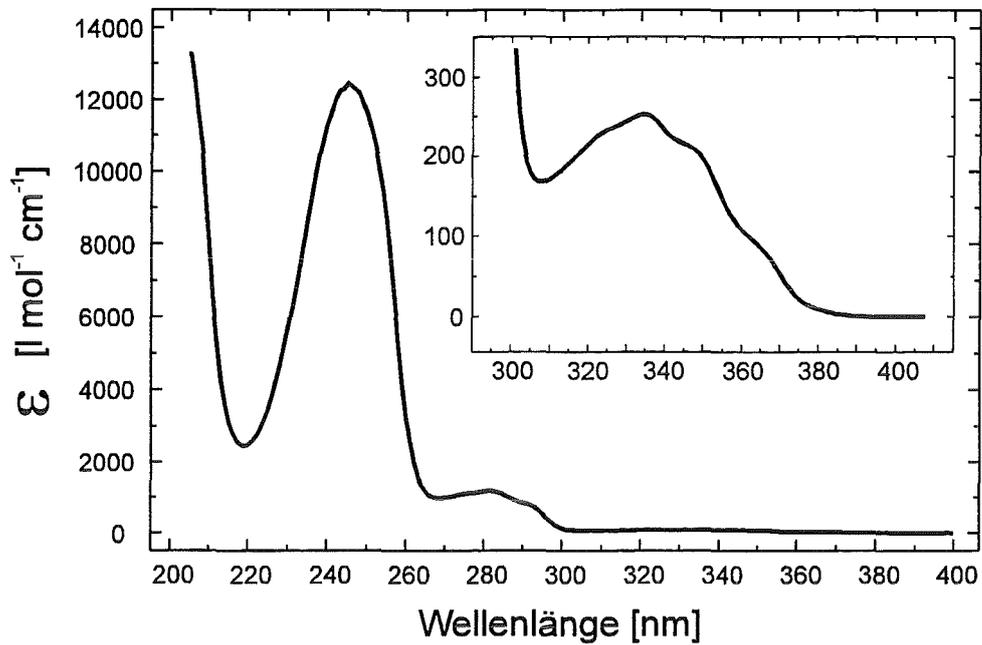


Abbildung 14: UV-Spektrum von 2,2-Diethoxyacetophenon in Diethylether

wäre dazu monochromatisches Licht hoher Intensität. Da dies jedoch im allgemeinen nicht zur Verfügung steht, sollte eine Lampe gewählt werden, deren Leistung im gewünschten Spektralbereich möglichst hoch ist. Üblich sind für diesen Zweck Bogen- oder Halogenlampen.

5 Versuchsanordnung

Der Versuchsaufbau zur Messung der Frequenzänderung der beschichteten OFW-Bauelemente besteht im wesentlichen aus drei Einheiten: Kernstück der Anlage ist der Sensorkopf mit den beschichteten OFW-Bauelementen, der auch den gesamten Hochfrequenzteil der Elektronik, die Thermostatisierung der Sensoren und die Fluidik zur Anströmung der Sensoren mit Analytgas enthält. Zur Herstellung und Dosierung der Analytgase dient eine Gasmischanlage. Signalaufbereitung und Meßwerterfassung erfordern eine empfindliche Meßelektronik, die als zentrales Element ein FPGA- (Free Programmable Gate Array) Modul enthält. Die Steuerung der Anlage, wie Temperaturregelung, Analytzuschaltung, Meßwerterfassung und Datenspeicherung, erfolgt mit Hilfe eines am Institut entwickelten Programmes über einen handelsüblichen Personal Computer. Die Datenübertragung erfolgt über die serielle Schnittstelle (RS232). Um Totzeiten während der Auswertung zu minimieren, werden die experimentellen Daten auf einen externen Computer transferiert, dort ausgewertet und archiviert. Im folgenden soll nun auf die einzelnen Punkte näher eingegangen werden.

5.1 Gasmischanlage

Zur Messung und Charakterisierung der beschichteten Sensoren müssen definierte Analytkonzentrationen im ppm-Bereich zur Verfügung stehen. Diese Analytgase wurden in einer Gasmischanlage erzeugt und mit einem Trägergasstrom gemischt. Abbildung 15 zeigt schematisch den Aufbau dieser Anlage.

Aus einer Gasflasche wurde über einen Druckminderer Stickstoff der Reinheitsstufe 6.0 entnommen und unter Verwendung von Massendurchflußreglern (MFC = mass flow controller), ein kontinuierlicher Stickstoffstrom erzeugt (siehe Anhang A.3). Über MFC1 wurden 60 l/h Stickstoff als konstanter Trägergasstrom dosiert. Die Analyte wurden als flüssige Lösungsmittel in Waschflaschen, die in einem Thermostaten auf 30°C erwärmt wurden, vorgelegt. Mittels MFC2 bis MFC5 wurde ein geringerer Stickstoffstrom (im allgemeinen zwischen 5 bis 100 ml/min) durch die Waschflaschen geleitet. Durch Kühlung des mit Lösungsmitteldampf angereicherten Stickstoffstroms am Rückflußkühler auf 15°C erhielt man den entsprechenden Satt-dampf.

Mit Hilfe von Zwei- bzw. Drei-Wege-Hähnen konnte der jeweils erwünschte Analytstrom dem Trägergasstrom beigemischt werden, während die übrigen Satt-dampf-Ströme in den Laborabzug abgeleitet wurden. Um zwischen Meß- und Spülphasen umschalten zu können, wurde die Mischung des Analyt- mit dem Trägergasstrom über ein Ventil gesteuert. Im Spülzyklus wurden alle Analytströme in den Abzug und nur der kontinuierliche Stickstoffstrom über das OFW-Sensorarray geleitet. Im Meßzyklus kam es zur Mischung des Analytstroms mit dem Trägergasstrom, der dann mit Hilfe des Sensorsystems analysiert wurde. Dabei wurde auf die Konstanzhaltung des Gesamtvolumenstroms geachtet.

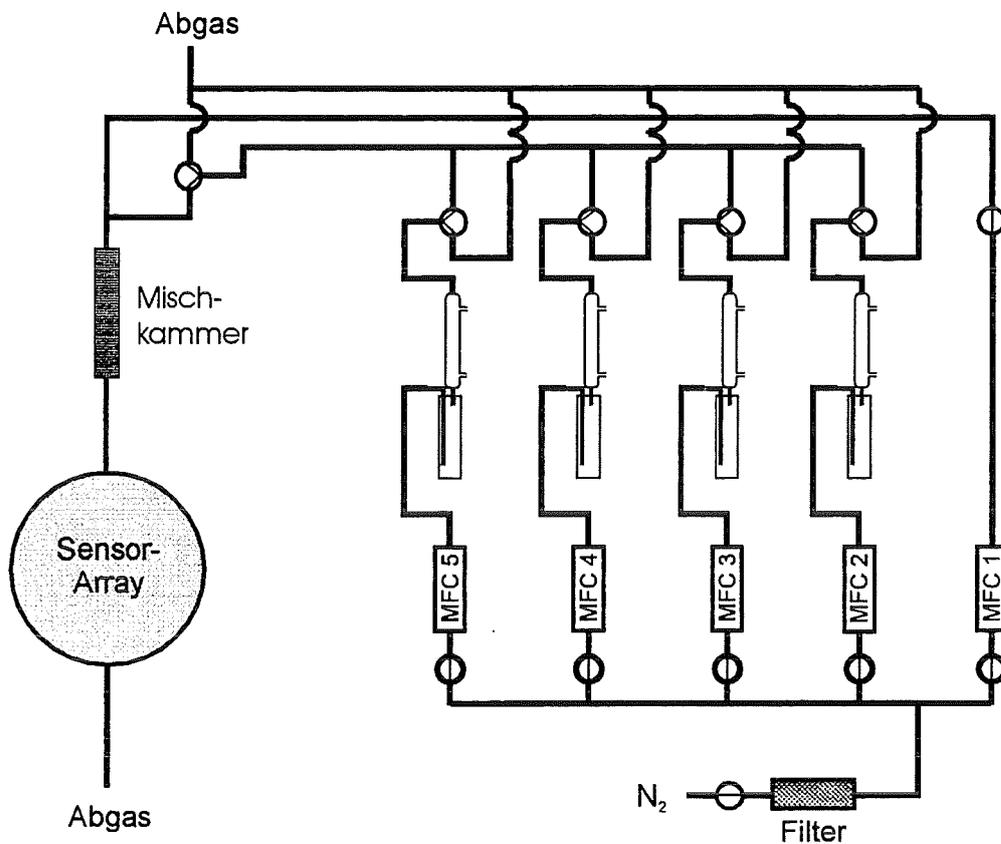


Abbildung 15: Schema der Gasmischanlage

Die verwendeten Massendurchflußregler mit dem jeweils einstellbaren Bereich des dosierten Volumenstroms sind in Tabelle 3 aufgeführt (siehe auch Tabelle 10 in Anhang A.3). Im allgemeinen wurden die Massendurchflußregler nur bis zu 50 % ihres angegebenen Arbeitsbereiches eingesetzt, da darunter die Fehler der Dosierung zu groß wurden.

Tabelle 3: Verwendete Massendurchflußregler

Modell	Arbeitsbereich [ml/min]	Verwendung
5850E	0 - 5000	Dosierung des Trägergases
5850E	0 - 2000	Dosierung des Trägergases
5850E	0 - 100	für alle Analyte
5850TR	0 - 100	für Xylol
5850E	0 - 5	für alle Analyte

5.2 Verwendete OFW-Sensoren

Bei den verwendeten OFW-Sensoren handelt es sich um kommerziell erhältliche „low loss filter“ der Firma MuRata (Japan), die im allgemeinen für Funkfernsteuernungen, wie zum Beispiel Garagentüröffner, verwendet werden. Sie werden in einem geschlossenen Gehäuse geliefert, dessen Deckel vor der Beschichtung entfernt werden muß.

Als piezoelektrisches Substratmaterial wird hier Lithiumtantalat verwendet; die Interdigitaltransducer bestehen aus Aluminium. Auf dem Substrat sind zwei OFW-Bauelemente aufgebracht, die über einen ebenfalls auf dem Substrat befindlichen Kondensator gekoppelt sind, der der Stabilisierung der Eingangskapazität dient. Bei den so erzeugten Oberflächenwellen handelt es sich um STW's (siehe Kapitel 2.1). Die Arbeitsfrequenz dieser Sensoren liegt bei 380 MHz; an Luft weisen die Bauelemente eine Gesamtdämpfung zwischen 1.4 und 2.4 dB auf.

Abbildung 16 zeigt einen solchen Sensor mit geöffnetem Gehäuse. Die Spezifikation der verwendeten Bauteile ist in Anhang A.1 angegeben.

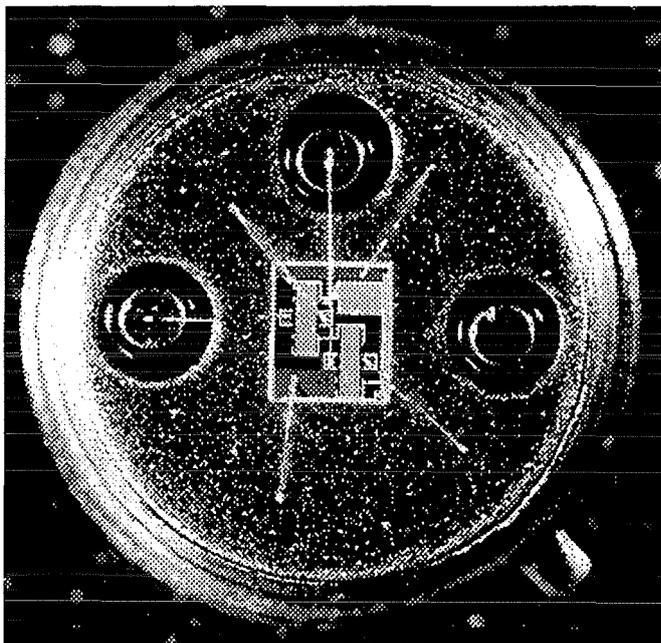


Abbildung 16: Foto eines OFW-Sensors mit geöffnetem Gehäuse

5.3 OFW-Sensorarray

Abbildung 17 zeigt den schematischen Aufbau des verwendeten Sensorarrays. Die Spezifikation des Sensorsystems ist in Anhang A.2 angegeben.

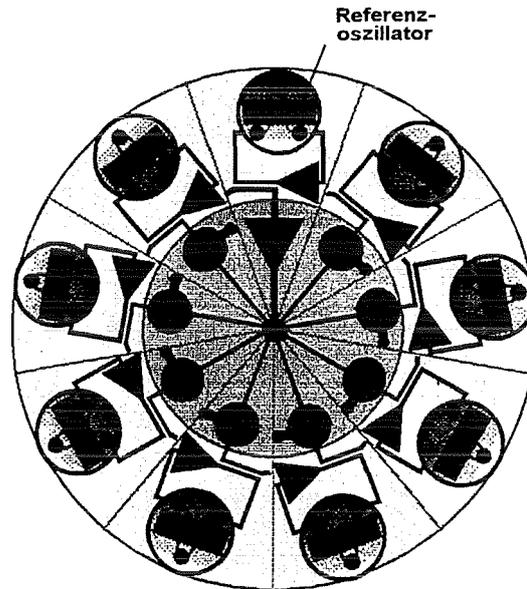


Abbildung 17: Schematischer Aufbau des OFW-Sensorarrays

Das radial aufgebaute Sensorarray besteht aus 9 separaten Oszillatorkammern in einem monolithischen Aluminium-Gehäuse, wodurch eine HF-Abschirmung der Sensoren sowohl untereinander als auch nach außen erreicht wird. Acht Sensoren werden mit einer selektiven Beschichtung versehen; der neunte bleibt unbeschichtet. Er dient als Referenzoszillator und wird vor allem dazu benötigt, Temperatureffekte auszuschließen.

Im Sensorkopf befinden sich acht Hochfrequenzmischer, welche die jeweilige Resonanzfrequenz der Sensoren mit der Frequenz des Referenzoszillators mischen. Ergebnis sind weitgehend temperaturunabhängige Differenzfrequenzen, die nicht mehr im hochfrequenten Bereich liegen (i.a. zwischen 2 und 20 MHz) und daher einfach ausgelesen und über eine RS232-Schnittstelle auf jedem beliebigen PC verarbeitet werden können.

Jede Oszillatorkammer weist zur Zu- und Abfuhr des Analytgas zwei Bohrungen auf. Die Gaszufuhr erfolgt im Gehäusedeckel radial von innen nach außen, so daß alle neun Sensoren simultan mit dem Analytgasstrom beprobt werden.

Die Temperaturregelung erfolgt über Peltierelemente, die sich oberhalb des Gehäusedeckels befinden. Deren Abwärme wird über einen speziellen Kühler effektiv abgeführt.

6 Versuchsdurchführung

Die UV-vernetzbaren Polysiloxanen wurden zunächst mit dem Initiator 2,2-Diethoxyacetophenon und dem Lösungsmittel Chloroform gemischt und anschließend mittels Spin-Coating auf den Sensor aufgebracht. Die UV-Vernetzung erfolgte in einer Belichtungskammer unter Stickstoff-Atmosphäre. Belichtet wurde 30 Minuten bei einer Wellenlänge von 365 nm in einem UV-Gerät der Firma Stratagene. Die Frequenzänderung der beschichteten Sensoren bei Beprobung mit einem Analyten wurde bei Raumtemperatur in dem OFW-Sensorarray gemessen.

6.1 Beschichtung der Sensoren

Zur Beschichtung der OFW-Bauelemente wurde die Spin-Coating-Technik angewendet. Alle Sensoren wurden vor dem Beschichten zunächst durch Auftropfen von 50 μl Aceton, das anschließend 10 Sekunden mit 2000 rpm abgeschleudert wurde, gereinigt.

Die Mischung von Polysiloxanen und Photoinitiator muß durch ein Lösungsmittel verdünnt werden, weil sonst bei der Beschichtung zu dicke, nicht reproduzierbare Schichten erhalten werden. Mit der Verdünnung läßt sich die effektiv auf dem Sensor abgeschiedene Siliconmenge steuern, da bei der Beschichtung durch Spin-Coating jeweils das gleiche Flüssigkeitsvolumen auf den Sensor aufgebracht und anschließend abgeschleudert wird. Als Lösungsmittel wurde Chloroform gewählt, welches aufgrund seines hohen Dampfdrucks bei der Beschichtung schnell verdampft.

Die verdünnte Reaktionsmischung wurde 15 Minuten bei Raumtemperatur im Dunkeln gerührt. Zur Beschichtung wurden 50 μl dieses Gemisches auf den Sensor aufgebracht und nach einer gewissen Einwirkzeit auf dem Sensor abgeschleudert. Um reproduzierbare Schichten zu erhalten, mußten die Spin-Coating-Parameter so optimiert werden, daß durch die Beschichtungstechnik möglichst wenig Fehlerquellen eingebracht werden (siehe Kapitel 7.1.2). Die Parameter für die Beschichtung der OFW-Bauelemente wurden wie folgt festgelegt:

Tabelle 4: Zusammenstellung der optimierten Spin-Coating-Parameter

Waschen der Sensoren	
Aufbringen von 50 μl Aceton	
Einwirkzeit:	10 sec
Abschleudern:	10 sec bei 2000 U/min
Beschichtung der Sensoren	
Aufbringen von 50 μl verd. Reaktionsmischung	
Einwirkzeit:	30 sec
Abschleudern:	30 sec bei 5000 U/min

6.2 Belichtung

Die UV-Bestrahlung mußte unter Ausschluß von Luftsauerstoff ausgeführt werden, da dieser die Ausbildung relativ unreaktiver Hydroperoxide bewirken würde und damit keine ausreichende Härtung des Polymerfilms erzielbar ist [74]. Aus diesem Grund erfolgte die Belichtung unter Stickstoff-Atmosphäre in einer am Institut entwickelten Belichtungskammer [48], die in Abbildung 18 dargestellt ist.

Die Belichtungskammer konnte von oben geöffnet und mit Sensoren bestückt werden; abgedichtet wurde sie durch O-Ringe. Im Innern der Kammer wurden geeignete Vertiefungen zum Einstecken der Sensoren angebracht, so daß ein Transport der Kammer ohne Beschädigung der Sensoren möglich war. Die Belichtungskammer war beidseitig mit Zwei-Wege-Hähnen versehen, die über Swagelok-Anschlüsse mit einer Stickstoffflasche und einer Ableitung in den Abzug verbunden werden konnten. Zum Belichten im UV-Gerät wurde die Kammer-Atmosphäre durch Schließen der Hähne von der Umgebungsluft abgeschlossen. Die Belichtung erfolgte von oben durch eine Quarzglas-Scheibe, die sich durch sehr gute Transmissionseigenschaften im UV-Bereich bis 270 nm auszeichnet (siehe Abbildung 51 im Anhang A.5).

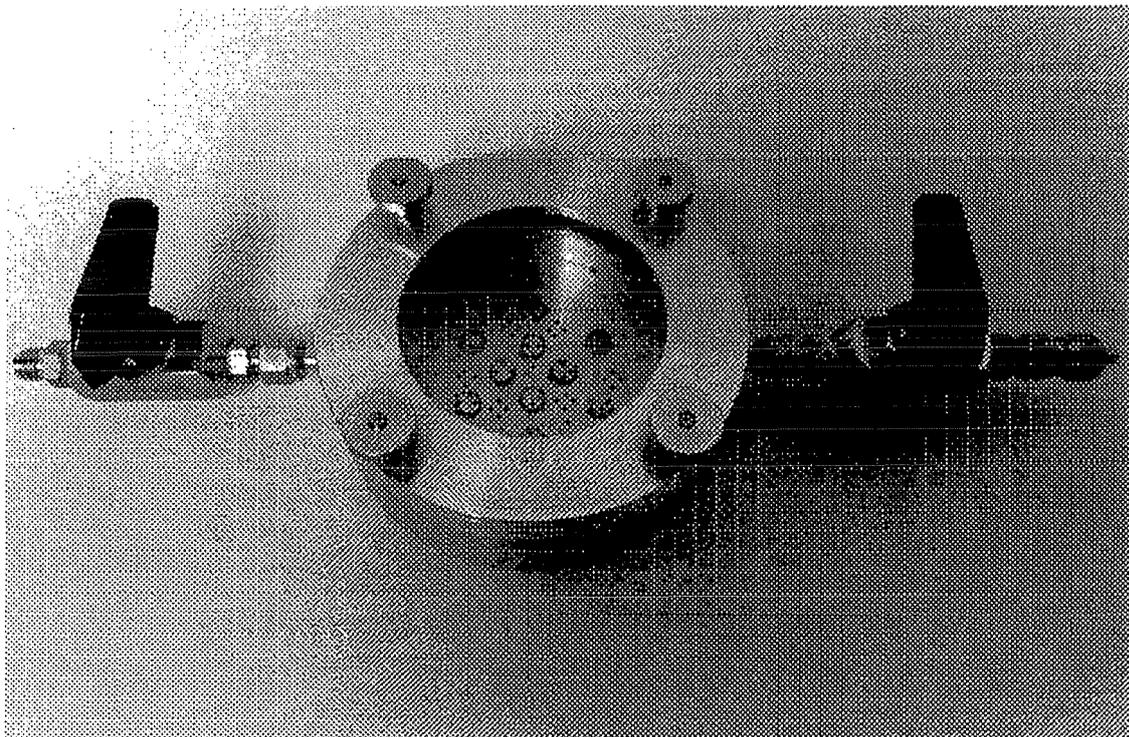


Abbildung 18: Belichtungskammer mit Quarzglasfenster und Swagelok-Anschlüssen

Um eine optimale Vernetzung zu erreichen, wurden verschiedene Möglichkeiten der Erzeugung einer Stickstoff-Atmosphäre erprobt. Dabei erwies sich das 20 minütige Spülen mit Stickstoff als ebenso effektiv wie ein Evakuieren mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe und anschließendes Belüften mit reinem Stickstoff. Beim einfachen Spülen der Sensoren konnte also der Sauerstoff ausreichend verdrängt werden. Da diese Methode den geringsten Aufwand erfordert, wurde sie für alle folgenden Experimente ausgewählt.

Belichtet wurde 30 Minuten (siehe Kapitel 7.2.1) bei einer Wellenlänge von 365 nm (Hauptemission) in einem UV-Gerät der Firma Stratagene. Die Bestrahlungsstärkekurve des Geräts ist in Abbildung 50 in Anhang A.4 dargestellt.

6.3 Dämpfungsmessung mittels Netzwerkanalysator

Jeder Sensor wurde durch Messungen der Dämpfung mittels eines Netzwerkanalysators bei einem Phasendurchgang von 180° geprüft. Dadurch konnten zum einen mögliche Beschädigungen des Sensors erkannt und der defekte Sensor aussortiert werden, ohne daß ein zeitaufwendiger Einbau in das Sensorarray nötig war, zum anderen erfolgte über die Dämpfung des Bauteils eine Kontrolle der Schichtdicke (siehe Kapitel 7.1.3.1), da eine routinemäßige und zerstörungsfreie Bestimmung der absoluten Schichtdicke auf dem OFW-Sensor nicht möglich war. So versagte zum Beispiel die Schichtdickenmessung durch Ellipsometrie, da das OFW-Bauelement keine homogene Substratunterkante, sondern Metallstrukturen mit isolierten Substratoberflächen aufweist. Der Einsatz eines Tiefenprofilmeßgerätes schied aus, da die Polymerfilme auch nach der Aushärtung noch relativ weich sind und zudem keine kantigen Stufen auf dem beschichteten OFW-Sensor vorhanden sind. Optische Interferenzmethoden sind aufgrund der starken Transparenz der Polymere in den betreffenden Wellenlängenbereichen nicht anwendbar; und schließlich gelang es auch nicht, die Schichtdicke durch Laserscanning- und Ultraschallmikroskopie zu bestimmen, da die Auflösung hierbei nicht ausreicht.

Zur Optimierung der Schichtparameter war die Konstanzhaltung der Dicke des aufgetragenen Polymerfilms erforderlich, so daß die Schichtdicke über die Dämpfungszunahme des OFW-Bauelements kontrolliert wurde. Zu diesem Zweck wurde die Dämpfung des unbeschichteten Sensors und die Dämpfung nach der Beschichtung und UV-Vernetzung gemessen.

Die unbeschichteten Sensoren besaßen Dämpfungen von typischerweise 2 dB, jedoch differierten diese Werte von Bauteil zu Bauteil um etwa ± 0.5 dB. Da die Schichtdicke über die Dämpfungszunahme, d.h. über die Differenz von beschichtetem und unbeschichtetem Sensor, kontrolliert wurde, mußte die Dämpfung jedes Sensors auch vor der Beschichtung bestimmt werden, um eine möglichst genaue Aussage darüber treffen zu können, ob sich die Beschichtungsdicke noch im festgelegten Rahmen bewegte (siehe Kapitel 7.1.3.2).

In Abbildung 19 ist die Übertragungskennlinie eines unbeschichteten OFW-Bauelements dargestellt; Abbildung 20 zeigt die Übertragungskennlinie des selben Bauelements nach der Beschichtung mit einem phenylsubstituierten Polysiloxan und UV-Belichtung. Der obere Teil gibt dabei jeweils die Dämpfung, der untere Teil den Phasendurchgang in Abhängigkeit von der Frequenz an. Ein genauer Vergleich beider Abbildungen zeigt, daß sich bei der Beaufschlagung der Sensoroberfläche mit einer Masse das gesamte Frequenzspektrum nach links zu niedrigeren Frequenzen hin verschiebt und gleichzeitig die Dämpfungskurve abflacht.

Prinzipiell gibt es zwei Möglichkeiten, die Massenzunahme bei der Beschichtung und auch bei der Sorption von Analyt zu beobachten: Zum einen kann die Resonanzverstimmung eines Oszillatorkreises unter Beibehaltung der ursprünglichen Phasenlage detektiert werden. Zum anderen kann bei festgehaltener Frequenz die Phase des Sensors gemessen werden, wobei dann die Änderung der Phasenlage ein Maß für die Änderung der OFW-Schallgeschwindigkeit ist.

Das verwendete Sensorsystem arbeitet nach der erstgenannten Meßmethode. Die Bauelemente schwingen im Oszillatorkreis bei einem Phasendurchgang von etwa 180° . Daher wurde die Dämpfung der Bauteile bei dieser Phasenlage mittels Netzwerkanalysator gemessen.

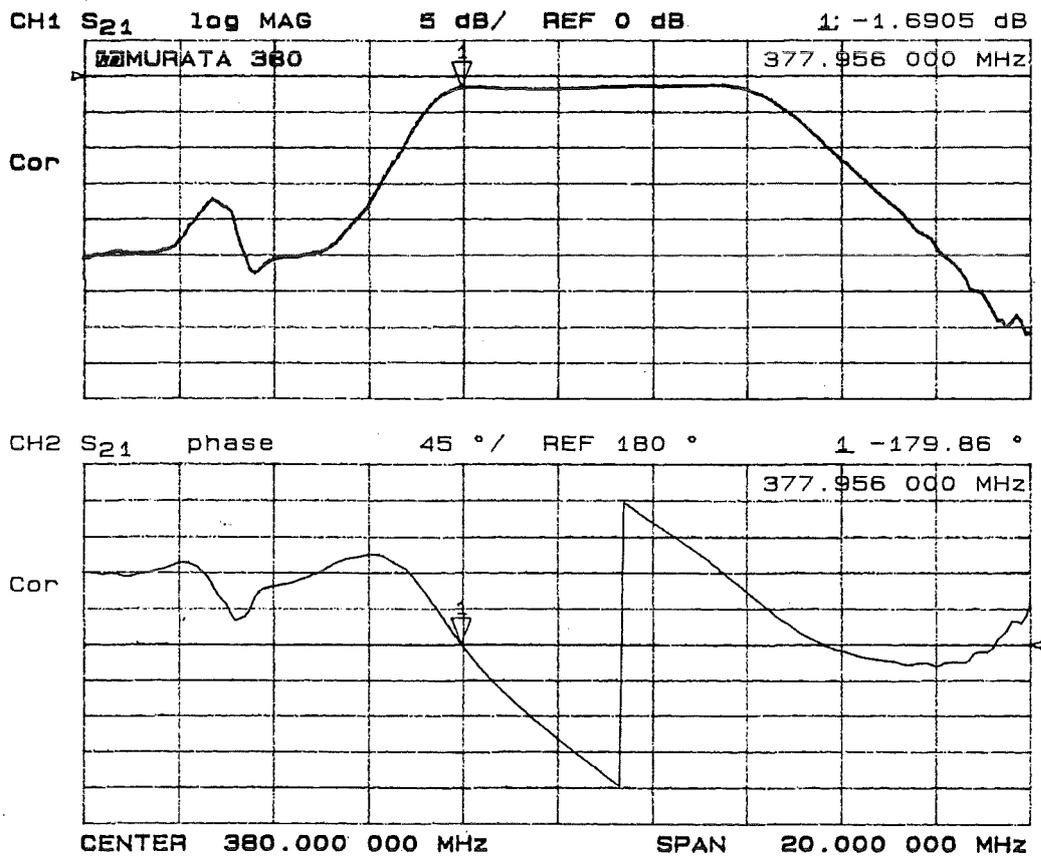


Abbildung 19: Übertragungskennlinie eines unbeschichteten OFW-Bauelements

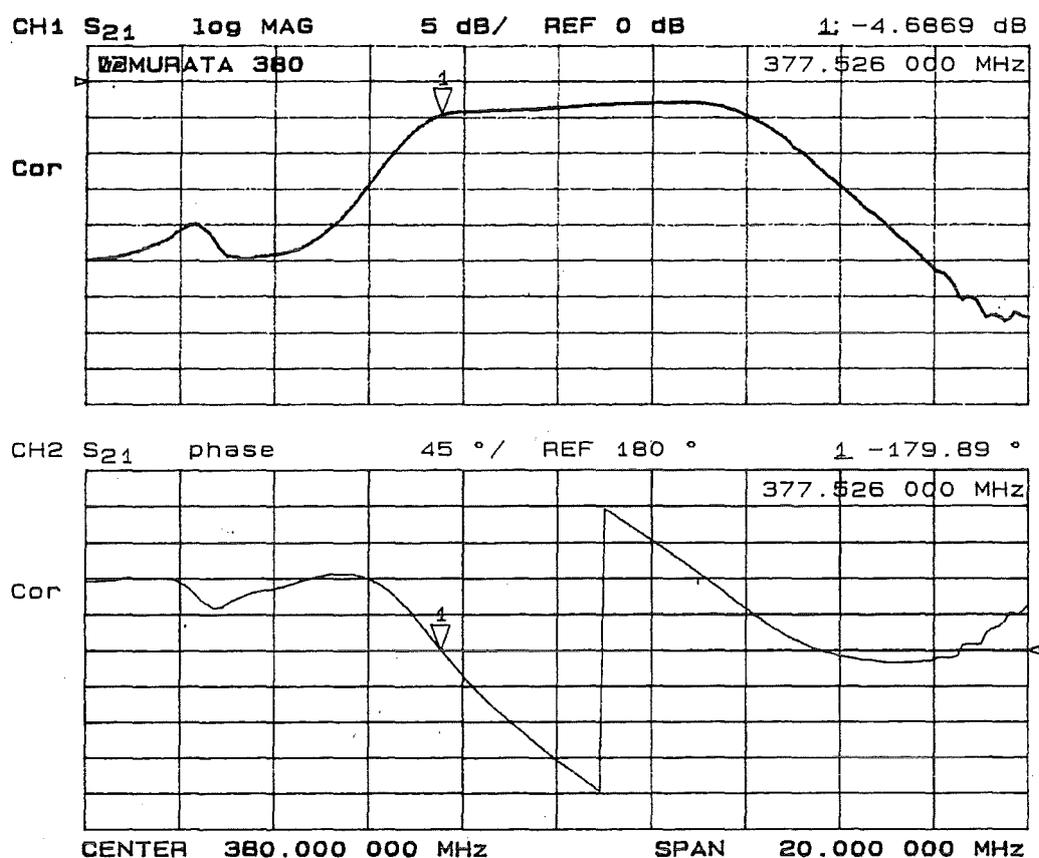


Abbildung 20: Übertragungskennlinie eines beschichteten OFW-Bauelements

6.4 Weiterbehandlung

Die Sensoren, die mit wasserempfindlichen Filmen beschichtet wurden, mußten vor der ersten Messung konditioniert werden, um stabile Sensorsignale zu erhalten (siehe Kapitel 7.2.4.1). Hierzu wurden die beschichteten und UV-belichteten Sensoren auf einem Kunststofftisch in ein Becherglas mit 65°C heißem Wasser gegeben und 15 Minuten unter Rühren mittels eines Magnetrührers dort gelagert. In kälterem Wasser oder bei kürzerer Aufenthaltszeit im Wasser erfolgte die Konditionierung nur unvollständig. Bei längeren Konditionierungsphasen lösten sich die Aluminiumstrukturen langsam auf, außerdem konnte in einigen Fällen ein Ablösen des Polymerfilms beobachtet werden. Für wasserunempfindliche Sensoren entfällt dieser Konditionierungsschritt (siehe Kapitel 7.2.4.1).

6.5 Messung des Sensorverhaltens bei Beprobung mit Analytgas

Nach Beschichtung und UV-Vernetzung (sowie eventuell der Konditionierung) wurden die Sensoren in das Sensorarray eingebaut. Die Erzeugung und Mischung der Analytgase fand in einer Gasmischanlage statt (siehe Kapitel 5.1). Dazu wurde 60 l/h reiner Stickstoff als konstanter Trägergasstrom dosiert, dem der erzeugte Analyt-Sattdampf beigemischt wurde. Die so hergestellten Gasmischungen wurden dann über das Sensorsystem geleitet und analysiert. Die Messung des Sensorsignals bei Beprobung mit Analytgas erfolgte bei einer Temperatur von 25°C, die mit Hilfe der Peltierelemente und entsprechender Regelungselektronik auf 0.02°C genau konstant gehalten wurde.

Als Analytgase wurden Xylol, Oktan, Chloroform und Wasser in den in Tabelle 5 angegebenen Konzentrationsbereichen eingesetzt. Die Größenordnung dieser Konzentrationsbereiche orientiert sich einerseits an den bisher erzielten Nachweisgrenzen [59], ist aber andererseits auch durch apparative Aspekte (wie die Arbeitsbereiche der vorhandenen Massendurchflußregler) begrenzt.

Tabelle 5: Konzentrationsbereiche der verwendeten Analyte

Analyt	Konzentrationsbereich
Xylol	3 – 550 ppm
Oktan	10 – 900 ppm
Chloroform	200 – 1600 ppm
Wasser	400 – 1800 ppm

Nach dem Einbau der Sensoren in das Sensorarray und vor der eigentlichen Messung wurden die Sensoren für längere Zeit mit reinem Stickstoff gespült. Diese Einlaufphase dauerte im allgemeinen eine halbe bis zwei Stunden und äußerte sich durch eine anfängliche Drift, die durch Thermostatisierung der Sensoren bzw. des gesamten Systems, evtl. auch durch Verdampfung noch im Polymerfilm vorhandener Lösungsmittelreste, etc. entstand. Nachdem konstante Werte erreicht wurden, konnten die eigentlichen Messungen stattfinden. Die Sensoren wurden mit dem entsprechenden Analytgas (im Trägergasstrom von reinem Stickstoff) beprobt, bis etwa 99% des zu erwartenden Endwertes erreicht war. Anschließend wurde mit reinem Stickstoff gespült, bis das Sensorsignal wieder seinen ursprünglichen Wert erreicht hatte. Weitere Meßzyklen konnten dann direkt anschließend durchgeführt werden.

Abbildung 21 zeigt den typischen Sorptionsverlauf eines mit phenylsubstituiertem Polysiloxan beschichteten Sensors. Die ersten 30 Sekunden stellen die Vorspülphase mit reinem Stickstoff dar. Diese Phase dient dazu, die Basislinie aufzunehmen, um bei der Auswertung der Messung eventuell verbliebene Drifteffekte vom Meßsignal abziehen zu können. Nach dem Vorspülen folgte sich die Beprobung mit Analytgas. Dazu wurde zum Beispiel im Fall von Abbildung 21 durch die Gasmischanlage eine Xylolkonzentration von 440 ppm in einem Stickstoffstrom von 60 l/h hergestellt und über den betreffenden Sensor geleitet. Das Sensorsignal steigt daraufhin an, bis nach etwa 5 Minuten ein konstanter Wert von 5500 Hz erhalten wird. Dieser Wert entspricht der relativen Frequenzänderung von beschichtetem und unbeschichtetem Sensor, die analog beprobt wurden (siehe Kapitel 5.3). Nach Erreichen des Sorptionsgleichgewichtes, d.h. nachdem keine weitere Frequenzänderung mehr zu beobachten war (in diesem Falle nach 5 Minuten Beprobungsdauer), wurde wiederum mit reinem Stickstoff gespült. Dadurch kam es zur Desorption des Analyten aus dem Polymerfilm und damit zu einer Abnahme der relativen Frequenzänderung. Nach relativ kurzer Zeit (maximal 1 Minute) war der Ausgangswert wieder erreicht, das Meßsignal also auf seinen ursprünglichen Wert zurückgegangen (Basislinie).

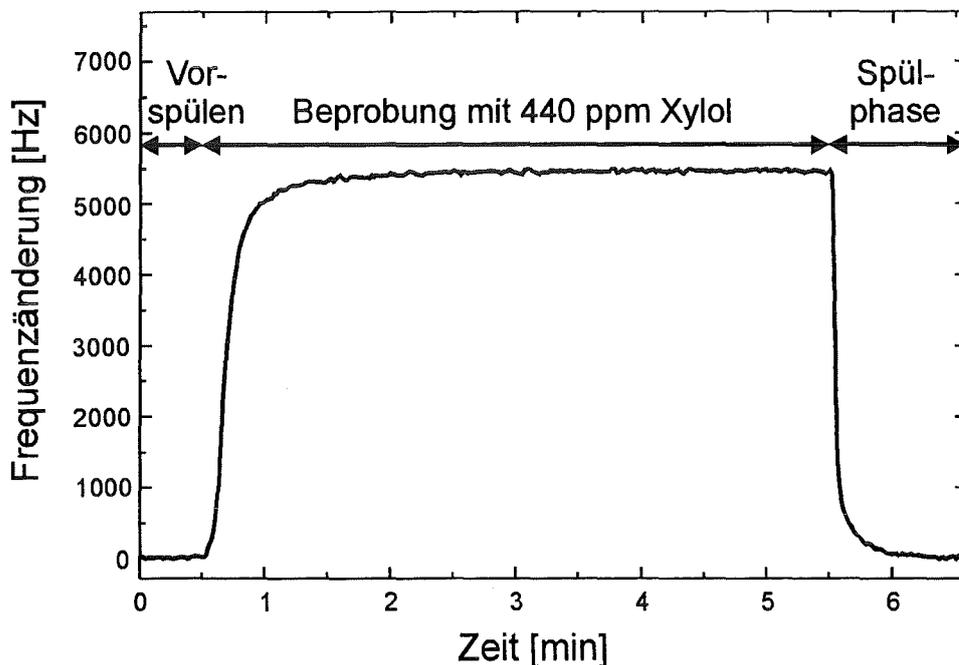


Abbildung 21: Typischer Sorptions-Desorptions-Zyklus eines mit phenylsubstituiertem Polysiloxan beschichteten Sensors bei Beprobung mit 440 ppm Xylol und anschließender Spülphase mit reinem Stickstoff

6.6 Auswertungsverfahren

Die nach Kapitel 6.5 erhaltenen Meßdaten wurden in ASCII-Dateien umgewandelt und in ein Tabellenkalkulationsprogramm eingelesen. Da die Meßkurven im allgemeinen eine Drift aufwiesen, mußte diese zur Auswertung abgezogen werden. Dazu bediente man sich einer entsprechenden Funktion des Tabellenkalkulationsprogramms. Die bei der Messung aufgetretene Frequenzänderung wurde am Ende der Beprobungsphase, kurz vor Beginn der Spülphase bestimmt, da hier das Sorptionsgleichgewicht erreicht war. Dazu wurde die Differenz zwischen der Frequenzänderung von Meßkurve und Basislinie ausgemessen (siehe Abbildung 22).

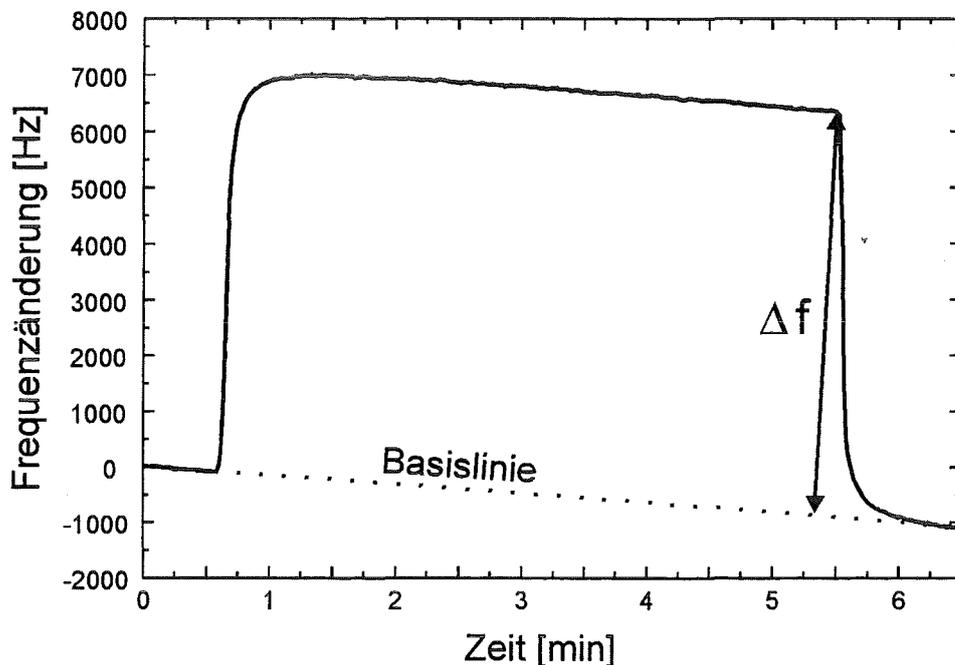


Abbildung 22: Auswertung der Messungen durch Abzug der Drift und Ausmessung der Frequenzänderung am Ende der Beprobungsphase

Bei kleinen Analytkonzentrationen im Bereich der Nachweisgrenze waren die Frequenzänderungen entsprechend gering, die t_{90} -Zeiten groß (siehe Kapitel 7.3.1) und damit der Anstieg der Meßkurve flach, so daß das Erreichen des Sorptionsgleichgewichtes während der Messung nur sehr schwer zu erkennen war (siehe Abbildung 23). Daher wurde für Messungen mit solch geringen Konzentrationen Beprobungszeiten bis zu 30 Minuten gewählt, um auch sicher das Sorptionsgleichgewicht zu erreichen. Die Desorption in der Spülphase erfolgte auch hier relativ schnell, so daß man am Abfall der Meßkurve beim Spülen deutlich die Frequenzänderung ausmessen konnte.

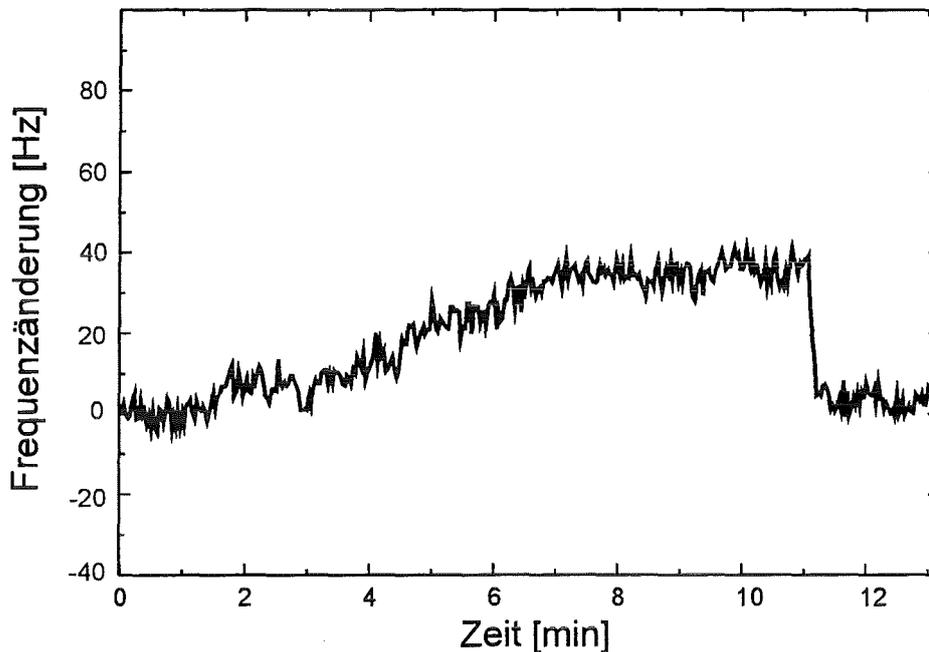


Abbildung 23: Sensorverhalten eines mit phenylsubstituiertem Polysiloxan beschichteten OFW-Bauelements bei Beprobung mit 4 ppm Xylol

6.7 Bestimmung von Empfindlichkeit und Nachweisgrenze

Zur Bestimmung von Empfindlichkeit und Nachweisgrenze wurden die Frequenzänderungen eines Sensors bei Beprobung mit unterschiedlichen Analytkonzentrationen gemessen und daraus die Kalibrationskurve berechnet (siehe Kapitel 7.3.5). Die Empfindlichkeit E wird üblicherweise durch Differenzierung der Kalibrationskurve bestimmt [67]. Für lineare Kalibrationskurven, wie sie bei den untersuchten Sensoren im angegebenen Konzentrationsbereich vorlagen, kann die Empfindlichkeit nach linearer Regression direkt aus der Steigung der Geraden abgelesen werden. Angegeben wurde die Empfindlichkeit in Hertz pro ppm Analyt.

Die Nachweisgrenze hängt von der Empfindlichkeit E des Analyseverfahrens und vom Rauschen (bzw. der Standardabweichung σ des Blindwerts) ab. Zur Bestimmung der minimal detektierbaren Substanzmenge c_{min} wurde folgende Gleichung nach der IUPAC-Definition angewendet [37]:

$$c_{min} = \frac{w_N}{E} \quad (13)$$

w_N ist dabei der kleinste Meßwert, der sich mit einer definierten Sicherheit noch bestimmen läßt. Er berechnet sich nach Gleichung 14 als der Wert, dessen Abstand vom Blindwert w_B dem b -fachen Rauschen entspricht.

$$w_N = w_B + b\sigma \quad (14)$$

σ ist die Standardabweichung der Rauschamplituden vom Blindwert w_B . Sie wurde durch mehrminütiges Spülen der Sensoren mit reinem Stickstoff und Messung der Rauschamplituden über diesen Zeitraum bestimmt.

Der Faktor b stellt ein Maß für die gewünschte Meßwertsicherheit dar. Die Nachweisgrenze wird als der Wert definiert, der um drei Standardabweichungen über dem mittleren Blindwert liegt (d.h. $b = 3$). Von der Erfassungsgrenze spricht man üblicherweise bei einer Differenz von 6σ . Im Fall einer idealen Gaußverteilung der Meßwerte der Blindmessungen führt dies zu einem Vertrauenswert von 99,8%.

7 Ergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit sollten UV-vernetzende Polysiloxane als Beschichtungsmaterialien für OFW-Bauelemente untersucht werden. Dabei wurde maximale Sensitivität bei maximaler Selektivität angestrebt. Die Schichten sollten eine optimale Langzeitstabilität sowie kurze Ansprechzeiten aufweisen; außerdem war eine gute Reproduzierbarkeit der Beschichtung gefordert.

Dazu wurden zunächst die Beschichtungs- und Vernetzungsparameter optimiert. Durch die Variation der Seitengruppen am Polysiloxan konnte das Anreicherungsvermögen der Beschichtung für verschiedene Analyte sowie die Selektivität verbessert werden. Abschließend wurden die Schichteigenschaften untersucht.

7.1 Voruntersuchungen

7.1.1 Auswahl des Photoinitiators

Zur Initiierung der Vernetzungsreaktion bei UV-Bestrahlung muß den vernetzbaren Siloxanen ein UV-empfindlicher Initiator zugesetzt werden. Dieser Initiator muß den in Kapitel 4.2.4.4 beschriebenen Anforderungen genügen. In Vorversuchen wurde aus verschiedenen Photoinitiatoren (Benzophenon, Acetophenon, Benzaldehyd, Michlers Keton, Benzoinethylether, Anthrachinon und 2,2-Diethoxyacetophenon) der für das vorliegende System geeignetste Initiator ausgewählt.

Dabei wurde zunächst die Löslichkeit des Initiators im Siloxangemisch geprüft. Zum Beispiel löste sich das feste Benzophenon bei Raumtemperatur nur sehr langsam nach mehrstündigem Rühren im Polysiloxangemisch; durch Erwärmen auf ca. 40°C war zwar eine bessere Löslichkeit zu beobachten, jedoch fiel Benzophenon beim Abkühlen auf Raumtemperatur auch wieder aus und war damit für das vorliegende Reaktionsgemisch als Initiator ungeeignet. Das flüssige 2,2-Diethoxyacetophenon (DEAP) ließ sich hingegen problemlos und schnell mit den Siliconen mischen.

Als weiterer Punkt wurde die UV-Härtung eines Silicongemisches mit den verschiedenen Initiatoren getestet. Dazu wurde ein Objektträger mit einem dünnen Film des Reaktionsgemisches beschichtet und der Polymerfilm unter UV-Bestrahlung ausgehärtet. Die Konsistenz des Polymerfilms wurde nach dem Bestrahlen untersucht und beurteilt. Das Reaktionsgemisch, das den Initiator DEAP enthielt, zeigte die beste Aushärtung dieser Beschichtung.

Als Photoinitiator wurde somit DEAP ausgewählt und für alle folgenden Reaktionsgemische beibehalten. Mit DEAP liegen auch schon für ähnliche Systeme Erfahrungen vor [48], auf die im Rahmen dieser Arbeit zurückgegriffen werden konnte.

7.1.2 Optimierung der Spin-Coating-Parameter

Die OFW-Bauelemente wurde mittels Spin-Coating-Technik beschichtet. Umdrehungsgeschwindigkeit, Abschleuderdauer und die Viskosität der aufgetragenen Flüssigkeit bestimmen im allgemeinen die durch Spin-Coating erzielte Schichtdicke. Im vorliegenden Fall spielt der Einfluß der Viskosität jedoch eine untergeordnete Rolle, da die Viskosität aller Reaktionsmischungen durch die starke Verdünnung mit Lösungsmittel (siehe Kapitel 7.1.3.2) etwa gleich ist. Um reproduzierbare Schichten zu erhalten, mußten die Spin-Coating-Parameter nun so optimiert werden, daß durch die Beschichtungstechnik möglichst wenig Fehlerquellen eingebracht werden.

Zur Optimierung der Spin-Coating-Parameter wurden die verschiedenen Einflußgrößen beim Beschichten der OFW-Bauelemente variiert. Ziel war es dabei, möglichst reproduzierbare Polymerschichten auf dem Sensor zu erzeugen. Die erhaltenen Beschichtungen wurden über die Dämpfungszunahme des Bauelementes kontrolliert (vgl. Kapitel 7.1.3.1). Hauptursache für die relativ starke Streuung der einzelnen Meßpunkte in den folgenden Abbildungen ist, daß die Dämpfung mit Hilfe des verwendeten Netzwerkanalysators nicht besser als auf etwa 0.2 dB genau bestimmt werden konnte.

7.1.2.1 Optimierung der Einwirkzeit Das Reaktionsgemisch wurde zum Beschichten auf den Sensor aufgetropft und nach einer gewissen Zeit abgeschleudert. Die Einwirkzeit vor dem Abschleudern wurde bei Konstanthalten aller anderen Parameter variiert. In Abbildung 24 ist der Einfluß dieser Einwirkzeit auf die Dämpfung des Bauelementes gezeigt. Man erkennt bei Zeiten unter etwa 25 Sekunden eine starke Streuung der dB-Werte. Dies ist darauf zurückzuführen, daß bei geringer Einwirkzeit das Silicon noch nicht gleichmäßig auf dem Sensor verteilt ist, eventuell sogar noch kleinere Luftblasen unter dem Flüssigkeitsfilm auf der Sensoroberfläche vorhanden sind. Erst ab ca. 25 Sekunden Einwirkzeit ist es möglich, reproduzierbare Beschichtungen zu erhalten. In diesem Bereich hängt die Dämpfung des Bauelementes auch nicht mehr von der Einwirkzeit ab, so daß eine mögliche Fehlerquelle durch variierende Einwirkzeiten vermieden werden kann. Die Einwirkzeit wurde damit auf 30 Sekunden festgelegt.

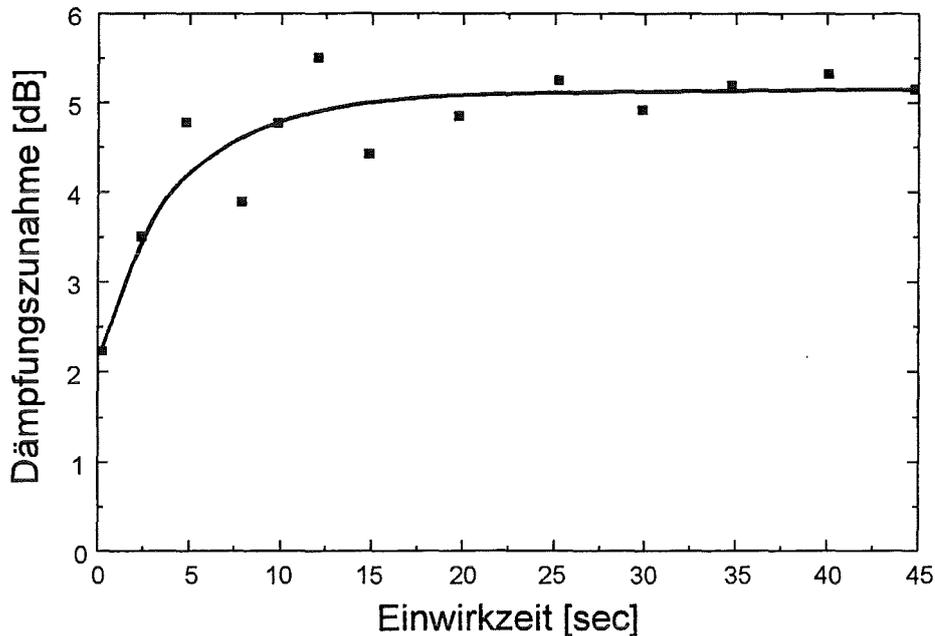


Abbildung 24: Optimierung der Einwirkzeit der Reaktionsmischung auf den Sensor

7.1.2.2 Optimierung der Umdrehungsgeschwindigkeit Der Einfluß der Umdrehungsgeschwindigkeit beim Spin-Coating auf die Dämpfung des OFW-Bauelementes ist in Abbildung 25 gezeigt. Bis zu etwa 5000 Umdrehungen pro Minute ist eine starke Abhängigkeit der Dämpfung und damit der Schichtdicke von der Drehzahl zu erkennen. Danach wird keine weitere Änderung der Dämpfung mit steigender Drehzahl mehr beobachtet. Da die Umdrehungsgeschwindigkeit am Spin-Coater nur recht ungenau eingestellt werden konnte, wurde eine hohe Umdrehungsgeschwindigkeit angestrebt, um die Fehlerquelle des ungenauen Einstellens der Drehzahl zu minimieren. Dabei kam es jedoch zum Auftreten verschiedener Probleme. So zum Beispiel wurden die Sensoren aus ihrer Halterung herausgeschleudert oder es kam vereinzelt zum Abreißen von Bonddrähten. Daher wurde für die Beschichtung eine Umdrehungsgeschwindigkeit von 5000 U/min festgelegt.

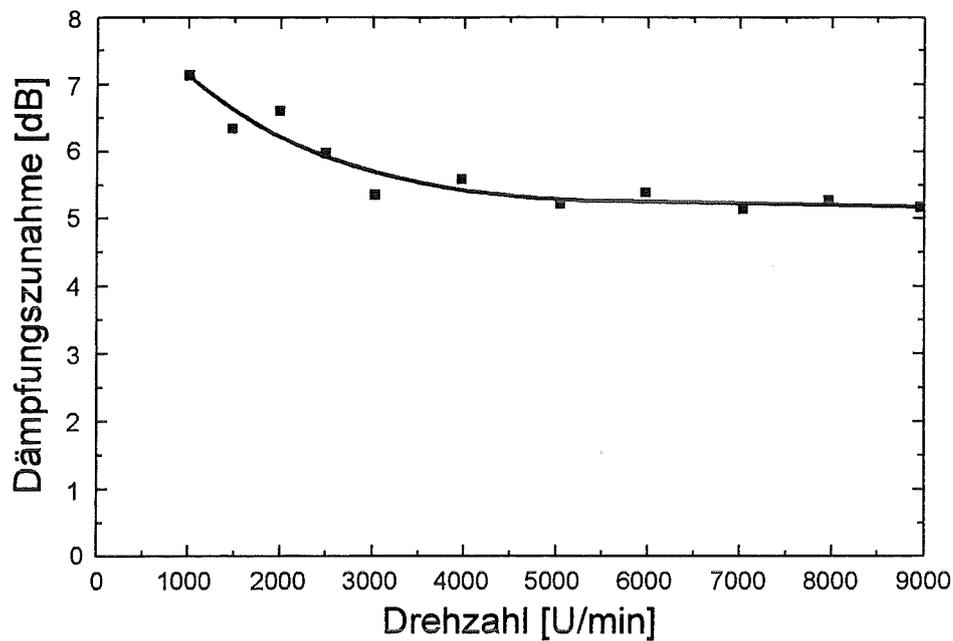


Abbildung 25: Optimierung der Umdrehungsgeschwindigkeit bei der Beschichtung

7.1.2.3 Optimierung der Dauer des Abschleuderns Auch die Dauer des Abschleuderns hat einen Einfluß auf die Dämpfung, der in Abbildung 26 dargestellt ist. Man erkennt eine Abnahme der Dämpfung (und damit nach Kapitel 7.1.3.1 auch der Schichtdicke) mit zunehmender Abschleuderdauer. Da die Sensitivität mit abnehmender Schichtdicke geringer wird, sind zu lange Abschleuderzeiten nicht erwünscht. Jedoch ist bei geringen Zeitdauern eine starke Streuung der Meßpunkte zu beobachten. Dies erklärt sich aus der Tatsache, daß der Spin-Coater nach dem Einschalten ungleichmäßig anläuft und damit nicht reproduzierbare Einflüsse auf die Polymerschicht entstehen. Nach 30 Sekunden ist dieser Effekt nahezu verschwunden, die Dämpfung für die Sensoranwendung aber noch ausreichend hoch. Daher wird eine Abschleuderdauer von 30 Sekunden festgelegt, die möglichst exakt eingehalten werden muß, da ansonsten die erzielten Schichten wegen der Abhängigkeit der Dämpfung von der Abschleuderdauer nicht reproduzierbar sind.

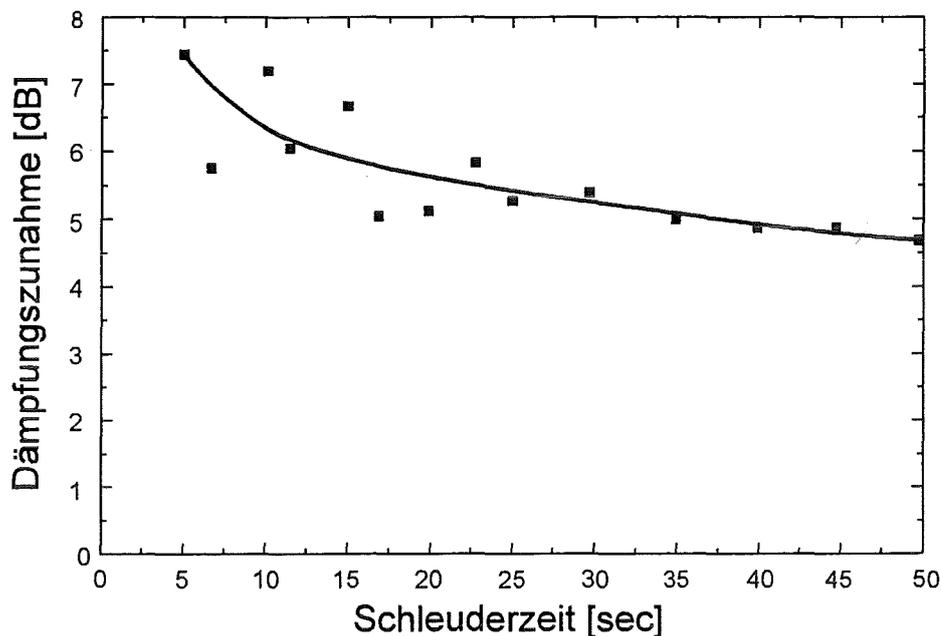


Abbildung 26: Optimierung der Abschleuderdauer bei der Beschichtung

7.1.3 Einfluß der Schichtdicke

Die Dicke der selektiven Beschichtung hat einen starken Einfluß auf das Sensorverhalten. Um bei der massensensitiven Messung möglichst große relative Frequenzänderungen zu erhalten, muß möglichst viel Sorptionsmittel auf dem Sensor vorhanden sein, damit sich möglichst viel Analyt darin anreichern kann. Dieser Forderung nach maximaler Schichtdicke stehen aber weitere Effekte entgegen. Zum einen werden die Ansprechzeiten mit zunehmender Schichtdicke ebenfalls größer; zum anderen ist prinzipiell bei einer photoinduzierten Vernetzung die aushärtbare Schichtdicke durch das Lambert-Beer'sche Gesetz begrenzt, da das Licht nur bis zu einer bestimmten Tiefe in die Reaktionsmischung eindringen kann. Auch wenn die durch Spin-Coating aufgetragenen Schichtdicken nicht direkt bestimmt werden konnten, so sind sie doch in jedem Fall kleiner als die maximal aushärtbaren Schichtdicken für entsprechende Siliconsysteme von 100 bis 500 μm , so daß generell mit einer vollständigen Aushärtung zu rechnen ist.

7.1.3.1 Vergleich des Sensorsignals bei Beschichtungen mit verschiedener Dämpfung und Korrelation von Dämpfung und Empfindlichkeit
Die Empfindlichkeit eines OFW-Sensors hängt unter anderem von der Schichtdicke des aufgetragenen Polymerfilms ab. Da es bislang jedoch noch keine befriedigenden Möglichkeiten gibt, diese Schichtdicke auf dem OFW-Sensor routinemäßig und zerstörungsfrei zu messen, wurde versucht die Dicke des Films mit der Dämpfungszunahme des Bauteils zu korrelieren (siehe Kapitel 6.3).

Es wurden dazu auf die OFW-Bauelemente Siloxanlösungen in verschiedenen Konzentrationen aufgebracht, so daß unterschiedliche Schichtdicken erhalten wurden. In Abbildung 27 ist das zeitliche Sensorverhalten für die beschichteten Bauteile unterschiedlicher Dämpfung gegenübergestellt. Die Zusammensetzung der Beschichtung war für alle Bauelemente gleich, es handelte sich um UV-vernetzte Polysiloxane mit 30% Phenylseitengruppensubstitution. Gezeigt sind 2 Meßzyklen, die aus je einer fünfminütigen Beprobung mit 400 ppm Xylol und einer Spülphase mit reinem Stickstoff zusammengesetzt sind. Man erkennt mit zunehmender Dämpfung eine steigende Frequenzänderung, wie es auch für ein schichtdickenabhängiges Sensorsignal zu erwarten ist. Damit kann also (zumindest in dem hier untersuchten Bereich) von einer Proportionalität zwischen Dämpfung und Schichtdicke ausgegangen werden, wenn auch kein Absolutbetrag bestimmt werden konnte.

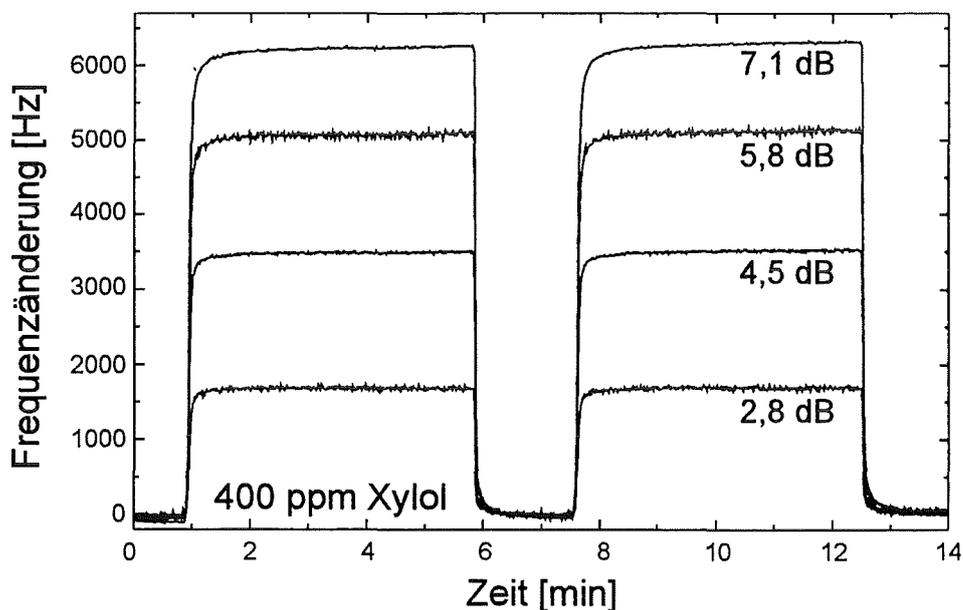


Abbildung 27: Abhängigkeit der Frequenzänderung des Meßsignals von der Dämpfungszunahme des Bauelementes

Trägt man nun die gemessene Frequenzänderung als Empfindlichkeit (in Hz/ppm Analyt) gegen die Dämpfung des jeweiligen Bauelementes auf, so erhält man eine Gerade, die die Korrelation von Dämpfung und Empfindlichkeit widerspiegelt (siehe Abbildung 28). Damit ist es möglich in einem gewissen Rahmen die Schichtdicke über die Dämpfung zu kontrollieren.

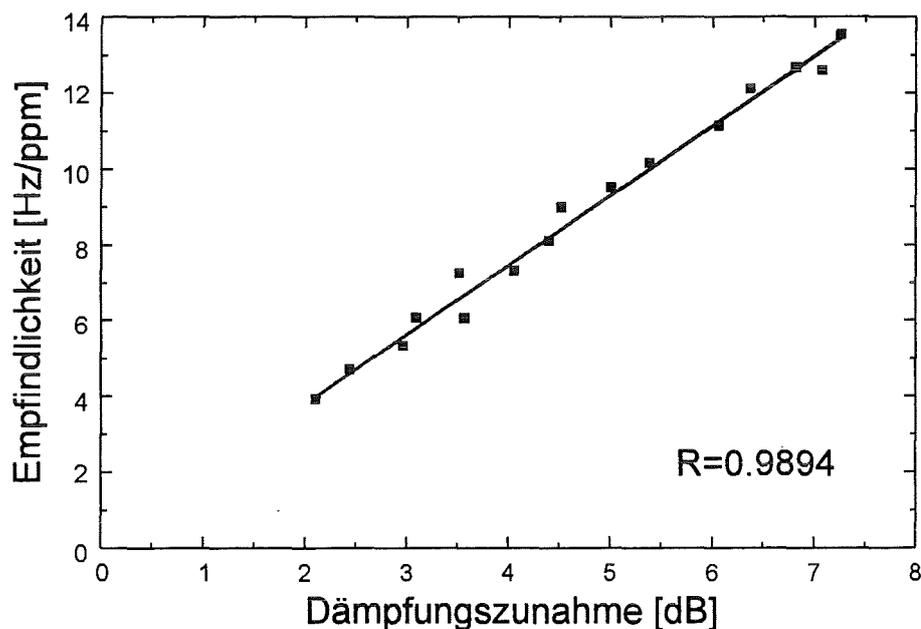


Abbildung 28: Korrelation von Dämpfung und Empfindlichkeit am Beispiel von phenylierten Siloxanen; gemessen mit 400 ppm Xylol

7.1.3.2 Bestimmung der optimalen Verdünnung des Reaktionsgemisches

Wie in Kapitel 6.1 beschrieben, wird bei der Beschichtung durch Spin-Coating jeweils das gleiche Flüssigkeitsvolumen auf den Sensor aufgebracht und anschließend abgeschleudert. Die Reaktionsmischung aus den zu vernetzenden Siloxanen und dem Initiator muß vor der Beschichtung durch ein Lösungsmittel verdünnt werden, da sonst die durch Spin-Coating erzielte Schichtdicke nicht reproduzierbar ist. Wird nun die Reaktionsmischung mit Lösungsmittel verdünnt, so ist die effektiv auf den Sensor aufgebrachte Siliconmenge geringer, der erhaltene Polymerfilm wird dünner. Daher kann die Schichtdicke über den Anteil an Lösungsmittel im Reaktionsgemisch beeinflusst werden. Als Maß für die Schichtdicke wird wiederum die Dämpfung des Bauelementes herangezogen (vgl. Kapitel 7.1.3.1). Um das optimale Silicon- zu Lösungsmittelverhältnis zu ermitteln, wurden die Sensoren mit unterschiedlich verdünnten Reaktionsmischungen beschichtet. In Abbildung 29 ist die Abhängigkeit der Dämpfung der so beschichteten Sensoren vom Siliconanteil im Gemisch gezeigt. Die x-Achse wurde der Übersichtlichkeit wegen logarithmisch dargestellt.

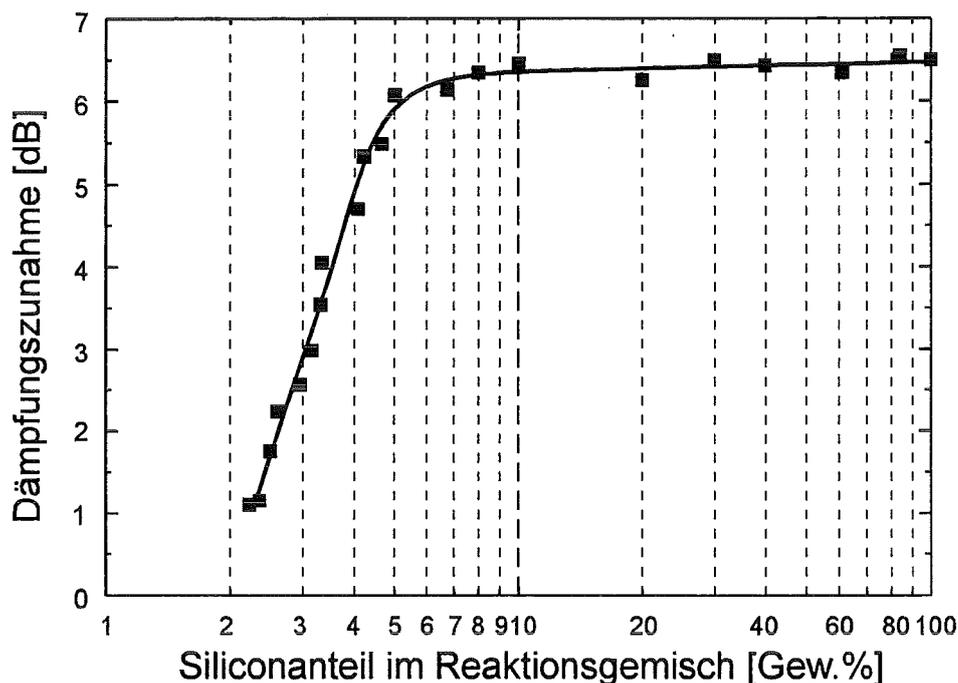


Abbildung 29: Abhängigkeit der Dämpfung der OFW-Bauelemente vom Siliconanteil in der Reaktionsmischung

Die Dämpfung steigt zunächst mit zunehmender Konzentration der Reaktionsmischung an und bleibt dann ab ca. 7 Gewichtsprozent Silicon in der Mischung nahezu konstant. Dieser Verlauf erklärt sich dadurch, daß die Oberflächenwelle immer nur etwa eine Wellenlänge tief in das Polymer eindringt. Eine Schicht wird

daher von der Welle nur bis zu einer bestimmten Dicke penetriert, darüberhinaus bleibt die Dämpfung auch bei größeren Schichtdicken konstant. Nur wenn der auf dem Sensor aufgebrauchte Polymerfilm dünner als diese effektive Grenzschichtdicke wird, ist eine Abhängigkeit der Dämpfung von der Verdünnung der Reaktionsmischung zu beobachten.

Als Arbeitspunkt wird der Bereich zwischen 4 und 5 Gewichtsprozent Silicon gewählt, da hier die Schichtdicke und damit auch die Empfindlichkeit des Sensors noch möglichst groß ist, die aufgebrauchte Siliconschicht jedoch über die Dämpfung des Bauteils kontrolliert werden kann, da man sich noch nicht im Plateau der Kurve befindet, bei dem sich die Dämpfung nicht mehr wesentlich verändert. Bei gleicher Dämpfung kann in diesem Konzentrationsbereich der Ausgangslösung von annähernd gleicher Schichtdicke ausgegangen werden und damit der Effekt unterschiedlicher Schichtdicke auf die Empfindlichkeit der Sensoren (in erster Näherung) eliminiert werden. Dies ist vor allem dann wichtig, wenn der Einfluß verschiedener Siliconzusammensetzungen auf das Sensorsignal untersucht werden soll und die dadurch hervorgerufenen Effekte nicht durch unterschiedliche Beschichtungsdicken verfälscht werden dürfen.

Mit Abbildung 30 bis 32 ist ein optischer Vergleich der Polymerfilme bei Beschichtung mit unterschiedlich verdünnten Reaktionsmischungen möglich. Dargestellt sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Interdigitaltransducer in 5000 bis 6000-facher Vergrößerung. Abbildung 30 zeigt den Ausschnitt eines unbeschichteten OFW-Bauelements, Abbildung 31 den entsprechenden Ausschnitt eines Sensors, der mit einer Reaktionsmischung beschichtet wurde, die einen Anteil von 5 Gew.% phenylsubstituiertem Silicon enthielt. Dieser Sensor („Sensor 1“) wies eine Dämpfungszunahme von 5,9 dB durch die Beschichtung auf. Im Vergleich dazu ist in Abbildung 32 die Oberfläche eines mit einer doppelt so konzentrierten Mischung beschichteten OFW-Bauelements („Sensor 2“) dargestellt, dessen Dämpfung nach der Beschichtung um 6,4 dB angestiegen war. Man erkennt bei Sensor 2 einen stark unebenen Polymerfilm, der die Interdigitalstrukturen nur noch recht schwach und unscharf hervortreten läßt, wohingegen der dünner beschichtete Sensor 1 mit einem vergleichsweise glatten und gleichmäßigen Film bedeckt ist, der noch recht scharf die Konturen der Transducer abzeichnet. In Abbildung 33 ist nochmals Sensor 2, jedoch in einer weniger hohen Vergrößerung dargestellt. Hier sind deutlich die starken Unebenheiten der Beschichtung zu erkennen. Der Polymerfilm wirft Falten auf und ist durch inhomogene Aushärtung stellenweise stark zusammengeschrumpft. Es ist offensichtlich, daß ein solcher Polymerfilm und damit die Bedeckung des Sensors nicht hinreichend reproduzierbar ist und sich daher auch nicht für die Untersuchung von Sensorbeschichtungsmaterialien eignet. Auch aufgrund der rasterelektronenmikroskopischen Beurteilung ist also eine Reaktionsmischung mit einem Anteil von 5 Gew.% Silicon einer höher konzentrierten Mischung vorzuziehen.

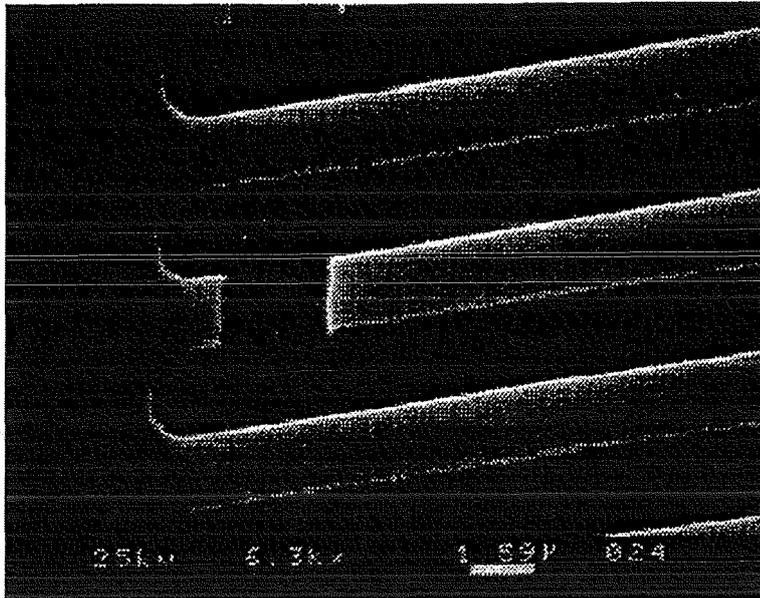


Abbildung 30: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines unbeschichteten OFW-Bauelements (Ausschnitt mit 6900-facher Vergrößerung der Interdigitalstrukturen)

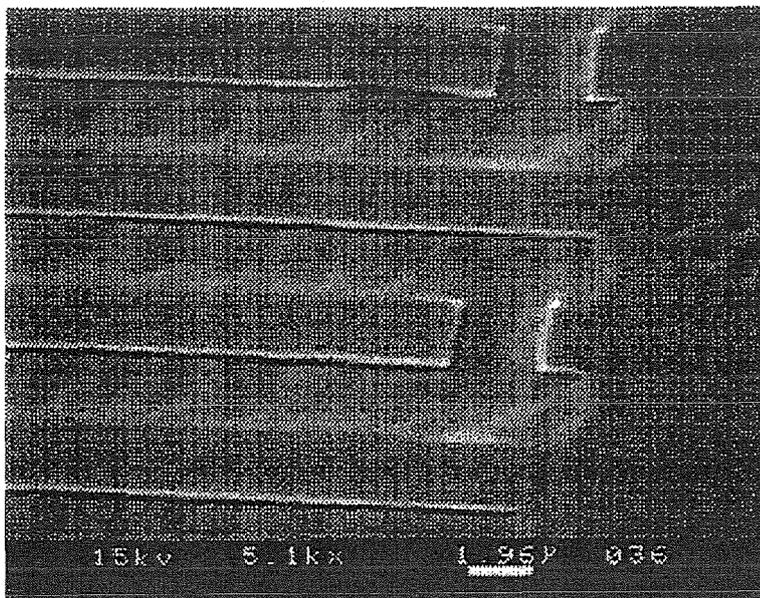


Abbildung 31: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines beschichteten OFW-Bauelements (5100-fache Vergrößerung); Reaktionsmischung mit einem Anteil von 5 Gew.% Silicon; Dämpfungszunahme 5,9 dB

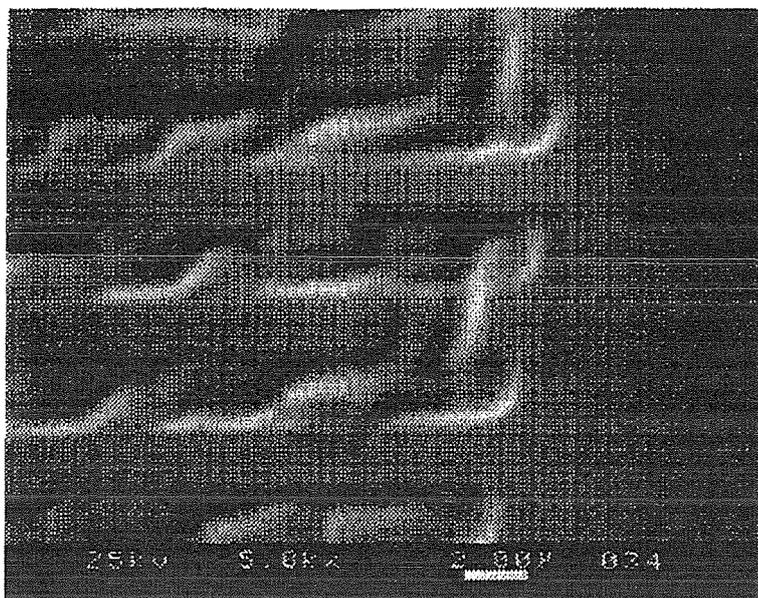


Abbildung 32: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines beschichteten OFW-Bauelements (5000-fache Vergrößerung); Reaktionsmischung mit einem Anteil von 10 Gew.% Silicon; Dämpfungszunahme 6,4 dB

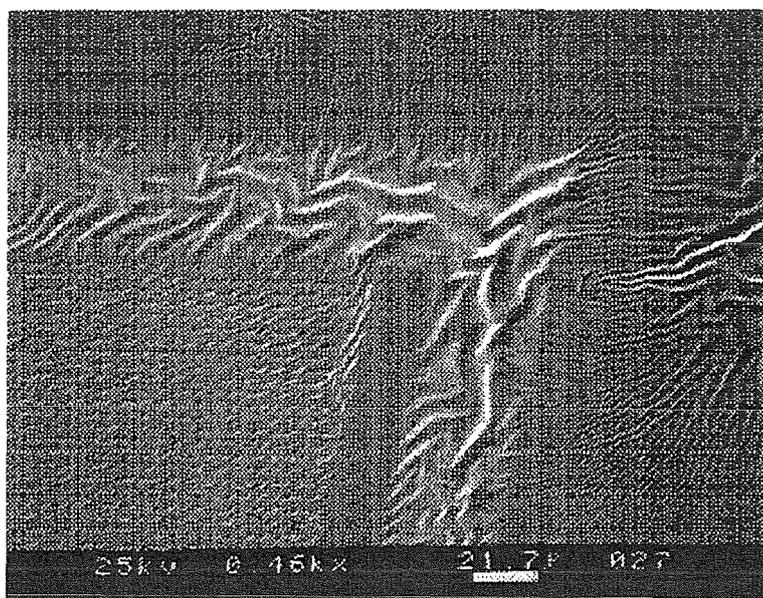


Abbildung 33: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines beschichteten OFW-Sensors (460-fache Vergrößerung); Reaktionsmischung mit einem Anteil von 10 Gew.% Silicon; Dämpfungszunahme 6,4 dB

7.2 Optimierung der Vernetzungs- und Schichtparameter

Grundlage der Optimierung der Beschichtungen ist die Verbesserung von Selektivität und Sensitivität des Polymers auf organische Analyte. Diese Parameter werden im allgemeinen gleichzeitig durch charakteristische Eigenschaften von Polymer und Analyt bestimmt. So beeinflussen beispielsweise Wasserlöslichkeit und Siedepunkt des Analyten die Größe des Verteilungskoeffizienten im Analytgas/Polymer-System [88]. Im folgenden wurde nun der Einfluß verschiedener Beschichtungsparameter, wie Initiatorkonzentration, Belichtungszeit, Verhältnis von Übertragungseinheiten zu Vernetzereinheiten und die Seitengruppensubstitution im Polymer, auf das Anreicherungsvermögen der Polysiloxane untersucht. Die Untersuchungen beschränkten sich dabei auf die Analyte Xylol und Oktan.

Zur Beurteilung des Einflusses der Beschichtungsparameter auf das Anreicherungsverhalten ist es wichtig, alle Variablen bis auf eine konstant zu halten, um damit direkte Vergleichsmöglichkeiten der verschiedenen Polymerfilme herstellen zu können. Vor allem die Schichtdicke mußte für alle Beschichtungen möglichst gleich sein, da sie ansonsten einen so großen Einfluß auf die Sensitivität ausübt, daß alle anderen Effekte dadurch überdeckt werden. Daher war besonders die exakte Einhaltung der optimierten Spin-Coating-Parameter (siehe Kapitel 7.1.2) und die Kontrolle der Dämpfungszunahme des beschichteten Bauteils (siehe Kapitel 7.1.3) für die nachfolgenden Untersuchungen enorm wichtig.

Ausgangspunkt für die Zusammensetzung der Reaktionsmischungen und die anschließende UV-Vernetzung waren Daten, die für ähnliche Systeme in der Literatur gefunden wurden. Tabelle 6 gibt einen kurzen Überblick über einige dieser Beschichtungen.

In der Literatur ist demnach ein breites Spektrum der Zusammensetzung von Reaktionsmischungen bekannt. Auf der Basis dieser Reaktionssysteme wurden die UV-härtenden Polysiloxanmischungen für die Verwendung als Beschichtungsmaterialien für OFW-Bauelemente optimiert.

Tabelle 6: Zusammensetzung und Belichtungsparameter einiger literaturbekannter Polysiloxanschichten

Vernetzer		Übertragungseinheit		Initiator [Gew.% bzgl. Siliconmasse]	UV-Belichtung			Lit.
Art	[mol%]	Art	[mol%]		[nm]	[W]	Zeit	
Vinyl	0.1-5.5	—	—	0.1-2	365	250	1-6 h	[51]
Acrylat	1-50	—	—	1-10	365	160	0.44 s	[74]
Methacrylat	1.4-2.6	—	—	2	366	30	8 h	[23]
Vinyl	0.5	Si-H	0.5	0.01-5	253	150	3 s	[77]
Vinyl	1	S-H o. Si-H	0.05-1	0.2	366	100	2 h	[12]
Vinyl	5-10	S-H o. Si-H	5-50	2-5	365	100	30 min	[17]
Acrylat	2-4	Si-H	5-20	0.5-5	366	100	2.4 s	[78]
Acrylat	5	S-H	2-10	0.5-2	366	80	0.3	[79]
Thioacyloxy	0.1-1	S-H	0.01-10	0.05-10	366	2000	0.06 s	[69]
Allyl	5	S-H	5	1	366	80	2 s	[68]

7.2.1 Initiatorkonzentration und Belichtungszeit

Zur Ermittlung des Einflusses von Initiatorkonzentration und Belichtungszeit wurden alle OFW-Bauteile mit den selben Polysiloxan-Zusammensetzungen behandelt. Es handelte sich dabei um ein Poly(35–40% methyloctyl, 3–4% vinylmethyl)dimethylsiloxan, dem ein Poly(15–18% methylhydro)dimethylsiloxan so zugemischt wurde, daß sich ein Si-H zu Si-Vinyl-Verhältnis von 5 : 1 ergab. Diese Polymermischung wurde mit dem Photoinitiator DEAP (siehe Kapitel 7.1.1) versetzt und mit Chloroform entsprechend Kapitel 7.1.3.2 auf 4 Gew.% Silicon verdünnt.

Zur Untersuchung des Einflusses der Initiatorkonzentration wurde der Anteil an DEAP in der Reaktionsmischung zwischen 0 und 10 Gew.% bezüglich der Siliconmasse variiert. Belichtet wurde 30 min bei einer Hauptemission von 365 nm und $4000 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ (Spezifikation des UV-Geräts siehe Anhang A.4). Vorversuche mit auf Objektträgern ausgehärteten Polymerfilmen ergaben ab 0.8 Gew.% DEAP klebrige, ab 1.5 Gew.% DEAP gut ausgehärtete, nicht mehr klebrige Filme. Die beschichteten OFW-Bauelemente zeigten keine Abhängigkeit der Selektivität und der Sensitivität von der Initiatorkonzentration. Jedoch wiesen die Sensoren bei Beschichtung mit Polymermischung ab 1.5 Gew.% DEAP eine deutlich bessere Langzeitstabilität als die mit unvernetzten (0 Gew.% DEAP) Polysiloxanen beschichteten Bauteile auf (siehe Kapitel 7.3.4). Für die nachfolgenden Beschichtungen wurde eine Initiatorkonzentration von 2 Gew.% gewählt.

Für die Belichtungsdauer wurden in der Literatur für ähnliche Reaktionssysteme Angaben vom Millisekundenbereich bis hin zu 8 Stunden gefunden (siehe Tabelle 6). Um den Einfluß der Belichtungszeit zu ermitteln, wurde die oben genannte Reaktionsmischung mit 2 Gew.% DEAP versetzt, auf Objektträger als dünner Film aufgebracht und bei $4000 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ zwischen 10 Sekunden und 10 Stunden der oben genannten UV-Strahlung ausgesetzt. Dadurch konnte für das gegebene System eine minimale Belichtungsdauer von 20 Minuten bis zum vollständigen Aushärten der Polymerfilme ermittelt werden. Die beschichteten OFW-Sensoren zeigten keine Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Belichtungsdauer. Strahlungsschäden waren auch nach mehrstündigem Belichten nicht festzustellen. Jedoch zeigten auch hier die Bauteile mit unbelichteten Beschichtungen eine stärkere Alterung als die mit vollständig ausgehärteten Polymerfilmen beschichteten Bauelemente. Daher wurde als Belichtungsdauer 30 Minuten festgelegt.

7.2.2 Bestimmung des optimalen Si-H- zu Si-Vinyl-Verhältnisses

Die Polymerbeschichtungen der OFW-Sensoren sollten ein möglichst großes Anreicherungsvermögen für die entsprechenden Analyten besitzen, da dadurch die Sensitivität der Sensoren steigt. Darum wurde der Einfluß des Vernetzungsgrades auf die Anreicherung von Analyt im UV-vernetzten Polysiloxan untersucht. Nach Kapitel 4.2.4.2 kann der Vernetzungsgrad durch den Anteil an Vernetzungseinheiten im Polymer beeinflußt werden.

Durch UV-Belichtung von Polymerfilmen auf Objektträgern wurden erste Vorversuche zur Aushärtung der verschiedenen Reaktionssysteme durchgeführt. Trotz zahlreicher Literaturangaben zur Vernetzung von Polysiloxanen über Vinylgruppen an Methylgruppen (z.B. [51, 52, 73]) konnte eine Aushärtung ohne Übertragungseinheiten nur sehr schwer (ca. 5 bis 8 Gew.% DEAP; zwischen 4 und 10 Stunden Belichtungsdauer) und nicht reproduzierbar erreicht werden. Daher wurde die Vernetzung nach der in Abbildung 8 gezeigten Reaktion von Vernetzer- mit Übertragungseinheiten durchgeführt. Als Vernetzer dienten Vinyl- und Acryloxypropyl- sowie Methacryloxypropyl-Gruppen, als Übertragungseinheiten Mercaptopropylgruppen oder am Silizium gebundene Wasserstoffatome. Bei der Bestrahlung der Polymerfilme auf den Objektträgern wurde festgestellt, daß bei Verwendung von Acryloxypropyl- bzw. Methacryloxypropyl-Vernetzereinheiten und mercaptofunktionellen Siliconen eine schnellere Vernetzung möglich war. Dennoch wurde im folgenden das Reaktionssystem von Polysiloxanen mit Vinyl- und Si-H-Gruppen untersucht, da der überwiegende Teil der käuflichen Polysiloxane mit diesen Substituenten ausgestattet ist und damit auch die größte Variationsmöglichkeit im Hinblick auf die Seitengruppensubstitution möglich war.

Die Vernetzungsreaktion verläuft für dieses System formal nach dem in Abbildung 9 dargestellten vereinfachten Reaktionsmechanismus ab. Das Verhältnis von Übertragungsreagenzien und Vernetzereinheiten sollte danach für eine optimale Vernetzung im Idealfall eins betragen. Die Eduktpolymere lagen jedoch als Blockpolymere von Polydimethylsiloxan und Polysiloxanen mit den entsprechenden funktionellen Gruppen vor. Dadurch konnte es aus sterischen Gründen nicht zu einer vollständigen Vernetzung aller Übertragungseinheiten mit den Vinylgruppen kommen. Aus diesem Grunde wurde das optimale Si-H zu Si-Vinyl-Verhältnis ermittelt. Hierzu wurden die OFW-Bauelemente mit verschiedene Reaktionsmischungen beschichtet, bei denen dieses Verhältnis von Übertragungs- und Vernetzereinheiten über einen möglichst großen Bereich variierte.

Als Beispiel wurde das Anreicherungsverhalten von phenylierten Polysiloxanen mit den Analyten Xylol und Oktan untersucht.

Die Vernetzung auf Objektträgern ergab eine optimale Aushärtung bei einem Si-H zu Si-Vinyl-Verhältnis von etwa 5 : 1. Dies spiegelt sich auch im Empfindlichkeitsverhältnis von Xylol zu Oktan wider. In Abbildung 34 ist die Frequenzänderung von phenylierten Polysiloxanen mit unterschiedlichem Si-H zu Si-Vinyl-Verhältnis aber konstanter Phenylsubstitution von etwa 30% bei Beprobung mit Xylol bzw. Oktan dargestellt.

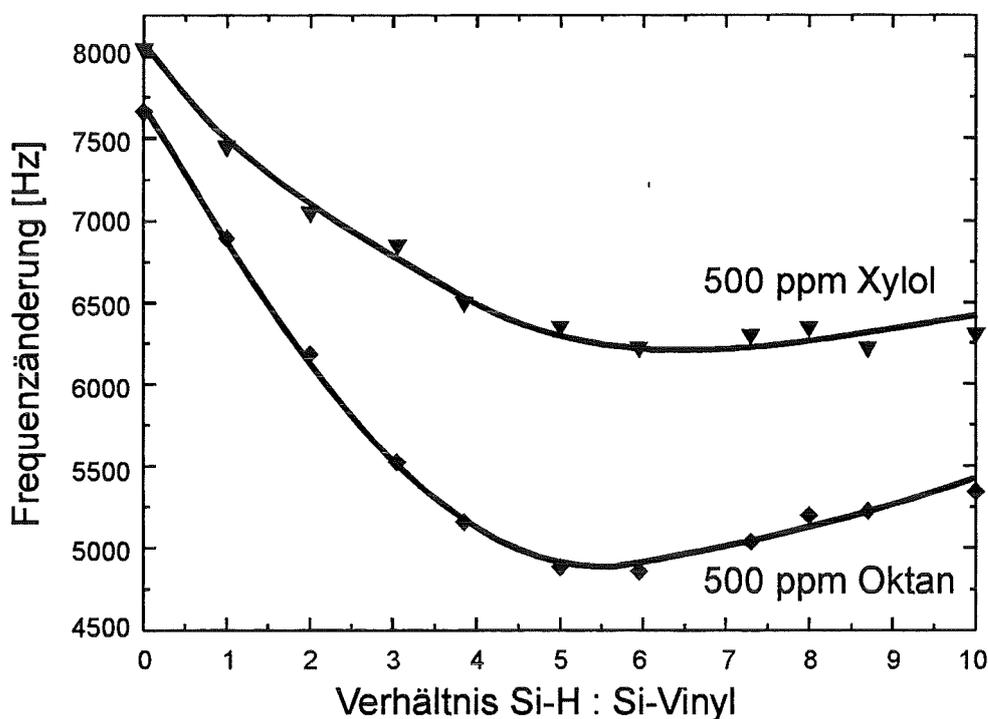


Abbildung 34: Einfluß des Si-H zu Si-Vinyl-Verhältnisses auf die Frequenzänderung bei Beprobung eines phenylsubstituierten UV-gehärteten Polysiloxans mit 500 ppm Xylol bzw. 500 ppm Oktan

Zunächst erkennt man eine durchweg größere Empfindlichkeit der Sensoren auf Xylol, wie es auch aufgrund der Phenylsubstitution zu erwarten ist (siehe Kapitel 7.2.3). Die bei der Beprobung mit Analyt erhaltene Frequenzänderung geht für beide Analyten mit zunehmendem Si-H zu Si-Vinyl-Verhältnis über ein Minimum. Dieser Verlauf kann damit erklärt werden, daß bei geringer Vernetzung die durch Quellung verursachten Rückstellkräfte des Polymergerüsts kleiner sind als bei stärker vernetzten Polymeren und dadurch mehr Analyt aufgenommen werden kann. Stark vernetzte Polymere besitzen dagegen ein deutlich geringeres Anreicherungsvermögen und erzeugen damit auch nur eine geringere Frequenzänderung bei

Beprobung mit Analytgas. Das Minimum beider Kurven bei einem Si-H zu Si-Vinyl-Verhältnis zwischen 5 und 6 deutet damit also auf ebenfalls auf eine optimale Vernetzung hin.

Berechnet man nun aus den Frequenzänderungen bei Beprobung mit Xylol und Oktan die Empfindlichkeit (in Hz pro ppm), bildet den Quotienten der Empfindlichkeit auf Xylol und der auf Oktan und trägt dieses Empfindlichkeitsverhältnis wiederum gegen das Si-H zu Si-Vinyl-Verhältnis auf, so erhält man den in Abbildung 35 dargestellten Kurvenverlauf.

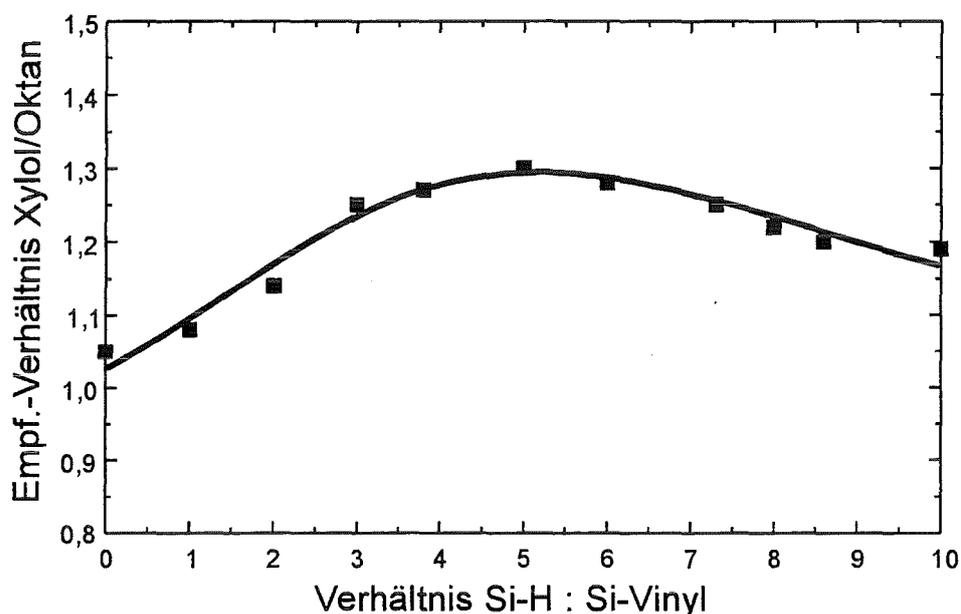


Abbildung 35: Einfluß des Si-H zu Si-Vinyl-Verhältnisses auf das Empfindlichkeitsverhältnis eines phenylsubstituierten UV-gehärteten Polysiloxans bei Beprobung mit Xylol bzw. Oktan

Das unvernetzte phenylsubstituierte Polymer (also bei einem Si-H zu Si-Vinyl-Verhältnis von Null) ist nur wenig selektiver auf Xylol als auf Oktan. Mit steigendem Si-H zu Si-Vinyl-Verhältnis nimmt dann das Empfindlichkeitsverhältnis und damit die Selektivität zu. Dies kann ebenfalls wieder dadurch erklärt werden, daß ein wenig vernetztes Polymer aufgrund geringerer Rückstellkräfte des Polymergerüsts in einer Lösungsmittelatmosphäre stärker quillt als ein besser vernetztes und dabei relativ unspezifisch den Analyten aufnimmt. Je stärker die Vernetzung ist, desto mehr kommt jedoch der Einfluß der funktionellen Seitengruppen — in diesem Falle der Phenylgruppen — zum Tragen; die Selektivität steigt dadurch an (siehe auch Kapitel 7.2.3), jedoch ist insgesamt, wie in Abbildung 34 dargestellt, gleichzeitig auch eine Abnahme der Sensitivität zu beobachten.

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich also ein optimales Si-H zu Si-Vinyl-Verhältnis von 5 : 1, das für alle Reaktionsmischungen durch entsprechende Zusammensetzung der Eduktpolymere eingestellt wurde.

7.2.3 Einfluß der Seitengruppensubstitution

Durch den gezielten Einbau von geeigneten organischen Seitengruppen in das Polysiloxangerüst sollten sich nach dem LSER-Modell (siehe Kapitel 3.4.3) deutliche Steigerungen der Empfindlichkeit erzielen lassen. Um diesen Effekt zu untersuchen wurden Polysiloxane mit verschiedenen Phenyl- bzw. Oktyl-Substitutionsgraden bei einem konstanten Si-H zu Si-Vinyl-Verhältnis von 5 : 1 ausgehärtet und mit dem Analyten Xylol bzw. Oktan beprobt. In Abbildung 36 ist die Abhängigkeit der Frequenzänderung vom Phenyl- bzw. Oktylsubstitutionsgrad des vernetzten Polysiloxans bei Beprobung mit 500 ppm Xylol bzw. 500 ppm Oktan dargestellt.

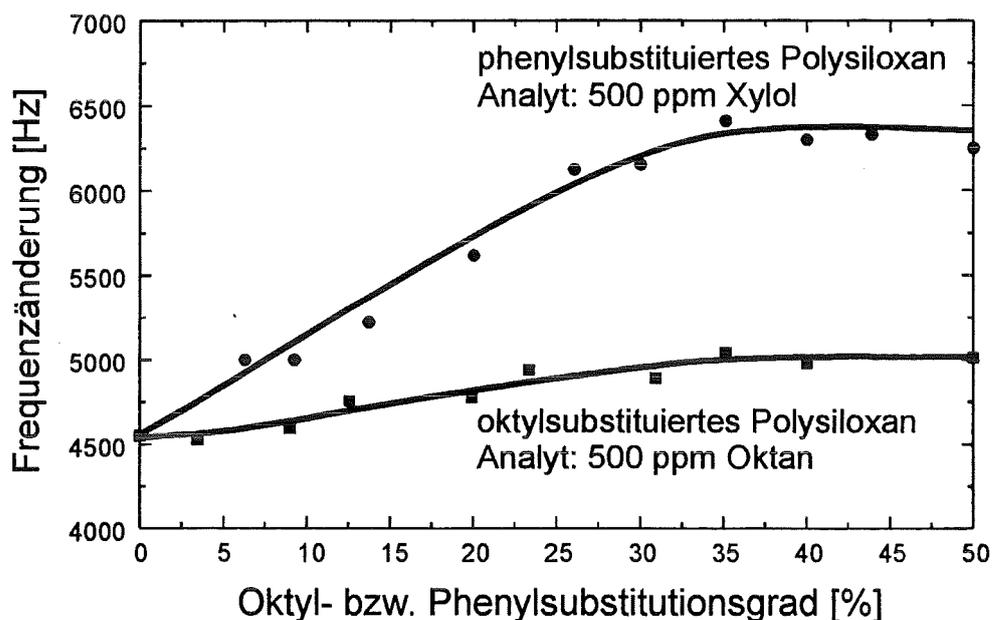


Abbildung 36: Einfluß der Seitengruppensubstitution auf die Empfindlichkeit: Beprobung der phenylsubstituierten Polysiloxane mit 500 ppm Xylol, der oktylsubstituierten Polysiloxane mit 500 ppm Oktan

Man erkennt — wie nach Kapitel 3.4.3 erwartet — eine Erhöhung der Empfindlichkeit mit zunehmender Seitengruppensubstitution, die vor allem bei den phenylsubstituierten Polysiloxanen deutlich wird. Die Empfindlichkeit bei 50% Seitengruppensubstitution ist bei phenylsubstituierten Siloxanen um 40%, bei oktylsubstituierten Siloxanen um 11% größer als bei PDMS (mit einem Seitengruppensubstitutionsgrad von Null).

7.2.4 Konditionierung der Sensoren

7.2.4.1 Konditionierungseffekt bei wasserempfindlichen Siloxan-Beschichtungen Bei den wasserempfindlichen Beschichtungen ist ein zunächst unerwartetes Sensorverhalten zu beobachten. Abbildung 7.2.4.1 zeigt das Verhalten von mit wasserempfindlichem Dimethylsiloxan-Ethylenoxid-Copolymer beschichteten Sensoren bei Beprobung mit 800 ppm Wasser über 3 Meßzyklen.

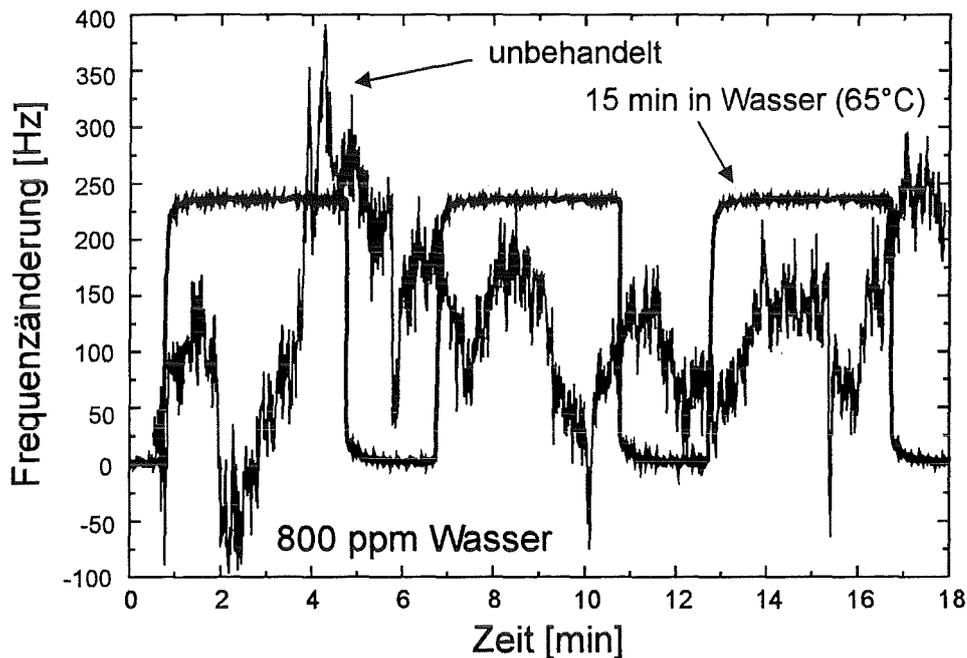


Abbildung 37: Konditionierungseffekt bei wasserempfindlichen Siloxanen: Vergleich eines unbedingten mit einem konditionierten Sensor bei Beprobung mit 800 ppm Wasser über 3 Meßzyklen

Bei der ersten Beprobung eines unbedingten Sensors mit Wasser kommt es zu nicht reproduzierbaren, scheinbar völlig willkürlichen Frequenzänderungen. Ein gleichbeschichteter Sensor, der vor der Messung 15 Minuten in 65°C heißem Wasser gelagert wurde, zeigt ein völlig anderes Verhalten. Bei diesem sind die zu erwartenden Sensorsignale zu erkennen. Dies kann dadurch interpretiert werden, daß beim noch unbedingten Sensor zum einen die wasserlöslichen Zersetzungsprodukte des Initiators ausgewaschen werden, zum anderen die bei der Vernetzung überschüssigen Si-H-Gruppen (siehe Kapitel 7.2.2) hydrolysiert werden. Damit ist auch verständlich, daß erst nach Konditionierung des Sensors in heißem Wasser ein stabiles Sensorsignal erhalten wird.

Bei hydrophoben Beschichtungen, die nicht oder nur sehr wenig auf Wasser ansprechen, ist dieses Verhalten nicht zu beobachten. Die Sensoren zeigen bei Beprobung mit Wasser keine Reaktion, weder ein Signal noch ein verstärktes Rauschen. Dies ist auch verständlich, da bei diesen Beschichtungen der Analyt Wasser nur sehr schwach in den Polymerfilm eindringt und es daher auch nicht zu einem Auswaschen der Initiator-Zerfallsprodukte bzw. zu einer Hydrolyse der überschüssigen Si-H-Gruppen kommen kann.

7.2.4.2 Langzeitbeprobung mit hohen Analytkonzentrationen Von einigen vernetzten Polymerbeschichtungen ist in anderem Zusammenhang bekannt, daß sie nach der Beprobung mit hohen Konzentrationen eines Lösungsmitteldampfes eine kurzzeitig größere Empfindlichkeit auf den betreffenden Analyten aufweisen („Memory-Effekt“). Erklärt wird dies mit einer starken Quellung des Polymers bei Kontakt mit der hohen Analytkonzentration, die eine Lockerung der intermolekularen Wechselwirkungen bewirkt; zum Beispiel durch Streckung oder Lösen von Kettenverhakungen [51]. Dadurch sind die Rückstellkräfte bei nachfolgender Beprobung mit einer geringeren Analytkonzentration kleiner, d.h. das Polymer quillt leichter und kann dadurch mehr Analyt aufnehmen.

Dieser Effekt wird bei den hier untersuchten UV-härtenden Polysiloxanen nicht beobachtet. Alle in Kapitel 7.4 aufgeführten Siliconbeschichtungen wurden über einen Zeitraum von 5 min bis hin zu 2 Tagen einer sehr hohen Konzentration an Lösungsmitteldampf (Xylol, Oktan, Chloroform) ausgesetzt. Dazu wurden die beschichteten Sensoren in einem Exsikkator über dem entsprechenden flüssigen Lösungsmittel gelagert. Es ergab sich in keinem Fall eine Zunahme der Sensitivität bei einer anschließenden Messung gegenüber dem Signal vor der „Konditionierung“. Bei einigen Sensoren kam es allerdings durch die starke Quellung zu einer Ablösung des Polymerfilms vom Substrat.

7.3 Schichteigenschaften

7.3.1 Ansprechverhalten und t_{90} -Zeiten

Neben der Selektivität und Sensitivität eines Sensors ist für ein analytisches Verfahren auch die Ansprechzeit von Bedeutung. Die Geschwindigkeit der Anreicherung des Analyten in der selektiven Schicht sollte möglichst hoch sein, d.h. es werden möglichst kleine Ansprechzeiten gefordert.

Der typische Verlauf der Frequenzänderung eines mit phenylsubstituiertem Polysiloxan beschichteten Sensors bei Beprobung mit Xylol ist in Abbildung 38 gezeigt. Dargestellt ist je ein Meßzyklus mit 5 Minuten Analytgazufuhr. Bei allen drei Messungen handelt es sich um den gleichen Sensor, es wurde nur jeweils mit einer anderen Xylolkonzentration beprobt.

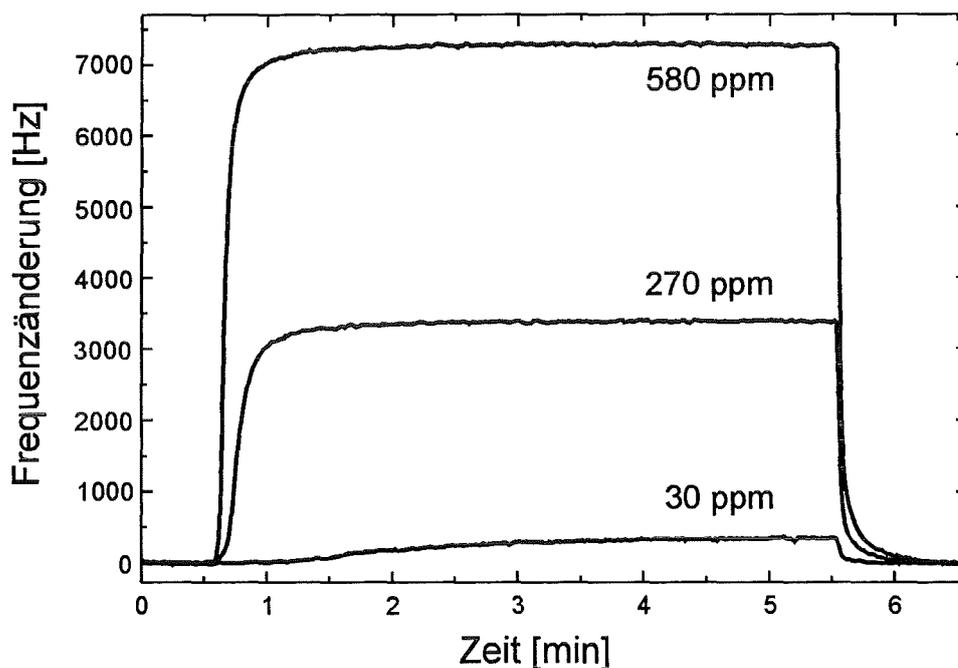


Abbildung 38: Einfluß verschiedener Xylolkonzentrationen auf das Ansprechverhalten eines Sensors mit phenylsubstituierter Polysiloxan-Beschichtung

Der Sensor reagiert auf die Xylolbeprobung mit einem Anstieg der Frequenzänderung und geht nach Abschalten der Analytgazufuhr wieder auf den ursprünglichen Frequenzwert zurück. Je nach Xylolkonzentration wird ein stabiler Endwert, der einer Sättigung der Polymerschicht entspricht, nach unterschiedlichen Beprobungsdauern erreicht. Die Anreicherungszeiten nehmen mit zunehmender Konzentration des Analyten im Trägergas ab. Als Maß für die Anreicherungsgeschwindigkeit dient

im allgemeinen die t_{90} -Zeit. Dabei handelt es sich um die Zeit, bei der nach einer sprunghaften Änderung der Analytkonzentration 90% der Signalintensität erreicht wird. In Abbildung 39 sind diese t_{90} -Zeiten für eine phenylsubstituierte Polysiloxan-Beschichtung in Abhängigkeit von der Analytkonzentration angegeben.

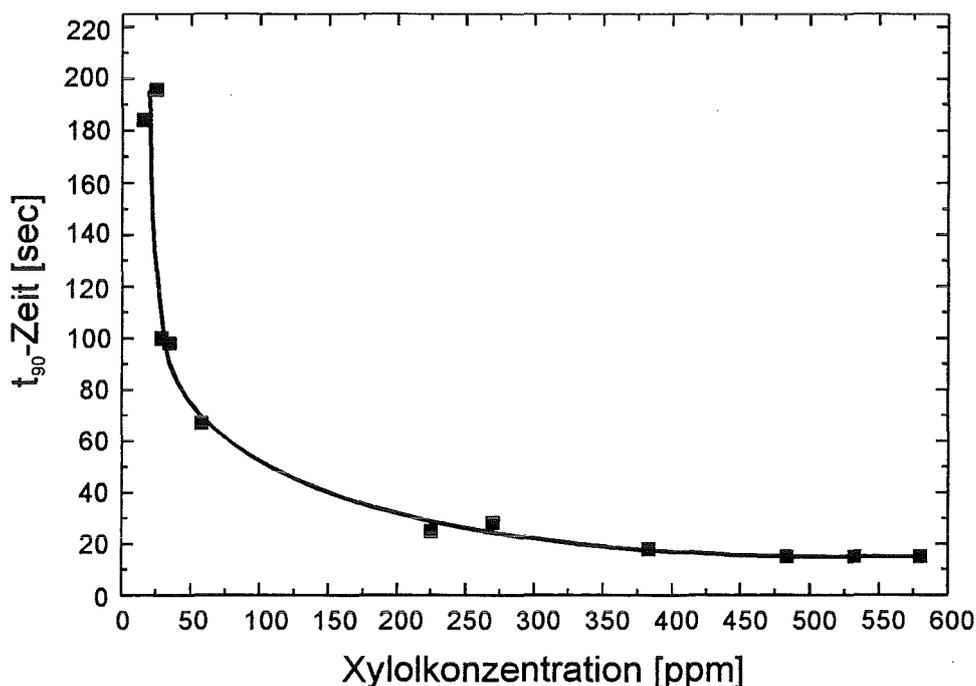


Abbildung 39: t_{90} -Zeiten für eine phenylsubstituierte Polysiloxan-Beschichtung in Abhängigkeit von der Xylolkonzentration

Es ist eine starke Zunahme der Ansprechzeiten bei kleineren Xylolkonzentrationen festzustellen. Jedoch bewegen sich die t_{90} -Zeiten bis zu einer Konzentration von etwa 50 ppm Xylol noch in einem durchaus akzeptablen Rahmen von unter 1 Minute. Erst im unteren ppm-Bereich kommt es dann zu einer signifikanten Zunahme der Ansprechzeiten. Bei 30 ppm Xylol ist schon mit einer t_{90} -Zeit von über 3 Minuten zu rechnen, die sich bei der Annäherung an die Nachweisgrenze (siehe Tabelle 7) nochmals drastisch erhöht.

7.3.2 Reversibilität

Für die Sensoranwendung muß das Sensorverhalten streng reversibel sein, d.h. bei mehrfacher Beprobung mit Analyt muß jeweils das gleiche Meßsignal erhalten werden, das in der an jede Beprobung anschließenden Spülphase auch wieder auf seinen Ausgangswert zurückgeht (Drifteffekte sind davon natürlich auszuschließen). Dies ist für alle untersuchten Beschichtungen gegeben. In Abbildung 40 ist dies am Beispiel einer Beschichtung mit phenylierten, UV-vernetzten Polysiloxanen bei wiederholter Beprobung mit jeweils 40 ppm Xylol gezeigt.

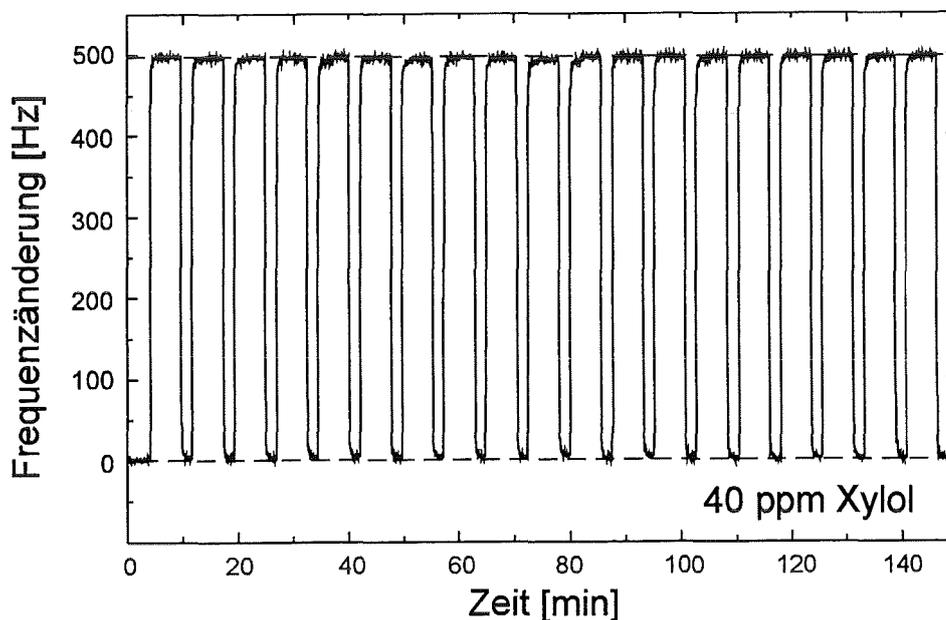


Abbildung 40: Reversibilität des Sensorsignals bei mehrfacher Beprobung eines Sensors mit phenylsubstituierter Polysiloxan-Beschichtung

7.3.3 Reproduzierbarkeit

Die Beschichtung der Sensoren mittels Spin-Coating-Technik ist eine recht schnelle und wenig aufwendige Methode, jedoch ist sie auch mit diversen Fehlerquellen behaftet (vgl. Kapitel 7.1.2). Um zu überprüfen in wie weit die Beschichtungen und damit auch die Meßsignale mit der optimierten Spin-Coating-Methode reproduzierbar sind, wurden mehrere OFW-Bauelemente mit der gleichen Schichtzusammensetzung unter möglichst identischen Bedingungen hergestellt und mit der gleichen Analytkonzentration gemessen. Aus den erhaltenen Sensorsignalen wurde dann der Fehler des Meßsignals errechnet. In Abbildung 41 sind diese Meßsignale für eine phenylsubstituierte Polysiloxan-Beschichtung bei Beprobung mit 200 ppm Xylol dargestellt. Die Reproduzierbarkeit unterliegt im vorliegenden Fall einer Streuung von 7,8 %. Die Fehlerquellen ergeben sich vor allem aus der starken Abhängigkeit der Schichtdicke von der Drehzahl, die nur unzureichend genau eingestellt werden kann und der Abschleuderzeit.

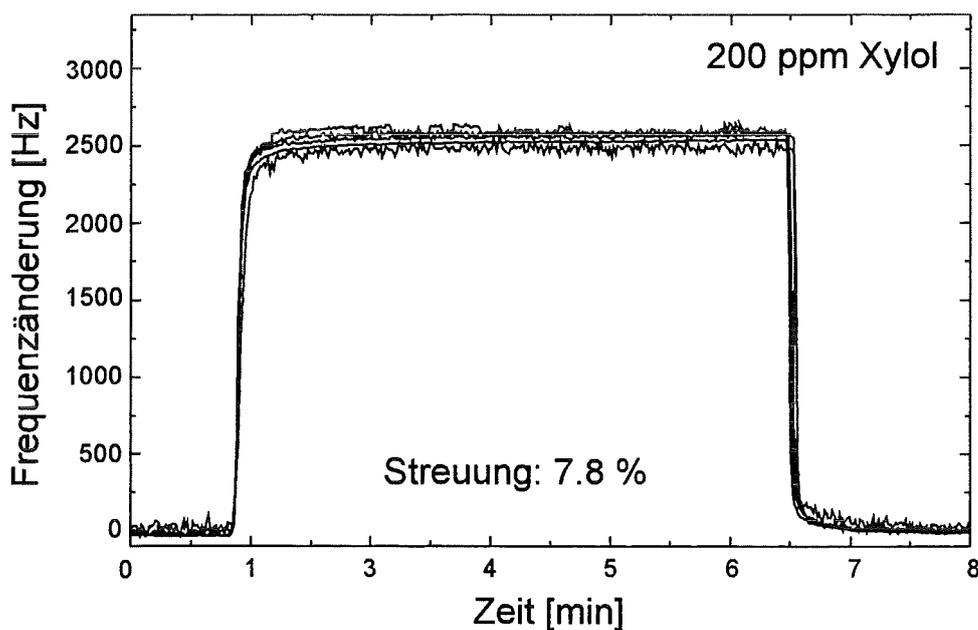


Abbildung 41: Reproduzierbarkeit des Meßsignals

7.3.4 Alterung

Der Vorteil der UV-gehärteten Beschichtungen läßt sich vor allem an der Alterung der Siloxanschichten festmachen. Die Empfindlichkeit eines Sensors auf organische Analyte ist vom Alter des Sensors abhängig. Im allgemeinen verringert sich die Empfindlichkeit mit zunehmendem Alter. Zur Bestimmung der Alterung wurden die Sensoren in Abständen von 1 bis 4 Tagen mit jeweils 300 ppm Xylol beprobt und das Sensorsignal gemessen wurde. Die so ermittelte relative Frequenzänderung ist in Abbildung 42 auf die Frequenzänderung am Tag der Beschichtung normiert und gegen das Alter der Schicht in Tagen aufgetragen. Verglichen wird in Abbildung 42 die Alterung eines phenylsubstituierten, UV-gehärteten Polysiloxanfilms mit der Alterung einer entsprechenden Beschichtung, die analog zusammengesetzt ist, jedoch nicht durch UV-Bestrahlung gehärtet wurde.

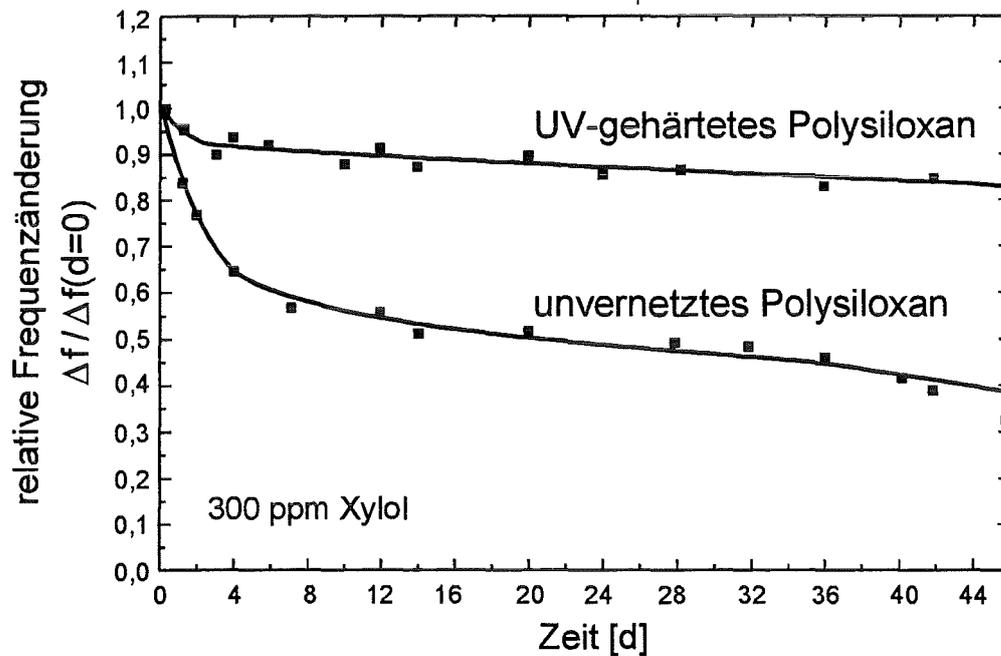


Abbildung 42: Alterung von UV-gehärteten und unvernetzten Polysiloxan-Beschichtungen

Betrachtet man das UV-gehärtete, phenylsubstituierte Polysiloxan über einen Zeitraum von einigen Wochen, so ist in den ersten Tagen eine Abnahme des Sensorsignals um etwa 8% zu beobachten. Nach dieser anfänglich relativ starken Alterung stabilisiert sich das Signal und der Sensor altert in den folgenden Wochen nur noch wenig. Vergleicht man diesen Verlauf mit dem eines entsprechenden, unvernetzten Polysiloxans, so kann man dort eine sehr viel stärkere Alterung feststellen. Nach 6 Wochen hat sich das anfängliche Signal um mehr als die Hälfte reduziert. Mit der

UV-Vernetzung erreicht man somit eine erhebliche Verbesserung der Langzeitstabilität der Beschichtungen im Vergleich zu den bislang verwendeten, unvernetzten Polymerbeschichtungen.

Die Alterung der UV-vernetzten Polysiloxan-Beschichtungen ist nahezu unabhängig von der Art der Lagerung. So wurden gleichbeschichtete Sensoren unter verschiedenen Bedingungen gelagert:

- unter Licht- und Wasserausschluß im Exsikkator über CaCl_2
- unter Wasserausschluß im Exsikkator über CaCl_2 , aber bei Raumlicht
- offen in der Laboratmosphäre (d.h. an Luftfeuchtigkeit und unter Lichteinfluß)

Alle Sensoren zeigten unabhängig von ihrer Lagerung gleiche Alterung, d.h. die Frequenzänderung bei Beprobung bezogen auf die Frequenzänderung des jeweiligen Sensors am Tag der Beschichtung nahm für alle Sensoren in etwa gleicher Weise ab. Ausgenommen sind hier jedoch die wasserempfindlichen Sensoren (Polydimethylsiloxan-Ethylenoxid-Copolymer, hydrolysiertes Polysiloxan mit Si-H-Überschuß bei der Vernetzung), die vor dem ersten Einsatz zunächst in heißem Wasser konditioniert werden müssen (siehe Kapitel 7.2.4.1). Nach dieser Konditionierung zeigen dann auch sie ein ähnliches Verhalten bei der Alterung.

7.3.5 Kalibrationsgeraden und Nachweisgrenzen

Mit den nach Kapitel 7.2 optimierten Beschichtungen wurden nun Kalibrationsgeraden erstellt. Es wurde dazu für die Analyten Xylol, Oktan, Chloroform und Wasser die jeweils beste Schicht gewählt (siehe Tabelle 7) und die relative Frequenzänderung bei verschiedenen Analytkonzentrationen ermittelt. Die Messungen fanden bei Raumtemperatur statt. Abbildung 43 zeigt die erhaltenen Kalibrationsgeraden.

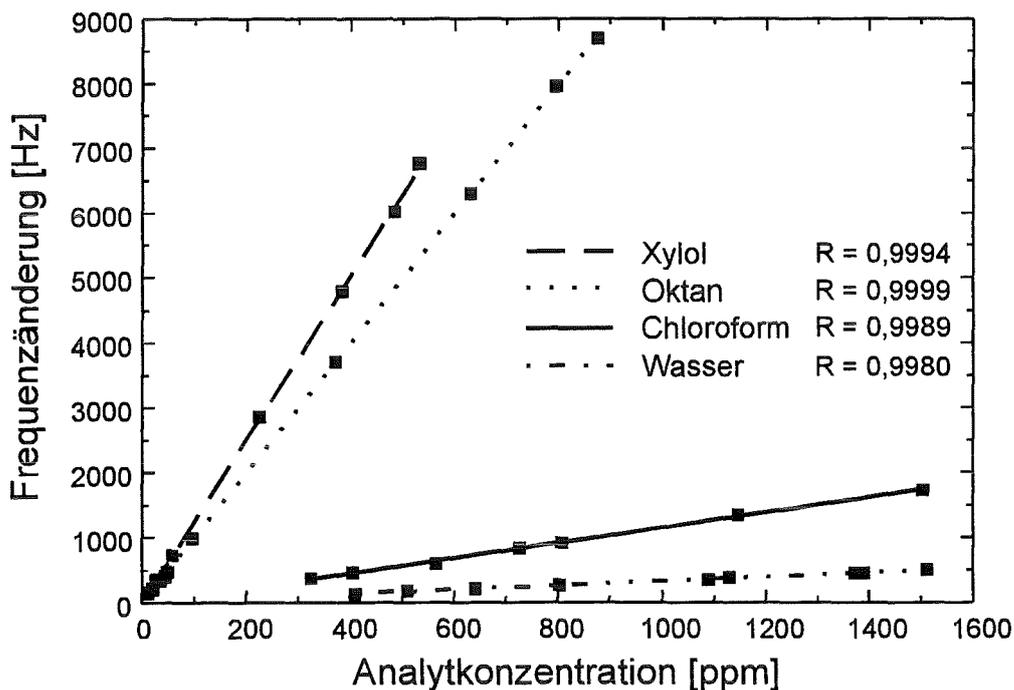


Abbildung 43: Kalibrationsgeraden für die Analyten Xylol, Oktan Chloroform und Wasser

Man erkennt für alle vier Analyten einen sehr guten linearen Zusammenhang, was sich auch in den Korrelationskoeffizienten der linearen Regression zeigt. In diesem linearen Konzentrationsbereich kann die Empfindlichkeit der Sensoren für den jeweiligen Analyten aus der Steigung der Kalibrationsgerade bestimmt werden. Die so ermittelten Empfindlichkeiten sind in Tabelle 7 angegeben. Zur Berechnung der Nachweisgrenzen wurde die von der IUPAC vorgegebene Definition verwendet (siehe Kapitel 6.7). Daraus ergeben sich unter der Annahme, daß sich das lineare Verhalten bis hin zu kleinsten Analytkonzentrationen fortsetzt, die in Tabelle 7 aufgeführten Nachweisgrenzen. Man erkennt, daß diese Nachweisgrenzen für Xylol und Oktan weit unter dem MAK-Wert [20] liegen. Bei Chloroform liegt die Nachweisgrenze mit 39 ppm noch etwa um den Faktor 4 über dem MAK-Wert, jedoch konnte die Nachweisgrenze im Vergleich zu bisherigen Messungen mit OFW-Bauelementen deutlich verbessert werden.

Tabelle 7: Empfindlichkeiten und Nachweisgrenzen der für die Analyte Xylol, Oktan, Chloroform und Wasser besten Polysiloxan-Beschichtungen

Analyt	beste Polysiloxan-Schicht	Empfindlichkeit [Hz/ppm]	Nachweisgrenze [ppm]	MAK [ppm]
Xylol	phenyliertes Siloxan (35% Phenyl)	12.61	3.5	100
Oktan	oktyliertes Siloxan (50% Oktyl)	9.96	4.5	500
Chloroform	trifluoropropyliertes Siloxan (50% 3,3,3-Trifluoropropyl)	1.17	39	10
Wasser	Polydimethylsiloxan- Ethylenoxid-Copolymer (75 Gew.% Ethylenoxid)	0.33	136	—
bisherige Beschichtungen und Nachweisgrenzen für OFW-Bauelemente (Stand Dez. 94 [59])				
Xylol	PIBm / Apiezon		6	
Oktan	PIBm		6	
Chloroform	PIBm / Silar		62	
Wasser	Squalan		41	

7.3.6 Temperaturabhängigkeit des Sensorsignals

Die in Kapitel 7.3.5 angegebenen Kalibrationsgeraden und Nachweisgrenzen wurden bei Raumtemperatur ermittelt. Das Sensorsignal hängt jedoch stark von der Temperatur ab. Dies ist durch die Temperaturabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten des Analyten zwischen Gasphase und Polymerfilm zu erklären (siehe Kapitel 3.4.2). Im allgemeinen erhöht sich die Empfindlichkeit des Sensors zu tiefen Temperaturen hin. In Abbildung 44 ist die Abhängigkeit der Frequenzänderung von der Meßtemperatur für vier verschiedene Beschichtungen angegeben. Als Analyt diente in dieser Meßreihe Xylol in einer Konzentration von 550 ppm.

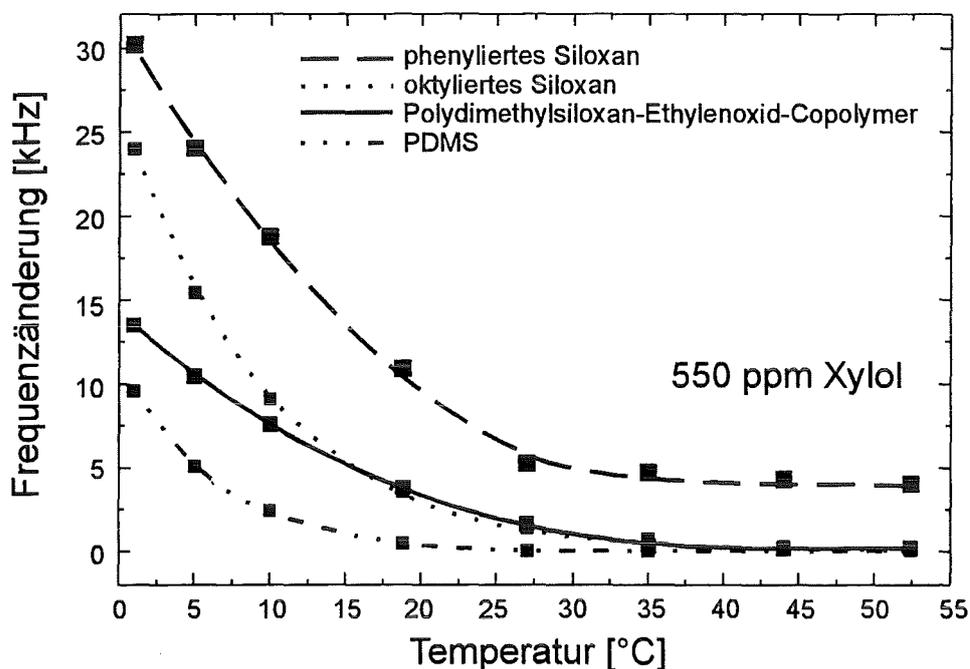


Abbildung 44: Abhängigkeit der Frequenzänderung von der Meßtemperatur für vier verschiedene Beschichtungen bei Beprobung mit 550 ppm Xylol

Für alle vier Beschichtungen ist ein starker Anstieg des Sensorsignals bei tieferen Temperaturen zu beobachten. Dieser Effekt läßt sich zur Verbesserung der Nachweisgrenzen ausnutzen, indem man bei möglichst niedrigen Temperaturen mißt. Weiterhin ist in Abbildung 44 zu sehen, daß alle vier Beschichtungen einen unterschiedlichen Verlauf des Meßsignals mit der Temperatur aufweisen. Zum Beispiel zeigt die Kurve des oktylierten Polysiloxans zu niedrigen Temperaturen hin die größte Steigung. Dieser Effekt läßt sich für die Beeinflussung der Selektivitäten der einzelnen Schichten auf die verschiedenen Analyten ausnutzen. In Abbildung 45 ist der Einfluß der Meßtemperatur auf die Empfindlichkeit gezeigt; der untere Empfindlichkeitsbereich wurde im kleineren Bildausschnitt nochmals vergrößert dargestellt.

Es wurde mit den Analyten Xylol, Oktan und Chloroform die für den jeweiligen Analyten beste Schicht beprobt und die Empfindlichkeit bei verschiedenen Temperaturen ermittelt. Man erkennt, daß die Empfindlichkeit des oktylsubstituierten Polysiloxan-Sensors mit abnehmender Temperatur drastisch ansteigt, während dieser Effekt bei den anderen Beschichtungen weniger ausgeprägt ist. Durch Veränderung der Temperatur kann damit also sowohl die Sensitivität der Schichten als auch die Selektivität des gesamten Schichtsystems beeinflusst werden.

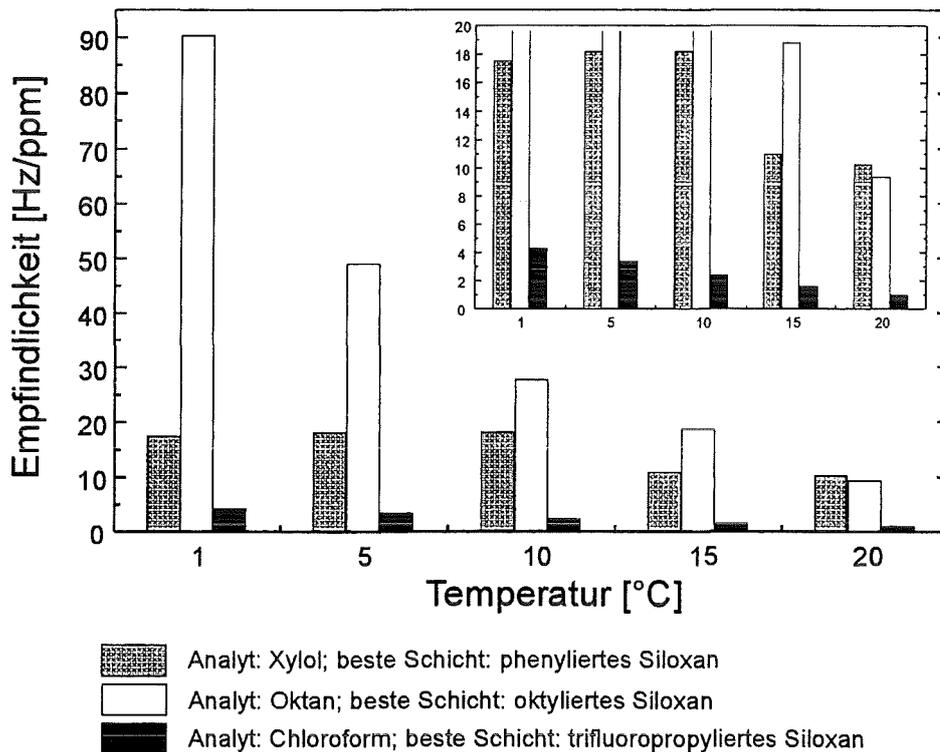


Abbildung 45: Einfluß der Meßtemperatur auf die Empfindlichkeit der jeweils besten Schicht für die Analyten Xylol, Oktan und Chloroform

7.4 Aufbau eines Silicon-Schichtsystems

Aus den untersuchten Siliconbeschichtungen wurde ein Sensorarray aus 8 unterschiedlichen Polymeren aufgebaut. Im einzelnen sind dies Polysiloxane mit verschiedener Seitengruppensubstitution (Phenyl-, Oktyl-, 3,3,3-Trifluoropropyl-, Cyano-propyl- und Chloropropyl-Seitengruppen), das Polydimethyl-Ethylenoxid-Copolymer, ein Polysiloxan, bei dem ein deutlicher Überschuß an Si-H-Gruppen bei der Vernetzung vorlag, und das nach der Beschichtung in Wasser konditioniert wurde, sowie als achter Sensor PDMS. Mißt man mit diesem Sensorarray nun verschiedene Analyte und trägt die erhaltenen Sensorantworten, normiert auf das größte Signal, auf, so erhält man die in Abbildung 46 gezeigten Netzdiagramme. Jede radiale Achse entspricht hierbei einem Sensor.

Man erkennt innerhalb jeder Analytgruppe ein ähnliches Muster, dennoch sind die einzelnen Glieder einer Gruppe durch leicht verschiedene Sensorsignale zu unterscheiden. Diese Unterschiede der Muster sind bereits mit dem Auge zu erkennen und können mit Hilfe neuronaler Netze verarbeitet und eindeutig unterschieden werden [42].

Wie erwartet erweist sich der Sensor mit Phenyl-Seitengruppen am sensitivsten auf Aromate, die oktylierte Beschichtung auf Alkane. Bei den Chlorkohlenwasserstoffen ähnelt das Muster von Dichlormethan dem des Dichlorethans nicht sehr deutlich. In dieser Reihe müßten noch weitere Untersuchungen gemacht werden, die im Rahmen dieser Diplomarbeit jedoch nicht mehr stattfinden konnten. Bei Beprobung mit Alkoholen weist der Polydimethyl-Ethylenoxid-Copolymer-Sensor eine starke Frequenzänderung auf. Da die Netzdiagramme auf das Signal des am stärksten reagierenden Sensors normiert werden, kann das Muster bei den Alkoholen in dieser Darstellung nur schwer erkannt werden. Unterschiede im Verhalten der anderen Sensoren sind so nicht zu erkennen. Daher müssen die Signale der einzelnen Sensoren gewichtet werden. Erst dann ist auch das Muster aller 8 Sensoren zu erkennen. In Abbildung 47 wurde beispielsweise das Signal des Dimethyl-Ethylenoxid-Copolymers mit dem Faktor 0.3, das des cyanopropylierten Polysiloxans mit dem Faktor 0.5 gewichtet. Die so erhaltenen Muster weisen untereinander gewisse Ähnlichkeiten auf, jedoch sind die drei Alkohole deutlich voneinander zu unterscheiden.

Es ist damit gelungen, durch Auswahl der Schichtmaterialien alleine aus der Gruppe der Polysiloxane verschiedene Analyte zu unterscheiden und sie den unterschiedlichen Substanzklassen zuzuordnen.

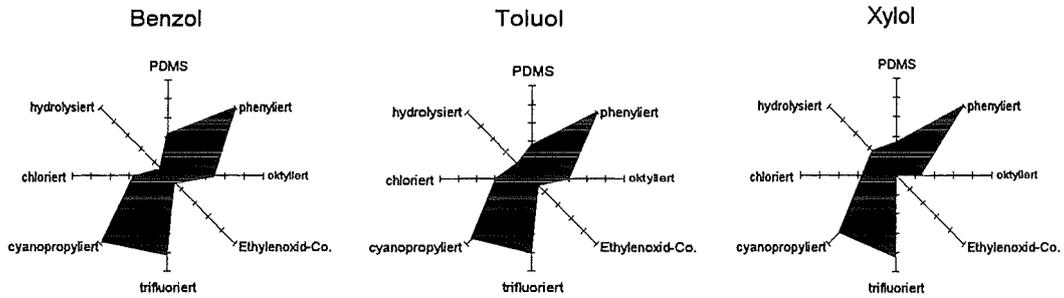
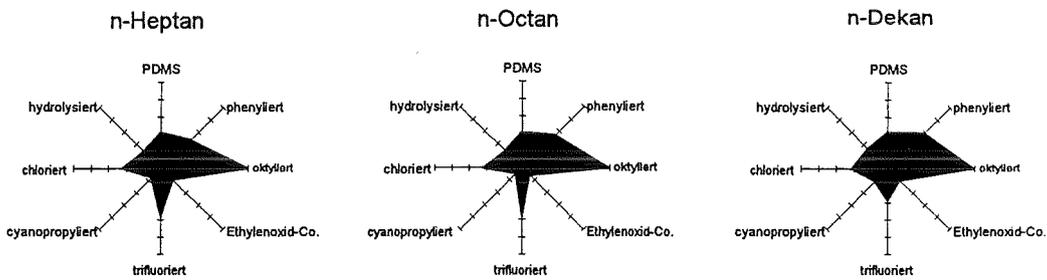
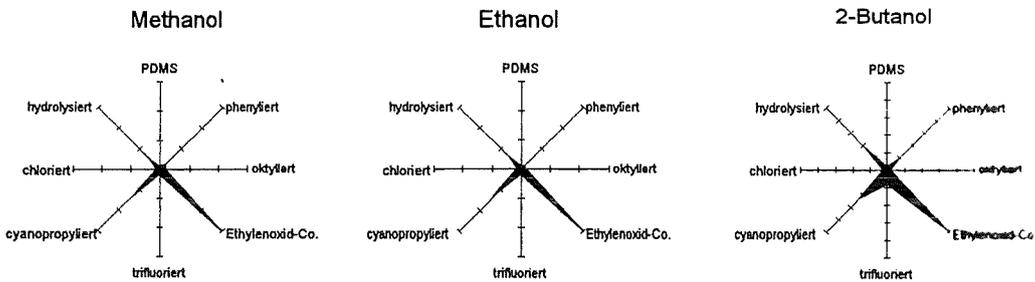
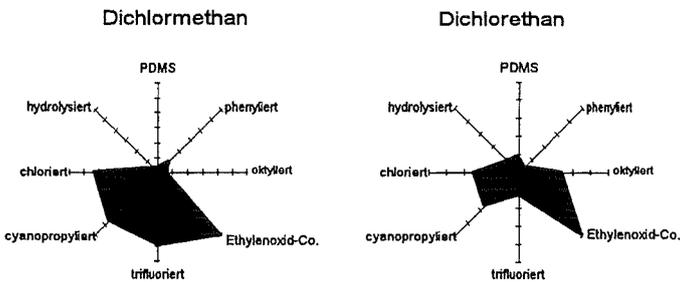
Aromate**Aliphate****Alkohole****CKW's**

Abbildung 46: Netzdiagramme der Sensorsignale eines Silicon-Schichtsystems für verschiedene Analyte

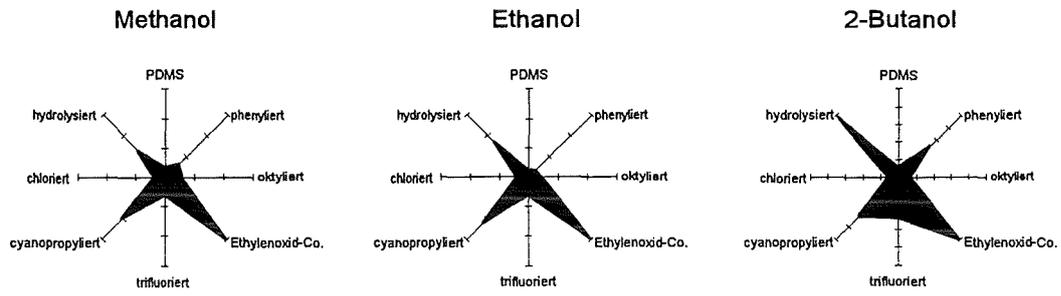


Abbildung 47: Gewichtete Netzdiagramm-Darstellungen des Silicon-Schichtsystems für Alkohole

8 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einsatz UV-vernetzte Polysiloxane als Beschichtungsmaterialien für akustische Oberflächenwellen-Bauelemente untersucht. Das Meßprinzip beruht dabei auf einer Detektion der Frequenzverschiebung eines solchen Bauteils im Oszillatorschwingkreis bei Beprobung mit Analyt, die aus einer Veränderung der Oberflächenwellen-Schallgeschwindigkeit resultiert.

Um den Einfluß unterschiedlicher Schichtdicken auf das Meßsignal zu eliminieren, wurde die Dämpfung des beschichteten Bauelements als Maß für die nicht bekannte Schichtdicke bestimmt und über einen linearen Zusammenhang mit der Empfindlichkeit des Sensors korreliert.

Die Beschichtungs- und Vernetzungsparameter wurden bei jeweils gleicher Dämpfung der beschichteten OFW-Bauteile optimiert. Die Sensitivität und Selektivität ließ sich dabei über die Seitengruppensubstitution der Polysiloxane steuern. So konnte durch einen Seitengruppensubstitutionsgrad von 50% die Empfindlichkeit auf Xylol bei phenylsubstituierten Siloxanen um 40%, auf Oktan bei oktylsubstituierten Siloxanen um 11% gegenüber Poly(dimethylsiloxan) mit einem Seitengruppensubstitutionsgrad von Null gesteigert werden.

Die Meßwerte sind reproduzierbar bis zu einem Fehler von 7.8%, das Sensorverhalten ist voll reversibel. Die Ansprechzeiten bewegen sich in Abhängigkeit von der Analytkonzentration im Bereich von einigen Sekunden bis hin zu wenigen Minuten.

Im Vergleich zu den bislang verwendeten unvernetzten Polymerbeschichtungen wurde durch die UV-Vernetzung eine erhebliche Verbesserung der Langzeitstabilität erreicht. So zeigte ein OFW-Sensor, der mit UV-gehärtetem phenylsubstituiertem Polysiloxan beschichtet war, nach 6 Wochen eine Abnahme des Meßsignals um 15% gegenüber dem Signal am Tag der Beschichtung, wohingegen ein entsprechender Sensor, der unbelichtet blieb, nach 6 Wochen nur noch 40% des Ausgangssignals erreichte.

Für die Analyten Xylol, Oktan, Chloroform und Wasser wurden die besten Schichten ermittelt und ein sehr guter linearen Zusammenhang von Frequenzänderung und Analytkonzentration erreicht. Die Korrelationskoeffizienten bewegten sich dabei im Bereich zwischen 0.9980 und 0.9999. Die Nachweisgrenzen für Xylol, Oktan und Chloroform konnten gegenüber den bisherigen Beschichtungen verbessert werden und liegen mit 3.5 ppm für Xylol (beste Beschichtung: phenylsubstituiertes Polysiloxan mit einem Phenylseitengruppensubstitutionsgrad von 35%) und 4.5 ppm für Oktan (beste Beschichtung: oktylsubstituiertes Polysiloxan mit einem Oktylseitengruppensubstitutionsgrad von 50%) weit unterhalb des MAK-Wertes, der für Xylol mit 100 ppm und für Oktan mit 500 ppm angegeben wird [20].

Es konnte gezeigt werden, daß es alleine durch den Aufbau eines reinen Polysiloxan-Schichtsystems aus unterschiedlich substituierten, UV-vernetzten Polysiloxanen gelingen kann, verschiedene Analyten durch unterschiedliche Muster ihrer Netzdiagramme zu unterscheiden und den verschiedenen Substanzklassen zuzuordnen.

Literatur

- [1] H.-J. Ache. Entwicklung von analytischen Mikrosonden und chemischen Mikrosensoren im Institut für Radiochemie. *KfK-Nachr.*, 23:148–157, 1991.
- [2] J. Ackermann and V. Damrath. Chemie und Technologie der Silicone II. *ChiuZ*, 23:86–99, 1989.
- [3] B.A. Auld. *Acoustic Fields and Waves in Solids*, Band II. J. Wiley Inc., New York, 1973.
- [4] D.S. Ballantine and H. Wohltjen. Surface acoustic wave. *Anal. Chem.*, 61:704A–715A, 1989.
- [5] H. Baumann, H.-J. Timpe and H. Böttcher. Initiatorsysteme für kationische Photopolymerisationen. *Z. Chem.*, 23:394–402, 1983.
- [6] H. Baumann, H.-J. Timpe and H. Böttcher. Initiatorsysteme für radikalinduzierte Photopolymerisationen. *Z. Chem.*, 23:197–204, 1983.
- [7] K.W. Bonfig. Anforderungen und Entwicklungstendenzen neuer Sensoren. *Symposium Sensoren / Meßwertaufnehmer Technische Akademie Esslingen*, 1986.
- [8] J.E. Brady, D. Bjorkman, C.D. Herter and P.W. Carr. Solvatochromic investigation of polarizable polymeric liquids. *Anal. Chem.*, 56:278–283, 1984.
- [9] A. Bryant, D.L. Lee and J.F. Vetelino. A surface acoustic wave gas detector. *Proc. IEEE Ultras. Symp. (IEEE, New York)*, pages 171–174, 1981.
- [10] K. Cammann, U. Lemke, A. Rohen, J. Sander, H. Wilken and B. Winter. Chemo- und Biosensoren – Grundlagen und Anwendungen. *Angew. Chem.*, 103:519–541, 1991.
- [11] Dow Corning Corporation. Fast ultraviolet radiation curing silicone composition. *EP-PS 141 380*, 1983.
- [12] Dai Nippon Printing Co., Tokio. Flachdruckplatte für Trocken-Direktflachdruck und Verfahren zur Herstellung derselben. *DE-OS 3 036 046*, 1980/81.
- [13] S. Datta. Surface acoustic waves. *Prentice-Hall, New Jersey (NJ07632)*, 1986.
- [14] F. Dickert. Chemosensoren für Gase und Lösungsmitteldämpfe. *ChiuZ*, 3:138–143, 1992.
- [15] F. Dickert and O. Schuster. Piezoelektrische Chemosensoren – von der Adsorption zur molekularen Erkennung mit Wirt-Gast-Chemie. *ChiuZ*, 28:147–152, 1994.

- [16] F. Dickert, O. Schuster, W.-E. Bulst, U. Knauer and G. Fischerauer. Piezoelektrische Chemosensoren. *GIT*, 2:144–147, 1995.
- [17] Dow Corning Corp. Verfahren zur Herstellung von Mikropartikeln aus Organopolysiloxanen. *DE-OS 2 925 305*, 1979/80.
- [18] F.A. Firestone and J.A. Frederick. *Journal of the Acoustical Society of America*, 18:200, 1946.
- [19] C.A. Flori and R.L. Baer. STW mode analysis and coupling to interdigital transducers. *IEEE Ultrasonics Symposium*, pages 313–318, 1987.
- [20] DFG Deutsche Forschungsgemeinschaft. *Maximale Arbeitsplatzkonzentration und Biologische Arbeitsstofftoleranzwerte — Mitteilung XXVII der Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe*. Verlag Chemie, 1991.
- [21] H.J. Fröhlich. Taschenbuch der Akustik. *VEB Verlag Technik Berlin*, Band II:1552–1648, 1984.
- [22] D.W. Galipeau, J.F. Vetelino, R. Lec and C. Feger. The study of polyimide films and adhesion using a surface acoustic wave sensor. *Sensors and Actuators B*, 5:59–65, 1991.
- [23] H. Gankema, R.J.W. Lugtenberg, J.F.J. Engbersen, D.N. Reinhoudt and M. Möller. Crosslinkable polar siloxane copolymers for ion detection devices. *Adv. Mater.*, 6:944–947, 1994.
- [24] G. Gauglitz, J. Krause-Bonte, H. Schlemmer and A. Matthes. *Anal. Chem.*, 60:2609, 1988.
- [25] Gillette. *US Patent 4 208 471*, 1978/80.
- [26] D.J. Gordon and M.J. Ziemelis. Radiation – curable organopolysiloxane coating composition comprising mercaptoalkyl and silacyclopentenyl radicals, method of coating and article therefrom. *US Patent 4 107 390*, 1978.
- [27] W. Grape. Methylsilicone. Ihre Herstellung, Eigenschaften und Anwendungen unter besonderer Berücksichtigung der kosmetischen Industrie. *Parfümerie und Kosmetik*, 67:327, 1986.
- [28] J.W. Grate and M.H. Abraham. solubility interactions and the design of chemically selective sorbent coatings for chemical sensors and arrays. *Sensors Actuators B*, 3:85–111, 1991.
- [29] J.W. Grate, A. Snow, D.S. Ballantine, H. Wohltjen, M.H. Abraham, A. McGill and P. Sasson. Determination of partition coefficients from surface acoustic wave vapor sensor responses and correlation with gas–liquid chromatographic partition coefficients. *Anal. Chem.*, 60:869–875, 1988.

- [30] G.W. Gray, J.S. Hill and D. Lacey. Siloxane copolymers with laterally and terminally attached mesogenic side chains. *Angew. Chem. Adv. Mater.*, 101:1146–1148, 1989.
- [31] H.G. Heine, H.J. Rosenkranz and H. Rudolph. Aromatische Ketoverbindungen als Initiator bei Photopolymerisationen. *Angew. Chem.*, 84:1032–1036, 1972.
- [32] H.G. Heine and H.J. Träncker. *Progr. Org. Coatings*, 3:115, 1975.
- [33] C.P. Herz, J. Eichler and K.H. Neisius. UV-Strahlungshärtung. *Kontakte*, 3:37–44, 1979.
- [34] G.E. Hinton. Wie neuronale Netze aus Erfahrung lernen. *Spektr. Wiss.*, 11:134–143, 1992.
- [35] J. Hlavay and G.G. Guilbault. Detection of hydrogen chloride gas in ambient air with a coated piezoelectric quartz crystal. *Anal. Chem.*, 50:965–967, 1978.
- [36] M.H. Ho, G.G. Guilbault and E.P. Scheide. Detection of carbon monoxide in ambient air with a piezoelectric crystal. *Anal. Chem.*, 54:1998–2002, 1982.
- [37] International Union for Pure and Applied Chemistry (IUPAC). *Pure and Applied Chemistry*, 45:101, 1976.
- [38] A. Jäger, H. Kochs, A. Rosenberg and H. Heusinger. Strahlenshärtung von Siliconen. *Farbe + Lack*, 88:632–635, 1982.
- [39] K.H. Karmarkar and G.G. Guilbault. A new design and coatings for piezoelectric crystals in measurement of trace amounts of sulfur dioxide. *Anal. Chim. Acta*, 71:419–424, 1974.
- [40] W.H. King. Piezoelectric sorption detector. *Anal. Chem.*, 36:1735–1739, 1964.
- [41] P.L. Konash and G.J. Bastiaans. Piezoelectric crystals as detectors in liquid chromatography. *Anal. Chem.*, 52:1929–1931, 1980.
- [42] B. Krevet. Neuronale Netze und Mikrosystemtechnik. *KfK-Nachr.*, 23:158–164, 1991.
- [43] A. Ledwith. *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, 59:157, 1976.
- [44] A.E.H. Love. Some problems of geodynamics. *Cambridge University Press, London*, 1911.
- [45] C.S. Lu and O. Lewis. Investigation of film-thickness determination by oscillating quartz resonators with large mass load. *J. Appl. Phys.*, 43:4385–4390, 1972.

- [46] W.P. Mason. Piezoelectric crystals and their application to ultrasonics. *D. van Nostrand Company, Inc., New York*, Chapter VI:78–113, 1959.
- [47] W.P. Mason. Use of piezoelectric crystals and mechanical resonators in filters and oscillators. *Physical acoustics*, 1a, 1964.
- [48] J. Mayer. mündliche Mitteilung. *Forschungszentrum Karlsruhe*, Februar, 1995.
- [49] R.A. McGill, M.H. Abraham and J.W. Grate. Choosing polymer coatings for chemical sensors. *Chemtech*, pages 27–37, 1994.
- [50] R.A. McGill, J. Antevil, M.R. Anderson and D.L. Venetzky. Fire detection by surface acoustic wave chemical sensor systems. *Naval Research Laboratory Memorandum Report 7421*, 1993.
- [51] U. Müller, K.-F. Arndt, Häusler, K.-G. and H. Opitz. Netzwerkcharakterisierung photovernetzter Polydimethylsiloxane. *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 43:563–567, 1990.
- [52] U. Müller, H.-J. Timpe and H. Rösler. Photohärtung von Siliconen. *Plaste Kautsch.*, 34:183–190, 1987.
- [53] W. Nahm and G. Gauglitz. Dünne Polymerfilme als Sensoren für Kohlenwasserstoffe. *GIT Fachz. Lab.*, 7:889–893, 1990.
- [54] W. Noll. Chemie und Technologie der Silicone. *Verlag Chemie, 2. Auflage*, 1968.
- [55] T. Nomura and M. Okuhara. Frequency shifts of piezoelectric quartz crystals immersed in organic liquids. *Anal. Chim. Acta*, 142:281–284, 1982.
- [56] F. Patte, M. Etcheto and P. Laffort. Solubility factors for 240 solutes and 207 stationary phases in gas–liquid chromatography. *Anal. Chem.*, 54:2239–2247, 1982.
- [57] Phone Paulenc Specialites Chimiques. *BE Patent 893 506*, 1981/82.
- [58] M. Rapp. Chemische Sensorik mit akustischen Oberflächenwellen. *Dissertation, Universität Heidelberg, Institut für Angewandte Physik II*, 1991.
- [59] M. Rapp, B. Böß, A. Voigt, M. Balzer and O. Fromhein. Gasanalytik mit akustischen Oberflächenwellen. *KfK-Nachrichten*, 27:19–27, 1995.
- [60] M. Rapp, H. Gemmeke, J. Reichert and A. Voigt. Analytical microsystem for organic gas detection based on SAW devices. *IEEE International Ultrasonics Symposium*, 1994.
- [61] M. Rapp, D.A. Moss, T. Wessa and H.-J. Ache. Mass-sensitive immunosensor based on SAW for in-situ measurement in water. *6. Biosensor, Budapest*, 1994.

- [62] Lord Rayleigh. On waves propagated along the plane surface of an elastic solid. *Proceedings of the London Mathematical Society*, 17:4, 1885.
- [63] A.J. Ricco. SAW gas sensor based on film conductivity changes. *Sensors and Actuators*, 8:319–333, 1985.
- [64] H.D. Roth. Die Anfänge der organischen Photochemie. *Angew. Chem.*, 101:1220–1234, 1989.
- [65] G. Sauerbrey. Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. *Z. Phys.*, 155:206–222, 1959.
- [66] R. Schliebs and J. Ackermann. Chemie und Technologie der Silicone I. *ChiuZ*, 21:121–127, 1987.
- [67] G. Schwedt. *Taschenatlas der Analytik*. G. Thieme Verlag, 1992.
- [68] Shin-Etsu Chemical Co., Tokio. Organopolysiloxan-Mischungen und ihre Verwendung. *DE-OS 2 748 527*, 1977/78.
- [69] Shin-Etsu Chemical Co., Tokio. Photovernetzable Organopolysiloxanmassen. *DE-OS 3 032 626*, 1980/81.
- [70] L.J. Slutsky and W.H. Wade. Adsorption of gases on quartz single crystals. *J. Chem. Phys.*, 36:2688–2692, 1962.
- [71] A. Snow and H. Wohltjen. Poly(ethylene maleate)-cyclopentadiene: A model reactive polymer-vapor system for evaluation of a SAW-microsensor. *Anal. Chem.*, 56:1411–1416, 1984.
- [72] Stratagene GmbH. Instruction manual.
- [73] H.-J. Timpe, R. Wagner, E. Hermanies and R. Schlimper. Photoinduzierte Vernetzung von Siliconen. *Plaste Kautsch.*, 32:122–124, 1985.
- [74] Union Carbide Corp., New York. Verbessertes Verfahren zum Drucken. *DE-OS 3 044 317*, 1980/81.
- [75] Upjohn Comp. *US Patent 3 715 293*.
- [76] A. Voigt. persönliche Mitteilung. *Forschungszentrum Karlsruhe*, Februar, 1995.
- [77] Wacker-Chemie GmbH, München. Verfahren zum Herstellen von klebrige Stoffe abweisenden Überzügen. *DE-OS 2 736 499*, 1977/79.
- [78] Wacker-Chemie GmbH, München. Neue Organopolysiloxane, Verfahren zu ihrer Herstellung und Verwendung dieser Organopolysiloxane. *DE-OS 3 222 839*, 1982/83.

- [79] Wacker-Chemie GmbH, München. Organopolysiloxane, Verfahren zu ihrer Herstellung und Verwendung dieser Organopolysiloxane. *DE-OS 3 402 317*, 1984/85.
- [80] L.M. Webber and G.G. Guilbault. Coated piezoelectric crystal detector for selective detection of ammonia in the atmosphere. *Anal. Chem.*, 48:2244–2247, 1976.
- [81] R.M. White and F.W. Volltmer. *Appl. Phys. Lett.*, 7:314–324, 1965.
- [82] M. Wick, G. Kreis and F.-H. Kreuzer. *Silicone*, volume 21. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage.
- [83] H. Wohltjen. mechanism of operation and design considerations for surface acoustic wave device vapour sensors. *Sensors Actuators*, 5:305–325, 1984.
- [84] H. Wohltjen. Surface acoustic wave microsensors. *Transducers*, 1987.
- [85] H. Wohltjen and R.E. Dessy. Surface acoustic wave probe for chemical analysis. *Anal. Chem.*, 51:1458–1475, 1979.
- [86] J.G.E. Wright and C.S. Oliver. Dimethyl silicone elastomers and method of preparing the same. *US Patent 2 448 565*, 1944/48.
- [87] E.T. Zellers, S.A. Batterman, M. Han and S.J. Patrash. Optimal coating selection for the analysis of organic vapor mixtures with polymer-coated surface acoustic wave sensor arrays. *Anal. Chem.*, 67:1092–1106, 1995.
- [88] B. Zimmermann, J. Bürck and H.-J. Ache. Verteilungsverhalten organischer Substanzen in Wasser/Siliconpolymer-Systemen. *KfK Report 4967*, 1991.

A Anhang

A.1 Spezifikation der verwendeten OFW-Sensoren

Tabelle 8: Spezifikation der verwendeten OFW-Sensoren

Hersteller:	MuRata (Japan)
Typ:	SAF380MB40T
Arbeitsfrequenz:	380 MHz
Dämpfung an Luft:	<2 dB

In Abbildung 48 ist die Kennlinie eines solchen OFW-Bauelements dargestellt. Der obere Teil gibt die Dämpfung, der untere Teil die Phasenlage in Abhängigkeit von der Frequenz an.

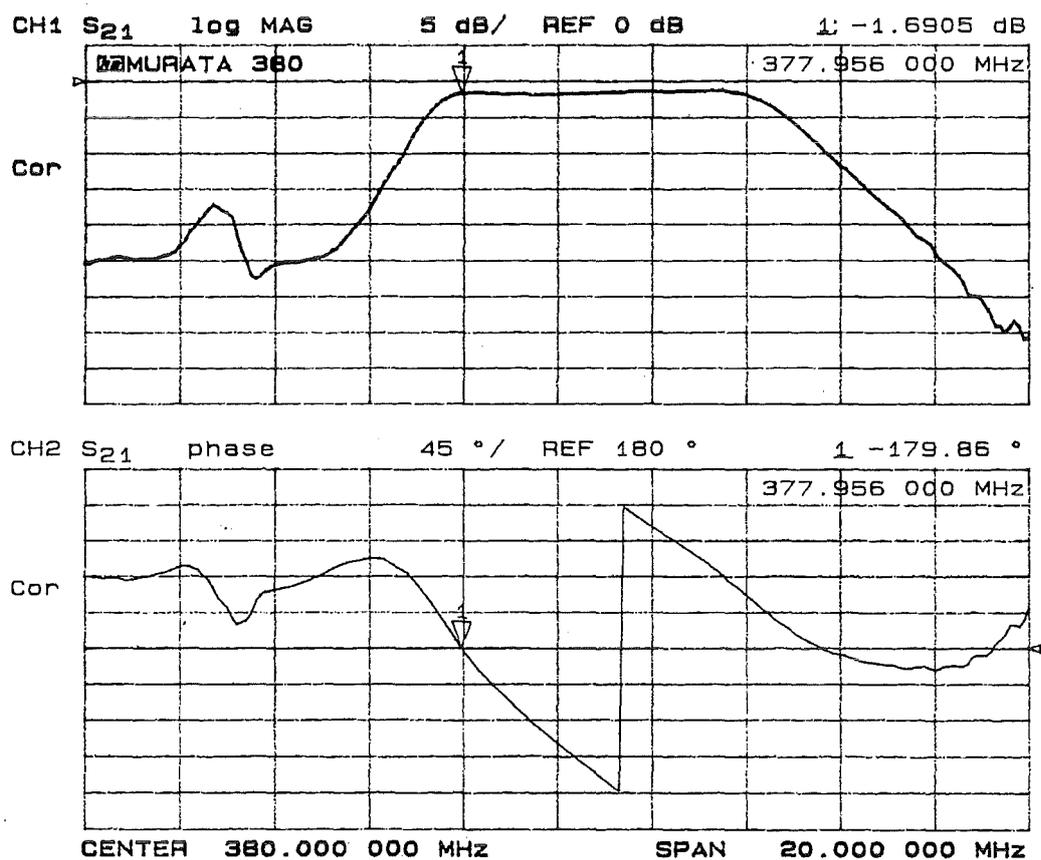


Abbildung 48: Dämpfung und Phasenlage eines unbeschichteten OFW-Bauelements in Abhängigkeit von der Frequenz

A.2 Prinzipieller Aufbau und Spezifikation des Sensorsystems

Das im Institut entwickelte analytische Mikrosystem auf der Basis von OFW-Bau-elementen ist wie folgt aufgebaut [76]:

Der Sensorkopf besteht aus dem radial aufgebauten Sensorarray mit 9 Oszillatorkammern, 8 Hochfrequenzmischern und der gesamten HF-Elektronik, sowie dem Sensordeckel mit der Gasanströmung der Sensoren, die zu einem einem hochfrequenzdichten Gehäuse verbunden werden. Die Thermostatisierung erfolgt über Peltierelemente. Der Leistungsbedarf des gesamten Sensorkopfes beträgt etwa 2 Watt, was einen netzunabhängigen Betrieb und damit beispielsweise Schadstoffmessungen in der Umwelt ermöglicht.

Im Elektronikmodul übergibt ein Zählerbaustein die Frequenzinformation der einzelnen Mischfrequenzen an die serielle Schnittstelle. Es enthält ferner die Treiber für die Ventile, die Spannungsversorgung für Sensorkopf und Pumpe, sowie die Temperaturregelung.

Der Fluidikaufbau enthält Gaspumpe, Ventile, Staub- und Aktivkohlefilter und Lüfter.

Den Systemträger stellt ein gerippter Kühlkörper dar, welcher die Peltierelemente und die Temperatursensoren für die Temperaturregelung des Sensorkopfes und des Kühlkörpers enthält.

Die Spezifikation des OFW-Sensorsystems ist in Tabelle 9 angegeben [76].

A.3 Massendurchflußregler

Die Dosierung des Stickstoffstroms erfolgte unter Verwendung von thermischen Massendurchflußreglern. In diesen durchströmt das Gas eine Meßkammer, in der sich eine Heizquelle mit konstanter Heizleistung und je einem vor- und nachgeschalteten Thermoelement befindet. Durch Messung der Temperaturdifferenz des strömenden Gases vor und nach der Heizquelle wird bei bekannter Wärmekapazität der Massenstrom bestimmt.

$$\Delta T = A \cdot P \cdot C_p \cdot \dot{m} \quad (15)$$

- ΔT = Temperaturdifferenz vor und nach der Heizquelle
- C_p = spezifische Wärmekapazität des Gases bei konstantem Druck
- P = Heizleistung
- \dot{m} = Massenstrom
- A = Proportionalitätskonstante

Thermische Massendurchflußregler haben aufgrund der oben beschriebenen Messung des Gasstroms den Vorteil, daß Schwankungen der Umgebungstemperatur kompensiert werden und somit konstante Massenströme unabhängig von Umgebungseinflüssen (Druck und Temperatur) eingestellt werden können.

Tabelle 10 enthält die vom Hersteller angegebenen Kenndaten.

Tabelle 9: Spezifikation des OFW-Sensorsystems

Sensorkopf:	
OFW-Sensoren:	9 Stück (8 Stück + 1 Referenz)
Versorgungsspannung:	10V, 150 mA
Mischfrequenzbereich:	50 Hz bis 2 MHz
Thermostatisierung:	
Temperatur Sensorkopf:	25°C ±0.5°C absolut
Regelungsart:	analoger PI-Regler
Regelschwankungen (1 min):	±0.01°C relativ
Stromaufnahme:	0 bis max. 3.5 A
Vorwärmzeit des Systems:	je nach Außentemperatur 5 bis 10 min
Fluidik:	
Filter 1:	Teflon-Membranfilter, 40 µm
Filter 2:	Aktivkohlefilter (grobe Körnung)
Ventil 1 und 2:	3-Wege-Miniatur-Ventile, 12 V
Gaspumpe:	Membranpumpe, max. 200 ml/min
Drosselventil zum Druckausgleich zwischen Meß- und Spülzyklus	
Elektronik:	
Eingangsspannungsbereich:	11 bis 14.5 V
Stromaufnahme ohne Thermostatisierung:	ca. 500 mA
Kontrollleuchten für Thermostatisierung, Ventile 1 und 2, Ventilator, Gaspumpe und Versorgungsspannungen	
bei unter 11 V: Low-Anzeige	
8-facher 24-Bit-Zählermodul (FPGA) mit RS232-Kommunikation	
Leistungstreiber für Ventile, Gaspumpe, Ventilator und Peltierelemente	

Tabelle 10: Kenndaten der Massendurchflußregler

Modell	5850E	5850TR
Regelgenauigkeit bzgl. des Endwertes	± 1%	± 1%
Reproduzierbarkeit bzgl. des Momentanwertes	± 0,25%	± 0,20%

A.3.1 Kalibrierung der Massendurchflußregler

Die Massendurchflußregler stellen in Abhängigkeit von der angelegten Spannung einen bestimmten Volumenstrom ein. Mit Hilfe von Potentiometern wurden die gewünschten Sollwerte als Prozentzahl vom Maximalwert der Spannung eingestellt, im entsprechenden Display wird die tatsächlich ausgegebene Spannung (Istwert) in Prozent vom Maximalwert angezeigt. Zwischen den Soll- und Istwerten und den Spannungssignalen besteht eine lineare Abhängigkeit:

- Sollwert:

$$U_i = a_{1,Soll} \cdot \dot{V}_i + a_{0,Soll} \quad (16)$$

- Istwert:

$$\dot{V}_i = a_{1,Ist} \cdot U_i + a_{0,Ist} \quad (17)$$

U_i	=	ausgegebene Spannung in Volt
\dot{V}_i	=	Volumenstrom in ml/min
$a_{0,s} , a_{1,s}$	=	Kalibrierkoeffizienten für den Sollwert
$a_{0,i} , a_{1,i}$	=	Kalibrierkoeffizienten für den Istwert

Die Kennlinien der Massendurchflußregler werden durch Geraden beschrieben. Bei der Kalibrierung werden im allgemeinen die Gleichungen 16 und 17 durch Bestimmung der Koeffizienten a_i den Kennlinien angenähert. Da im vorliegenden Fall die Einstellung jedoch nur nach dem angezeigten Istwert erfolgte, konnte die Kalibrierung der Sollwerte entfallen.

Zur Kalibrierung wurden die Massendurchflußregler an einen Blasenähler angeschlossen und am Potentiometer verschiedene Istwerte eingestellt. Die zugehörigen Volumenströme wurden bestimmt, indem die Zeit gemessen wurde, die eine Blase benötigte, um ein bestimmtes Volumen im Blasenähler zu überstreichen. Es wurde stets Stickstoff zur Kalibration verwendet. Die Messung erfolgte statistisch über den gesamten Arbeitsbereich des Reglers. Die gemessenen Volumenströme wurden auf nml/min normiert, indem sie über das ideale Gasgesetz auf Standardbedingungen ($p = 1013 \text{ mbar}$, 25°C) umgerechnet wurden.

Als Beispiel ist die so ermittelte Kennlinie für die Istwert-Kalibrierung eines Massendurchflußreglers mit einem Arbeitsbereich von 0 bis 2000 ml/min in Abbildung 49 gezeigt.

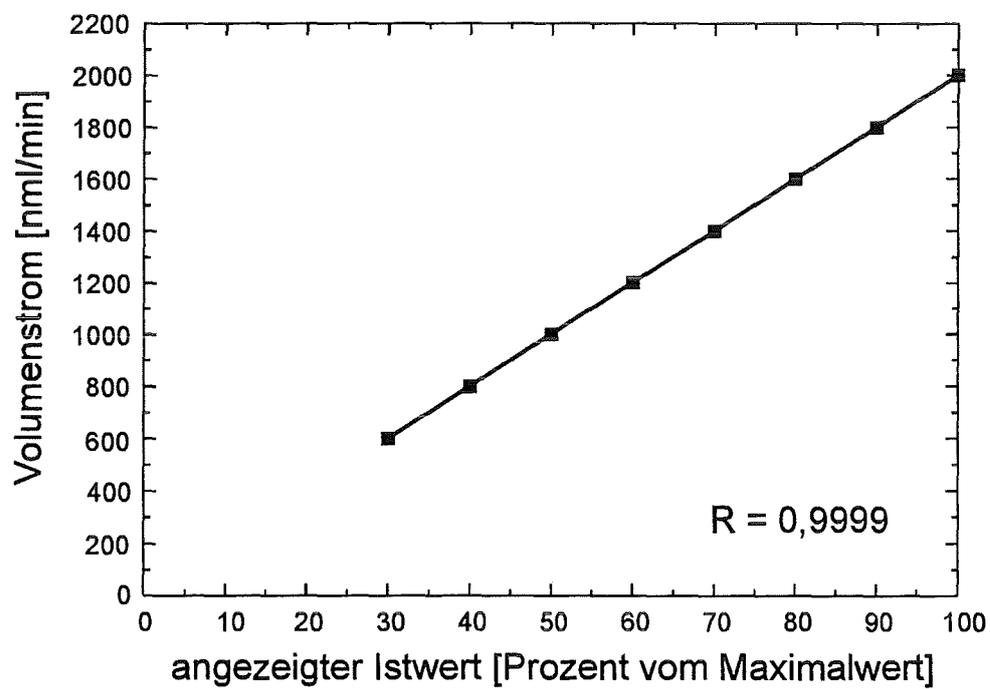


Abbildung 49: ermittelte Kennlinie eines Massendurchflußreglers mit einem Arbeitsbereich von 0 bis 2000 ml/min

A.4 Spezifikation der UV-Lampe

Zur UV-Vernetzung der Polysiloxane wurde das Gerät „Stratalinker UV Crosslinker“ Modell 2400 der Firma Stratagene eingesetzt.

Vom Hersteller werden folgende Kenndaten angegeben [72]:

Tabelle 11: Spezifikation der UV-Lampe

Hersteller:	Stratagene GmbH
Modell:	Stratalinker 2400 UV-Crosslinker
UV-Röhren:	5 Stück, je 15 Watt
Hauptemission:	365 nm
Gesamtausgangsleistung:	ca. 4000 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$
Bestrahlungsabstand:	ca. 24 cm

In Abbildung 50 ist die spektrale Verteilung der Bestrahlungsstärke dieses UV-Gerätes dargestellt.

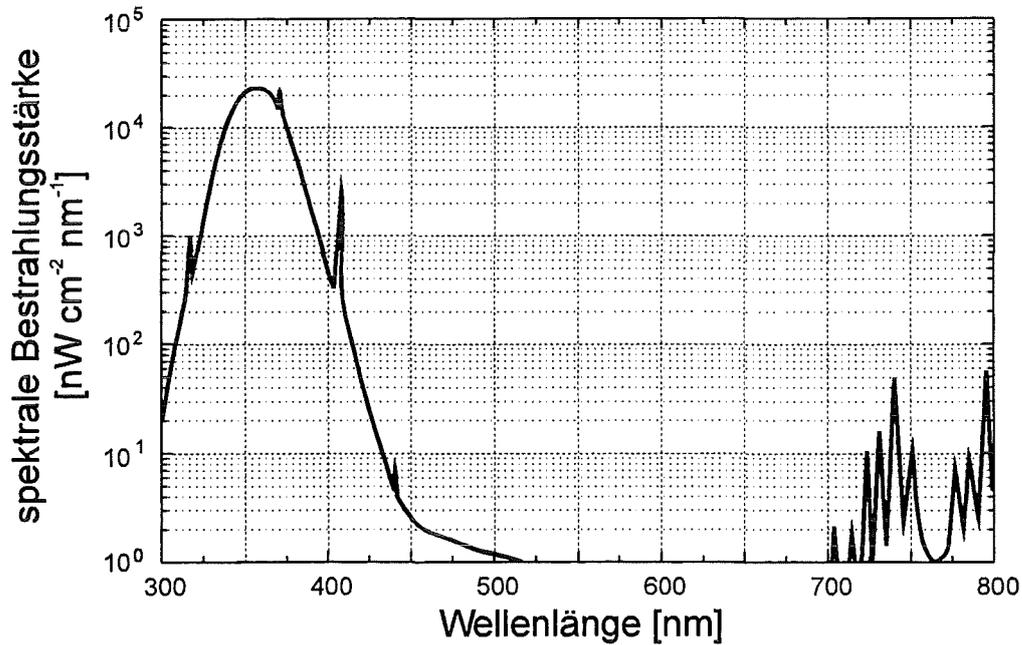


Abbildung 50: Spektrale Verteilung der Bestrahlungsstärke des UV-Gerätes

A.5 Transmissionseigenschaften der verwendeten Quarzglas-Scheibe

Abb. 51 zeigt die Transmission des in der Belichtungszelle verwendeten Quarzglases (Dicke: 3 mm) als Funktion der Wellenlänge. Aufgenommen wurde dies mittels eines UV-Spektrometers der Firma Varian (Cary 2400).

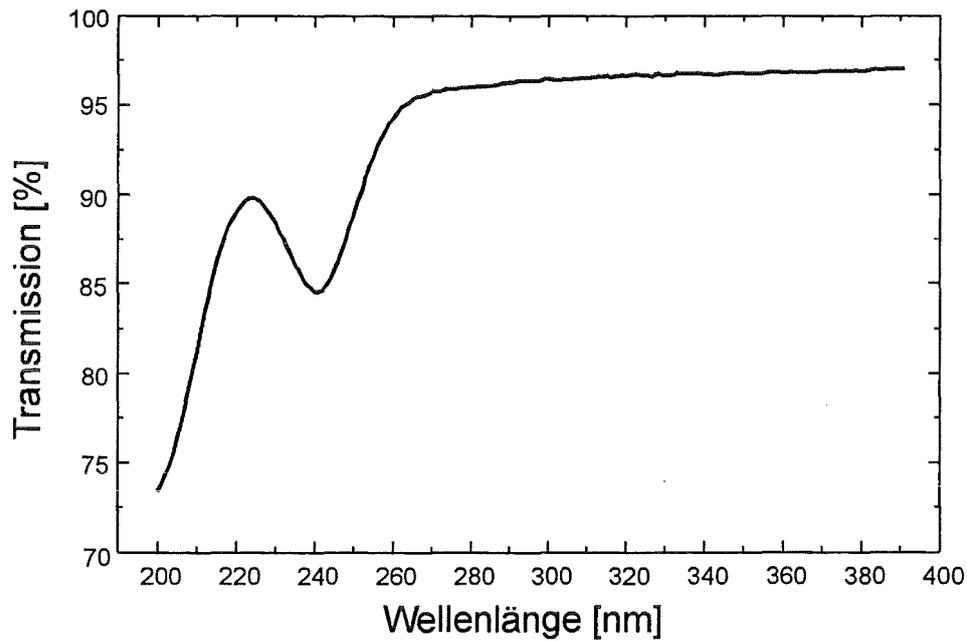


Abbildung 1: Transmissionseigenschaften der verwendeten Quarzglas-Scheibe im UV-Bereich

A.6 Verwendete Symbole

f_0	: Grundfrequenz des Oszillators
h	: Dicke der Beschichtung
k_1, k_2	: Materialkonstanten des piezoelektrischen Kristalls
m	: Massebelegung der Oberfläche
v_0	: Schallgeschwindigkeit der ungestörten Oberflächenwelle
v^{piezo}	: Schallgeschwindigkeit im piezoelektrischen Medium
A	: beladene Fläche / belegte Quarzoberfläche
C	: Elastizitätstensor
C_{steif}	: piezoelektrisch versteifter Elastizitätstensor
F	: äußere Kraft bzw. Biegemoment auf die Oberfläche
K	: piezoelektrischer Kopplungsfaktor
$K_{P/G}$: Verteilungskoeffizient Polymer/Gasphase
R	: Regressionskoeffizient
S	: Sensitivität bzw. Empfindlichkeit [Hz/ppm]
T	: absolute Temperatur des Substrats [K]
T_G	: Glasübergangstemperatur
U_i	: Spannung
\dot{V}_i	: Volumenstrom der Komponente i [ml/min]
ϵ	: Dielektrizitätskonstante (DK)
λ	: Schermodul der Beschichtung
μ	: Lamé-Konstante der Beschichtung
η	: Viskosität
ρ	: Dichte der Beschichtung
σ	: Standardabweichung
τ_{90}	: Zeitkonstante
Δf	: Verschiebung der Resonanzfrequenz
Δm	: Massezunahme durch Beladung des Kristalls mit Analyt
Δv	: Änderung der OFW-Schallgeschwindigkeit
DEAP	: 2,2-Diethoxyacetophenon
HF	: Hochfrequenz
IDT	: Interdigital Transducer
LSER	: Linear Solvation Energy Relationship
OFW	: Oberflächenwelle
PDMS	: Poly(dimethylsiloxan)
RW	: Rayleighwelle
SSBW	: Surface Skimming Bulk Wave
STW	: Surface Transverse Wave