

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6394

**Entwicklung eines Verfahrens zur
Stabilisierung von Polymerschichten
auf OFW-Sensoren
für die Analytik
von organischen Gasen**

U. Stahl

Institut für Instrumentelle Analytik

Von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
1999

Entwicklung eines Verfahrens zur Stabilisierung von Polymerschichten auf OFW-Sensoren für die Analytik von organischen Gasen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

von der Fakultät für Chemie

der

Universität Karlsruhe (TH)

angenommene

D I S S E R T A T I O N

von

Dipl.-Chem. Ullrich Stahl

aus Heidelberg

Dekan: Prof. Dr. W. Freyland

1. Gutachter: Prof. Dr. H.-J. Ache

2. Gutachter: Prof. Dr. H. Hippler

Tag der mündlichen Prüfung: 23.4.1999

Entwicklung eines Verfahrens zur Stabilisierung von Polymerschichten auf OFW-Sensoren für die Analytik von organischen Gasen

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines einfach durchzuführenden Beschichtungsverfahrens zur reproduzierbaren Herstellung von empfindlichen und alterungsstabilen Gassensoren auf der Basis von OFW-Bauelementen.

Zur reproduzierbaren Messung des Verhaltens der OFW-Sensoren auf unterschiedliche Analytgasen wurde eine Versuchsanlage, bestehend aus einer Gasmischanlage, einem Netzwerkanalysator und einem Gaschromatographen, aufgebaut. Die Steuerung der einzelnen Komponenten sowie die Erfassung der Meßsignale erfolgte zentral über einen Steuerrechner mittels eines eigens entwickelten Programms.

Mit Vorversuchen wurden unterschiedliche Einflüsse auf das Sensorverhalten überprüft. Es konnte gezeigt werden, daß kaum Unterschiede in der Sorptionsfähigkeit unterschiedlicher Analyte bei Verwendung von speziell aufgereinigten Polymeren mit enger Kettenlängenverteilung oder preiswerten technischen Polymeren auftreten. Bei Beschichtung von Sensorteilbereichen stellte sich heraus, daß nur ein vollständig und gleichmäßig beschichteter Sensor eine maximale Empfindlichkeit aufweist. Zur Beschichtungsoptimierung wurden unterschiedliche Beschichtungsverfahren miteinander verglichen. Eventuell auftretende Benetzungstörungen konnten durch Verwendung von physikalisch abbindenden Klebstoffen als Modellsubstanzen für bisher verwendete Sorptionspolymere eliminiert werden. Es stellte sich heraus, daß mittels Spincoating statt des bisher eingesetzten Sprühbeschichtungsverfahrens eine um den Faktor 3 bis 4 gesteigerte Empfindlichkeit der OFW-Sensoren zu erreichen ist.

Durch die Ergebnisse der Vorversuche konnte der weitere Verlauf der Arbeit eingegrenzt werden: das Beschichtungsverfahren sollte das Benetzungsverhalten der Sorptionspolymere verbessern und somit die Herstellung homogener und alterungsstabiler Polymerfilme auf dem Sensorsubstrat ermöglichen.

Zur Verbesserung der Schichthaftung wurde anfänglich ein Reinigungsschritt mittels eines RF-Plasmas eingesetzt, wodurch gewisse Erfolge erzielt wurden. Eine Steigerung der Benetzungsförderung durch Nachschalten einer in-situ Silanisierung im Vakuum konnte nicht nachgewiesen werden.

Mit der Plasmapolymerisation einiger ausgewählter organischen Gase sollte eine dünne Schicht auf dem Substrat abgeschieden werden, um eine Haftvermittlung zwischen der OFW-Oberfläche und dem Sorptionspolymer zu schaffen. Die aufpolymerisierten Filme wurden charakterisiert und deren sorptive Eigenschaften untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß die intrinsischen Spannungen der Plasmapolymere, welche sich in Rissen zeigten, den Einsatz als Haftvermittler verhinderten.

Mit der Gasphasenpolymerisation von p-Xylylen wurde schließlich ein Verfahren gefunden, die Benetzbarkeit des OFW-Substrates mit Sorptionspolymeren zu steuern. Durch Variation der Beschichtungsparameter konnten Sensoren reproduzierbar mit einem 50 nm dicken Parylenfilm belegt werden. Die Haftvermittlung der polymeren Zwischenschicht konnte an mehreren Sorptionspolymeren erfolgreich nachgewiesen werden.

Es konnte gezeigt werden, daß durch Einsatz der Parylenbeschichtung von Scherwellen-Bauelementen Love-Wellen angeregt werden, welche eine über fünffache Steigerung der Sensitivität der Sensoren erlaubten.

Als Resultat der Arbeit können durch Abscheidung eines dünnen Parylenfilms als Haftvermittler in Verbindung mit einem optimierten Spincoating-Verfahren Sorptionspolymere homogen und alterungsstabil auf dem OFW-Sensor abgeschieden werden.

Development of a method for stabilization of polymer films on SAW-sensors for analysis of organic gases

Summary

The aim of this work was the development of an easy coating procedure for a reproducible preparation of sensitive and non-aging gas sensors based on SAW-devices.

For reproducible measurements of the characteristics of SAW-sensors treated with different analyte gases a test facility consisting of a gas mixing system, a network analyzer and a gas chromatograph was set up. The control of each component as well as the measuring of the signals was achieved using a computer system and a program which was developed for this purpose.

Different influences on the sensor signal were checked in preliminary experiments. It was shown, that only negligible differences in sorptivity occur when comparing cheap polymers of technical grade and specially processed polymers with a small chainlength distribution. Partially coated sensor surfaces revealed, that a complete and homogeneous coating of the sensors is necessary for maximal sensitivity. To optimize the coating process several procedures were tested. To avoid wetting problems physically setting adhesives were used as model substances instead of commonly used sorption polymers. By using spincoating instead of earlier favoured spraycoating processes the sensitivity of the SAW-sensors could be enhanced by a factor of 3 to 4.

The above mentioned experiments provided a basis for the future work: The coating procedure should improve the wetting characteristics of the substrate to ensure the production of homogeneous and non-aging sorption polymer films.

Firstly a cleaning step using an RF-plasma was introduced for improvement of the layer adhesion, being half-way successful. An additional step using in-situ silanization in vacuo did not improve layer adhesion.

Plasmapolymerization of selected organic gases was used to deposit a thin organic layer to improve adhesion of the sorption polymers on the substrate surface. The polymerized films were characterized and their sorption properties analyzed. However the intrinsic strain of the plasma polymers lead to cracks in the layers rendering them unusable as adhesion promoters.

Finally, the use of the gas phase polymerization of p-xylylenes allowed the control of the wetting of the substrate with sorption polymers. The variation of deposition parameters made it possible to reproducibly coat sensors with a film thickness down to 50 nm. This adhesion promoting effect was shown for several sorption polymers.

Using the parylene-deposition process on SSBW-devices induces Love-waves. Therefore the sensitivity increased by a factor of five and more, compared to conventionally coated sensors without love-wave-induction.

As a result of this work sorption polymers can be deposited homogeneously and non-aging on SAW-sensors combining a thin layer of Parylene to promote adhesion and an optimized spincoating process.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2	Chemische Analytik mit Oberflächenwellen	4
2.1	Arten von akustischen Wellen	4
2.1.1	Rayleigh-Wellen	5
2.1.2	Horizontal polarisierte Scherwellen	5
2.1.2.1	Surface Skimming Bulk Waves	6
2.1.2.2	Transversale Oberflächenwellen	6
2.1.2.3	Love-Wellen	6
2.1.3	Plattenmoden	7
2.2	Piezoelektrizität	7
2.2.1	Einfluß der Piezoelektrizität auf die Schallgeschwindigkeit der Oberflächenwelle	8
2.3	Erzeugung von Oberflächenwellen	9
2.4	Chemische Sensorik mit piezoelektrischen Substraten	10
2.4.1	Meßprinzip	10
2.4.1.1	Verzögerungsleitung	11
2.4.1.2	Resonator	12
2.4.2	Beziehung zwischen der Änderung der Schallgeschwindigkeit und der Resonanzfrequenz	12
2.4.3	Einflüsse auf die OFW-Schallgeschwindigkeit	13
2.4.3.1	Temperatureinfluß	13
2.4.3.2	Elektrische Störung	14
2.4.3.3	Einfluß der Masse dünner Schichten und der elastischen Konstanten	15
2.4.4	Wechselwirkungen der Analyte mit den Sensorbeschichtungen	16
2.4.5	Anforderungen an die Beschichtungsmaterialien	16
2.4.6	Verteilungsverhalten der Analyten	17
3	Methoden	18
3.1	Funktion und Aufbau des SAGAS-Sensorsystems	18
3.2	Charakterisierung der verwendeten OFW-Bauelemente	18
3.2.1	Erläuterung wichtiger Meßgrößen	20
3.2.1.1	Phasenreserve	22
3.2.1.2	Signal-/Rauschverhältnis	22
4	Verfahren zur Modifikation der Sensoroberfläche	22
4.1	Silanisierung	22
4.1.1	Mechanismus	23
4.2	Plasmaverfahren	24

4.2.1	Definition des Begriffes „Plasma“	25
4.2.2	Einfluß der Anregungsfrequenz	26
4.2.3	Apparaturen zur Erzeugung von Niedertemperaturplasmen	27
4.3	Plasmareinigung	27
4.3.1	Mechanismus der Plasmareinigung	29
4.4	Plasmapolymerisation	30
4.4.1	Unterschiede zwischen der Plasmapolymerisation und den konventionellen Polymerisationsverfahren	31
4.4.2	Apparaturen zur Abscheidung von Plasmapolymeren	31
4.4.3	Mechanismus der Polymerisation	33
4.4.3.1	Erzeugung der Monomere	33
4.4.3.2	Der RSGP-Mechanismus	34
4.4.3.3	Einfluß der Ausgangsstoffe	35
4.4.3.4	Einfluß unterschiedlicher Polymerisationsrouten	36
4.4.3.5	CAP - Mechanismus der Plasmapolymerisation	38
4.4.3.6	Langzeiteffekte bei Plasmapolymeren	38
4.4.4	Eigenschaften der Plasmapolymere	39
4.4.5	Einsatzgebiete der Plasmapolymere	40
4.5	Parylene als Polymerinterface	41
4.5.1	Ausgangsstoffe	41
4.5.2	Beschichtungsprozeß	42
4.5.3	Mechanismus der Parylen-Polymerisation	43
4.5.4	Einfluß der Ceiling-Temperatur	45
4.5.5	Einsatz von Haftvermittlern	45
4.5.6	Tempern von Parylenfilmen	45
4.5.7	Eigenschaften der Parylen-Filme	46
4.5.8	Anwendungen für Parylene	46
4.6	Verfahren zur Beschichtung von OFW-Sensoren mit Sorptionspolymeren	47
4.6.1	Sprühbeschichtung	47
4.6.2	Tropfbeschichtung	47
4.6.3	Spincoating	47
5	Apparativer Teil	49
5.1	Mikroskopie-Verfahren	49
5.2	Schichtdickenmessung mit dem Profilometer	50
5.3	Der Netzwerk-Analysator	52
5.3.1	Kalibration des Netzwerk-Analysators	53

5.3.2	Meßwerterfassung mit dem Netzwerk-Analysator	53
5.4	Der Gaschromatograph	55
5.4.1	Modifizierung der GC-Beprobungseinheit	56
5.4.2	Kalibration des Gaschromatographen	57
5.5	Die Gasmischanlage	59
5.5.1	Aufbau der Gasmischanlage	59
5.6	Aufbau der Anlage zur Messung des Sensorverhaltens bei Analytbeprobung	60
5.7	Meßaufbau zur Erfassung der Sensorsignale	61
5.8	Automatisierte Messung mit dem GC	62
5.8.1	Versuchsdurchführung	63
6	Parameter zur Optimierung des Sensorverhaltens	65
6.1	Einfluß der Kettenlänge und Reinheit des Polymers auf die Sorption	65
6.2	Abhängigkeit der Alterung von der Kettenlängenverteilung des PIB	68
7	Einfluß der Schichtverteilung auf das Sensorverhalten	70
7.1	Vollständige Beschichtung des Sensors	71
7.2	Beschichtung der aktiven Strukturen	73
7.3	Beschichtung der passiven Strukturen	74
7.4	Einseitige Beschichtung der Sensoren	75
7.5	Vergleich der Signalintensitäten auf Beprobung	78
8	Einfluß der Abscheidungsmethode	80
8.1	Vergleich von Beschichtungsverfahren anhand von Klebstoffen als Modellsubstanzen	83
8.1.1	Auswahl und Normierung	84
8.1.2	Alterungseffekte	86
8.1.3	Vergleich von Beschichtungsverfahren	88
8.1.4	Vergleich der Empfindlichkeiten unterschiedlicher Beschichtungsverfahren	88
8.2	Klebstoffe als Sorptionspolymere	89
8.2.1	Vergleich von PIB mit dem Klebstoff Nr. 2 als Sorptionsschicht	91
8.2.2	Klebstoffe als Sorptionsschichten zur quantitativen Bestimmung zweier Analyte in Mischung	93
9	Plasmareinigung	97
9.1	Apparate	97
9.1.1	Experimente mit dem DC-Plasmareiniger	97
9.1.2	Experimente mit dem RF-Plasmareiniger	99
9.2	Veränderung der Hafteigenschaften von Sorptionspolymeren auf plasmagereinigten OFW-Bauelementen	100
9.2.1	Polyisobutylen	100

9.2.2	Polyepichlorhydrin	103
9.2.3	Resultate	105
10	Einsatz von Silanen als Haftvermittler	106
10.1	Auswahl eines geeigneten Silans	106
10.2	Behandlung von OFW-Sensoren mit DME-Silan	107
11	Plasmapolymerisation	111
11.1	Einleitung	111
11.2	Apparaturen zur Abscheidung von Plasmapolymeren	112
11.3	Charakterisierung der Anlagen:	113
11.3.1	Plastec Mikrowellen-Plasmareaktor	114
11.3.2	Harrick-RF-Plasmagenerator	114
11.4	Auswahl der Edukte zur Plasmapolymerisation	117
11.5	FTIR-PAS-Spektren der hergestellten Plasmapolymere	118
11.5.1	Plasmapolybutadien (PPB):	118
11.5.2	Plasmapolystyrol (PPS):	119
11.5.3	Plasma-Polyepichlorhydrin (PPECH):	121
11.5.4	Plasmapolymethan (PPM):	122
11.6	Alterungseffekte der hergestellten Plasmapolymere	123
11.6.1	Plasmapolybutadien	124
11.6.2	Plasmapolystyrol	124
11.6.3	Plasmapolyepichlorhydrin	125
11.6.4	Plasmapolymethan	126
11.7	Sorptionseigenschaften von PPS	126
11.8	Einfluß von Lösemitteln auf die Stabilität von Plasmapolymerfilmen	128
11.9	Resultate	129
12	Parylene als Haftvermittler	130
12.1	Optimierung der Beschichtung	130
12.2	Apparatur zur Parylenabscheidung	130
12.3	Versuchsdurchführung	131
12.4	Versuche	132
12.4.1	Zeitlicher Verlauf der Abscheidung	133
12.4.2	Zusammenhang zwischen vorgelegter Menge an Dimer und erhaltener Schichtdicke	135
12.4.3	Zusammenhang zwischen Dämpfung und Schichtdicke	136
12.4.4	Effekte durch Tempern von parylenbeschichteten Sensoren	137
12.4.5	Messung der Kontaktwinkel der verwendeten Parylene	138

12.4.6	Schutzwirkung vor korrosiven Einflüssen	140
12.4.7	Verhalten von Parylenfilmen auf Beprobung mit Analyten	141
12.4.8	Parylen als wellenführende Schicht	141
12.4.9	Einfluß des Parylenfilms auf die Benetzung mit Sorptionspolymeren	144
12.5	Resultate durch Einsatz von Parylen als polymere Zwischenschicht	146
13	Zusammenfassung	147
14	Literaturverzeichnis	149
15	Anhang	159
15.1	Herstellerverzeichnis und Spezifikationen	159
15.1.1	Meßgeräte	159
15.1.2	Gaschromatograph	159
15.1.3	Schichtdickenmeßgeräte	159
15.1.4	Beschichtungsapparaturen	160
15.1.5	Sonstiges	160
15.2	Meßwerterfassung	160
15.2.1	Hardware-Anforderungen	160
15.2.2	Bedienungselemente	160
15.2.3	Programm zur Meßwerterfassung	162
15.3	Charakterisierung des Klebstoffes Nr. 2 mittels NMR-Messungen	165
15.3.1	¹ H-NMR-Spektrum	166
15.3.2	¹³ C-NMR-Spektrum	167
15.4	IR-spektroskopische Charakterisierung der Parylene N und C	168
15.5	Abkürzungen und Symbole	169
15.5.1	Abkürzungen	169
15.5.2	Symbole	170

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Die fortschreitende Verschmutzung unserer Umwelt ist zu einem Problem geworden, welches nicht mehr ignoriert werden kann, seit die dadurch ausgelösten Effekte nachweisbare Auswirkungen auf die Gesundheit der Bevölkerung und den Lebensraum haben (z.B.: Waldsterben, Gefährdung des Trinkwassers). In internationalen Konferenzen werden Lösungen gesucht, um die Schadstoffemissionen auf globalem Niveau schrittweise zu senken. So ist beispielsweise durch das angestrebte internationale Verbot zur Herstellung von FCKW's eine Stagnation der Zerstörung der Ozonschicht und eine daran anschließende langsame Schließung des Ozonlochs zu erwarten.

In Deutschland ist durch den Gesetzgeber über die TA Luft genau festgelegt, welche Schadstoffemissionen von Gewerbebetrieben, wie auch von Privathaushalten tolerierbar sind. Zur Kontrolle der Einhaltung der gesetzlichen Grenzwerte ist man daher auf empfindliche Analysegeräte angewiesen.

Die Forschung auf dem Gebiet der Meßtechnik hat für die Analytische Chemie im Laufe der Jahre immer präzisere Meßgeräte hervorgebracht, mit denen immer geringere Nachweisgrenzen - zum Teil im Bereich einzelner Moleküle - erreicht werden. Die meisten Analysengeräte sind jedoch immer noch relativ groß, teuer und transportempfindlich und damit nicht für den mobilen Einsatz geeignet, weshalb sie hauptsächlich in großen Laboratorien betrieben werden. Außerdem erfordern sie eine regelmäßige Wartung und müssen ob ihrer Komplexität von intensiv geschultem und teurem Fachpersonal betrieben werden.

Der Trend der Analytischen Chemie geht inzwischen aufgrund der bei fallenden Nachweisgrenzen niedrigeren notwendigen Probenmengen von der Off-Line Messung in großen Zentrallabors weg hin zu kleineren, transportablen Meßgeräten, welche zur Vor-Ort Analytik eingesetzt werden können. Durch die räumlich nahe Probennahme wird der Zeitaufwand der Messung gering gehalten. Beispiele für solche Geräte sind tragbare Gaschromatographen und FTIR-Spektrometer. Ihre Analysenzeit liegt typischerweise bei wenigen Minuten.

Für Prozeßsteuerungsaufgaben oder zur raschen Detektion gefährlicher Stoffe in der Luft werden jedoch oftmals weit kürzere Meßzeiten gefordert, um die Reaktionszeiten klein zu halten. Solche Aufgaben können inzwischen von miniaturisierten chemischen Sensoren übernommen werden. Ein bekanntes Beispiel eines solchen miniaturisierten, schnellen Sensors für die Prozeßsteuerung findet Verwendung in der Autoindustrie. Ohne den Einsatz der inzwischen weitverbreiteten Lambda-Sonde ist die aktive Motorsteuerung mit nachgeschalteter katalytischer Abgasreinigung nicht denkbar (göp95).

Ein Chemosensor arbeitet nach dem gleichen Prinzip wie andere elektronische Sensoren, mit denen die Erfassung von Meßgrößen wie Temperatur, Druck, Leitfähigkeit, etc. erfolgt. Eine in diesem Fall chemische Meßgröße wird in ein elektrisches Signal umgesetzt, das ausgewertet werden kann.

Ein Bedarf an chemischen Sensoren besteht für vielfältige Anwendungen. Die Einsatzmöglichkeiten reichen von der Verfahrenstechnik über die Emissions- und Immissionskontrolle und die Arbeitsplatzüberwachung, die klinische Analytik und medizinische Diagnostik bis zum Kraftfahrzeug- und Haushaltsbereich. Angestrebt wird eine einfache Handhabung des Gerätes am Einsatzort bei kleinen Abmessungen und geringen Herstellungskosten.

Die Entwicklung der dazu notwendigen Chemosensoren orientiert sich am „idealen Sensor“. Dieser weist eine selektive Reaktion auf nur einen Analyten und damit keine Querempfindlichkeit, eine hohe Empfindlichkeit, schnelles Ansprechverhalten, sowie eine gute und vor allem schnelle Reversibilität auf. Neben einer guten Reproduzierbarkeit der Meßwerte zeichnet sich ein idealer Sensor auch durch eine exzellente Langzeitstabilität aus. Aus wirtschaftlicher Sicht sollte er kostengünstig zu fertigen sein und einfach durchzuführende Echtzeitmessungen ermöglichen.

Durch die Entwicklung von Chemosensoren auf der Basis von massesensitiven elektroakustischen Bauteilen kommt man diesem Ideal schon sehr nahe. Bei diesen Bauteilen, welche eigentlich für die Realisierung einer miniaturisierten Filtertechnik in elektronischen Hochfrequenz-Schaltungen (10 MHz - 2 GHz) entwickelt wurden, wird der normalerweise sorgfältig vermiedene Effekt der Empfindlichkeit dieser Bauteile auf Masseänderungen ausgenutzt. Für den Einsatz als Chemosensoren werden diese Bauelemente mit einer chemisch selektiven Beschichtung versehen und als frequenzbestimmendes Glied in einer Oszillatorschaltung eingesetzt. Durch Wechselwirkung der selektiven Schicht mit dem nachzuweisenden Stoff kommt es zu einer Beeinflussung der akustischen Eigenschaften des Bauteils und somit zu einer Veränderung der Resonanzfrequenz des Oszillatorschaltkreises. Über dieses Meßprinzip kann so eine chemische Einflußgröße in ein meßbares elektrisches Signal umgewandelt werden. Ein nicht zu unterschätzender Vorteil dieser Meßmethode besteht darin, daß die anfallenden Frequenzänderungen im Vergleich zu anderen Meßprinzipien auf eine recht einfache Weise sehr präzise und störungsfrei meßbar sind.

Für die Entwicklung von Chemosensoren auf der Basis akustischer Wellen werden weltweit in verschiedenen Arbeitsgruppen unterschiedliche Bauteile zur Messung in gasförmigen und flüssigen Medien eingesetzt (har95). So finden Oberflächenwellenbauelemente des Rayleigh-Typs (woh79, ami82, yuq94, hoy98), transversale Oberflächenwellen (tho86,bae92), Love-Wellen (kov94, hau94, du96, har96, giz97), wie auch Schwingquarze (sau59, fin98, ged94, kim97, lu95, mat96) und seltener akustische Plattenmoden (jos88, mar89, and92, dej95) Verwendung.

Durch Einsatz von polymerbeschichteten Oberflächenwellenbauelementen werden Sensoren erhalten, welche eine hohe Empfindlichkeit auf Masseänderungen durch Sorption organischer Gase, ein rasches Ansprechverhalten, sowie schnelle Reversibilität und eine gute Reproduzierbarkeit der Meßwerte aufweisen. Eine selektive Reaktion auf einen bestimmten Analyten wird durch Einsatz mehrerer mit unterschiedlichen Materialien beschichteten Sensoren erreicht. Bei Verwendung kommerziell erhältlicher, in Massenproduktion gefertigter Bauteile ist auch die kostengünstige Herstellung der massesensitiven Chemosensoren gewährleistet.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, ein universell anwendbares Verfahren zu entwickeln, um zum einen die bisher unzureichende Langzeitstabilität und zum anderen die Empfindlichkeit der polymerbeschichteten Oberflächenwellensensoren zu verbessern.

Zur Charakterisierung des Sensorverhaltens wurde eine Meßapparatur aufgebaut, welche eine reproduzierbare Durchführung der Messungen erlaubte. Der erste Teil der Arbeit beschäftigt sich mit Untersuchungen zur Aufdeckung der Ursachen der mangelnden Langzeitstabilität der verwendeten Sensoren und der relevanten Parameter zur Verbesserung der Sensorempfindlichkeit. Den daran anschließenden Schwerpunkt der Arbeit bildet die auf die gewonnenen Erkenntnisse aufbauende Modifikation der Oberflächeneigenschaften der OFW-Sensoren zur Stabilisierung der abgeschiedenen Sorptionspolymerschichten.

Abschließend werden die erzielten Verbesserungen den Resultaten konventioneller Beschichtungsverfahren gegenübergestellt.

2 Chemische Analytik mit Oberflächenwellen

Bei akustischen Oberflächenwellen (OFW; Surface Acoustic Waves, SAW) handelt es sich um Schallwellen, die sich bevorzugt an der Oberfläche eines Festkörpers ausbreiten. Mathematisch werden Oberflächenwellen von Volumenwellen unendlich ausgedehnter homogener und isotroper Festkörper abgeleitet. Durch Einführung der freien Oberfläche als Randbedingung und damit der Annahme einer Kräftefreiheit außerhalb des Festkörpers gelangt man zu den Oberflächenwellen. Mit der Einführung weiterer Randbedingungen werden zusätzlich noch Effekte anisotroper, piezoelektrischer Substrate, sowie Störungen, wie sie beispielsweise durch dünne Beschichtungen der Substratoberfläche auftreten, berücksichtigt. (rap91, far92, bar98).

Die Ausbildung von Oberflächenwellen auf festen Körpern beruht darauf, daß diese Körper an ihrer Oberfläche kleinere Rückstellkräfte aufweisen, als im Inneren. Infolgedessen ist die Schallgeschwindigkeit an der Oberfläche geringer als innerhalb des Festkörpers. Somit werden die Oberflächenwellen in der Oberfläche des Substrates geführt und deren Umwandlung in eine Volumenwelle verhindert (rap91).

Bereits im Jahr 1885 sagte Lord Rayleigh die Existenz von Oberflächenwellen voraus (ray85), welche später in Form von Erdbebenwellen nachgewiesen werden konnten. Für die technische Anwendung wurden Oberflächenwellen erst interessant, als es Firestone und Frederick 1946 gelang, Oberflächenwellen des „Rayleigh“-Typs auf kristallinen Substraten zu erzeugen (fir46). Mit der Entwicklung des interdigitalen Transducers (IDT) ermöglichten White und Volltmer schließlich die einfache Anregung von Oberflächenwellen auf piezoelektrischen Substraten (whi65). Seitdem erfolgte die Etablierung von Oberflächenwellen-Bauteilen bei vielen technischen Anwendungen, vor allem jedoch in der Elektronik. Sie ermöglichen beispielsweise die Konstruktion von schmalbandigen Filtern auf kleinstem Raum (z.B. Garagentüröffner, Radarempfänger) und damit erst den Aufschwung der modernen mobilen Kommunikationsgeräte.

2.1 Arten von akustischen Wellen

Je nach verwendetem Substratmaterial und Kristallschnitt können unterschiedliche Arten akustischer Wellen angeregt werden, welche sich nach den einzelnen Randbedingungen und der Richtung der Auslenkungskomponente einteilen lassen. In Abb. 2-1 sind die zwei hauptsächlich unterschiedlichen Oberflächenwellenarten schematisch dargestellt.

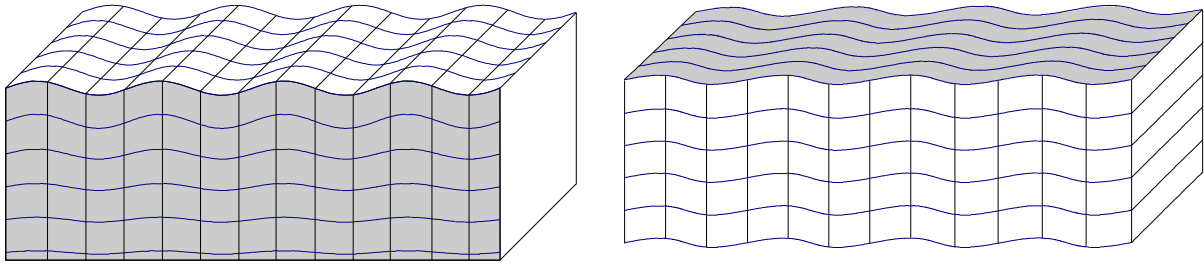


Abb. 2-1: Schematische Darstellung der Teilchenauslenkung durch Anregung von Rayleigh-Wellen (links), bzw. horizontal polarisierten Scherwellen (rechts).

Bei den Rayleigh-Wellen erfolgen die Teilchenverschiebungen innerhalb der Papierebene, bei den horizontal polarisierten Scherwellen (HPSW) dagegen verläuft die Auslenkungskomponente senkrecht dazu, also parallel zur Oberfläche des Substrates.

2.1.1 Rayleigh-Wellen

Dieser Typ von Oberflächenwelle, welcher nur auf der freien Oberfläche elastischer isotroper Festkörper vorkommt, wurde erstmals 1885 von Lord Rayleigh beschrieben und daher Rayleigh-Wellen genannt (ray85).

Die Intensität der Auslenkungskomponenten nimmt mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche exponentiell ab (s. Abb. 2-1). Deshalb liegt die Eindringtiefe von Rayleigh-Wellen in das Innere von Festkörpern in etwa in der Größenordnung von einer Wellenlänge. An der Substratoberfläche verhält sich ein Rayleigh-Wellen-Bauteil aufgrund der fehlenden Rückstellkräfte akustisch weicher und weist dadurch eine geringere Schallgeschwindigkeit auf, als das Innere des Festkörpers. Dadurch ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit von Rayleigh-Wellen im allgemeinen etwa 10 % langsamer als die langsamste Volumenwelle, wodurch die Welle an der Substratoberfläche geführt wird.

Aufgrund der Konzentration der eingespeisten Wellenenergie an der Bauteiloberfläche und der Auslenkungskomponente in den freien Raum werden Rayleigh-Wellen durch eine Beschichtung der Oberfläche, bzw. durch Betrieb des Bauteils in einer Flüssigkeit stark gedämpft.

2.1.2 Horizontal polarisierte Scherwellen

Wie in Abb. 2-1 gezeigt, unterscheiden sich horizontal polarisierte Scherwellen von den Rayleigh-Wellen dadurch, daß ihre Auslenkungskomponente nicht in den freien rückstellfreien Raum zeigt, sondern parallel zur Substratoberfläche und senkrecht zur Ausbreitungsrichtung verläuft. Wird ein solcher Scherwellentyp in Bauteilen angeregt, welche in Flüssigkeiten betrieben werden, kommt es daher kaum zur Auskopplung der Wellenenergie und somit zu nur geringen Energieverlusten.

Je nach Ausbreitungsmedium an der Bauteiloberfläche lassen sich horizontal polarisierte Oberflächenwellen in verschiedene Untertypen einteilen.

2.1.2.1 Surface Skimming Bulk Waves

Auf freien, rein elastischen und isotropen Festkörperoberflächen werden horizontal polarisierte Scherwellen auch als „Surface Skimming Bulk Waves“ (SSBW) bezeichnet. Bei diesem Wellentyp handelt es sich um horizontal polarisierte, transversale Volumenwellen. Diese verlaufen bei SSBWs jedoch nicht ausschließlich an der Oberfläche, sondern wandern mit zunehmender Ausbreitung immer weiter in das Substrat hinein und konvertieren auf diese Weise zu Volumenwellen. Durch die zunehmende Verteilung der Wellenenergie in tiefere Schichten erleidet der an der Oberfläche verbleibende Wellenanteil eine im Vergleich zu Rayleigh-Wellen höhere Wegstreckendämpfung. Technisch wird dieser Effekt durch kürzere Laufstrecken ausgeglichen. Die geringe Energiedichte macht SSBW-Bauteile allerdings auch unempfindlicher gegen Störungen an der Oberfläche und ermöglicht somit die Herstellung von robusten und langzeitstabilen Bauelementen (lew77). Wegen ihrer im Vergleich zu Rayleigh-Wellen höheren Ausbreitungsgeschwindigkeit lassen sich mit SSBW-Bauelementen auch höhere Resonanzfrequenzen erzielen (fro84).

2.1.2.2 Transversale Oberflächenwellen

Das allmähliche Abtauchen der SSBW in das Substrat kann durch das Aufbringen einer periodisch unterbrochenen metallischen Streifenstruktur an der Oberfläche verhindert werden (tho86, bae92). Diese Streifenstrukturen, welche die gleiche Periodizität wie die Interdigitaltransducer aufweisen, werden „Massegitter“ genannt. Durch die Massebeladung und die dadurch verursachte kleinere Wellengeschwindigkeit wird die SSBW an der Oberfläche verlangsamt und auf diese Weise an der Oberfläche gehalten. Der Einfluß des regelmäßigen Massegitters übt zusätzlich eine frequenzselektierende Wirkung auf die SSBW aus, indem nur Wellenlängen mit gleicher Periodizität wie das Massegitter an der Oberfläche gebunden werden (flo87).

Der durch diese Maßnahme erzeugte Wellentyp wird als transversale Oberflächenwelle (Surface Transverse Wave, STW) bezeichnet. Das Einsatzgebiet von STW-Bauelementen sind Anwendungen, in welchen eine sehr geringe Laufstreckendämpfung (vgl. Rayleigh-Wellen) mit einer geringen Empfindlichkeit gegenüber Störungen an der Oberfläche (z.B. Verschmutzungen, zusätzliche dünne Beschichtung) gefordert wird.

2.1.2.3 Love-Wellen

Außer durch das Aufbringen eines Massegitters kann das Abtauchen der SSBW in das Substratinnere auch durch eine dünne Beschichtung der Oberfläche verhindert werden. Allerdings muß zur Ausnutzung dieses Effekts die Ausbreitungsgeschwindigkeit der akustischen Welle in dieser Beschichtung kleiner sein, als an der Bauteiloberfläche. Mit Hilfe dieser Verringerung der Schallgeschwindigkeit wird die Welle in der aufgetragenen dünnen Schicht geführt. Liegt die Dicke der homogenen Schicht in der Größenordnung der geführten Wellenlänge, so entsteht eine Eigenresonanz in der Schicht, wodurch die OFW-Energie in dieser Schicht konzentriert wird. Dadurch entsteht ein neuer Oberflächenwellentyp, den man als Love-Welle bezeichnet (aul76, aul79, jos82, wil81). Die Bezeichnung geht dabei auf deren Entdecker A.E.H. Love zurück, der diesen Wellentyp bei horizontal polarisierten Erdbebenwellen beobachtete (lov11).

2.1.3 Plattenmoden

Werden mechanische Wellen auf dünnen, isotropen Festkörpern (Platten) angeregt, deren Dicke in der Größenordnung der erzeugten Wellenlänge liegt, sind die entstehenden Wellentypen nicht mehr eindeutig als Oberflächenwellen oder Volumenwellen klassifizierbar. Sie werden daher „akustische Plattenmoden“ genannt (Acoustic Plate Mode, APM). In diesen dünnen piezoelektrischen Platten ist die akustische Energie hauptsächlich im Inneren des Substrates konzentriert (jos85, mar89). Die Wellenausbreitung findet dabei durch vielfache Reflektionen zwischen der Ober- und Unterseite der Platte statt. Dadurch wird das gesamte Substrat von der akustischen Resonanz erfaßt.

Es lassen sich zwei Schwingungsmoden unterscheiden: Zum einen findet man symmetrische Moden - entsprechende Bauteile werden als Dickenschwinger bezeichnet. Bei Vorliegen von antisymmetrischen Schwingungen erhält man dagegen sogenannte Biegeschwinger. Wird die Schichtdicke des Substrates allerdings immer weiter bis in den Bereich weniger μm verkleinert, so wird ein weiterer Wellentyp erzeugt, der als „Flexural Plate Wave“ (FPW) bezeichnet wird (whi87).

Ein weiterer Spezialfall von Platten-Moden ist der Dickenschwinger. Bei diesem Wellentyp verschieben sich die beiden Plattenoberflächen parallel zueinander, wobei die Plattendicke kaum beeinflußt wird. Die erzeugte Wellenlänge beträgt das Doppelte der Plattendicke (sau59). Dickenschwinger werden im technischen Bereich oft als Schwingquarze eingesetzt. Außer zur Stabilisierung von Oszillatoren dienen sie beispielsweise zur Schichtdickenbestimmung bei Sputterprozessen oder als Mikrowaage zur Bestimmung kleinster Stoffmengen (nie94).

2.2 Piezoelektrizität

Am einfachsten gelingt die Erzeugung von Oberflächenwellen und Plattenmoden durch Verwendung von piezoelektrischen Substraten. Unter Einwirkung mechanischer Kräfte auf ausgezeichnete Kristallflächen eines piezoelektrischen Kristalls, wie Druck, Zug oder Torsion kommt es zur Verschiebung der einzelnen Ladungsschwerpunkte und damit zur elektrostatischen Aufladung zweier gegenüberliegender Flächen des Kristalls (hal85). Der Kristall wird zu einem makroskopisch meßbaren Dipol. Entdecker des piezoelektrischen Effekts waren 1880 die Brüder Jacques und Pierre Curie (cur80). Letzterer entdeckte zusammen mit J. Lippmann im Jahre 1881 die Umkehrung dieses Effekts, welcher Piezorestriktion genannt wird (lip81). Bei dieser inversen Piezoelektrizität erfolgt durch Anlegen eines elektrischen Feldes eine dazu proportional verlaufende mechanische Verzerrung des piezoelektrischen Kristalls. Durch Anlegen von elektrischen Wechselfeldern können an piezoelektrischen Substraten abwechselnde Kompression und Dilatation und damit mechanische Schwingungen ausgelöst werden.

Piezoelektrizität tritt nur bei Kristallen auf, die eine oder mehrere polare Achsen, jedoch kein Inversionszentrum aufweisen, wobei ein gewisser Anteil an ionischer Bindung vorliegen muß. Beispiele sind Quarz, Bariumtitanat, Zinkblende, Turmalin, Weinsäuresalze, Lithiumsulfat und -niobat, wie auch polarisierte Polymere (PVC, Polyvinylidenfluorid, etc.) (her93). Die ersten piezoelektrischen Bauelemente basierten auf Quarz, da sich dieses Material durch außerordentlich gute mechanische Stabilität, geringe Dämpfungseffekte und eine geringe Temperaturabhängigkeit des Piezoeffektes auszeichnet. Aufgrund der Anisotropie sind jedoch nicht alle Kristallschnitte für beliebige Anwendungen geeignet. Zur Erzielung bestimmter Eigenschaften wie beispielsweise einer minimalen Temperaturabhängigkeit der Resonanz-

frequenz (s. Kap. 2.4.3.1) werden bestimmte Schnitte bevorzugt. Gerade in jüngerer Zeit gewinnen auch Einkristalle aus Lithiumtantalat und -niobat als Substrate für akustische Bauelemente an Bedeutung.

Wegen der Fähigkeit von Piezokristallen, äußere Kräfte in Spannungen wie auch Spannungen in mechanische Kräfte umzuwandeln, werden sie in Kraft-, Druck- und Beschleunigungsmeßgeräten, zur Hochspannungserzeugung in Zündgeräten, sowie zur Ultraschallerzeugung in der medizinischen Diagnostik und der zerstörungsfreien Werkstoffprüfung eingesetzt.

2.2.1 Einfluß der Piezoelektrizität auf die Schallgeschwindigkeit der Oberflächenwelle

Die Erzeugung von akustischen Oberflächenwellen erfolgt im allgemeinen auf piezoelektrischen Materialien. Wird an ein einkristallines piezoelektrisches Substrat ein elektrisches Feld angelegt, reagiert dieses mit einer mechanischen Deformation. Umgekehrt kann durch die Einwirkung von Kräften in Piezokristallen ein elektrisches Feld erzeugt werden (s. Kap. 2.4.3.2). Über diesen Effekt sind daher die akustische Oberflächenwelle und das elektrische Feld miteinander gekoppelt. Diese Kopplung hat einen direkten Einfluß auf die Schallgeschwindigkeit der Welle, weil das mitgeführte elektrische Feld eine „piezoelektrische Versteifung“ der Oberfläche bewirkt, wodurch es zu einer leichten Erhöhung der Schallgeschwindigkeit im piezoelektrischen Kristall kommt (rap91).

Die Stärke der Kopplung zwischen dem elektrischen Feld und der mechanischen Deformation wird durch den dimensionslosen Kopplungsfaktor K beschrieben. Die resultierende Schallgeschwindigkeit im piezoelektrischen Kristall ist von der Oberfläche des Substrates abhängig und wird mit Gleichung 2-1 beschrieben:

$$v_{piezo} = \sqrt{\frac{C_{steif}}{\rho}} \quad (2-1)$$

mit

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

v_{piezo} = Schallgeschwindigkeit im piezoelektrischen Medium

ρ = Massendichte des piezoelektrischen Substrats

C = Elastizitätstensor

C_{steif} = piezoelektrisch versteifter Elastizitätstensor

K = piezoelektrischer Kopplungsfaktor

Je größer der Kopplungsfaktor K und damit die Kopplung zwischen mechanischen und piezoelektrischen Größen ist, desto größer wird C_{steif} und auf diese Weise auch die Erhöhung der Schallgeschwindigkeit im piezoelektrischen Medium. Im Gegensatz zu Volumenwellen kann der Kopplungsfaktor bei Oberflächenwellen nicht direkt berechnet werden. Er wird vielmehr über die relative Änderung der Schallgeschwindigkeit der Oberflächenwelle, die durch den piezoelektrischen Effekt ausgelöst wird, definiert (whi70):

$$\frac{K^2}{2} = \frac{\Delta v}{v_0} \quad (2-3)$$

Die auf diese Weise ermittelten Kopplungsfaktoren variieren für unterschiedliche Substrate und Kristallschnitte, sind jedoch im allgemeinen recht klein.

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

Tab. 2-1: Kopplungsfaktoren und Eigenschaften verschiedener in der OFW-Technik verwendeter Substrate und Kristallschnitte.

In Tab. 2-1 sind Kopplungsfaktoren und einige wichtige Eigenschaften für verschiedene in der Oberflächenwellentechnik verwendete piezoelektrische Substrate und Kristallschnitte zusammengestellt.

2.3 Erzeugung von Oberflächenwellen

Zur Erzeugung akustischer Oberflächenwellen verwendet man im allgemeinen piezoelektrische Materialien, welche durch Anlegen einer hochfrequenten elektrischen Wechselspannung periodisch verformt werden. Durch diese Deformationen des Substrates werden akustische Wellen abgestrahlt. Zur Einkopplung des elektrischen Wechselfeldes werden Interdigitaltransducer eingesetzt, welche man sich anschaulich als zwei gegenüberliegende, kammartig ineinandergreifende Metallelektroden vorstellen kann (s. Abb. 2-5). Diese Strukturen werden mittels eines photolithographischen Verfahrens auf die in Scheiben geschnittenen und polierten Einkristalle aufgebracht und bestehen aus Gold oder Aluminium in einer Schichtdicke zwischen 50 und 200 nm. Über metallische Flächen am Rand des Bauteils sind alle Fingerstrukturen eines Kammes leitend miteinander verbunden. Der Kontakt zu den Bauteilanschlüssen erfolgt über dünne Bonddrähte, welche mittels Ultraschallbondverfahren befestigt werden. Durch Anlegen einer hochfrequenten Wechselspannung wird zwischen den gegensätzlich gepolten Wandlerfingern ein elektrisches Wechselfeld und damit eine periodische Verzerrung der piezoelektrischen Substratoberfläche erzeugt (s. Abb. 2-2).

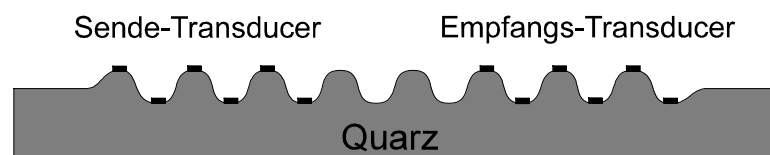


Abb. 2-2: Erzeugung einer Oberflächenwelle durch Anlegen einer Wechselspannung an den IDT's.

Durch die permanente Umpolung des Wechselfeldes erfolgt die Abstrahlung der Oberflächenwelle.

2.4 Chemische Sensorik mit piezoelektrischen Substraten

Die Verwendung von piezoelektrischen Materialien als massesensitive Sensoren geht auf die Arbeiten von Sauerbrey zurück. Dieser benutzte erstmals 1959 eine Schwingquarzplatte, welche zu einer Dickenscherschwingung angeregt wurde, um die Masse einer auf dieser Platte aufgetragenen Beschichtung zu messen (Quarzmikrowaage) (sau59). Indem King 1964 das piezoelektrische Substrat eines Schwingquarzes mit einer gassensitiven Beschichtung belegte, entwickelte er den ersten auf diesem Meßprinzip basierenden gravimetrischen Gassensor (kin64). Der Einsatz der später entwickelten Oberflächenwellenbauelemente als Gassensoren geht auf Wohltjen zurück, der diese Meßtechnik seit 1979 untersucht (woh79). Diese eigentlich als miniaturisierte Hochfrequenzfilter entwickelten OFW-Bauelemente finden in zunehmendem Maße auch als chemische und biochemische Sensoren Interesse (wen89, kon93, ged94, rap95, bar98, bar98a). Als Sensoreigenschaft wird das massesensitive Verhalten solcher Bauteile ausgenutzt, indem eine auf den zu erfassenden Stoff selektive Beschichtung aufgebracht wird und das Bauteil das frequenzbestimmende Element eines Oszillatorschwingkreises bildet.

2.4.1 Meßprinzip

In Abb. 2-3 ist schematisch der Aufbau eines OFW-Bauelements und der in der Arbeitsgruppe verwendete elektronische Aufbau zum Betrieb eines Oszillatorschaltkreises gezeigt.

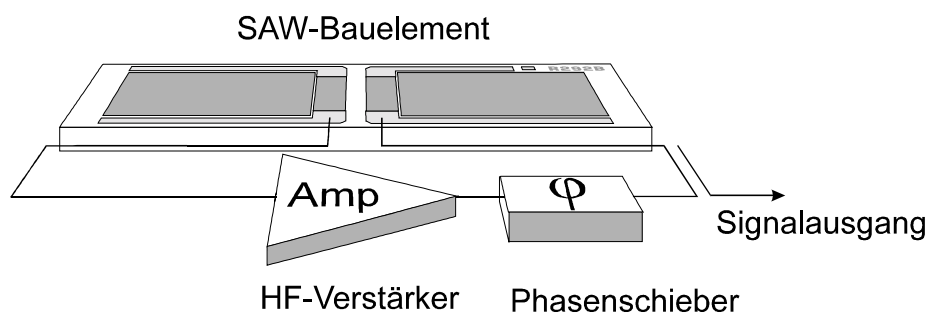


Abb. 2-3: Schematischer Aufbau des Oszillatorschaltkreises mit OFW-Bauelement, Verstärker und Phasenschieber.

Auf dem piezoelektrischen Substrat des Bauelements sind Interdigitaltransducer aufgebracht. Durch eine angelegte hochfrequente Wechselspannung wird der Sendetransducer zu Schwingungen angeregt. Die dadurch entstehende Oberflächenwelle läuft über das Substrat und wird durch den Piezoeffekt im Empfangstransducer wieder in ein elektrisches Wechselfeld verwandelt (s. Kap. 2.2). Das elektrische Signal wird über einen Verstärker, der die aus der Dämpfung der akustischen Welle entstandenen Verluste ausgleicht, und einen einstellbaren Phasenschieber wieder in die Sendetransducer eingespeist. Dadurch kommt es im Schwingkreis zu einer Oszillation mit einer spezifischen Resonanzfrequenz, die aus der Laufzeit der akustischen und elektrischen Welle resultiert. Diese Frequenz wird als Meßsignal aus der Schaltung ausgekoppelt.

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Oberflächenwelle ist von der Beschaffenheit der Oberfläche abhängig. Wird das piezoelektrische Substrat mit einer dünnen, selektiven Beschichtung belegt, so bewirkt dies eine Änderung der Schallgeschwindigkeit (s. Kap. 2.4.3.3) und damit der Resonanzfrequenz des Oszillatorschaltkreises (s. Abb. 2-4).

Bei Beprobung des beschichteten Bauelements mit Analyten kommt es zu einer Sorption des Analyten in der Schicht und damit zu einer weiteren Massebelegung des Bauteils. Diese bewirkt wiederum eine Änderung der Schallgeschwindigkeit, was in einer meßbaren Veränderung der Oszillatorfrequenz resultiert. Da Frequenzen sehr genau gemessen werden können, sind auf diese Weise schon sehr geringe Änderungen der Massebeladung des Oberflächenwellenbauteils detektierbar.

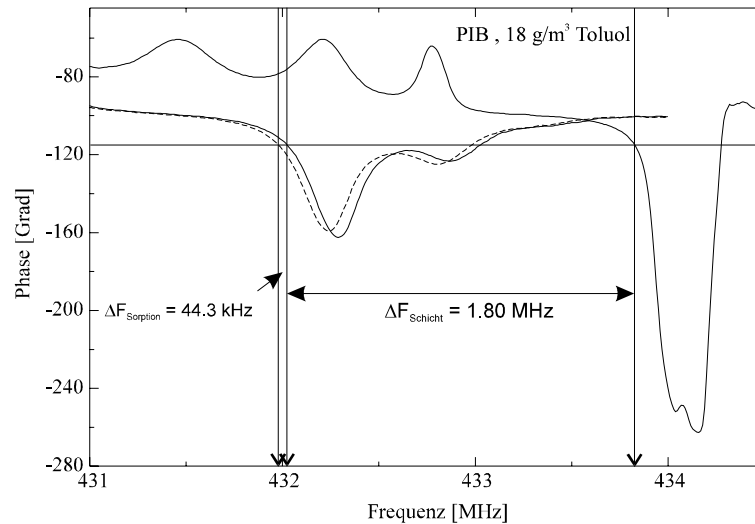


Abb. 2-4: Durch Beschichtung ($\Delta F = 1.80$ MHz) bzw. durch Analytbeprobung ($\Delta F = 44.3$ kHz) verursachte Verschiebung der Resonanzfrequenz. Die Aufnahme der Phasenkurve des OFW-Bauteils erfolgte mit einem Netzwerk-Analysator. Der Phasenpunkt von -115 Grad, bei dem die Oszillatorschaltung betrieben wird und die Auswertung der Frequenzdifferenzen erfolgt, ist im Schaubild eingezeichnet.

2.4.1.1 Verzögerungsleitung

Bei den OFW-Bauelementen existieren zwei hinsichtlich der Transduceranordnung unterschiedliche Bauformen: Verzögerungsleitungen und Resonatoren. Die prinzipiell einfacher aufgebauten Verzögerungsleitungen (Delay Lines) enthalten auf der Substratoberfläche einen Sendetransducer und nach einer gewissen Laufstrecke einen Empfangstransducer mit dem gleichen Strukturabstand wie der Sende-IDT (s. Abb. 2-5).

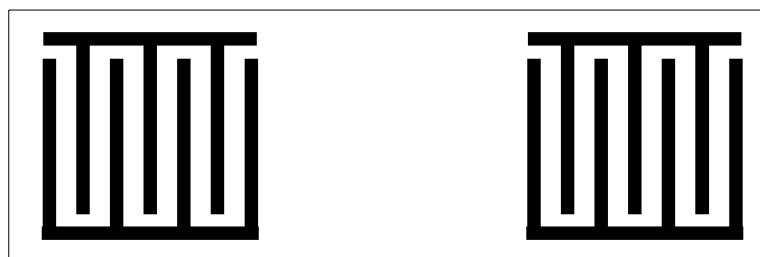


Abb. 2-5: Schematischer Aufbau einer Verzögerungsleitung mit Sende- und Empfangstransducer.

Die Funktion der Verzögerungsleitungen beruht auf dem Effekt, daß sich akustische Oberflächenwellen sehr viel langsamer als elektrische Wellen in elektrischen Leitern fortbewegen. Daher können elektrische Signale bei Einsatz einer Verzögerungsleitung um eine bestimmte Zeitspanne verzögert werden. Die Verzögerungszeit eines solchen Bauelements läßt sich über

den Abstand beider Transducer voneinander und der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Oberflächenwelle berechnen.

Aufgrund des gleichen Abstandes der Fingerstrukturen der Empfänger-IDT's werden Frequenzen ausgefiltert, die sich durch konstruktive Interferenz zu einer makroskopisch meßbaren Wechselspannung addieren und sich als elektrisches Signal an den Empfangstransducern abgreifen lassen. Aufgrund der relativ geringen Zahl an Metallfingern ist die Frequenzselektion jedoch nicht sehr hoch; es wird ein relativ breites Frequenzband erhalten.

2.4.1.2 Resonator

Der Aufbau eines Resonators unterscheidet sich von der Verzögerungsleitung durch zusätzliche IDT-Strukturen (s. Abb. 2-6). Bei einem Resonator sind die Sende- und Empfangstransducer nahe zueinander angeordnet.

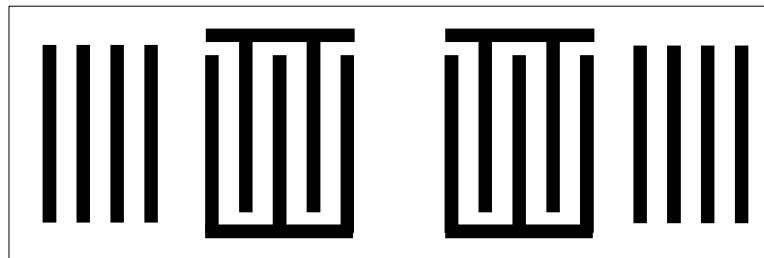


Abb. 2-6: Prinzipieller Aufbau eines Resonators. Hinter den Sende- bzw. Empfangstransducern befinden sich Reflektorelemente.

Diese werden an der jeweils äußeren Seite von Reflektor-Strukturen flankiert. Durch eine an die Sende-IDT's angelegte hochfrequente Wechselspannung wird eine Oberflächenwelle nach beiden Seiten abgestrahlt, welche von den Reflektorfingern reflektiert wird (bec95). Wegen der hohen Anzahl an Reflektorfingern wird ein großer Teil des Signals reflektiert. Durch die sorgfältige räumliche Abstimmung der IDT-Strukturen auf dem Bauteil kommt es zu einer stehenden Welle mit einer hohen Frequenzselektion, welche an den Empfangstransducern ausgekoppelt werden kann. Aufgrund dieser Anordnung der Interdigitalstrukturen wird eine im Gegensatz zur Verzögerungsleitung scharfe Kennlinie im Transmissionsspektrum erreicht (nom92, nom93). Wegen des geringeren Oszillatorrauschens und der höheren Beschichtbarkeit sind mit Resonatoren bessere Nachweisgrenzen als mit Verzögerungsleitungen erzielbar (mau95).

2.4.2 Beziehung zwischen der Änderung der Schallgeschwindigkeit und der Resonanzfrequenz

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit einer Oberflächenwelle ist von vielen Substrat- und Schichtparametern abhängig. Aufgrund von Veränderungen der Substratoberfläche - beispielsweise durch Massebeladung oder Änderungen der mechanischen Eigenschaften - kann die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Oberflächenwelle beeinflusst werden. Eine Variation der Laufzeit der Oberflächenwelle bewirkt bei Betrieb des Bauteils in einer Oszillatorschaltung eine Verschiebung der Resonanzfrequenz, die präzise gemessen werden kann.

Die relative Änderung der Schallgeschwindigkeit der Oberflächenwelle ist dabei annähernd proportional zur Resonanzfrequenzänderung des Oszillators (rap91).

$$\frac{\Delta v}{v_0} \approx \frac{\Delta f}{f_0} \quad (2-4)$$

Δv = Änderung der Schallgeschwindigkeit der Oberflächenwelle

v_0 = Schallgeschwindigkeit der ungestörten Oberflächenwelle

Δf = Änderung der Resonanzfrequenz

f_0 = Grundfrequenz des Oszillators

2.4.3 Einflüsse auf die OFW-Schallgeschwindigkeit

Wird ein OFW-Bauelement als frequenzbestimmendes Glied in einer Oszillatorschaltung betrieben, so ist zu beobachten, daß eine Veränderung der Resonanzfrequenz durch Variation der Wellenlaufzeit nicht nur durch eine Massebeladung der Oberfläche verursacht wird. Eine ganze Reihe von physikalischen Größen führen zu einer mehr oder weniger großen Geschwindigkeitsveränderung der Oberflächenwelle und beeinflussen dadurch das Meßsignal. Einfluß auf die gemessene Resonanzfrequenz haben außer Änderungen der Masse auch Druck-, Temperatur-, Leitfähigkeits- und Viskositätsänderungen, um nur einige Faktoren zu nennen. Sie lassen sich formal in einem totalen Differential zusammenfassen (ric85):

$$\frac{\Delta v}{v_0} = \frac{1}{v_0} \left(\frac{\delta v}{\delta m} \Delta m + \frac{\delta v}{\delta C} \Delta C + \frac{\delta v}{\delta T} \Delta T + \frac{\delta v}{\delta \epsilon} \Delta \epsilon + \frac{\delta v}{\delta \eta} \Delta \eta + \frac{\delta v}{\delta \sigma} \Delta \sigma + \frac{\delta v}{\delta F} \Delta F + \dots \right) \quad (2-5)$$

m = Massebelegung der Oberfläche

C = elastische Konstanten

T = Substrattemperatur

ϵ = Dielektrizitätskonstante

η = Viskosität

σ = elektrische Leitfähigkeit

F = äußere Kraft, bzw. Biegemoment auf die Oberfläche

Mittels einer störungstheoretischen Betrachtung lassen sich die Beiträge der einzelnen Faktoren zum gemessenen Signal berechnen (kon93, wes96, bar98).

2.4.3.1 Temperatureinfluß

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit einer Oberflächenwelle ist beispielsweise durch Änderungen der elastischen Konstanten des Festkörpers abhängig von der Substrattemperatur. Aufgrund der Anisotropie der Piezokristalle erhält man je nach verwendetem Substrat, Kristallschnitt und Wellentyp unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten, da durch Temperaturänderungen auch Parameter wie die Dichte, Piezoelektrizität und dielektrische Konstanten in den verschiedenen Kristallrichtungen unterschiedlich stark variieren und somit die Schallausbreitungsgeschwindigkeit richtungsabhängig unterschiedlich beeinflusst wird (yam79). Für die zur Herstellung von OFW-Bauelementen verwendeten piezoelektrischen Substrate wird daher ein Kristallschnitt gewählt, der in einem gewählten Temperaturbereich - meist Raumtemperatur - möglichst keinen Temperaturgang aufweist.

Die Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit eines bestimmten Kristallschnitts läßt sich durch ein Polynom beschreiben (mas64):

$$\frac{\Delta v}{v_0} = a_0 + a_1(T - T_0) + a_2(T - T_0)^2 + a_3(T - T_0)^3 + \dots \quad (2-6)$$

Bei den meisten Substraten überwiegt der quadratische Term des Polynoms. Die Temperaturabhängigkeit weist bei diesen Materialien daher einen parabelförmigen Verlauf auf (s. Abb. 2-7) und wird im Bereich des Extremums am geringsten. Die Temperatur T_0 im Extremum wird daher Kompensationspunkt genannt.

Bei der Herstellung von OFW-Bauteilen wird darauf geachtet, Kristallschnitte zu wählen, deren Kompensationspunkt bei der Betriebstemperatur des Bauelements, meist Raumtemperatur, liegt, um eine Temperaturkompensation zu erreichen. In Abb. 2-7 ist die Temperaturabhängigkeit eines in der Arbeitsgruppe hauptsächlich verwendeten Rayleigh-OFW-Bauteils gezeigt (sie98).

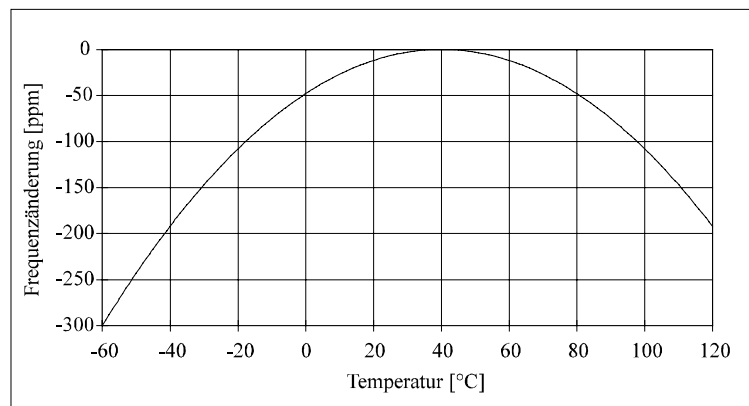


Abb. 2-7: Einfluß der Temperatur auf die Oszillationsfrequenz eines OFW-Elements (AT 37.5°-Schnitt, Siemens R2632).

2.4.3.2 Elektrische Störung

Wie in Kapitel 2.2.1 gezeigt, wird eine Oberflächenwelle, die über ein piezoelektrisches Substrat läuft, von einem elektrischen Feld begleitet. Veränderungen der Oberflächenleitfähigkeit oder Oberflächenkapazität des Substrates haben daher Einfluß auf das elektrische Feld und damit auf die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Oberflächenwelle. Die durch die elektrische Störung verursachte Schallgeschwindigkeitsänderung läßt sich mittels Gleichung 2-7 berechnen (ric85):

$$\frac{\Delta v}{v_0} = \frac{K^2}{2} \frac{\sigma^2}{\sigma^2 + v_0^2(\epsilon_1 + \epsilon_2)^2} \quad (2-7)$$

K = piezoelektrischer Kopplungsfaktor

σ = Flächenleitfähigkeit an der Substratoberfläche

ϵ_1, ϵ_2 = Dielektrizitätskonstante des Substrates bzw. des angrenzenden Mediums

Diese durch eine Änderung der Dielektrizitätskonstante (DK) verursachten Frequenzänderungen können durch Beprobung eines unbeschichteten OFW-Bauelements mit unterschiedlich polaren Analyten nachgewiesen werden (s. Abb. 2-8).

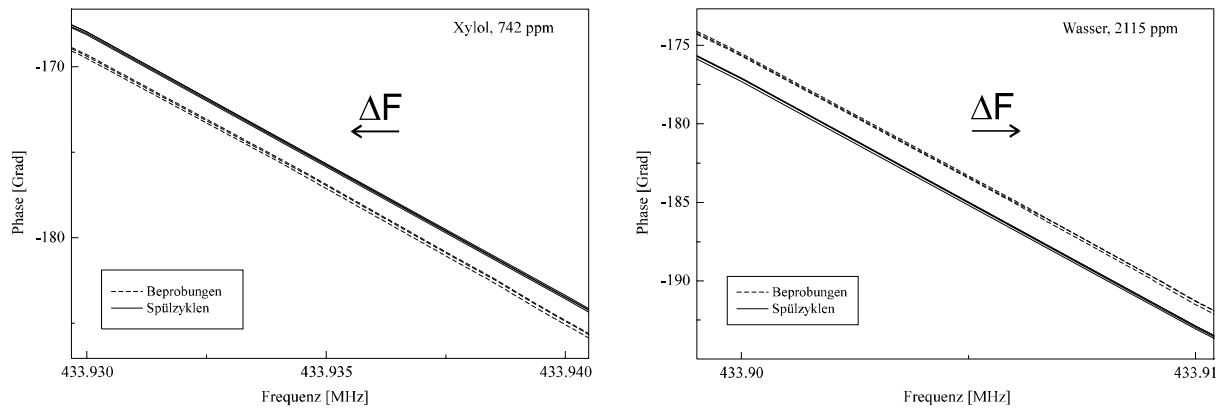


Abb. 2-8: Aufnahmen von Phasenkurven eines unbeschichteten OFW-Bauteils und durch Analytbeprobung mit unterschiedlich polaren Analyten (Xylol bzw. Wasser) verursachte reproduzierbare Frequenzverschiebung aufgrund der Änderung der DK. Das Überwiegen des Effekts der DK-Änderung gegenüber der Massebelegung resultiert in einer Erhöhung der Resonanzfrequenz bei Analytbeprobung.

2.4.3.3 Einfluß der Masse dünner Schichten und der elastischen Konstanten

Zur Verwendung von OFW-Bauelementen als gravimetrische Chemosensoren wird die Oberfläche des Substrates mit einer dünnen selektiven Sorptionsschicht versehen. Die Beprobung des Sensors mit einem Analyt führt durch dessen Ad- bzw. Absorption zu Änderungen der Schichtparameter und somit zu einer meßbaren Beeinflussung der Resonanzfrequenz des Oszillators. Die gemessene Frequenzänderung sowohl durch Beschichtung wie auch durch Analytbeprobung (s. Abb. 2-4) kann über Gleichung 2-8, welche aus störungstheoretischen Ansätzen hergeleitet werden kann (aul73), beschrieben werden (bal89, woh87). Die Beziehung zur Schallgeschwindigkeitsänderung der Oberflächenwelle wird über Gleichung 2-4 hergestellt.

$$\Delta f(m, c) = (K_1 + K_2) f_0^2 h \rho - K_2 f_0^2 h \left(\frac{4\mu}{v_r^2} \left(\frac{\lambda + \mu}{\lambda + 2\mu} \right) \right) \quad (2-8)$$

K_1, K_2 = Materialkonstanten des Piezokristalls

h = Dicke der Beschichtung

ρ = Dichte der Beschichtung

v_r = Geschwindigkeit der Oberflächenwelle

λ = Schermodul der Beschichtung

μ = Lamé-Konstante der Beschichtung

Die erste Hälfte der Gleichung 2-8 beschreibt die durch Massebeladung erhaltene Frequenzverschiebung, während der zweite Teil die Auswirkungen der Änderung elastischer Eigenschaften der Beschichtung behandelt. Bei Verwendung von weichen, gummiartigen Materialien als Sorptionsschichten ergeben sich oft nur geringfügige Änderungen der Moduln, weswegen der zweite Term meistens vernachlässigt wird (bal89, woh87, bod96, bod95, dic97). Dadurch läßt sich Gleichung 2-8 folgendermaßen zusammenfassen:

$$\Delta f(m) = (K_1 + K_2) f_0^2 h \rho \quad (2-9)$$

Hier zeigt sich, daß eine Erhöhung der Masseempfindlichkeit von OFW-Sensoren allein durch Wahl einer möglichst hohen Grundfrequenz f_0 erreicht werden kann, weshalb in der gravime-

trischen Chemosensorik meistens OFW-Bauteile mit einer Basisfrequenz zwischen 400 und 1000 MHz eingesetzt werden.

2.4.4 Wechselwirkungen der Analyte mit den Sensorbeschichtungen

In der Gassensorik mit OFW-Bauelementen findet eine weite Palette unterschiedlicher Sensorbeschichtungen Verwendung. Je nach gewünschter Form der Wechselwirkung mit dem Analyten werden Polymere mit unterschiedlichen reaktiven Gruppen (zho95), organometallische Verbindungen wie Phthalocyanine (rap91) oder auch Käfigverbindungen (moo95) eingesetzt.

Bei Verwendung von monomolekularen Schichten von Käfigverbindungen wird die durch Wirt-Gast-Mechanismen erzeugte hohe Selektivität ausgenutzt. Nachteile dieser Schichten sind jedoch die Beschränkung der Analytadsorption auf der Schichtoberfläche, sowie ein auf den hohen Bindungskräften zwischen Wirt und Gastmolekül beruhendes langsames Desorptionsverhalten.

Ein anderer Ansatz zum Aufbau empfindlicher OFW-Sensoren besteht im Einsatz von Schichten unterschiedlich funktionalisierter Polymere (bar98b). Bei Beprobung mit einem Analyten erfolgt durch Absorption eine Anreicherung des Stoffes im Polymer. Die Vorteile dieser Vorgehensweise sind die Möglichkeit der Steigerung der Sensorempfindlichkeit durch Erhöhung der Beschichtungsdicke und damit der Masse an sorptivem Polymer, sowie eine im Bereich von Sekunden liegende Desorptionszeit der Analyte. Diese wird jedoch durch eine geringere Selektivität dieser Sensorbeschichtung erkauft.

2.4.5 Anforderungen an die Beschichtungsmaterialien

Zum Einsatz als Sorptionsschichten müssen die verwendeten Polymere einige Voraussetzungen erfüllen.

- Um Beeinflussungen des elektrischen Feldes der Oberflächenwelle so gering wie möglich zu halten, sollten die verwendeten Polymere eine geringe DK aufweisen und nichtleitend sein.
- Eine weiche, gummiartige Beschichtung hat zum einen durch niedrige Scher- und Kompressionsmoduln kaum einen Einfluß auf die bei Analytbeprobung durch die zusätzliche Massebelastung erzeugte Frequenzänderung (vgl. Gl. 2-8). Sie ist außerdem wegen der hohen Permeabilität für den Analyten leichter durchdringbar, weist also bessere Absorptionseigenschaften auf, als ein hartes, kristallines Polymer. Aus diesem Grund ist die Verwendung von Polymeren mit einem niedrigen Glaspunkt vorzuziehen.
- Die eingesetzten Sorptionspolymere sollten einen sehr geringen Dampfdruck aufweisen, um einen Langzeitbetrieb der Sensoren zu ermöglichen, da abdampfende Oligomere zu einem Masseverlust und somit zu Frequenzdriften und Änderungen der Empfindlichkeit führen würden.
- Für den Langzeitbetrieb des OFW-Sensors sind Polymere mit funktionellen Gruppen auszuwählen, die reversibel unter Physisorption mit dem Analyten reagieren, um eine vollständige Regenerierbarkeit des Sensors zu gewährleisten.

2.4.6 Verteilungsverhalten der Analyten

Durch Beprobung der nach den in Kapitel 2.4.5 genannten Kriterien ausgewählten Polymer-schicht mit einem Analyt erfolgt die Anreicherung des nachzuweisenden Stoffes im Sorp-tionspolymer. Bei Einstellung eines thermodynamischen Gleichgewichts ist das Verhältnis der Konzentration des Analyten in der Gasphase und in der Sorptionsschicht konstant (Nernstscher Verteilungssatz). Der Verteilungskoeffizient K ergibt sich somit für das System Gas/Polymer aus (gra91):

$$K_A = \frac{C_{Polymer}^A}{C_{Gasphase}^A} \quad (2-10)$$

K_A = Verteilungskoeffizient für Analyt A

$C_{Polymer}^A$ = Konzentration des Analyten in der Beschichtung des Sensors

$C_{Gasphase}^A$ = Konzentration des Analyten in der Gasphase

Der Verteilungskoeffizient ist dabei charakteristisch für eine Analyt/Polymer-Kombination.

Je größer dieser Koeffizient ausfällt, desto größer ist auch die Anreicherung des Analyten in dem betreffenden Polymer und damit die Massezunahme des OFW-Sensors. Der Verteilungs-koeffizient ist also ein Maß für die Empfindlichkeit des Sensors auf den jeweiligen Analyten. Ein Vergleich der Verteilungskoeffizienten verschiedener Analyte auf ein Polymer ermöglicht daher die Beurteilung der Selektivität der Sorptionsschicht.

Zur Vorhersage der Selektivität eines polymerbeschichteten OFW-Sensors wurden mehrere Modelle aufgestellt. Ein oft verwendeter Ansatz ist dabei das sogenannte LSER-Modell (Linear Solvation Energy Relationship) (gra88). Mit diesem Modell lassen sich die Ver-teilungskoeffizienten vieler Analyten bei unterschiedlichen Polymeren berechnen. Die zur Berechnung notwendigen Parameter werden durch gaschromatographische Messungen gewonnen, bei denen die interessierende Beschichtung als stationäre Phase verwendet wird.

Allerdings stellte sich in einigen Fällen heraus, daß die Ergebnisse nicht auf polymerbe-schichtete OFW-Sensoren übertragbar sind, da zusätzliche Effekte ein mehrfach über dem berechneten Wert liegendes Signal verursachen (gra92). Daher verläuft die Entwicklung von Sorptionspolymeren, welche auf bestimmte Analyte besonders selektiv sind, in den meisten Fällen empirisch.

Einen weiteren nicht zu vernachlässigenden Effekt stellt die Temperaturabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten dar. So kann durch Erniedrigen der Meßtemperatur eine höhere Empfindlichkeit der OFW-Sensoren erreicht werden (sti97), die jedoch oft mit unerwünschten Kondensationseffekten einerseits und Problemen der Temperaturkompensation (s. Abb. 2-7) andererseits erkauft wird.

Die Abhängigkeit der Empfindlichkeit der OFW-Sensoren vom Verteilungskoeffizienten zeigt auch die Grenzen dieser Meßtechnik auf: So sind leichtflüchtige Stoffe, bedingt durch einen sehr kleinen Verteilungskoeffizienten, mit polymerbeschichteten OFW-Sensoren nur schlecht meßbar.

Zwischen der absorbierten Masse an Analyt und der dadurch verursachten Frequenzänderung besteht ein linearer Zusammenhang (s. Gl. 2-9), solange keine Sättigungseffekte auftreten. Da diese Sensoren zur Detektion von geringen Analytkonzentrationen eingesetzt werden, kann jedoch von einer linearen Kalibrationskurve ausgegangen werden.

3 Methoden

3.1 Funktion und Aufbau des SAGAS-Sensorsystems

Das am Institut für Instrumentelle Analytik entwickelte Meßsystem auf der Basis von OFW-Chemosensoren besteht aus einer Zusammenschaltung (Array) von neun Oszillatoren (s. Abb. 2-3) mit je einem OFW-Bauteil als frequenzbestimmendem Element. Acht der Bauteile sind mit unterschiedlichen Sorptionspolymeren beschichtet, das neunte ist gekapselt und dient als gemeinsame Referenz. Der Einsatz dieses Referenzoszillators ermöglicht zum einen eine einfache Temperaturkompensation zur Dämpfung von temperaturabhängigen Frequenzdriften. Der hauptsächliche Zweck besteht jedoch im Erhalt von Mischfrequenzen im Bereich weniger MHz durch Kopplung des Referenzoszillators mit den Arrayoszillatoren. Die Messung dieser Mischfrequenzen gestaltet sich wesentlich einfacher als die Detektion weniger Hertz Frequenzänderung bei Oszillatorgrundfrequenzen von ca. 430 MHz. Die Gaszu- und -abführung zu und von den Sensoren erfolgt parallel.

Durch die Verwendung eines Arrays wird der Nachteil der semiselektiven Sorptionsschichten auf Physisorptionsbasis gegenüber chemisorptiven und damit oft irreversibel reagierenden Sorptionsschichten ausgeglichen. Bei Einsatz von bis zu acht auf jeweils einen Analyten unterschiedlich selektiven OFW-Chemosensoren werden bei Beprobung des Arrays mit verschiedenen Analyten typische Muster gefunden, die durch die unterschiedliche Intensität der Reaktion der Sensoren auf die Analyten entstehen (s. Abb. 8-12) Mit Hilfe von chemometrischen Methoden wie beispielsweise neuronalen Netzen können mit diesen Mustern sogar quantitative Bestimmungen von Analyten durchgeführt werden (wes98, kre91).

Der thermostatisierte Sensorkopf findet zusammen mit der Ansteuer- und Auswerteelektronik und dem Gasfluidiksystem (Pumpe, Ventile, Gasführung) in einem transportablen Gehäuse mit den Abmessungen 26 x 15 x 27 cm (B x H x T) Platz. Der Datentransfer zu einem Rechner kann über eine eingebaute serielle Schnittstelle erfolgen. Wegen der geringen Ansprechzeiten der Sensoren (typisch 5 bis 10 s) ist die Meßzeit ebenfalls sehr gering. Dadurch und auch wegen des geringen Platzbedarfs eignet sich das SAGAS-Meßsystem für on-line Messungen in Betrieben (s. Kap. 8.2.2) und Feldmessungen.

3.2 Charakterisierung der verwendeten OFW-Bauelemente

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei kommerziell erhältliche OFW-Bauelemente eingesetzt. Das Rayleigh-Wellen-Bauelement Typ R2632 der Firma Siemens und das STW-Bauelement Typ SAF380 der Firma MuRata (Japan) finden normalerweise in der HF-Nachrichtentechnik als Filter Verwendung. Zum Einsatz als Gassensoren werden die Gehäuse geöffnet und die piezoelektrischen Substrate mit Sorptionspolymeren beschichtet.

Siemens Bauelement Typ R2632:

Die Resonanzfrequenz des unbehandelten Bauteils liegt bei 433.92 MHz. Das piezoelektrische Substrat dieses Bauelements besteht aus einem im AT-Schnitt geschnittenen Quarz. Die photolithographisch aufgetragenen IDT-Strukturen bestehen aus Aluminium, da

Aluminium als Elektrodenmaterial die besten akustischen Eigenschaften bezüglich der Einkopplung des elektrischen Signals aufweist. Die Höhe der Strukturen beträgt 100 nm (vgl. Abb. 5-2), die Breite 1.8 μm . Der Abstand zwischen zwei Interdigitalstrukturen beträgt 3.6 μm (kur96). Dieser resultiert aus der anzuregenden Frequenz der Oberflächenwellen (433.92 MHz) und läßt sich bei Kenntnis der Wellenausbreitungsgeschwindigkeit (3158 m/s) einfach ermitteln. Die berechnete Wellenlänge λ von 7.28 μm hat die Ausdehnung des doppelten IDT-Streifenabstands. Die Kontaktierung des Bauteils erfolgt über vier Bonddrähte aus Aluminium, von denen zwei mit der Gehäusemasse, einer mit dem Eingangspin und einer mit dem Ausgangspin verbunden sind. In Abb. 3-1 ist die frequenzabhängige Phasenverschiebung, in Abb. 3-2 die Dämpfungscharakteristik zwischen Ein- und Ausgang des Bauteils gezeigt.

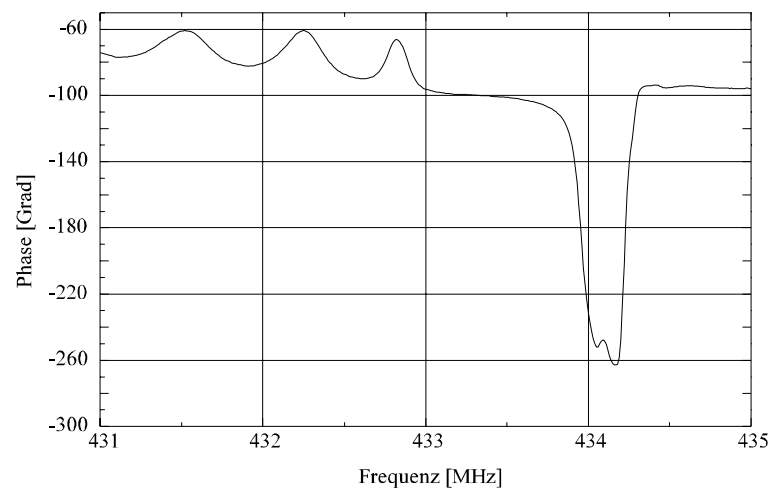


Abb. 3-1: Phasenkurve des unbeschichteten OFW-Bauteils R2632 von Siemens.

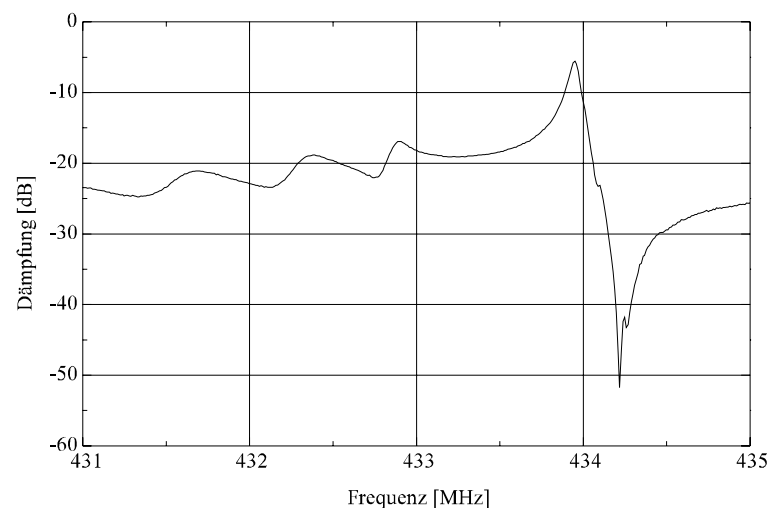


Abb. 3-2: Dämpfungsverlauf eines unbeschichteten OFW-Sensors des Typs R2632.

Der frequenzabhängige Verlauf der Dämpfung zeigt bei 433.92 MHz ein Minimum, eine Resonanzspitze. Bei dieser Frequenz hat das OFW-Bauteil die geringste Dämpfung (typisch 7.8 dB).

MuRata-Bauelement Typ SAF380:

Bei diesem Bauteil liegt die Resonanzfrequenz bei 380 MHz. Das piezoelektrische Substrat dieses Bauteils besteht aus Lithiumtantalat, welches in einem 36°-rot Y,X-Winkel geschnitten ist. Die erzeugten Oberflächenwellen sind horizontal polarisierte Schwerwellen (HPSW, STW; s. Kap. 2.1.2.2). Die Übertragungskennlinien - der frequenzabhängige Verlauf der Phase und der Dämpfung - sind in Abb. 3-3 und Abb. 3-4 gezeigt.

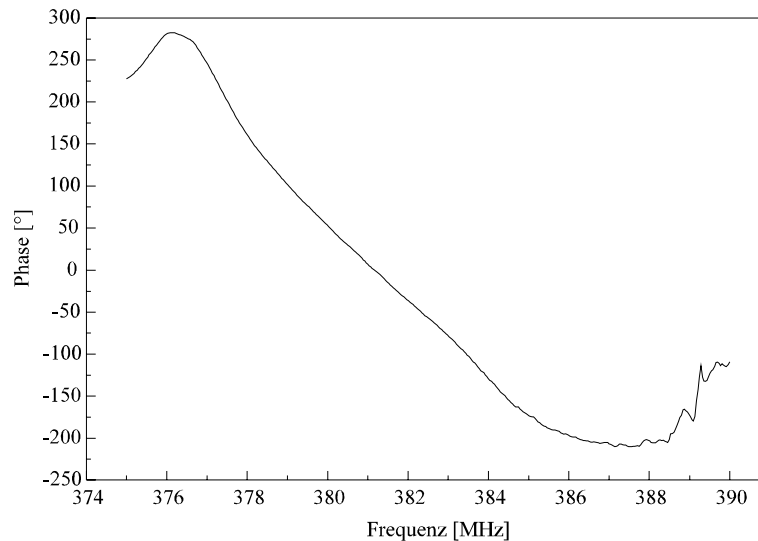


Abb. 3-3: Phasenkurve eines unbeschichteten MuRata SAF380.

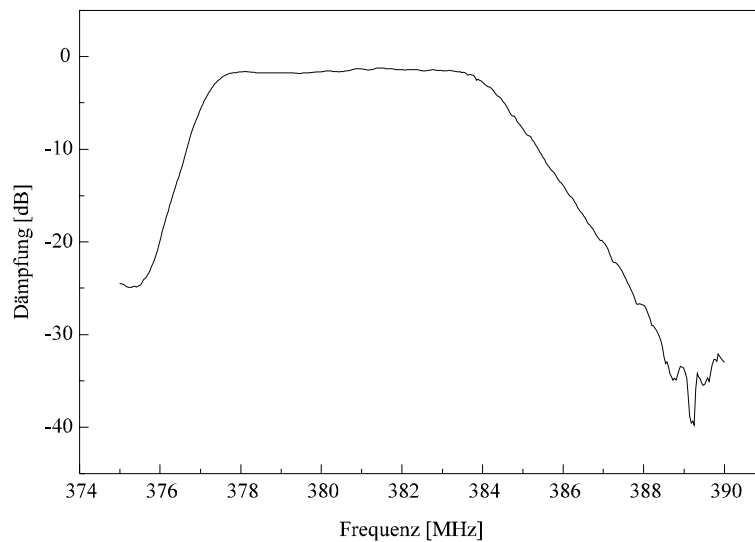


Abb. 3-4: Verlauf der Dämpfung eines unbeschichteten STW-Bauteils Typ SAF380, MuRata.

3.2.1 Erläuterung wichtiger Meßgrößen

Zur Beurteilung von Sensoreigenschaften sind außer den durch Analytbeobachtungen erzielbaren Frequenzdifferenzen noch weitere Einflüsse zu beachten. Diese lassen sich anhand der

Messung der Dämpfungs- und der Phasenkurve von OFW-Sensoren mit dem Netzwerk-Analysator beobachten (s. Abb. 3-5 und Abb. 3-6).

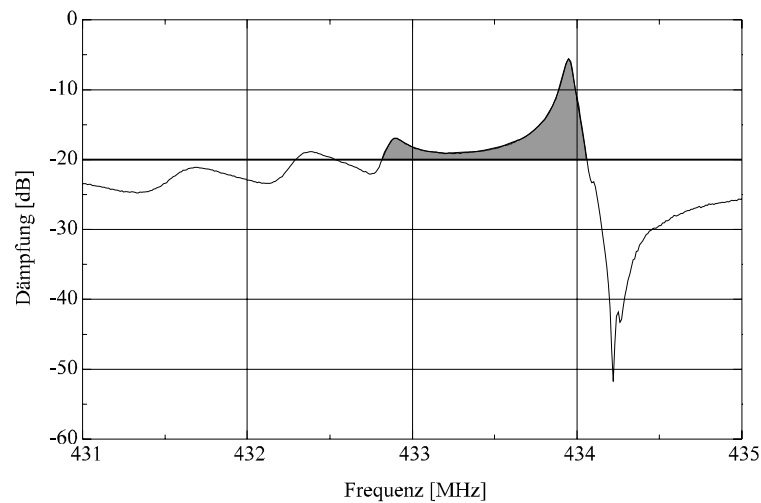


Abb. 3-5: Dämpfungskurve eines unbeschichteten OFW-Sensors (Siemens, R2632). Die schattierte Fläche stellt den im Oszillatorschaltkreis nutzbaren Frequenzbereich dar.

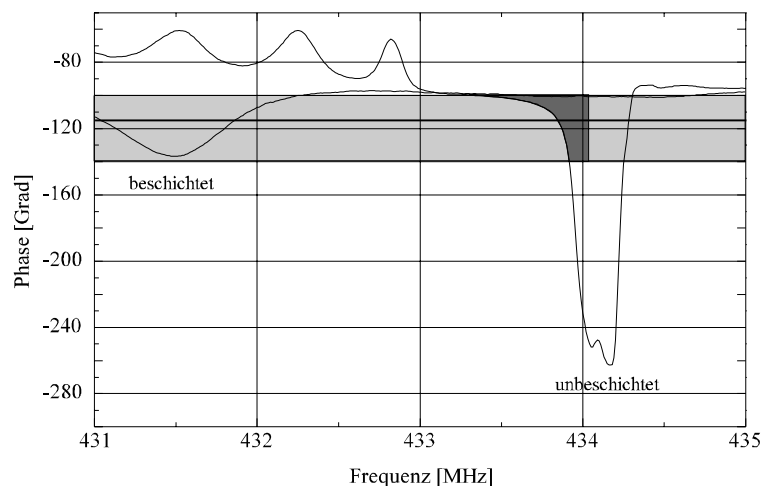


Abb. 3-6: Phasenkurve eines unbeschichteten und eines beschichteten OFW-Sensors (Siemens, R2632). Der im Oszillatorschaltkreis einstellbare Phasenbereich von -100 bis -140 Grad ist schattiert eingezeichnet. Der Meßbereich des Oszillators ist dunkel schattiert dargestellt.

In Abb. 3-6 ist der durch das Phasenschieberglied des Oszillators (s. Kap. 2.4.1, Abb. 2-3) regelbare Phasenbereich von -100 bis -140 Grad eingezeichnet. In Abb. 3-5 ist der einstellbare Bereich des Oszillatorverstärkers mit einem Maximum von 20 dB schattiert dargestellt. Der durch die Regelparameter beider Bauteile gegebene Arbeitsbereich des OFW-Oszillators ist in Abb. 3-6 dunkel hervorgehoben. Die Messung von Frequenzdifferenzen durch Beschichtung und durch Beprobung mit Analyten ist nur in diesem Bereich möglich.

Mit Hilfe der in Abb. 3-6 ebenfalls dargestellten Phasenkurve eines beschichteten Sensors lassen sich weitere zur Beurteilung der Sensorqualität wichtige Begriffe anschaulich erklären:

3.2.1.1 Phasenreserve

Zum Betrieb eines OFW-Sensors im SAGAS-Meßsystem sind die oben erwähnten Anforderungen des Phasen- und Dämpfungsbereiches einzuhalten, um eine Oszillation aufrecht zu erhalten. Auch aus diesem Grund darf die Phasenkurve eines beschichteten Sensors nicht zu flach verlaufen (s. Abb. 3-6, beschichtet). Je steiler die Phasenkurve nach der Beschichtung des Sensors mit einem Sorptionspolymer verläuft, desto größer ist auch seine Phasenreserve und damit die Phasensteilheit, welche mit der Dämpfung gekoppelt ist. Diese Phasenreserve ist erschöpft, wenn die Schwingungen des Oszillators bei Beprobung mit einem Analyten aussetzen. Sie verläuft per Definition bei einer Phase von -130 Grad.

3.2.1.2 Signal-/Rauschverhältnis

Bei der Konstruktion einer elektronischen Schaltung lassen sich gewisse aufgrund von Umwelteinflüssen vorkommende Schwankungen des Arbeitspunktes nicht verhindern. Im vorliegenden Fall der Oszillatorschaltung sind in gewissen Grenzen Schwankungen der Phase zu beobachten. Dieses Phasenrauschen erzeugt in der Oszillatorschaltung ein meßbares Frequenzrauschen. Die Stärke dieses Rauschens ist dabei abhängig von der Steilheit der Phasenkurve (s. Abb. 3-6). Daher ist bei der Herstellung von möglichst empfindlichen Sensoren zu beachten, daß bei flacheren Phasenkurven das Meßrauschen durchaus stärker ansteigen kann, als der Gewinn an Empfindlichkeit. So ist hier ein Kompromiß zwischen Schichtdicke und Phasenreserve gefragt.

4 Verfahren zur Modifikation der Sensoroberfläche

4.1 Silanisierung

Eine gängige Methode zur Schaffung einer Oberfläche mit vom Substrat verschiedenen Benetzungseigenschaften ist die Reaktion von Organosilanen mit den chemisch aktiven Hydroxylgruppen der Substratoberfläche.

Organosilane als Haftvermittler wurden seit 1940 systematisch zur Vorbehandlung von Glasfasern für die Herstellung von Verbundwerkstoffen entwickelt (com86). Das Silan wirkt hier als Haftvermittler zwischen der Glasoberfläche und dem Epoxyharz (yeu78). Durch Silanisierung wird die mechanische Belastbarkeit des Kunststoffes signifikant gesteigert (ark77, plu70, ish78, com86).

Silane werden als Primer für Wandfarben im Außenbereich eingesetzt, dienen der Verbesserung der Haftung von Farblacken auf Metallen (com86) (so wird durch Silanisierung eine verzinkte Oberfläche erst dauerhaft lackierbar), hydrophobieren zuverlässig silikatische Oberflächen und erhöhen die Benetzbarkeit für organische Polymere.

Durch den Einsatz einer großen Vielfalt von Silanen können inzwischen maßgeschneiderte Oberflächeneigenschaften erzeugt werden (ark77, aka96, hil90).

4.1.1 Mechanismus

Organosilane dienen als Vermittler zwischen anorganischen und organischen Oberflächen (ark77, hua97). Zur Wahrnehmung dieser Aufgabe sind die eingesetzten Silane entsprechend zweifach funktionalisiert (s. Abb. 4-1) (ark77, com86).

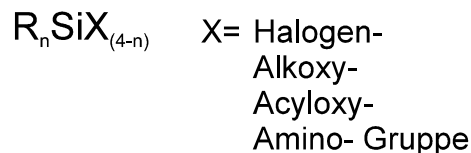


Abb. 4-1: allgemeine Struktur eines bifunktionellen Organosilanes. R bezeichnet einen organischen, meist hydrophoben Rest, X eine hydrolysierbare Abgangsgruppe.

Die hydrolysierbare Gruppe X reagiert nach Abspaltung des Abgangsmoleküls mit den Hydroxylgruppen anorganischer Oberflächen unter Ausbildung einer chemischen Verbindung. Über die nichthydrolysierbare Gruppe R wird die gewünschte neue Oberflächeneigenschaft des anorganischen Substrates vermittelt (ark77). Bei den meisten Anwendungen kommen vorzugsweise Silane mit der Struktur $RSiX_3$ zum Einsatz (com86).

Zur Aktivierung werden die verwendeten Silane in einer wässrigen Lösung hydrolysiert, wobei intermediär Silanole (s. Abb. 4-2) gebildet werden.

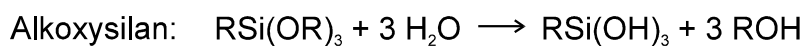
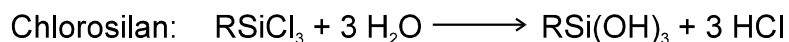


Abb. 4-2: Intermediäre Bildung von Silanolen durch Hydrolyse von Silanen.

Als Abgangsgruppe wird bei der Hydrolyse von Chlorosilanen HCl, bei Alkoxysilanen Alkohole wie Ethanol und Methanol, bei Silazanen Ammoniak freigesetzt.

Diese Silanole reagieren in einem Folgeschritt unter Kondensation mit den Hydroxylgruppen des Substrates zu Siloxanen (s. Abb. 4-3).

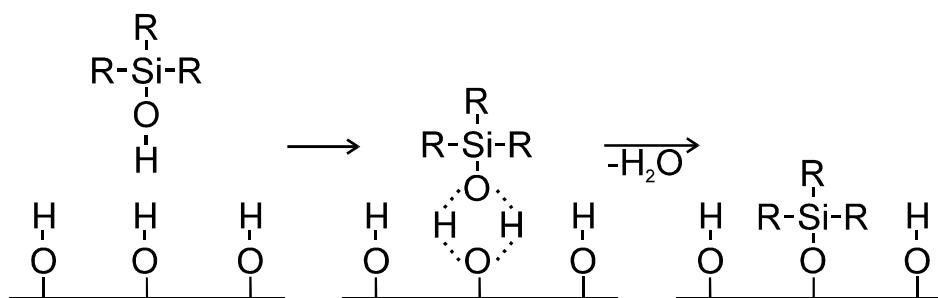


Abb. 4-3: Schema der chemischen Anbindung eines Silanols an eine Hydroxylgruppe der Substratoberfläche.

Bei der Hydrolyse der Organosilane in wässriger Lösung treten, bedingt durch die geringe Spezifität, allerdings auch Nebenreaktionen auf. So kondensieren Silanole untereinander unter Bildung von Oligomeren (s. Abb. 4-4).

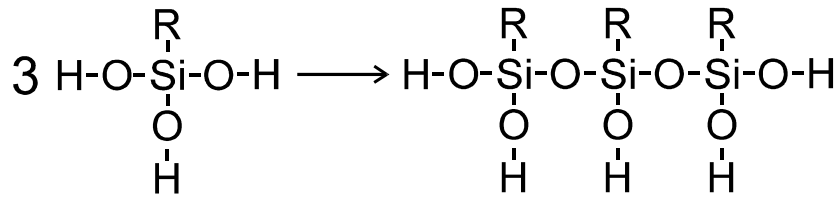


Abb. 4-4: Entstehung von Oligomeren durch Kondensation von Silanolen

Allgemein sind wäßrige Lösungen von Silanolen nicht stabil, da die Kettenlängen der Oligomeren mit der Zeit so weit anwachsen können, daß sie aus der Lösung ausfallen (plu70).

Diese Nebenreaktion wird in der Praxis durch rasche Verwendung frisch angesetzter Lösungen eingegrenzt.

Über den organischen Rest R wird eine chemische oder physikalische Bindung zum organischen Material hergestellt (ish78). Chemische Bindungen werden beispielsweise über ungesättigte Reste vermittelt, welche an Polymerisationsreaktionen teilnehmen können (mun86). Für physikalische Bindungen werden dagegen Van-der-Waals-Bindungen aliphatischer Gruppen oder Wasserstoff-Brückenbindungen ausgenutzt (com86).

Wie sich bei verschiedenen Experimenten zur Optimierung des haftfördernden Effektes herausgestellt hat, reicht zur Vermittlung der modifizierten Oberflächeneigenschaften eine monomolekulare Schicht an Silanen aus (plu70, ish78).

Mit den bisher gängigen Verfahren werden allerdings unvermeidbar Multilayerschichten abgeschieden, welche teilweise sogar negative Auswirkungen auf die Oberflächenmodifikation haben (ark77, plu70, ish78, com86). Diese Multilayerschichten können jedoch mit Wasser oder organischen Lösemitteln wieder entfernt werden (plu70, com86, may97).

Untersuchungen der chemischen Beständigkeit der Silanisierung haben gezeigt, daß die Kondensation des Silanols an die Hydroxylgruppen des Substratmaterials reversibel ist.

Die reversible Natur der Anbindung hat Vor- und auch Nachteile. Vorteilhaft ist die dadurch vermittelte Fähigkeit der Lösung und Neuknüpfung von Siloxanbindungen zum Ausgleich von Spannungen, die zwischen dem organischen und anorganischen Substrat auftreten. Nachteilig ist jedoch die Möglichkeit der Ablösung einer mechanisch beanspruchten Schicht bei Vorhandensein von Wassermolekülen (plu70, ish78, com86).

Arbeiten verschiedener Forschungsgruppen zeigen, daß durch Einwirkung von H₂O der Haftverbund geschwächt wird (ark77, kob93, ish78, com86). Jedoch ist selbst kochendes Wasser nicht in der Lage, gleichzeitig alle Siloxanbindungen zu spalten (plu70). Eine verbesserte Wasserbeständigkeit kann beispielsweise durch Verwendung von α,ω -Silandiolen erreicht werden (kob93).

Schließlich wird in der Literatur zur Stabilisierung der durch Silanisierung geschaffenen Schicht ein Tempervorgang empfohlen, durch den eine Polymerisation der Silanole mittels Kondensation der verbliebenen Si-OH-Bindungen erreicht wird.

4.2 Plasmaverfahren

Die wissenschaftliche Erforschung von Niederdruckplasmen erfolgt schon seit Ende des vorigen Jahrhunderts (lie89). Die technologische Verwertung der dabei gewonnenen Erkennt-

nisse begann jedoch erst Mitte der vierziger Jahre in Form von Sputterprozessen zur Reinigung und Beschichtung von Substraten. Einen weiteren Aufwärtsschub erfuhr die Verbreitung von Plasmaverfahren zu Beginn der sechziger Jahre durch die inzwischen gängig gewordene Technik der Plasmaveraschung von Proben für die Analytik (lie89, pla97).

Bekannt wurden Plasmaprozesse durch ihre Verwendung in der Halbleiterindustrie und der Mikroelektronik. Der Einsatz von plasmagestützten Produktionsverfahren ist inzwischen unverzichtbar - weder die Herstellung von Halbleitern, noch der aufstrebende Zweig der Mikrosystemtechnik oder der integrierten Optik ist ohne sie denkbar (dim94, mer95, met95).

Durch die fortschreitende Erforschung der Plasmaeigenschaften wurden neue Einsatzgebiete entdeckt, welche eine wachsende Akzeptanz in der Industrie finden: die Modifizierung von Metall- und Kunststoffoberflächen mit Sauerstoffplasmen zur Entfernung von dünnen, haftungsmindernden Schmutzfilmen.

Da die Bedeutung der Vorbereitung von Oberflächen für Folgebehandlungen wie Beschichtung ständig wächst, ergibt sich eine steigende Anzahl von Anwendungsmöglichkeiten für plasmagestützte Verfahren, wie die Feinreinigung von Oberflächen (oeh95). Diese ist besonders effektiv, wenn es um die quantitative Entfernung dünnster organischer Beläge geht, welche mit anderen Verfahren überhaupt nicht entfernbar sind (grü94b).

So hat sich die Oberflächenbehandlung von Metallen zu einem wichtigen Verfahren zur Verbesserung der Haftung von Farben, Lacken, Klebe- und Bondverbindungen entwickelt.

4.2.1 Definition des Begriffes „Plasma“

Plasmen sind Gase, deren Teilchen sich aus Ionen, Elektronen, Radikalen sowie Molekülen und Atomen in unterschiedlichen Anregungszuständen zusammensetzen. (röm95, oeh95, stü95, con95, sti97b).

Den einzelnen Teilchensorten im Plasma lassen sich unterschiedliche Temperaturen zuordnen. Anhand des Verhältnisses der Elektronentemperatur zur Temperatur der Neutralteilchen werden zwei Arten von Plasmen unterschieden (grü94a, grün93, röm95):

1. Ist die Temperatur der Neutralteilchen wesentlich geringer als die Elektronentemperatur, spricht man von einem Niedertemperatur- oder Nichtgleichgewichtsplasma. Dieses wird beispielsweise bei elektrischen Glimmentladungen erzeugt.
2. Ist die Elektronentemperatur jedoch etwa gleich der Temperatur der Neutralteilchen, so liegt ein Hochtemperatur- oder Gleichgewichtsplasma vor. Diese Art von heißem Plasma findet man in Lichtbögen, Plasmabrennern, bei Fusionsreaktionen und in Sternen. 99% der Materie im Weltall liegt in dieser Form vor.

Ein Plasma läßt sich durch weitere besondere Eigenschaften charakterisieren (röm95):

- Plasmen leiten den elektrischen Strom und weisen einen hohen Gehalt an Ladungsträgern auf (zwischen 10^9 und 10^{15} cm^{-3}).
- Sie emittieren elektromagnetische Wellen im Bereich des IR bis harten UV.

- Quasineutralität. Obwohl ein Plasma makroskopisch betrachtet elektrisch neutral ist, liegt im mikroskopischen Maßstab keine homogene Verteilung der positiven und negativen Ladungsträger vor.
- Durch Oszillation der Ladungsträger erfolgt der Aufbau eines Magnetfeldes.
- In einem Plasma erfolgt eine rasche Ausbildung eines stationären Zustandes aus Bildung und Rekombination von Ladungsträgern (oeh95).

Im folgenden wird die Erzeugung von Niedertemperaturplasmen, welche in dieser Arbeit verwendet wurden, beschrieben.

Infolge der Strahlung radioaktiver Isotope in den Wänden der Reaktorkammer und der Höhenstrahlung werden im Gasraum der Vakuumparturen ständig ionisierte Teilchen und dadurch auch freie Elektronen erzeugt (grü94a, oeh95). Durch Anlegen eines elektromagnetischen Feldes werden diese Ladungsträger beschleunigt. Ist der Druck in der Vakuumkammer hinreichend gering und damit die freie Weglänge der Teilchen genügend groß, sowie die Beschleunigungsspannung ausreichend, können die aufgrund ihrer geringeren Masse leichter beweglichen Elektronen genügend Energie aufnehmen, um weitere Gasteilchen durch inelastische Stöße zu ionisieren, zu fragmentieren und anzuregen.

Die durch Ionisation freigewordenen Elektronen werden ihrerseits im elektromagnetischen Feld beschleunigt und ionisieren weitere Gasteilchen. Auf diese Weise wächst die Zahl der Ladungsträger in kürzester Zeit lawinenartig an, und das Plasma zündet unter einer charakteristischen Leuchterscheinung, welche auf die Energieabgabe angeregter Moleküle und Atome zurückzuführen ist.

Die Energieinhalte der Elektronen betragen im Plasma zwischen 1 und 10 eV, was einer Temperatur von 10^4 bis 10^5 K entspricht, während die restlichen Teilchen eine Temperatur von 10 bis 100 K über der Umgebungstemperatur aufweisen (bak80). Dieser Temperaturunterschied ist auf die aufgrund des verminderten Drucks (0.1 bis 2 mbar) relativ geringe Anzahl der Stoßprozesse untereinander zurückzuführen.

Durch den hohen Energiegehalt der Elektronen können chemische Reaktionen bei Temperaturen von 30 bis 100° C initiiert werden, die bei Atmosphärendruck erst bei erheblich höheren Aktivierungstemperaturen möglich wären, falls nicht oftmals schon vorher eine thermische Zersetzung der Edukte einsetzt (s. Kap. 4.4.1) (lie89, con95).

Das emittierte Lichtspektrum eines Plasmas reicht vom IR bis zum harten UV. Besonders der UV-Anteil mit Wellenlängen bis zu 180 nm (Vakuum-UV) führt zu photochemischen Reaktionen der exponierten Oberflächen (grü94a, möh91, oeh95).

4.2.2 Einfluß der Anregungsfrequenz

Durch Auswahl der Anregungsfrequenz des angelegten elektromagnetischen Feldes, ausgehend von Gleichspannung über den kHz- bis zum GHz-Bereich, lassen sich zwei unterschiedliche Effekte von Niederdruck-Plasmen hervorheben (lie89, grün93, oeh95, zan97) (s. Tab. 4-1).

Frequenzbereich	Elektroden	Abstimmnetzwerk	Ionisationsgrad	Sputterwirkung
Gleichspannung	innen	entfällt	+	++++
kHz	innen	Transformator	++	+++
MHz	außen	Pi-Filter	+++	++
GHz	keine	entfällt	++++	+

Tab. 4-1: Einfluß der Frequenz auf den Ionisationsgrad beziehungsweise der Sputterwirkung des eingesetzten Prozeßgases. Die Anzahl der „+“-Zeichen korreliert mit der Stärke des Effekts.

Gleichspannungs-Plasmaanlagen (DC-) werden wegen ihres ausgeprägten Sputtereffekts für die gleichnamigen Beschichtungsprozesse verwendet. Wie in den Kapiteln 4.2.2 und 9.1.1 gezeigt wird, ist der Einsatz von DC-Plasmen zur Plasmareinigung oder zur Plasmapolymersation mit einigen Schwierigkeiten verbunden.

Werden die Plasmareaktoren mit Anregungsfrequenzen im Bereich von 40 kHz bis ca. 14 MHz betrieben, bewirkt dies einen vorwiegenden Ionenbeschuß der Substrate, was physikalische Abtragungsprozesse (Sputterprozesse) zur Folge hat (grü94a).

Da der Ionisationsgrad quadratisch mit der Frequenz des elektromagnetischen Feldes ansteigt und die schwereren Ionen bei höheren Frequenzen den beschleunigenden Wechselfeldern nicht mehr folgen können, werden bei Mikrowellenplasmen (GHz-Bereich) vorwiegend photochemische Reaktionen und chemische Abtragungsprozesse gefunden. Störende Sputtereffekte sind kaum nachweisbar. Daher wird in der Industrie der Einsatz von Mikrowellengeräten bevorzugt (lie93, möh91).

4.2.3 Apparaturen zur Erzeugung von Niedertemperaturplasmen

Plasmareaktoren werden in einer Vielzahl von Varianten hergestellt.

So gibt es Geräte für den experimentellen Laboreinsatz mit wenigen Litern Rauminhalt bis zu Industriegeräten mit mehreren m³ Kammervolumen (grü94a, lie89, stü95).

Die Bauform richtet sich nach den zu behandelnden Teilen. Während zur Bearbeitung von Schüttgut Drehtrommelanlagen bevorzugt werden, kommen Parallelplattenreaktoren vornehmlich bei der Behandlung von flachen Werkstücken zum Einsatz (grü93).

Die Verwendung von Plasmaanlagen mit Anregungsfrequenzen im MHz- und GHz-Bereich bietet den Vorteil elektrodenfreier Reaktorräume durch eine kapazitive oder induktive Kopplung bzw. der Einstrahlung von Mikrowellen und somit der Nutzung des gesamten Innenraumes. Dagegen erfolgt bei Geräten mit Innenelektroden nur eine Anregung des Raumes zwischen den Elektroden (lie93, möh91, zan97).

4.3 Plasmareinigung

Die Plasmareinigung ist nur eine der vielen modernen plasmagestützten Verfahren zur Modifizierung von Oberflächen ohne Veränderung der Werkstoffeigenschaften (dim94). Sowohl in

der Halbleitertechnik wie auch in der Mikroelektronik ist eine kontaminationsfreie Oberfläche essentiell für die Haftung von darauf abgeschiedenen Schichten (bak80).

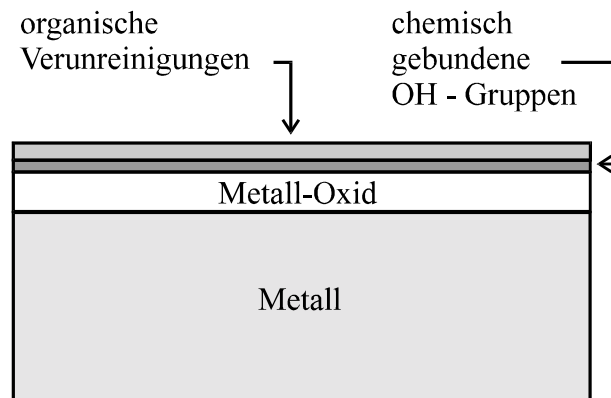


Abb. 4-5: Schnitt durch eine Metallschicht mit kontaminierter Oberfläche.

Betrachtet man eine zu reinigende Oberfläche (s. Abb. 4-5), so findet man zuoberst durch Physisorption gebundene organische Verunreinigungen, wie Öle, Fette, Wachse, etc. aus der Atmosphäre oder durch eine maschinelle Verarbeitung des Werkstückes. Sie sind durch relativ schwache Kräfte angebonden. Wasser wird einerseits physisorbiert, andererseits als Hydroxylgruppen chemisch an die Oberfläche einer Oxidschicht gebunden vorgefunden. Zwischen der Metalloberfläche und den Kontaminationen befindet sich meist noch eine passivierende Oxidschicht.

Ein zuverlässiges Verfahren, alle oben genannten Oberflächenverunreinigungen bei gleichzeitiger geringer thermischer Belastung des Werkstückes quantitativ zu entfernen, besteht in der Anwendung eines Niederdruckplasmas (lie93, lie89, dim94, stü95).

Die chemische Reaktion der organischen Verbindungen zu gasförmigen Stoffen ist ein wertvoller Vorteil im Vergleich zu den noch weit verbreiteten konventionellen naßchemischen Reinigungsmethoden. Bei deren Anwendung erfolgt lediglich die Verdünnung der Verunreinigungen auf den Oberflächen bis in den Bereich von Monolagen (grü93). Jedoch entscheiden gerade diese letzten Monolagen - sogenannte „weak boundary layers“ - über die spätere Belastbarkeit des Haftverbundes (bre72). Dagegen wird bei der Plasmareinigung durch ständige Zufuhr von Frischgas und Abpumpen der entstandenen gasförmigen Reaktionsprodukte eine rückstandsfreie Reinigung der behandelten Werkstücke erreicht (oeh95). Zudem ist das behandelte Werkstück nach der Reinigungsprozedur völlig trocken (lie89, mer95, sti97b).

Plasmaprozesse sind konventionellen Reinigungsmethoden auch durch ihre hervorragende Spaltgängigkeit überlegen, da keine Benetzungseffekte wie bei Flüssigkeiten auftreten können (grü94a, stü95, zan97). Das durch das Plasma angeregte Prozeßgas dringt in alle Ritzen und Öffnungen der Werkstücke. Daher können Teile mit komplexen Geometrien - sogar mit Spalten im μm -Bereich - problemlos bearbeitet werden (grü93, oeh95, sti97b). Dies ist beispielsweise ein wichtiges Kriterium für Ätz- und Strukturierungsprozesse in der Halbleiterindustrie.

Allerdings haben auch Plasmaverfahren ihre Grenzen. Zum optimalen Einsatz sollten die zu entfernenden Oberflächenkontaminationen in geringen Schichtdicken von unter $1\ \mu\text{m}$ vorliegen (grü93), andernfalls sollte eine naßchemische Vorreinigung erfolgen (oeh95).

Zusammenfassend sind die Vor- und Nachteile der Plasmareinigung in Tab. 4-2 dargestellt.

Vorteile	ungeeignet bei
- hoher Entfettungsgrad	- dicken Kontaminationsschichten
- hohe Spaltgängigkeit	- Partikelverunreinigung
- geringe Behandlungstemperatur	- vielen anorganischen Verunreinigungen
- keine Reinigungsmittelrückstände	
- keine Trocknung erforderlich	
- geeignet für alle Materialien	
- geringe Betriebskosten	
- geringe bis keine Entsorgung	

Tab. 4-2: Zusammenfassung der Vor- und Nachteile der Plasmareinigung

Plasmagereinigte Substrate müssen schnell weiterverarbeitet werden, da sie aufgrund ihrer hochreinen Oberfläche bei Atmosphärenkontakt schnell Verschmutzungen anziehen (grü94a, grün93, oeh95). Neben der Kondensation von Kohlenwasserstoffen erfolgt auch eine rasche Rehydratisierung der gereinigten Oberflächen (str89).

Zusammenfassend gesehen, stellt der Einsatz von Niedertemperaturplasmen ein umweltfreundliches, arbeitssicheres und kostengünstiges Instrument zur effektiven, da rückstandsfreien Substratreinigung dar (stü95, zan97).

4.3.1 Mechanismus der Plasmareinigung

Aufgrund der hohen Effektivität der Plasmaverfahren müssen die zu behandelnden Substrate nur wenige Sekunden bis Minuten dem Niederdruck-Plasma ausgesetzt werden (grü94a).

Die im Plasma entstehenden Radikale, beschleunigten Ionen und emittierte UV-Strahlung reagieren mit der Oberfläche des exponierten Werkstoffes in den obersten Monolagen oder mit den auf der Substratoberfläche befindlichen Stoffen, ohne die Struktur des Werkstoffes zu zerstören. Die durch Ionisation und Beschleunigung auftretenden Elektronenenergien sind mit 1 bis 20 eV ausreichend hoch, um organische Bindungen zu brechen. Diese schnellen Elektronen erzeugen auch ein negatives Potential im behandelten Substrat, was zu einem mehr oder minder starken Ionenbombardement der Oberfläche führt. Dieser Sputtereffekt ist von der Anregungsfrequenz des Plasmas abhängig (bak80) (s. Kap. 4.2.2).

Der Materialabtrag auf der Substratoberfläche kann mittels zweier Prozesse erfolgen: einerseits durch das erwähnte Ionenbombardement mit Edelgasen wie Argon (als physikalischer Prozeß), andererseits aber auch durch chemisches Ätzen mit Reaktivgasen wie Sauerstoff, Wasserstoff und CF₄ (bak80). Eine Übersicht ist in Tab. 4-3 gezeigt.

Prozeßgas	Einsatzgebiet
Argon	physikalische Reinigung
Sauerstoff	chemische Reinigung, Oxidation
Sauerstoff / CF ₄	chemische Reinigung
Wasserstoff	Reduktion

Tab. 4-3: Übersicht der Plasma-Reinigungsprozesse unter Verwendung unterschiedlicher Gase

Bei der chemischen Plasmareinigung unter Verwendung von Sauerstoff als Prozeßgas werden die organischen Oberflächenverunreinigungen in gasförmige Produkte überführt und vom Vakuumsystem abgepumpt (bak80, str89, oeh95, zan97). Summarisch betrachtet, entspricht der Vorgang einer Verbrennung der organischen Stoffe (s. Abb. 4-6) (grü94a, grün93).

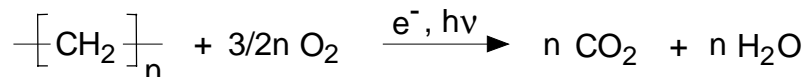


Abb. 4-6: Chemische Umsetzung organischer Verbindungen unter dem Einfluß eines Sauerstoff-Plasmas (zan97).

Durch die Einwirkung des Plasmas werden die einströmenden Sauerstoffmoleküle in reaktive Radikale gespalten, die mit den vorhandenen organischen Verbindungen (z.B. Öle und Fette) unter Bildung gasförmiger Produkte wie CO₂, CO und H₂O reagieren.

Die Reinigungswirkung ist am emittierten Plasmaspektrum ablesbar. Auf diese Weise kann eine Endpunkterkennung des Plasmaprozesses durch Auswerten der charakteristischen Lichtemission des CO-Spektrums durchgeführt werden.

Eine zu geringe Abpumprate, gekoppelt mit einer zu geringen Sauerstoffzufuhr, kann hingegen zur Plasmapolymerisation der erzeugten organischen Stoffe an den Reaktorwänden und auf dem Substrat führen (s. Kap. 4.4.3.5) (yas85, grün94a, oeh95). Die bei den Reaktionen entstehenden hochvernetzten Schichten sind nur schwer und zeitaufwendig zu entfernen. Dieser Prozeß tritt allerdings nur bei stark kontaminierten Oberflächen auf und kann mittels einer naßchemischen Vorreinigung verhindert werden.

4.4 Plasmapolymerisation

Ein gänzlich anderes Anwendungsfeld plasmagestützter Verfahren stellt hingegen die Beschichtung von Werkstoffen mit organischen und anorganischen Stoffen dar.

Entdeckt wurden Plasmapolymere als durch eine Glimmentladung erzeugte unerwünschte Abscheidungen, welche die Vakuumpumpen verschmutzten und schwer zu entfernen waren. Gerade ihre damals störenden Eigenschaften, wie exzellente Haftung und gute Resistenz gegenüber den meisten Chemikalien machen die Plasmapolymere für die heutige Beschichtungstechnik interessant.

Seit der ersten Publikation im Jahre 1960 (yas85) wurde das Gebiet der Plasmapolymersation intensiv erforscht, was an einer nahezu unübersehbaren Anzahl an Veröffentlichungen zu erkennen ist.

4.4.1 Unterschiede zwischen der Plasmapolymersation und den konventionellen Polymerisationsverfahren

Zur Plasmapolymersation von organischen Verbindungen wird ein sogenanntes „Nicht-Gleichgewichts“-Plasma (auch „kaltes“ Plasma genannt) eingesetzt. (s. Kap. 4.2.1)

Durch die hohe Elektronentemperatur in einem solchen Plasma werden vielfältige Dissoziations- und Anregungsprozesse in einem relativ niedrigen Temperaturbereich möglich, in welchem normalerweise aus thermodynamischer Sicht vergleichbare chemische Reaktionen nicht ablaufen. So sind beispielsweise Reaktionen mit hoher Aktivierungsenergie, wie die Polymerisation von gesättigten Kohlenwasserstoffen möglich. Wegen der geringen auftretenden Prozeßtemperaturen des Nicht-Gleichgewichts-Plasmas tritt dabei weder eine Pyrolyse des erzeugten Polymers noch eine hohe thermische Belastung des Substrates oder der Reaktorwandung auf.

Durch die besonderen Bedingungen, unter denen die Plasmapolymersation abläuft, ist sie nicht mit der konventionellen Polymerisation vergleichbar.

Als „konventionelle Polymerisation“ werden in diesem Kapitel die gängigen Verfahren, wie die radikalische, anionische oder kationische Polymerisation von entsprechend funktionalisierten Monomeren zusammenfassend bezeichnet.

Die Plasmapolymersation weist einige wesentliche Unterschiede im Vergleich zu konventionellen Polymerisationsverfahren auf, die nachfolgend in einer Übersicht zusammengefaßt sind:

- Zur Polymerisation sind grundsätzlich alle organischen Verbindungen einsetzbar, sofern sie einen ausreichenden Dampfdruck aufweisen. Aufgrund des speziellen Mechanismus sind selbst nichtfunktionalisierte und gesättigte Kohlenwasserstoffe polymerisierbar.
- Zur Plasmapolymersation sind weder Radikalstarter noch Katalysatoren notwendig.
- Aufgrund der systembedingten langsamen Polymerisationsgeschwindigkeit von wenigen 0.1 nm/s bis ca. 10 nm/s ist die Plasmapolymersation nicht zur Erzeugung von Werkstoffen, sondern nur für die Beschichtung von Oberflächen interessant.

4.4.2 Apparaturen zur Abscheidung von Plasmapolymere

Die Filmeigenschaften von Plasmapolymere sind von einer Vielzahl von Parametern abhängig, welche sich in zwei Kategorien einteilen lassen:

- Die Charakteristik des eingesetzten Reaktors. Dazu zählen unter anderem dessen Volumen, die Art der Energieeinkopplung und die Frequenz der Plasma-Anregung.
- Die variablen Abscheideparameter, wie Energiedichte des Plasmas, der Monomerfluß, der Betriebsdruck, etc..

Die notwendigen optimalen Abscheidebedingungen müssen daher in Voruntersuchungen empirisch ermittelt werden. Die gewonnenen Daten eines Plasmapolymersationsapparates sind wegen der unterschiedlichen Reaktorcharakteristiken allerdings oft nicht auf andere Geräte übertragbar, was das Nachvollziehen von Ergebnissen verschiedener Autoren erschwert oder gar unmöglich macht.

In den Veröffentlichungen werden eine Vielzahl auch selbstgebaute Apparaturen eingesetzt. Sie lassen sich nach den oben genannten unterschiedlichen Kriterien einteilen (s. Tab. 4-4):

Plasmaanregung	DC RF Mikrowellen
Energieeinkopplung	kapazitiv induktiv
Elektrodenanordnung	innenliegend außenliegend

Tab. 4-4: Parameter zur Klassifizierung eines Plasmareaktors

Plasmareaktoren unterscheiden sich in der Anregungsfrequenz des erzeugten Plasmas. Dies reicht von Gleichspannungs- über RF- bis zu Mikrowellengeräten. Je nach Bauart ist auch die Einkopplung der Energie entweder kapazitiv oder induktiv. Die Art der Elektrodenanordnung, ob innenliegend oder außenliegend, ist davon abhängig. Dadurch ist eine Vielfalt an Reaktor-geometrien möglich.

Die einfachste Bauart eines Plasmareaktors stellt ein Gleichspannungs-Gerät mit im Reaktorraum liegenden planparallelen Elektroden dar. Bei Einsatz eines solchen Gerätes zur Plasmapolymersation sind ein paar Dinge zu beachten: Während der Plasmapolymersation scheidet sich ein großer Teil des Polymers an den Elektroden ab und verändert auf diese Weise die Entladecharakteristik. Bei den meisten Bauformen (beliebt: Bell-jar-reactor) ist außerdem ein großer Teil des Reaktorraums überhaupt nicht am Plasma beteiligt, was zu gänzlich unterschiedlichen Polymeren bei vergleichbaren Betriebsparametern ähnlicher Geräte führen kann.

Werden innenliegende Elektroden verwendet (DC, RF), ist außerdem davon auszugehen, daß durch den auftretenden Sputtereffekt der beschleunigten Ionen Spuren des Elektrodenmaterials in das gebildete Plasmapolymere eingebaut werden und dieses verunreinigen (kon92, grü87). Ein weiterer zu beachtender Punkt ist die Anisotropie des DC-Plasmas.

Eine Möglichkeit zur Umgehung einiger der obengenannten Effekte besteht in der Modulation der Energiequelle im kHz- bis MHz-Bereich (AF- bzw. RF-Plasma). Die Verwendung außenliegender Elektroden (kapazitiv) bzw. Spulen (induktive Ankopplung) vermeidet die Verunreinigung des entstehenden Plasmapolymers mit Elektrodenmetall.

Soll ein größeres Volumen an stabilem und isotropem Plasma erzeugt werden, so werden Induktions- und Mikrowellenreaktoren eingesetzt, welche den gesamten umschlossenen

Gasraum aktivieren. Mikrowellenplasmen haben dabei die höchste Ionisierungs- und Fragmentierungsrate und weisen den geringsten Sputtereffekt auf (s. Kap. 4.2.2).

Neben dieser Vielzahl an möglichen Reaktorbauweisen wird die Übertragbarkeit der Ergebnisse durch zwei weitere Faktoren erschwert: zum einen ist die eingespeiste Leistung wegen Einkopplungsverlusten nicht exakt meßbar (lip94), zum anderen der genaue Monomerfluß nur schwer zu erfassen (yas85).

4.4.3 Mechanismus der Polymerisation

Durch die Vielzahl reaktiver Spezies und der Parameter, die die Glimmentladung beeinflussen, sind die Polymerisationsmechanismen und konkurrierenden Polymerisationsrouten komplex und noch nicht ganz verstanden. In zahlreichen Publikationen wurden daher viele Modelle aufgestellt (yas85).

4.4.3.1 Erzeugung der Monomere

Durch das Zünden des Plasmas entstehen Elektronen und Ionen, welche einen Energiebereich von 1-20 eV abdecken (s. Tab. 4-5).

Niederdruckplasma	Energie [eV]
Elektronen	0 - 20
Ionen	0 - 2
Metastabile Teilchen	0 - 20
UV/VIS-Strahlung	3 - 20

Tab. 4-5: Typische Energien einzelner Spezies in einem Niederdruckplasma (rad85)

Bindung	Energie [eV]
H-H	4.5
O=O	5.1
H ₃ C-H	4.5
H ₃ C-CH ₃	3.6
C=C	6.4
C≡C	8.6

Tab. 4-6: Charakteristische Bindungsenergien einiger Moleküle (rad85)

Sie sind durch ihren Energiegehalt in der Lage, die in die Reaktionskammer einströmenden Monomermoleküle durch inelastische Stoßprozesse unter anderem zu fragmentieren (s. Tab. 4-6) und auf diese Weise eine Vielfalt sehr reaktiver Spezies zu erzeugen (s. Tab. 4-7):

Anregung	$M + e^- \rightarrow M^* + e^-$
Dissoziation	$M + e^- \rightarrow A^\bullet + B^\bullet + e^-$
Ionisation	$M + e^- \rightarrow M^+ + 2e^-$
Anlagerung	$M + e^- \rightarrow M^-$
Rekombination	$M^+ + e^- \rightarrow M$
M = Molekül; A [•] , B [•] = radikalische Fragmente	

Tab. 4-7: Übersicht der durch Stoßprozesse möglichen Reaktionen von beschleunigten Elektronen und Monomermolekülen

- Durch Kollisionen mit den beschleunigten Elektronen können Moleküle angeregt werden, die ihrerseits diese Energie auf andere Teilchen übertragen können. Dieser Mechanismus wird bei Einsatz von Inertgasen ein relevanter Faktor bei der Plasmapolymerisation.
- Höherenergetische Elektronen können mittels Stoßprozessen genügend Energie zur Dissoziation von Molekülen oder gar Ionisierung von Teilchen übertragen.
- Weitere Reaktionen sind die Anlagerung von Elektronen an neutrale Teilchen bzw. die Rekombination mit Kationen

Es zeigt sich an dieser Stelle ein weiterer signifikanter Unterschied zur konventionellen Polymerisation:

Bei der Plasmapolymerisation werden die eigentlichen „Monomere“ aus den Fragmentierungs- und Umlagerungsreaktionen der in die Reaktorkammer einströmenden Eduktmoleküle in situ erzeugt. Daher ist die molekulare Struktur des Plasmapolymers in erster Linie von den gewählten Plasmaparametern, wie eingekoppelte Leistung, Betriebsdruck und Monomerfluß abhängig. Die Struktur des eingespeisten Eduktmoleküls spielt meist nur eine untergeordnete Rolle.

Die häufigste Fragmentierungsreaktion stellt die H-Abstraktion der organischen Moleküle dar, was erklärt, warum auch nichtfunktionalisierte und gesättigte Kohlenwasserstoffe zur Polymerisation gebracht werden können (yas85). Ausgehend von einem radikalischen Polymerisationsmechanismus werden die notwendigen Radikale auch durch C-C, C=C, C≡C und anderen Bindungsbrüchen erzeugt.

4.4.3.2 Der RSGP-Mechanismus

Zur Erklärung des postulierten radikalischen Mechanismus der Plasmapolymerisation hat Yasuda ein Schema aufgestellt, das auf einer Verknüpfung von zwei parallel verlaufenden und konkurrierenden Zyklen basiert (s. Abb. 4-7) (yas85).

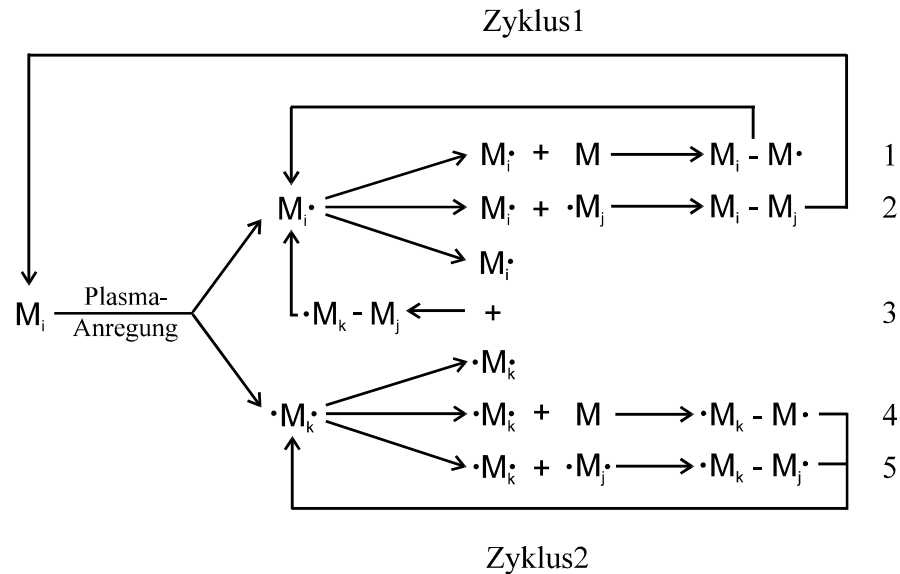


Abb. 4-7: Schematische Darstellung des RSGP-Mechanismus nach Yasuda

In dem Rapid-Step-Growth-Polymerisation (RSGP) genannten Mechanismus wird von zwei Hauptrouten ausgegangen.

Während Zyklus 1 aus der Reaktion monofunktional aktivierter Spezies besteht, verläuft Zyklus 2 über di- oder multivalente radikalische Teilchen.

Die Reaktionen 1 und 4 stellen den nur bei geringer Plasmaenergie und entsprechend funktionalisierten Molekülen vorkommenden Fall der plasmainduzierten Polymerisation dar. Bei geringer eingestrahelter Leistung wird lediglich ein kleiner Teil der einströmenden Monomere fragmentiert und reagiert mit nichtangeregten Monomerteilchen, falls diese durch eine Funktionalisierung, wie beispielsweise eine Doppelbindung, dazu in der Lage sind. Reaktionen 3 und 5 führen durch Rekombination zu oligomeren Radikalen, die ohne Anregung weiter reagieren können (lebende Polymere), während die Rekombinationsreaktion 2 ohne Wiederanregung das Wachstum der Polymerkette beendet.

Die Plasmapolymerisation ist wegen diesem radikalischen Mechanismus am ehesten mit „Polyrekombination“ zu beschreiben.

4.4.3.3 Einfluß der Ausgangsstoffe

Durch Versuche stellte Yasuda fest, daß sich die Eduktmoleküle in drei Gruppen einteilen lassen, welche unterschiedlich an beiden Reaktionszyklen teilnehmen (s. Tab. 4-8) (yas85).

Gruppe 1	Moleküle mit Dreifachbindungen Aromaten Heteroaromaten
Gruppe 2	Moleküle mit Doppelbindungen zyklische Verbindungen
Gruppe 3	gesättigte Kohlenwasserstoffe

Tab. 4-8: Einteilung der eingesetzten Eduktmoleküle in Gruppen mit unterschiedlicher Beteiligung an den RSGP-Zyklen

- Stoffe der Gruppe 1 sind Moleküle mit Dreifachbindungen, Aromaten und Heteroaromaten. Sie zerfallen bei Plasmaanregung durch homolytische Bindungsspaltung ohne H-Abstraktion zu Biradikalen, die über Zyklus 2 polymerisieren.
- Monomere der Gruppe 3 sind gesättigte Kohlenwasserstoffe, welche als Monoradikale über Zyklus 1 oligomerisieren.
- Die Monomere der Gruppe 2 sind Stoffe mit Doppelbindungen oder zyklischen Strukturen und tragen sowohl über Zyklus 1 als auch Zyklus 2 zur Polymerisation bei.

4.4.3.4 Einfluß unterschiedlicher Polymerisationsrouten

Eine weitere Unterscheidung der Polymerisationsrouten kann anhand der Orte der Initiierung, des Kettenwachstums und des Kettenabbruchs vorgenommen werden (s. Tab. 4-9 und Abb. 4-8):

Route:	Initiierung	Wachstum	Abbruch
1	Gasphase	Gasphase	Gasphase
2	Gasphase	Gasphase	Substrat
3	Gasphase	Substrat	Substrat
4	Substrat	Substrat	Substrat

Tab. 4-9: Unterschiedliche Routen der Polymerisation in Abhängigkeit des Ortes der einzelnen Reaktionsphasen.

Wie in Kapitel 4.4.3.1 bereits erwähnt, entstehen aus demselben Monomer je nach Betriebsparametern unterschiedliche Plasmapolymere. So hat die eingespeiste Leistung Einfluß auf den Grad der Fragmentierung des Ausgangsmoleküls und somit auch über den Anteil an Molekül- und Fragmentpolymerisation.

Durch Variation des Druckes im System können sowohl die Abscheidegeschwindigkeit als auch die Eigenschaften des Plasmapolymers drastisch verändert werden.

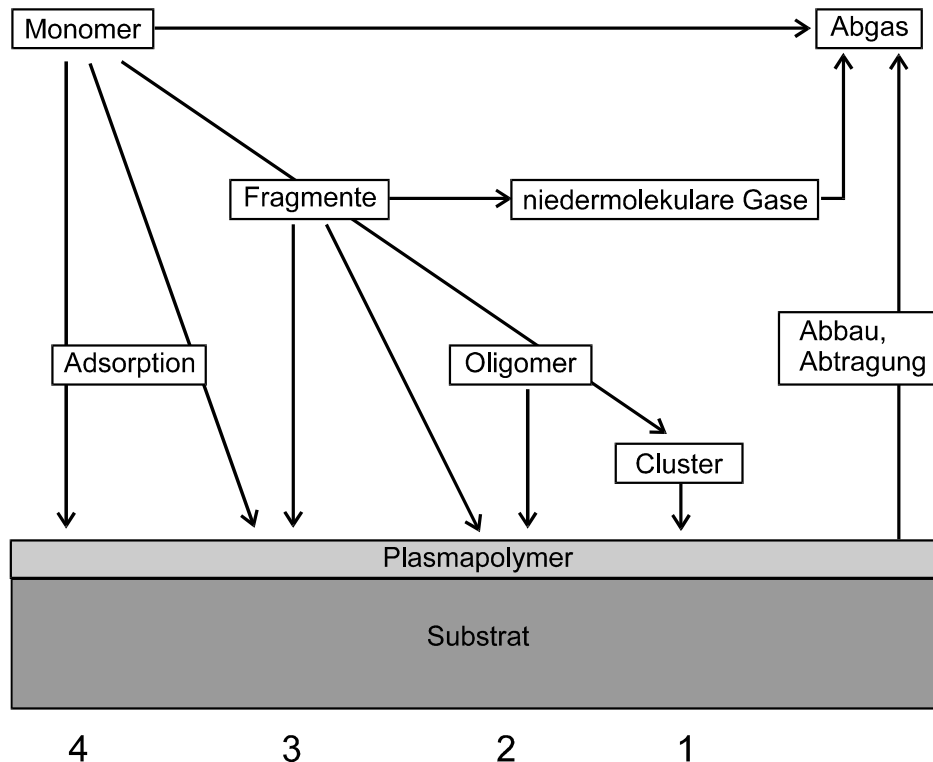


Abb. 4-8: Schematische Darstellung der Reaktionsrouten der Plasmapolymerisation

Je höher der Gasphasendruck im System ist, desto häufiger ereignen sich Teilchenkollisionen. Damit steigt auch die Kollisionswahrscheinlichkeit zweier reaktiver Fragmente unter Bildung von Oligomeren. Bei zu hohem Druck entstehen in der Gasphase aus den Oligomeren durch weitere Teilchenanlagerungen Cluster, welche als Pulver ausfallen (Route 1). Dieser Prozeß ist besonders bei zu hoch dosiertem Einsatz von Inertgasen zur Erhöhung der Abscheidengeschwindigkeit zu beobachten.

Bei einer langsameren Wachstumsrate der Oligomere kondensieren diese ab einer kritischen Größe auf dem Substrat (Route 2), da der Haftungskoeffizient (sticking factor) mit der Größe des Teilchens und einer niederen Substrattemperatur steigt. Die adsorbierten Oligomere haben auf dem Substrat einen geringeren Abstand voneinander und eine größere Verweilzeit als in der Gasphase. Es entsteht eine dünne, völlig geschlossene Polymerschicht, auf der, bzw. in der weitere aus dem Gasraum absorbierte Oligomere, Fragmente oder Monomere mit den vorhandenen radikalischen Kettenenden reagieren (Routen 2 und 3).

Der Fall der Monomeradsorption und Polymerisation auf dem Substrat ist nur bei entsprechend funktionalisierten Monomeren mit einem hohen Siedepunkt und damit höheren Haftkoeffizienten, sowie Einsatz einer geringen Plasmaleistung relevant, da normalerweise der Desorptionseinfluß des Plasmas relativ groß ist (Route 4). Diese Route entspricht einer plasmainduzierten Polymerisation (vgl. Abb. 4-7 1/4).

Im Abgas des Plasmareaktors finden sich neben nichtumgesetztem Monomer Oligomere, Partikel und durch Abstraktion erhaltene nichtpolymerisierbare Gase (z.B. H_2).

4.4.3.5 CAP - Mechanismus der Plasmapolymersation

In Abb. 4-8 ist noch ein weiterer Mechanismus eingezeichnet, welcher die Abscheidengeschwindigkeit eines Plasmapolymers entscheidend beeinflussen kann. Yasuda hat dafür ein Modell mit dem Namen „Competitive Ablation and Polymerization“ (CAP) entwickelt (yas85).

So ist die Abscheidengeschwindigkeit eines Plasmapolymers abhängig von der Bildungsgeschwindigkeit des Polymers und der parallel durch den Einschlag energiereicher Ionen erfolgenden Abtragung von Fragmenten der bisher abgeschiedenen Schicht durch deren Sputterwirkung. Dieser Abtrag kann durch Einsatz von Inertgasen erhöht werden.

Der Teilchenbeschuss führt zusammen mit der vorhandenen harten UV-Strahlung mit Wellenlängen unter 180 nm (grü87) zur Modifikation des abgeschiedenen Polymers. Während die beschleunigten Partikel nur auf die Oberfläche einwirken können und dort neben Fragmentierungsreaktionen Umlagerungs- und Vernetzungsreaktionen auslösen, dringen die UV-Strahlen einige μm tief in das Plasmapolymere ein und verursachen dort Bindungsbrüche und nachträgliche Vernetzungsreaktionen. Somit sind die Eigenschaften des Plasmapolymers in gewissem Sinne auch von der Abscheide- und Verweilzeit im Plasma abhängig.

Zusammenfassend lassen sich die komplexen im Plasma ablaufenden Reaktionen in vier Gruppen einteilen:

- Die plasmainduzierte Polymerisation, auch Molekül-Polymerisation genannt, vorkommend bei geringer Plasmaleistung und entsprechend funktionalisierten Eduktmolekülen (s. Abb. 4-7, Reaktionen 1 und 4, Abb. 4-8 Route 4).
- Die Plasmapolymersation als Fragmentpolymerisation (s. Abb. 4-8 Routen 1 und 2). Durch inelastische Stöße erzeugte Radikale rekombinieren unter Kettenwachstum.
- Bereits gebildetes Polymer kann durch Teilchenbeschuss nach dem CAP-Modell auch wieder abgetragen werden. Dadurch entstehen zum Teil auch nichtpolymerisierbare Gase, die sich im Abgas des Plasmareaktors wiederfinden.
- Parallel zur Polymerisation verlaufen plasmainduzierte Reaktionen im abgeschiedenen Polymer durch die Einwirkung harter UV-Strahlung und den ständigen Partikelbeschuss. Diese Reaktionen tragen wesentlich zu den speziellen Eigenschaften der Plasmapolymere, wie beispielsweise die hohe dreidimensionale Vernetzung, bei.

4.4.3.6 Langzeiteffekte bei Plasmapolymere

Bedingt durch den Mechanismus der Polymerbildung und den parallel zur Polymerisation verlaufenden Vernetzungs- und Umlagerungsreaktionen sind Plasmapolymere nach Beendigung des Plasmaverfahrens reich an Radikalen, wie in zahlreichen Experimenten mittels Elektronenspinresonanz-Messungen (ESR) nachgewiesen wurde (yas85).

Teilweise befinden sich diese an der Oberfläche, teilweise im Polymervolumen, eventuell durch Nachbareffekte stabilisiert und durch die hohe Vernetzungsdichte für größere Moleküle unerreichbar. Werden diese Polymere der Atmosphäre ausgesetzt, läßt sich in IR-spektroskopischen Messungen eine deutliche Intensitätszunahme der typischen Banden sauerstoff-

haltiger Gruppen im Bereich von 1600 und 1900 cm^{-1} erkennen (wic78). Dazu parallel zeigen ESR-Messungen eine abnehmende Konzentration der Radikale an.

Durch Tempern unter Luftabschluß kann in einigen Fällen eine zufriedenstellende Absättigung der Radikale durch Rekombination benachbarter aktiver Kettenenden erreicht werden (sac83, wic78). Meistens ist jedoch das Quenchen der vorhandenen Radikale durch atmosphärischen Sauerstoff bzw. Luftfeuchtigkeit nicht zu verhindern.

Diese Reaktionen führen unvermeidlich zur nachträglichen Funktionalisierung des Plasmapolymers unter Ausbildung von -OH-, -C=O-, -CHO-, -COC- oder -COOH-Gruppen (s. Abb. 4-9).

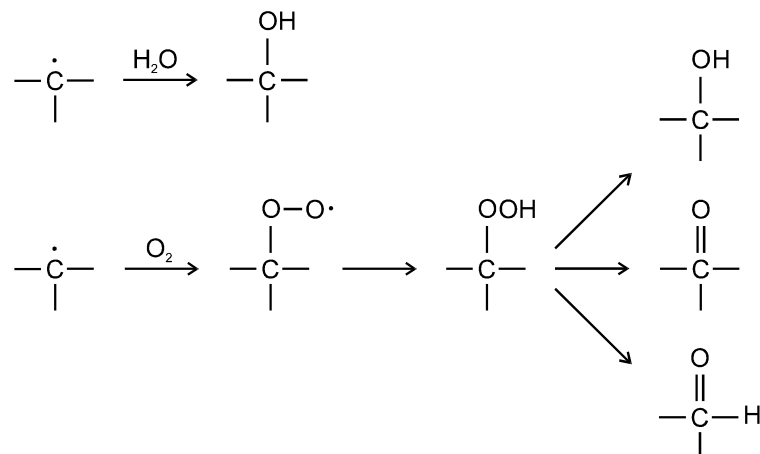


Abb. 4-9: Schema der Alterungsprozesse, welche zur Oxidation der Plasmapolymerschicht führen. Nach Yasuda (yas85).

Die Alterung der Plasmapolymere ist ein langsamer Prozeß: Nach Yasuda (yas85) fällt die Konzentration der Radikale laut ESR-Messungen innerhalb von 15 Monaten um rund 85% ab. Dieses Verhalten der Plasmapolymere ist auf eine gute Stabilisierung der Radikale durch ihre chemische Umgebung zurückzuführen.

Das alternative Quenchen der Radikale mit anderen Chemikalien erweist sich oft als wenig wirksam, da deren molekulare Struktur meist zu groß ist, um bis zu den radikalischen Kettenenden vordringen zu können.

4.4.4 Eigenschaften der Plasmapolymere

Die Plasmapolymersation ist als Technik zur Abscheidung uniformer, ultradünner und porenfreier (ab ca. 10 nm) Polymerfilme aus der Gasphase auf einer Vielzahl unterschiedlichster Substrate bekannt (grü94b). Über die Beschichtungsdauer kann die Dicke des Plasmapolymersfilms kontrolliert und reproduzierbar eingestellt werden. Durch die Abscheidung in einem isotropen und ungerichteten Plasma, das bei Verwendung von RF- und Mikrowellenplasmen erhalten wird, werden auch unregelmäßig geformte Substrate konturgetreu von allen Seiten gleichmäßig beschichtet.

Durch Plasma erzeugte Polymere haben gänzlich unterschiedliche Eigenschaften im Vergleich zu konventionellen Polymeren, wie auch den meisten anorganischen Stoffen und

stellen eine neue Materialart dar, die auf keine andere bisher bekannte Weise dargestellt werden kann:

Durch Variation der Polymerisationsparameter lassen sich bei Verwendung eines Monomers viele Polymere mit unterschiedlichen Eigenschaften herstellen; beispielsweise Öle, weiche und harte Filme, sowie Pulver. Die chemischen Eigenschaften können variiert werden von Kohlenwasserstoff-Filmen bis zu graphitischen oder diamantartigen Schichten (wil98), von Polysiloxanen zu silikatartigen Materialien. Die Verwendung von Perfluoro-Kohlenwasserstoffen und siliziumhaltigen Monomeren führen zu Plasmapolymere mit einer niederen Oberflächenspannung, der Einsatz von Organosilizium-Verbindungen zu Filmen mit einer für Polymere ungewöhnlich hohen thermischen Stabilität. Durch Verwendung solcher Plasmapolymerschichten können Einsatzbereiche erschlossen werden, welche mit konventionellen Polymeren nicht erreichbar sind.

Weitere Vorteile der Plasmapolymere sind ihre außergewöhnlich gute Haftung auf vielen Substraten, welche man sich mit der Bildung von kovalenten Bindungen zwischen Plasmopolymer und Substrat unter dem aktivierenden Einfluß des Plasmas erklärt, sowie ihre chemische Resistenz und die geringe Permeabilität für Flüssigkeiten und Gase, welche auf die starke Vernetzung der extrem kurzen, teilweise ungesättigten Kettensegmente zurückzuführen ist.

Die Unlöslichkeit der meisten Plasmapolymere erschwert allerdings die Aufklärung ihrer komplexen Strukturen. Wie mittels Röntgenbeugungsexperimenten und Differenz-Thermoanalysen ermittelt wurde, sind Plasmapolymere im allgemeinen amorphe Feststoffe ohne kristalline Bereiche und besitzen daher keinen Phasenübergang. Die hohe Vernetzung der Schicht wird durch das Fehlen des „rocking-peaks“ im IR-Spektrum erkennbar (s. Kap. 11.5).

4.4.5 Einsatzgebiete der Plasmapolymere

Durch Verwendung der Plasmapolymereisation können nahezu beliebige Substratoberflächen ohne Verlust ihrer Materialeigenschaften (bulk-properties) gezielt modifiziert werden. Die freie Wahl des Eduktes und der große Variationsbereich der Prozeßparameter, sowie die geringen Anforderungen an das thermisch nur wenig belastete Substrat ermöglichen eine breite Verwendung des Verfahrens.

Industrielle Einsatzgebiete ergeben sich durch Einsatz von Plasmapolymere als Haftvermittler zum Verkleben ansonsten inkompatibler Materialien, beispielsweise den Verbund von Metallen und Gummi. Die Haftungsproblematik bei Verwendung von Recyclingkunststoffen wird durch Abscheiden einer dünnen plasmapolymereisierten Schicht mit definierten, einstellbaren Eigenschaften elegant gelöst (nar97, röm95, kur94).

Die Barriereigenschaften der dreidimensional hochvernetzten Plasmapolymere ergeben weitere interessante Verwendungsmöglichkeiten. So können Metalle nach der Plasmareinigung durch direkt angeschlossene Plasmapolymereisation vor Korrosion geschützt werden. Plasmapolymere werden auch als Diffusionsbarrieren bei ausgasenden Kunststoffen eingesetzt. Ihre Lösungsmittelresistenz erlaubt sogar den diffusionshemmenden Einsatz in Kraftstoffbehältern aus Kunststoffen.

4.5 Parylene als Polymerinterface

Parylene (s. Abb. 4-10) bilden eine Familie von linearen, teilkristallinen und unvernetzten Polymeren mit interessanten Eigenschaften und vielfältigen Einsatzmöglichkeiten (mor98, gre97, gor89).

Ihr einfachster Vertreter, Parylen N (p-Xylylen), besteht aus einer linearen Polymerkette mit 1,4-ethylenverbrückten Phenylringen.

Breite industrielle Verwendung finden neben dem Parylen N aufgrund ihrer verringerten Permeabilität auch die chlorierten Varianten Parylen C und Parylen D (gor89). Besonders für Hochtemperatur-Anwendungen ist das teilfluorierte Parylen AF-4 geeignet (sut98, bla98, wu97), welches jedoch aufgrund spezieller einzuhaltender Abscheideparameter zusammen mit einer eigens dafür konstruierten Beschichtungsapparatur vertrieben wird.

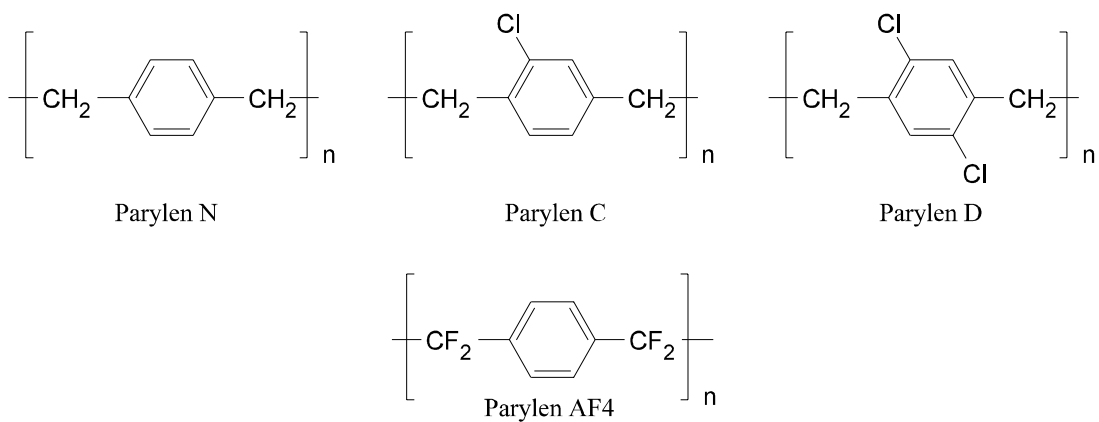


Abb. 4-10: Übersicht industriell eingesetzter Parylene

4.5.1 Ausgangsstoffe

Zur Herstellung dünner Parylenfilme kann man zwischen den zwei folgend beschriebenen Vakuum-Beschichtungsverfahren von Szwarz (szw47) und Gorham (gor66) wählen.

Das ältere Szwarz-Verfahren (s. Abb. 4-11) geht direkt von der Pyrolyse von p-Xylol (1) aus und führt über das intermediär erzeugte Tetraolefin-Monomer (3) zum Polymer (4). Der Nachteil dieser Variante liegt in den unvermeidlichen Verunreinigungen des Polymers mit niederen Oligomeren, sowie Nebenreaktionen mit nicht pyrolysiertem p-Xylol (gre97, gre97b).

Aus diesen Gründen wird im allgemeinen in industriellen Prozessen das neuere Verfahren von Gorham (gor66) vorgezogen, welches vom Dimer, dem [2,2]-p-Cyclophan, ausgeht (s. Abb. 4-11, Nr. 2). Durch die Aufteilung des Szwarz-Prozesses in Herstellung des stabilen Dimers und anschließender Pyrolyse dieses Dimers zur Abscheidung von Parylenfilmen werden die nachteiligen Nebenreaktionen des älteren Verfahrens unterbunden (pro82).

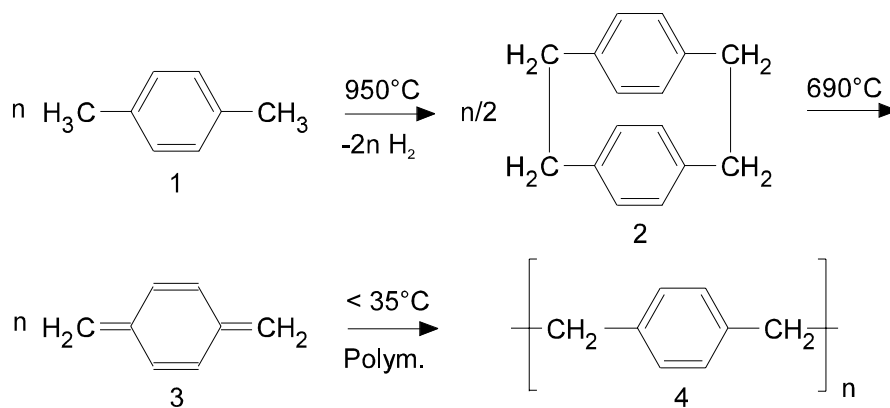


Abb. 4-11: Darstellung des Szwarc-Prozesses: Herstellung von Parylen N (4) durch thermische Dehydrierung von p-Xylol (1) mit anschließender Polymerisation des intermediären p-Chinodimethans (3).

Die Darstellung des Dimers erfolgt durch dehydrierende pyrolytische Dimerisierung von p-Xylol und anschließendem Abschrecken in flüssigem p-Xylol. Man erhält auf diese Weise eine 15%ige Ausbeute an [2,2]-p-Cyclophan. In mehrmaligen Durchgängen wird ein Umsatz von 60% erhalten (ull92, gor89).

Die Dimere für die Herstellung von Parylen C und Parylen D werden durch anschließende Chlorierung der aromatischen Ringe des p-Cyclophans erzeugt.

Die gereinigten Dimere werden in einem anschließenden Vakuumprozeß zu Parylenfilmen umgesetzt (vgl. Abb. 4-11, Nr. 2 bis 4).

4.5.2 Beschichtungsprozeß

Zur Beschichtung von Substraten mit dünnen Filmen aus Parylenen werden spezielle Vakuumapparaturen benötigt (s. Abb. 4-12). Diese bestehen aus drei aufeinanderfolgenden miteinander verbundenen Kammern mit unterschiedlichen Temperatur- und Druckbedingungen, welche über eine Kühlfalle durch eine Öl-Drehschieberpumpe evakuiert werden. Die Druckdifferenz zwischen den einzelnen Kammern wird über die Menge an verdampfendem Dimer und den einzelnen Rohrquerschnitten erreicht.

Nach Einwaage des Dimers wird die Anlage evakuiert und das Edukt bei 160°C und einem Druck von 1 mbar sublimiert. Der erzeugte Dampf gelangt in den Pyrolyseofen, in welchem das Dimer bei 690°C in reaktive Monomere gespalten wird. Die Monomermoleküle kondensieren in der dritten Kammer bei Raumtemperatur gleichmäßig auf allen Oberflächen, wobei sie rasch zu einem transparenten und porenfreien Film polymerisieren.

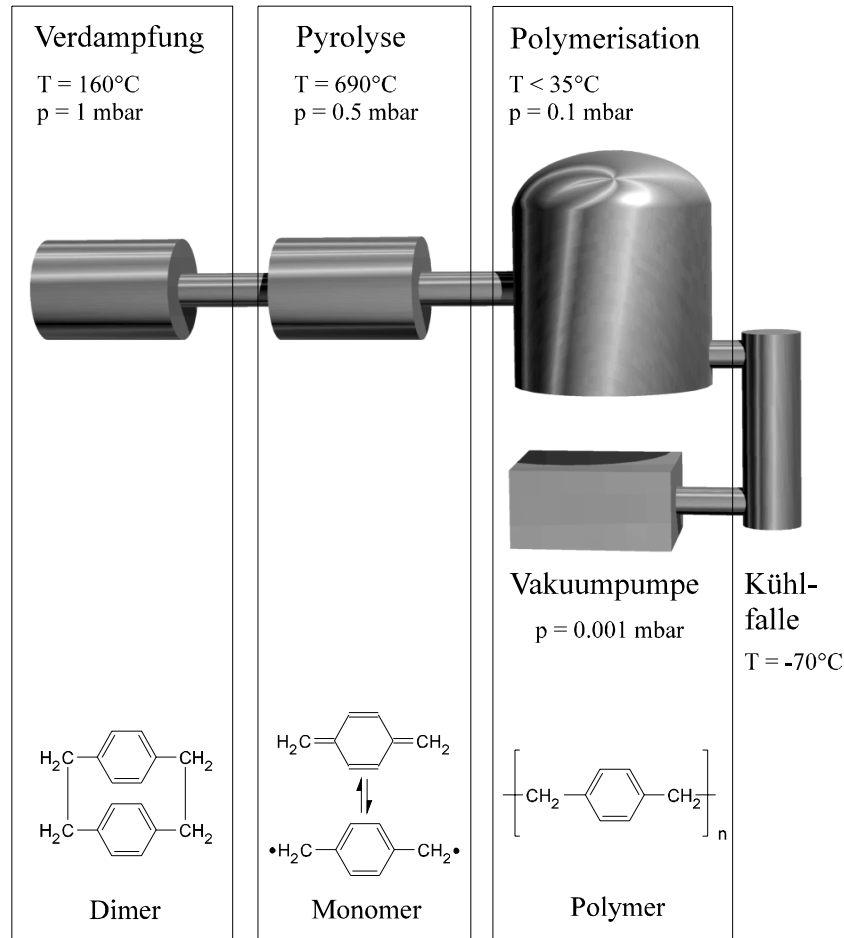


Abb. 4-12: Schematische Darstellung des Beschichtungsprozesses

4.5.3 Mechanismus der Parylen-Polymerisation

Der genaue Mechanismus der Polymerisation ist bislang noch unklar (gre97, gay95, gre97b, bea78). Es ist noch nicht geklärt, ob das Kettenwachstum eine Polymerisation oder eine Polyrekombination darstellt (ale94).

Die Spaltung des sublimierten Dimers zum monomeren p-Xylylen findet im Pyrolyseofen statt. Der Bindungsbruch des p-Cyclophans erfolgt dabei nicht konzertiert, sondern schrittweise (gre97b). Das entstehende Monomer, welches zwei mesomere Formen einnehmen kann (s. Abb. 4-13) (gre97, ale94, gor89), bildet bevorzugt das um 50 kJ/mol energieärmere konjugierte Tetraolefin p-Chinodimethan (vgl. Abb. 4-11, Nr. 3), das bei Temperaturen über 200°C in der Gasphase stabil ist (pro82).

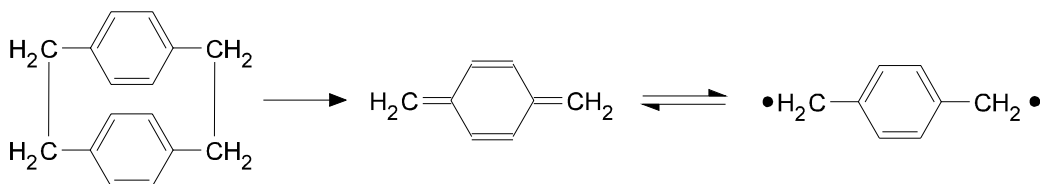


Abb. 4-13: Pyrolyse des Dimers zum monomeren p-Chinodimethan bzw. Diradikal.

Durch die Kondensation der Monomere auf allen Oberflächen der Abscheidungskammer wird deren Konzentration soweit erhöht, daß dort die Reaktion zweier Monomere zum hochenergetischen Startmolekül, dem Diradikal möglich wird (s. Abb. 4-14) (pro82, gor89).

Da die Bildung des Diradikals endotherm ist, entstehen nur wenige Polymerisationszentren. Durch Anlagerung weiterer Monomere (wobei auf jedes angelagerte Monomer 100 bis 1000 desorbierte Monomere kommen (gay95, bea78)) wächst die Kette zunächst weiter (s. Abb. 4-14), bis ein Kettenabbruch durch intramolekulare Reaktion stattfindet oder kein Monomer mehr vorhanden ist. Allerdings werden die wachsenden Polymerketten durch Wechselwirkungen mit anderen Ketten schnell soweit immobilisiert, daß eine intramolekulare Cyclisierung unwahrscheinlich wird (pro82).

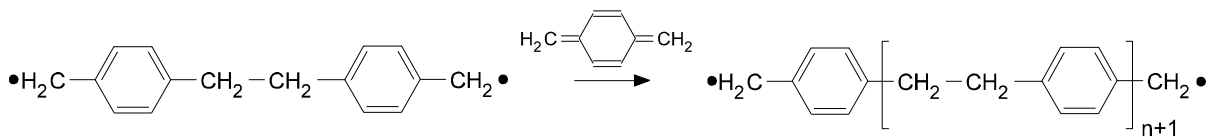


Abb. 4-14: Kettenfortpflanzung des Diradikals durch Reaktion mit Monomeren

Hat sich ein dünner, geschlossener Film auf der Substratoberfläche gebildet, können die Polymerketten nur noch durch eindiffundierende Moleküle weiterwachsen (gor89). Die Zone des Kettenstarts ist in dieser Phase näher an der Filmgrenze, da dort die Konzentration der Monomere am größten ist (yan98, zha95, gay95, gan97).

Durch Regulierung des Monomerangebots kann die Kettenlänge definiert variiert werden - bei niedriger Konzentration erfolgen weniger Kettenstarts und somit ergeben sich längere Einzelketten mit geordneteren Strukturen (höhere Kristallinität des Films) (zha95, bea78, gor89). Wird die Konzentration an Monomeren jedoch zu hoch gewählt, finden Kettenstarts durch Bildung von Diradikalen schon in der Gasphase über dem Substrat statt. Dies führt zu Keimen für Sphärolithe, welche den gebildeten uniformen Polymerfilm verunreinigen und zu weißlichen Filmen mit schlechten mechanischen Eigenschaften führen (yan98). Dies ist auf die Bildung von hauptsächlich kurz-kettigen Oligomeren zurückzuführen (zha95).

Im Gegensatz zu den hochenergetischen und unselektiven Radikalen bei der Plasmapolymerisation (s. Kap. 4.4.3.2) sind die monomeren p-Xylylene relativ stabile Moleküle. Sie gehen keine Reaktionen mit der Behälterwandung oder den zu beschichtenden Substraten, sondern nur mit den Kettenradikalen ein. Auf diese Weise unterbleiben Vernetzungsreaktionen, wodurch sich die Bildung der durchgängig linearen Parylenketten mit molaren Massen bis zu 500000 g/mol erklärt (ull92, gor89).

Durch die selektive Reaktion der Monomere bleibt außerdem der Anteil an freien Radikalen nach der Polymerisation auf die freien Kettenenden beschränkt (lebende Radikale, röm95). Diese Enden werden unter atmosphärischen Bedingungen durch Sauerstoff abgesättigt (s. Kap. 4.4.3.6), welcher jedoch nur einen Gehalt von unter 4 Atom% im Parylenfilm ausmacht (yan97, wu97, wu95). Als Nebenreaktionen der Parylenpolymerisation entstehen in geringem Anteil niedere Oligomere und rekombinierte p-Cyclophane (gor89).

4.5.4 Einfluß der Ceiling-Temperatur

Bei der Polymerisation spielt die sogenannte Ceiling-Temperatur (röm95) eine wichtige Rolle. Sie liegt bei 30°C für Parylen N, 90°C für Parylen C und 130°C für Parylen D (ull92).

Wird diese Temperatur überschritten, ist die Bildung des Polymers thermodynamisch nicht mehr begünstigt und es erfolgt kein Kettenwachstum (ivi73, gor89). Andere Autoren erklären den Effekt der stagnierenden Polymerisation bei steigender Temperatur mit der kürzeren Verweildauer der kondensierten Monomere auf dem Substrat und einer auf diese Weise verringerten Abscheidegeschwindigkeit (gay95, bea78).

4.5.5 Einsatz von Haftvermittlern

Parylene sind aufgrund ihrer Polymerisationsweise (s. Kap. 4.5.3) sehr gut geeignet, um auf porösen Materialien durch mechanische Verzahnung mit der Substratoberfläche exzellent zu haften (yas96), jedoch nicht auf glatten Substraten (yas96b). Um auf glatten Oberflächen eine gute Haftung zu erzielen, ist man auf die Hilfe von Haftvermittlern - in diesem Falle Silane - angewiesen (yan97, yan97b). Da durch den Mechanismus der Polymerisation die Copolymerisation mit Komponenten mit Vinylcharakter möglich ist (gay95), bietet sich die Verwendung eines mit einer ungesättigten Gruppe substituierten Organosilanes an. Diese Voraussetzung wird von einem in der industriellen Parylenbeschichtung vorwiegend eingesetzten Organosilan (A174) erfüllt: dem γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan (s. Abb. 4-15).

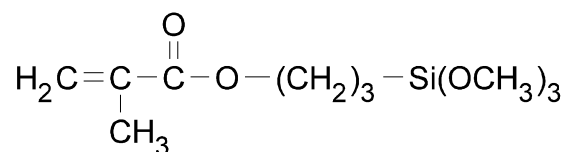


Abb. 4-15: Struktur des Haftvermittlers γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan

Es ermöglicht an einem Ende des Moleküls durch Silanisierung (s. Kap. 4.1.1) die Bindung zur Substratoberfläche und am anderen Ende die Verankerung mit dem Polymer durch Reaktion des olefinischen Teils mit den wachsenden radikalischen Ketten während der Polymerisation des Parylens (bak77). Auf diese Weise wird der Parylenfilm kovalent an die Substratoberfläche angebunden, was hervorragende Hafteigenschaften zur Folge hat.

4.5.6 Tempern von Parylenfilmen

Die Nachbehandlung der abgeschiedenen Parylenfilme zur Verbesserung ihrer mechanischen Eigenschaften geschieht durch Tempern in einem evakuierten Ofen (gre97, ull92, wu95). Durch diese Prozedur werden die metastabil abgeschiedenen Polymerketten in energetisch günstigere Konformationen gebracht. Dies erhöht auf signifikante Weise die Kristallinität des Films durch Vergrößerung der geordneten Bereiche (you94, zha95, nie67, gan97, yan96, gor89).

Da Parylene bei Temperaturen über 100°C an Luft schnell oxidieren (bec95b), muß das Tempern unter Luftabschluß durchgeführt werden. Diese gezielte thermische Behandlung dient sowohl einer Vorwegnahme einer eventuellen Alterung der Schicht, als auch der

Reinigung des abgeschiedenen Polymerfilms. Unter den gewählten Prozeßbedingungen - eine Temperatur zwischen 150 und 250°C, Grobvakuum - werden sämtliche verbliebenen flüchtigen Oligomere und rekombinierten Dimere entfernt (bak77, gay95).

Als Ergebnis wird ein stabilisierter und spannungsfreier Parylenfilm erhalten.

4.5.7 Eigenschaften der Parylen-Filme

Parylen-Filme vereinigen vielfältige industriell positiv nutzbare physikalische und chemische Eigenschaften auf sich (mor98, gre97b, gor89):

So sind sie auch bei niedrigen Temperaturen noch biegsam und dimensionsstabil (ull92). Die hohe Molmasse der linearen Polymerketten - bis zu 500000 g/mol - ermöglicht die Beteiligung einer Kette an mehreren kristallinen Bereichen des Films, was dessen mechanische Eigenschaften deutlich verbessert (röm95, gor89).

Ihre niedrige Permeabilität für viele Gase und Wasserdampf, welche nur noch von hochdichtem Polyethylen (HD-PE) unterboten wird (spi69), macht sie zu ausgezeichneten Barrierekunststoffen (yas96b, yas96, bak77, tan94, wu97). Ihr wasserabweisendes Verhalten prädestiniert sie zu geeigneten Polymeren für den Korrosionsschutz (thi97, gan97, hum96, epp97).

Eine wichtige Eigenschaft von Parylenen ist, daß sie sich in keinem bisher bekannten Lösungsmittel lösen lassen (yan98, bak77). Die stärkste Quellung wird von Xylol verursacht (3%), wobei nur die amorphen Teilbereiche des Films betroffen sind (gor89).

Eine kaum temperatur- und frequenzabhängige isotrope Dielektrizitätskonstante, geringe dielektrische Verluste auch in feuchter Umgebung, sowie ein hoher Oberflächen- als auch Filmwiderstand macht die Parylene für elektronische Verwendung interessant (mor98, pro82). Die beobachtete große Spannungsfestigkeit ist auf die hohe Reinheit des erzeugten Polymers zurückzuführen, da weder Verunreinigungen durch Weichmacher, noch Polymerisationsstartermoleküle oder Katalysatoren vorhanden sind (ale94, gor89).

Eine weitere positive Eigenschaft stellt die Möglichkeit dar, konturgetreue, spannungsfreie dünne Beschichtungen auf allen Oberflächen, Kanten, Spalten oder auch Hohlräumen zu realisieren, wobei schon eine Filmdicke von 30 nm eine porenfrei geschlossene Schicht darstellt (mor98, gan97, hum96, gor89).

Durch den Einbau von Abgangsgruppen in die dimeren Ausgangsstoffe sind weitere nachträgliche Funktionalisierungen der erzeugten Polymerfilme möglich (gre97b).

4.5.8 Anwendungen für Parylene

Durch ihre leichte Applizierbarkeit im Vakuum und der Kombination von ausgezeichneten physikalischen und chemischen Eigenschaften eröffnet sich für Parylene ein breites Anwendungsfeld. In der Elektronik-Industrie dienen sie beispielsweise als Kondensator-dielektrikum (ILD = Interlayer Dielectric) (zha95, nie67, ull92, gan97, bla98, yan96), als Barrierekunststoff zur Halbleiterpassivierung (röm95), zur Partikelimmobilisation oder zur Ummantelung von Ferriten und Miniaturmotoren (gor89). Die Medizintechnik bedient sich dieser biokompatiblen Polymere zur Beschichtung von Herzschrittmachern, Sensoren,

Elektroden und anderen medizinischen Gerätschaften (gre97, mor98, thi97, gor89). Die Barriereigenschaften werden hierbei in beiden Richtungen ausgenutzt: sowohl als Korrosionsschutz der Geräte als auch als Diffusionsbarriere von Geräteemissionen in den Körper. In der Archäologie werden durch Einsatz der Parylene Bücher, Stoffe und andere empfindliche Artefakte vor dem Zerfall bewahrt (gre97, koc96).

Eine Beschichtung mit Parylenen wird im allgemeinen überall dort Anwendung finden, wo eine dünne, transparente, spannungs- und kraterfreie Beschichtung mit exzellenten Barriereigenschaften vor atmosphärischen Einflüssen verlangt wird.

4.6 Verfahren zur Beschichtung von OFW-Sensoren mit Sorptionspolymeren

4.6.1 Sprühbeschichtung

Zur Beschichtung von Sensoren mittels des Sprühverfahrens wurde der Sprühbeschichter XY3000 der Firma Biodot eingesetzt. Das Gerät besteht aus einem festmontierten Sprühkopf mit einem darunterliegenden, motorgetriebenen verschiebbaren Tisch. Auf diesen wurden die zu beschichtenden Sensoren in Bohrungen positioniert. Zur Polymerbeschichtung erfolgte die mehrmalige Überführung der Sensoren mit dem Sprühkopf. Die Anzahl der Überführungen korreliert mit der Menge an abgeschiedener Polymermasse und damit der Höhe der Beschichtung (s. Kap. 7.1).

4.6.2 Tropfbeschichtung

Zur Tropfbeschichtung wird auf die Oberfläche der OFW-Bauelemente ein Tropfen einer Polymerlösung (1 bis 2 μl) aufgesetzt und das Lösemittel verdunsten lassen.

Durch Tropfbeschichtung von Sensoren kann eine gegenüber der Sprühbeschichtung erheblich glattere Polymerschicht erzeugt werden, was in deutlich steileren Phasenkurven bei vergleichbarer aufbeschichteter Masse resultiert (s. Kap. 7.1). Allerdings führen die Kohäsionskräfte des Lösungsmittels während der Eindampfungsphase des auf die Sensoroberfläche gesetzten Tropfens zu einer zwar glatteren, jedoch in der Dicke ungleichmäßigen Ablagerung des Polymers (s. Abb. 8-5).

4.6.3 Spincoating

Dieses Verfahren wird schon seit geraumer Zeit in der Halbleiterindustrie zur Beschichtung von Wafern mit Fotolacken mit Erfolg eingesetzt. Hierbei wird auf dem schnell rotierenden Wafer der Fotolack zentriert aufgebracht und gleichmäßig aufgeschleudert.

Anders als beim Einsatz in der Halbleiterfertigung ist im Falle der Beschichtung von OFW-Bauteilen jedoch darauf zu achten, daß das aufgetragene Material nicht durch die schnelle Rotation abgeschleudert wird, da ansonsten eine Quantifizierung und Schichthöhenbestimmung nicht mehr möglich ist. Die Umdrehungszahl soll einerseits so langsam sein, daß

die Polymerlösung nicht von der Sensoroberfläche abgeschleudert wird, andererseits jedoch schnell genug, um die Kohäsionskräfte des eintrocknenden Tropfens zumindest teilweise zu kompensieren.

Durch den Einsatz dieses Verfahrens ist bei einer sorgfältige Einstellung der Beschichtungsparameter eine im Vergleich zur Tropfbeschichtung verbesserte Schichtglättung zu erwarten.

Zur Beschichtung der Sensoren wurde ein Drehteller für den Spincoater (Integrated Technologies, Modell P6000) konstruiert, um den Sensorquarz optimal im Rotationsmittelpunkt zu justieren (s. Abb. 4-16).

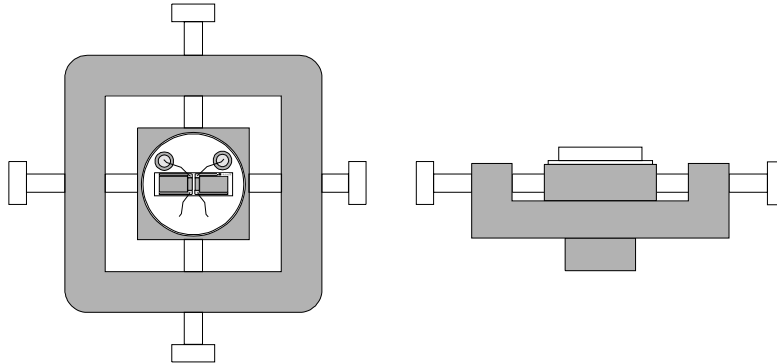


Abb. 4-16: Schematische Darstellung des Drehtellers für die Beschichtung von OFW-Bauteilen nach dem Spincoating-Verfahren. Die Zentrierung des Sensorquarzes erfolgt über die Verschiebung der Bauteilhalterung durch Verdrehen der Justierschrauben.

Zur Beschichtung werden die Sensoren nach der Zentrierung auf dem Rotationsteller mit $1.5 \mu\text{l}$ Polymerlösung betropft und bei Drehzahlen von 200 bis 400 upm getrocknet.

5 Apparativer Teil

5.1 Mikroskopie-Verfahren

Zur Begutachtung der optischen Oberflächeneigenschaften wurde ein Auflichtmikroskop (Zeiss AxioTech) eingesetzt. Der Vergrößerungsfaktor betrug 50 bis 500. Alternativ konnten einzelne Sensoren photographisch über eine am Fototubus angebrachte Spiegelreflexkamera (Nikon F70) dokumentiert werden.

Durch Einstellen des eingebauten Reflektorschiebers waren drei unterschiedliche Mikroskopierverfahren möglich:

- Hellfeld - Die Probe wird dabei direkt von oben beleuchtet
- Dunkelfeld - Eine seitliche Beleuchtung der Probe erhöht den Kontrast des Bildes
- Differentieller Interferenzkontrast (DIC) nach Nomarski.

Bei letzterem hauptsächlich eingesetzten Mikroskopieverfahren werden durch Polarisationsfilter vom Objekt zwei um einen geringen Betrag seitlich versetzte Bilder erzeugt, die miteinander interferieren. Auf diese Weise erscheinen unterschiedlich hohe Teilstrukturen des Objektes unterschiedlich gefärbt, was eine qualitative Aussage über das Höhenprofil der untersuchten Probe erlaubt.

Zur genaueren Messung von Höhenprofilen wurde ein spezielles Objektiv mit einer Mirau-Interferenzeinrichtung verwendet.

Die Interferenzerscheinung entsteht durch Zusammenwirken von zwei Teilstrahlen, die durch Aufspalten des aus dem Objektiv tretenden Lichtes an einer Interferenzteilerplatte entstehen. Nach der Reflektion am Objekt bzw. dem Spiegel der Referenzplatte vereinigen sich die Teilstrahlen und interferieren miteinander. Dadurch entsteht ein Interferenzstreifensystem mit einem Streifenabstand von $\lambda/2$ ($\lambda=546$ nm, Grünfilter).

Unebenheiten in der Oberfläche des Objekts führen zu Veränderungen des Gangunterschiedes zwischen der zurückgelegten Wegstrecke der Teilstrahlen und damit zur Verschiebung der Streifen. Durch Ausmessen dieser Verschiebung der Streifen an beiden Seiten einer Kante (z.B. mittels Einritzen des Polymerfilms) eines beschichteten Sensors kann die Größe der erzeugten Vertiefung bestimmt werden.

Da sich aufgrund der Erschütterungen des Kameraverschlusses und des geringen Kontrastes kaum auswertbare Fotografien ergaben, wurden die Streifenverschiebungen mittels der Okularstrichplatte (100 Unterteilungen) ausgemessen. Hierzu wurde das Mikroskop auf einem gasgedämpften optischen Tisch aufgebaut, der Erschütterungen und Vibrationen des Bodens wirkungsvoll ausglich.

Zwischen der Höhendifferenz und der gemessenen Streifenverschiebung (s. Abb. 5-1) besteht folgende Beziehung:

$$h = k * \frac{\lambda}{2} \quad (5-1)$$

h = Höhendifferenz in nm

k = relative Streifenverschiebung in Einheiten des Streifenabstands

λ = Wellenlänge der verwendeten Lichtquelle (hier 546 nm)

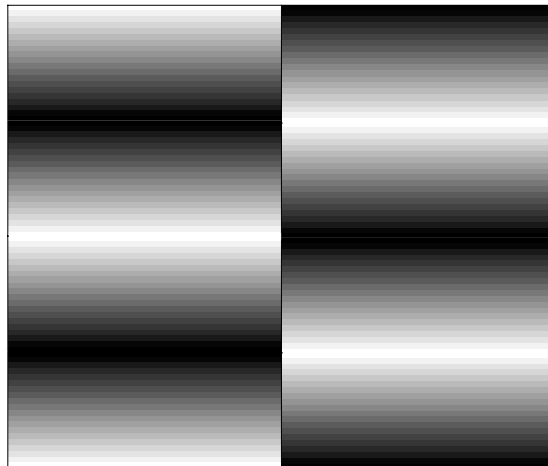


Abb. 5-1: Schematische Darstellung eines Mirau-Interferenzbildes mit einem Streifenabstand von $k = 0.5$

So entspricht beispielsweise die Auslenkung um einen Streifenabstand von $k = 0.5$ (s. Abb. 5-1) einem Höhenunterschied von $\lambda/4$. Bei Verwendung einer Lichtquelle mit einer Wellenlänge von 546 nm beträgt die gemessene Schichtdicke also 136.5 nm.

5.2 Schichtdickenmessung mit dem Profilometer

Die mit der Mirau-Interferenzeinrichtung begrenzte Auflösung des Lichtmikroskopes erlaubte nur eine generelle Abschätzung der Schichtdicke von Sensorbeschichtungen.

Für präzisere Messungen der Schichtdicken wurde aus diesem Grund ein Profilometer (Fa. Tencor, Modell P2) eingesetzt. Zur Aufnahme des Höhenprofils wird die Oberfläche des auszumessenden Objekts von einer Diamantnadel mechanisch abgetastet. Über eine Tauchspule werden die Nadelbewegungen in elektrische Impulse umgesetzt, anschließend verstärkt und gemessen. Die ermittelten Höhenwerte werden nach der Messung auf dem Gerätebildschirm angezeigt und können zur Dokumentation ausgedruckt werden.

Mit Hilfe dieses Gerätes können über die Abtastnadel sehr geringe Höhenunterschiede einer Probe mit einer Auflösung von 0.1 nm gemessen werden. Die maximale vertikale Auslenkung der Abtastspitze beträgt dabei 500 μm . Die Auflagekraft der Diamantabtastspitze (Radius = 0.5 μm) ist einstellbar von 1 bis 100 mg, um auch weichere Oberflächen nicht durch die Abtastung zu beschädigen.

Zur Aufnahme eines Höhenprofils einer Probe wird die Abtastnadel mit einer einstellbaren Geschwindigkeit über das Meßobjekt bewegt und das durch die Nadelbewegung erzeugte Signal verstärkt und gemessen. Die ermittelten Höhenwerte werden nach der Messung auf dem Gerätebildschirm angezeigt und können zur Dokumentation ausgedruckt werden.

Als ein Beispiel wurde die Dicke der Interdigitalstrukturen eines unbeschichteten OFW-Bauelements (Siemens R 2632) ausgemessen (s. Abb. 5-2).

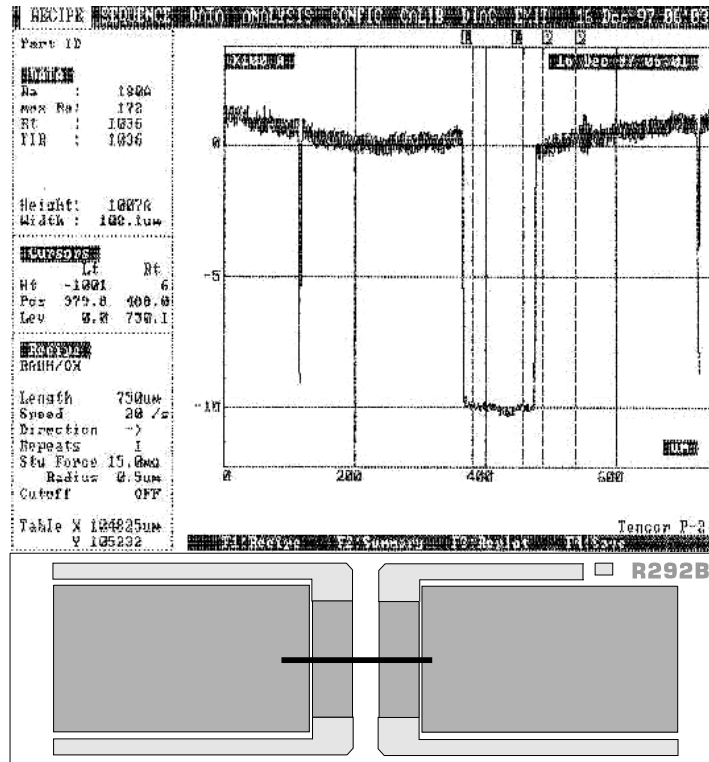


Abb. 5-2: x/z - Diagramm eines Höhenprofils eines unbeschichteten OFW-Bauelements, darunter die Draufsicht einer Schemazeichnung mit eingezeichneter Abtaststrecke.

In Abb. 5-2 sind auf dem Abtast-Diagramm drei signifikante Vertiefungen zu erkennen, die bestimmten Positionen auf der Sensoroberfläche zuordenbar sind (s. Abb. 5-2 untere Grafik). Die beiden äußeren stellen die Lücken zwischen den aktiven und passiven Interdigital-Strukturen dar, die mittlere Vertiefung die breitere Lücke zwischen den beiden aktiven IDTs.

Die Tiefe dieses Grabens beträgt laut Profilometermessung 100,7 nm, was gut mit den Angaben der Fa. Siemens über die Höhe der Strukturen (100 nm) übereinstimmt.

Das „Rauschen“ in Abb. 5-2 ist durch die laterale Auflösungsgrenze dieser Messung zu erklären: Hier können die Fingerstrukturen der einzelnen IDTs, da sie zu nahe beieinander liegen, nicht mehr erfaßt werden, was den Eindruck einer welligen Oberfläche vermittelt.

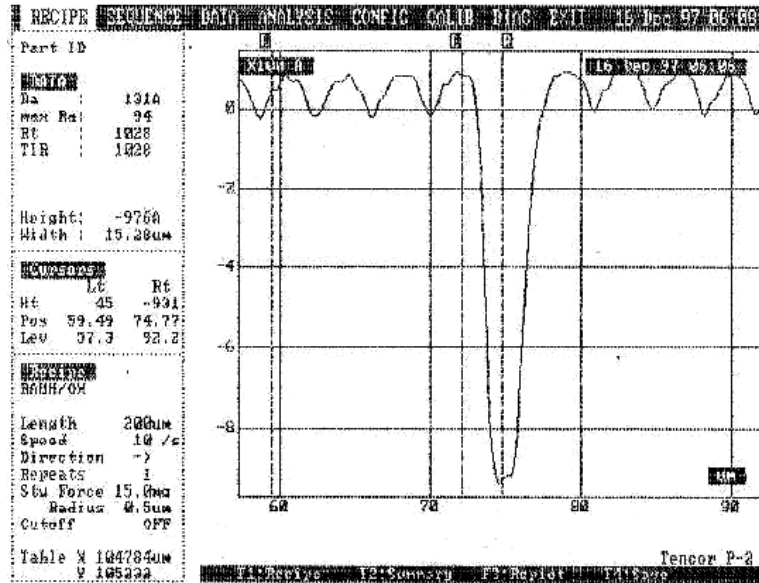


Abb. 5-3: x/z - Diagramm eines Höhenprofils eines unbeschichteten OFW- Bauelements. Erklärung im Text.

Auch der einzelne schmale Graben in Abb. 5-3, zwischen den aktiven und passiven Strukturen des OFW-Sensors (100 nm tief), kann nicht mehr sauber aufgelöst werden.

Da für die Profilometermessungen von Schichtdicken meistens glatte Substrate (Objektträger) zum Einsatz kamen, wurde in keinem Fall das laterale Auflösungsvermögen des Gerätes erreicht.

5.3 Der Netzwerk-Analysator

Das Haupteinsatzgebiet eines Netzwerk-Analysators besteht in der Überprüfung des Verhaltens von elektronischen Komponenten im HF-Bereich.

Vereinfacht gesagt, besteht ein Netzwerk-Analysator aus einer Synthesizer-HF-Signalquelle und einem Empfänger mit einem großen Dynamikbereich (s. Abb. 5-4).

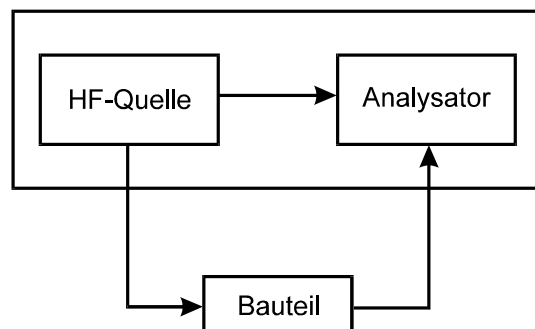


Abb. 5-4: Blockschaltbild eines Netzwerk-Analysators

Mit dem Ausgangssignal der HF-Quelle wird das zu prüfende Bauteil angeregt. Ein Teil des einfallenden Signals wird dabei reflektiert, der restliche Teil zum Ausgang des Bauteils übertragen.

Ein Teil der Anregungsfrequenz wird als Referenzsignal ausgekoppelt und dem Analytoreingang zugeführt. Das Ausgangssignal (transmittierte Signal) des zu prüfenden Bauteils wird ebenfalls zum Analysator geleitet und die Differenz beider Signalamplituden oder die Phasenlage beider Signale gemessen. Vom Benutzer wird ein Frequenzbereich vorgegeben, der kontinuierlich vom HF-Synthesizer durchgestimmt wird. Da die Abstimmfrequenz des Analysators synchron dazu verändert wird, erhält man das Transmissions- bzw. das Phasenverhalten des Bauteils im interessierenden Frequenzband. Das laufend aktualisierte Meßergebnis kann im Speicher des Geräts abgelegt und auf einem Plotter ausgegeben werden (s. Abb. 5-5)

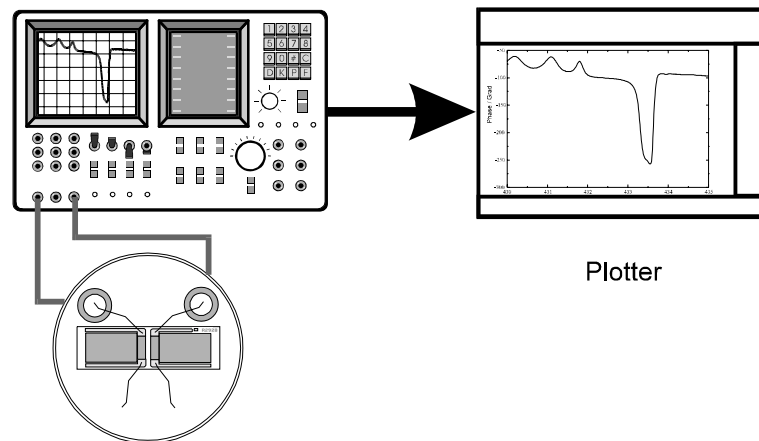


Abb. 5-5: Schema des Netzwerkanalysator-Meßaufbaus zur Charakterisierung von OFW-Bauteilen.

Bei der Ermittlung der Dämpfung von OFW-Bauteilen wird die Amplitudendifferenz des am Sensorausgang emittierten Anregungssignals und des Referenzsignals in Abhängigkeit der Frequenz gemessen. Zur Messung der Phasenkurve wird dagegen nicht der Unterschied der Amplituden des aufgeteilten Anregungssignals, sondern die Phasenverschiebung zwischen dem Referenz- und dem am Ausgang des Bauteils gemessenen Signals ermittelt und über die Anregungsfrequenz dargestellt.

5.3.1 Kalibration des Netzwerkanalysators

Vor jeder Meßreihe wurde der Netzwerkanalysator auf den HF-Testadapter mit den Anschlußleitungen kalibriert. Hierzu kamen drei unterschiedliche Kalibrations-Steckeinsätze zum Einsatz, um einen offenen, einen abgeschlossenen und einen auf 50Ω angepaßten Ein- und Ausgangswiderstand des Steckadapters zu simulieren. Die Kalibrationsprozedur ist im Handbuch des Netzwerkanalysators beschrieben (hp92).

5.3.2 Meßwerterfassung mit dem Netzwerkanalysator

Zur Optimierung der Beschichtung von OFW-Sensoren mit Sorptionspolymeren weisen die bisher dazu eingesetzten Oszillatorschaltungen (s. Kap. 2.4.1) einen gravierenden Nachteil auf: Sie schwingen mit einem fest eingestellten Phasenpunkt. Dieses Verfahren ist für den Einsatz in einem OFW-Sensorsystem ideal, da so Frequenzänderungen mit der höchsten

Genauigkeit ausgelesen werden können. In der dieser Arbeit zugrundegelegten Fragestellung ergeben sich daraus jedoch zu wenig Informationen über das zu untersuchende Verhalten der Sensoren.

Ein Beispiel für den notwendigen Einsatz des Netzwerk-Analysators ist der Einfluß der Phase auf die gemessene Frequenzverschiebung (rei98). Da in vielen Arbeitsgruppen, die sich mit der OFW-Sensorik beschäftigen, die Höhe der Sorptionsschicht über die Frequenzdifferenz zwischen unbeschichtetem und beschichtetem Sensor ermittelt wird (s.Gl. 2-9) (bar90, gra88, sto93, rez89, mau95), ist deren Phasenabhängigkeit ein wichtiger und zu beachtender Faktor. Schließlich können bei ein und demselben Sensor durch Auswertung der durch Beschichtung erhaltenen Frequenzdifferenzen an unterschiedlichen Phasenpunkten verschiedene Schichtdicken errechnet werden (s. Kap 7.1).

Dieses Problem wird bei Einsatz eines Netzwerk-Analysators umgangen, da in einer Messung die Phasenabhängigkeit eines OFW-Sensors nicht nur an einem Punkt, sondern innerhalb eines einstellbaren Frequenzbereichs sichtbar gemacht und über einen Plotter dokumentiert werden kann (s. Abb. 5-6). Mittels Festlegung der Auswertung der Frequenzverschiebungen bei einem festen Phasenpunkt kann der Phaseneinfluß eliminiert werden.

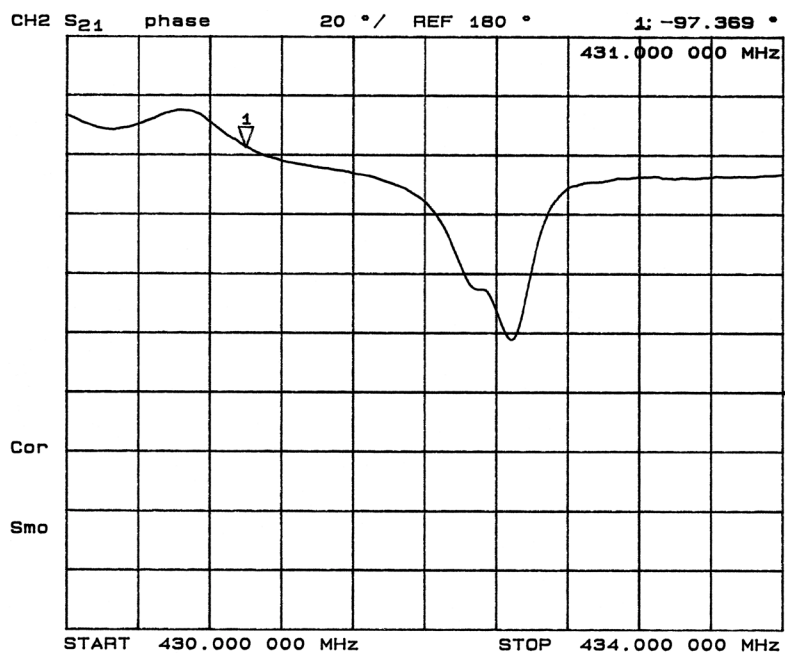


Abb. 5-6: Phasenkurve eines beschichteten Sensors, über den Plotter ausgegeben.

Die ausgedruckten Phasenkurven sind zwar für die Dokumentation des Einflusses von Polymerbeschichtungen auf den einzelnen Sensoren geeignet, jedoch aufgrund der groben Auflösung weder für die Auswertung von zeitlichen Veränderungen von beschichteten Sensoren noch für die Erfassung von Wechselwirkung mit Analyten verwendbar.

Da der Netzwerk-Analysator die gemessenen Daten an einer GPIB-Schnittstelle bereitstellt, wurde ein Computerprogramm geschrieben, um die Daten für eine Dokumentation und anschließende Auswertung zu übertragen und zu speichern (s. Abb. 5-7).

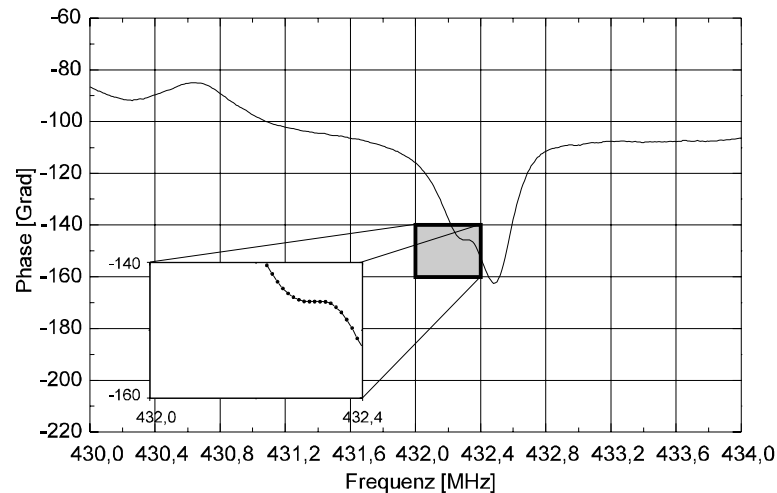


Abb. 5-7: Phasenkurve eines beschichteten Sensors aus den gespeicherten Meßdaten des Netzwerk-Analysators.

Die auf den Rechner übertragenen Meßpunkte (Phase, Frequenz) lassen sich mit handelsüblichen Programmen zur Datenauswertung in die frequenzabhängigen Phasen- bzw. Dämpfungsdiagramme umsetzen. Die Vorteile dieses Verfahrens liegen auf der Hand:

- Phasen- und Dämpfungskurven von Sensoren werden elektronisch archivierbar,
- problemlose Darstellung von Ausschnittvergrößerungen zur Untersuchung von Details (s. Abb. 5-7),
- einfache Möglichkeit zum Vergleich unterschiedlicher Phasenkurven durch Kombination mehrerer Messungen in einem Diagramm,
- genaue Ermittlung von zeitlichen Veränderungen der untersuchten Sensoren durch Protokollierung der Phasen- bzw. Dämpfungskurven möglich.

Bei den meisten Messungen mit dem Netzwerk-Analysator wurde eine Frequenzauflösung von 10 kHz pro Meßpunkt eingestellt. So besteht eine Messung über eine Bandbreite von 4 MHz aus 400, über einen Bandbreitenbereich von 8 MHz aus 800 Punkten und stellt damit einen guten Kompromiß zwischen Speicherverbrauch und Informationsgewinn dar.

5.4 Der Gaschromatograph

Zur Bestimmung der Analytkonzentrationen, mit denen die OFW-Sensoren beprobt wurden, diente ein Gaschromatograph (GC) der Firma Perkin Elmer (Modell Autosys). Der schematische Aufbau des Geräts, wie zu Beginn der Arbeit (sti97) übernommen, ist in Abb. 5-8 gezeigt.

Zur Injektion der Analytgase in den GC standen ein Injektor und eine über ein 6-Wege-Ventil verbundene Probenschleife zur Verfügung. Zur Detektion wurde ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) und ein Flammenionisationsdetektor (FID) eingesetzt.

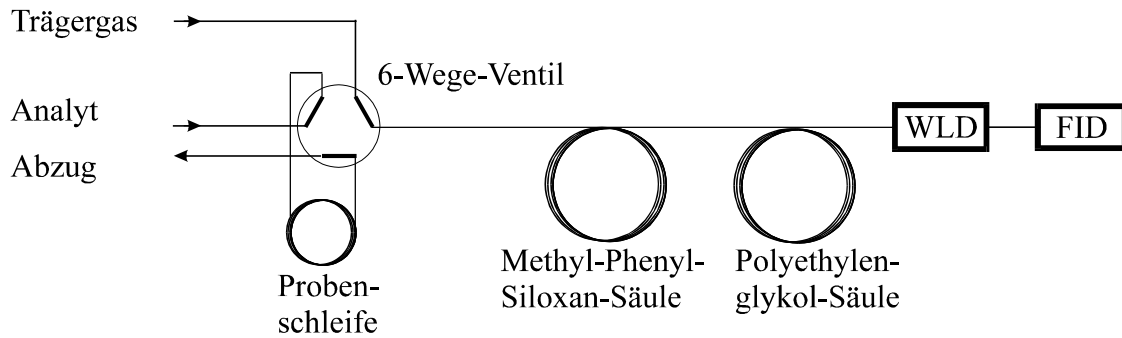


Abb. 5-8: Schematischer Aufbau des eingesetzten Gaschromatographen. Das 6-Wege-Ventil ist in der Ausgangsstellung gezeigt.

5.4.1 Modifizierung der GC-Beprobungseinheit

Da in der vorliegenden Arbeit nicht mit konstanten Durchflußgeschwindigkeiten gearbeitet wurde, mußte zur reproduzierbaren Messung der gasförmigen Proben ein neues eigenes Probenahmesystem entwickelt werden (s. Abb. 5-9).

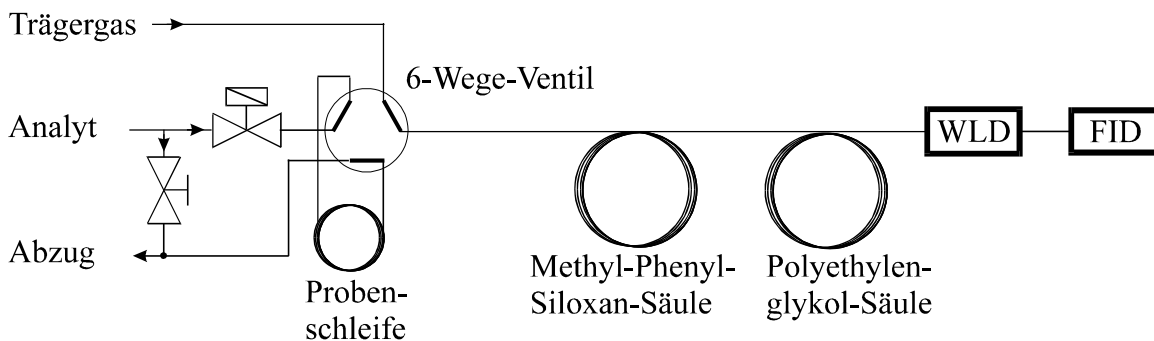


Abb. 5-9: Schema des modifizierten GC's. Durch einen vorgeschalteten Split wird die Analytströmung durch die Probenschleife reguliert. Das zusätzliche Magnetventil ermöglicht die Einstellung eines reproduzierbaren Beprobungsdruckes (s. Text).

Durch die verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten der Analytgase werden diese unterschiedlich stark in der Probenschleife (Volumen = 150 μ l) komprimiert. Dadurch werden je nach Gasdurchfluß unterschiedliche Mengen an Analyt (bei Anwendung des idealen Gasgesetzes ist $n \sim p$) in den Trärgasstrom des GC's eingespeist und verfälschen auf diese Weise das Meßergebnis.

Zur Umgehung dieses Problems wurden am Probenahmesystem zwei Modifikationen vorgenommen. Über einen regelbaren Split kann nun der Analytgasstrom zur Beprobungsschleife auf einen Wert von 10 bis 12 ml/min. eingestellt werden. Der Analyt strömt über das zusätzlich eingebaute geöffnete Magnetventil durch die Probenschleife. 0.1 Minuten vor der Umschaltung des 6-Wege-Ventils zur Probenahme wird das Magnetventil geschlossen, um einen reproduzierbaren Druck in der Probenschleife durch Expansion des Gases auf Raumdruck einzustellen, und nach der erfolgten Probenahme wieder geöffnet.

Durch diese Maßnahmen kann nun trotz unterschiedlicher Strömungsgeschwindigkeiten des Analytgases ein konstanter Probengasstrom durch die Probenschleife geleitet werden und dadurch die Meßsicherheit signifikant erhöht werden. So liegt beispielsweise die Standard-

abweichung im Falle von Xylol als Analyt bei Annahme eines konzentrationsschwankungsfreien Gasstroms bei 0.4%, mit Oktan wird eine Standardabweichung von 0.2% erreicht.

5.4.2 Kalibration des Gaschromatographen

Zur Bestimmung der Analytgaskonzentrationen wurde der GC auf die nachzuweisenden Stoffe (s. Tab. 5-1) kalibriert. Die Kalibration erfolgte in zwei Stufen.

Im ersten Schritt wurde eine Standardsubstanz (hier: Toluol) kalibriert. Hierzu wurden Gasflaschen mit einer definierten Konzentration an Toluol in Stickstoff als Eichgase eingesetzt. Die erhaltenen Peakflächen zeigten über den gesamten kalibrierten Bereich (100 bis 2000 ppm) eine lineare Abhängigkeit von der Konzentration. Die aus mehreren Messungen bestimmten Peakflächen wurden gemittelt und der berechnete Kalibrationsfaktor in der Komponentenliste des Auswerteprogrammes des GC's eingetragen.

Im zweiten Schritt erfolgte die Bestimmung der weiteren Kalibrationsfaktoren der verwendeten Substanzen mit Hilfe des im vorherigen Schritt als Standard kalibrierten Analyten. Mittels einer Gesamtmessung wurde dabei sowohl der Referenzstoff als auch der zu kalibrierende Analyt gemessen. Die Konzentration des Analyten kann anschließend über die gemessene Konzentration des Standards und dem durch Einwaage festgelegten Verhältnis zwischen Analyt und Referenzstoff bestimmt werden.

Zur Herstellung der Gasmischungen wurden zwei Gasmäuse mit einem definierten Rauminhalt (1 l) verwendet. Dabei diente die Gasmaus 1 als Gasreservoir für die zweite. Auf diese Weise sollten Konzentrationsschwankungen verhindert werden, wie sie beim Verdrängen des Analytgasgemisches aus der Gasmaus mittels Stickstoff auftreten (sti97). Der Meßaufbau ist in Abb. 5-10 gezeigt.

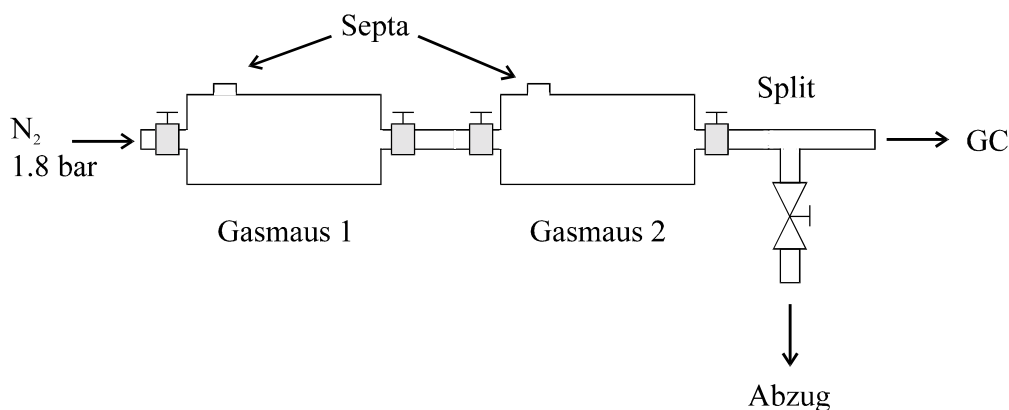


Abb. 5-10: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Kalibration von Analytgasen mit einem internen Standard.

Zur Kalibrierung eines Analyten wurden beide Gasmäuse mit Stickstoff mit einem Druck von 1.8 bar gefüllt und die Ventile geschlossen. Durch Öffnen des zum Split weisenden Ventils wurde der Inhalt der Gasmaus 2 auf Raumdruck entspannt. Nach 30 s wurde das Ventil wieder geschlossen. Mit einer Hamilton Mikroliter-Spritze erfolgte die Injektion der zuvor hergestellten Analyt/Standard-Mischung in die Gasmäuse. Unter Berücksichtigung des Druckunterschiedes wurde in Gasmaus 1 die 1.8 fache Menge der in Gasmaus 2 eingespritz-

ten Menge injiziert. Zur Einstellung eines homogenen Gasgemisches wurde eine zur vollständigen Verdunstung der eingespritzten Lösung ausreichende Zeit (30 min) abgewartet.

Zur Beprobung des GC's wurden anschließend beide Ventile der Gasmaus 2 geöffnet, das Drosselventil des Split geschlossen. Ein kurzes Öffnen des Verbindungsventils der als Druckreservoir dienenden Gasmaus 1 erzeugte einen langsam abfallenden Analytgasstrom durch die Probenschleife des GC. Gleichzeitig wurde eine Meßprozedur des GC gestartet. Das Schließen des Beprobungsventils (s. Abb. 5-9) stellte dabei einen reproduzierbaren Druck in der Probengasschleife sicher.

Die Wiederholung der Probenahme prozedur erfolgte solange, bis die Meßwerte eine Drift unter 1% erreichen. Nach erfolgreicher Kalibrierung des GC's auf den Analyten wurde jeweils noch eine Kontrollmessung durchgeführt.

Die Reinigung der Gasmäuse erfolgte durch abwechselnde Evakuierung der Gefäße und Befüllung mit Stickstoff, bis der GC nur noch Analytkonzentrationen unter 2 ppm anzeigte.

Durch den Einsatz des bereits kalibrierten Referenzanalyten konnten Sorptionseffekte an den Glaswänden und den verwendeten Teflonschläuchen, welche die tatsächliche Analytkonzentration von der berechneten abweichen lassen, kompensiert werden. Die Kalibration des GCs auf den neuen Stoff kann allerdings nur so genau sein, wie die des schon kalibrierten Standards.

In Tab. 5-1 sind die Analyten auf welche der GC kalibriert wurde und ihre Retentionszeiten bei den eingestellten Meßparametern des GC's (s. Kap. 15.1.2) zusammengefaßt.

Analyt	Retentionszeit [Minuten]
Methanol	3.4
Ethanol	3.6
Wasser	3.8
Ethylacetat	4.0
Tetrahydrofuran	4.16
Chloroform	4.5
Benzol	4.67
Dichlormethan	5.0
Oktan	5.74
Toluol	6.18
Tetrachlorethylen	6.84
Xylol	9.1

Tab. 5-1: Zusammenstellung der Retentionszeiten der Analyten, auf welche der GC kalibriert wurde.

Bis auf Wasser wurden alle Analyten mit dem FID bestimmt.

5.5 Die Gasmischanlage

5.5.1 Aufbau der Gasmischanlage

Zur Bereitstellung von verschiedenen Analytgasen in unterschiedlichen Konzentrationen wurde eine Gasmischanlage verwendet. Der Einsatz von Kalibriergasen kam aufgrund der entstehenden hohen Kosten (vgl. Kap. 5.4.2) und der begrenzten Lagerfähigkeit nicht in Frage.

Die Anlage mußte folgenden Anforderungen genügen:

- Mehrere Analyte müssen verwendbar sein, um einerseits rasch zwischen unterschiedlichen Analytgasen umschalten zu können und damit das Sorptionsverhalten der untersuchten Sensoren auf verschiedene Analyte zu bestimmen. Andererseits sollte es möglich sein, Mischungen aus verschiedenen Analyten herzustellen, um beispielsweise Kreuzempfindlichkeiten der Sorptionsschichten zu erkennen.
- Die Konzentration der Analyte sollte einstellbar und reproduzierbar sein.
- Die zur Leitung der Gasströme eingesetzten Materialien sollen möglichst keine Adsorptions- und damit Verschleppungseffekte zeigen.
- Die Gasmischanlage muß gasdicht sein, um zum einen Gasverluste zu vermeiden, welche die eingestellte Konzentration der Gasmischung verändern, und andererseits den Austritt von Analyt in die Umgebungsluft zu verhindern.

Diese Anforderungen werden von der zu Beginn der Arbeit übernommenen Gasmischanlage (s. Abb. 5-11) erfüllt.

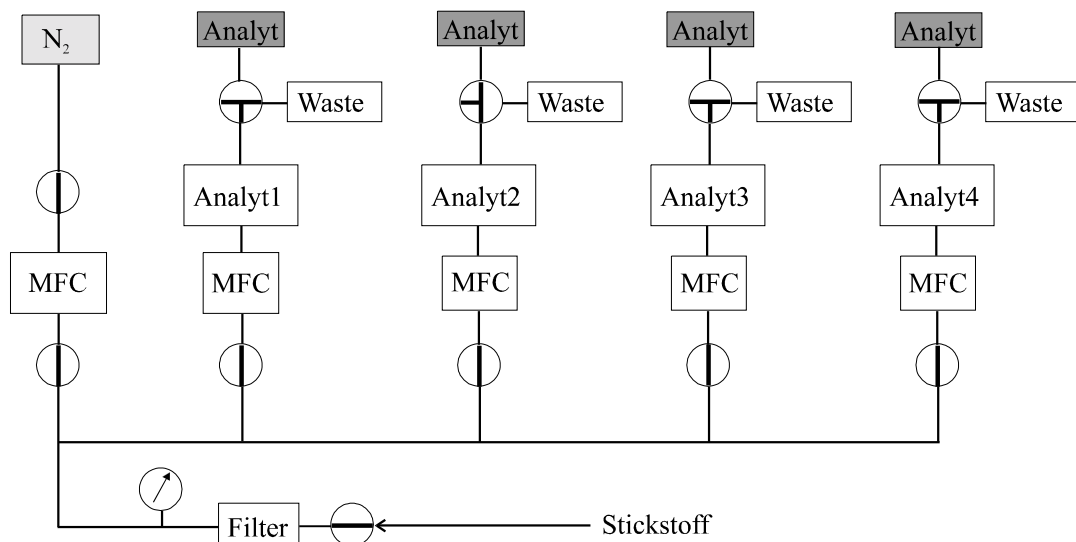


Abb. 5-11: Schema der Gasmischanlage zur Herstellung von Analytgasen zur Beprobung der OFW-Sensoren.

Die Einstellung der Gasströme erfolgt über Massedurchflußregler (Mass Flow Controller = MFC). Die Leitungen des Gasmischturms bestehen aus elektropolierten Stahlrohren und Teflon-Schläuchen. Die Verbindungen werden über Swagelok-Verschraubungen hergestellt.

Das gefilterte Trägergas (N_2 , Reinheit 5.5) wird zu den MFCs (Brooks, Modell 5850) des Spülgases bzw. der unterschiedlichen Analyten geleitet. Über diese erfolgt die reproduzierbare Einstellung der Teilgasströme durch die Gaswaschflaschen (Analyt1-4), in denen die gesättigten Analyt-Sattdampfströme erzeugt werden. Der eingestellte Stickstoffstrom durchströmt die mit Analytlösung gefüllte Gaswaschflasche und einen als Kondensator wirkenden aufgesetzten Schlangenkühler. Zur Einstellung eines gesättigten Analytgasstromes werden die Gaswaschflaschen auf 30°C und die Schlangenkühler auf 20°C temperiert. Der modulare Aufbau der Anlage erlaubt den raschen Wechsel der einzelnen Analyten durch Austauschen der verwendeten Gaswaschflaschen. Auf diese Weise können durch Auswechseln je vier Analyte gleichzeitig im Gasmischerturm eingesetzt werden.

Der gewünschte Analytgasstrom wird auf das Beprobungsventil geschaltet, die anderen Gasströme in den Abzug geleitet. Das Beprobungsventil (s. Abb. 5-12) leitet in der Ruhestellung (NO) den über einen MFC eingestellten Spülgasstrom über den nachgeschalteten OFW-Sensor. Bei Umschalten auf Beprobung (NC) wird der Analytgasstrom aus einem oder mehreren Teilgasströmen mit dem Spülgasstrom vermischt und über den OFW-Sensor geleitet.

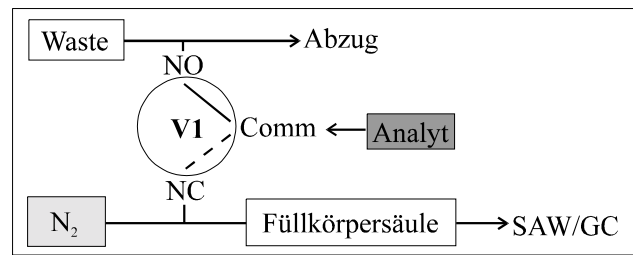


Abb. 5-12: Schematische Beschriftung des Umschaltventils für Beprobung bzw. Spülen des OFW-Sensors. Die gezeigten Anschlüsse (N_2 , Analyt, Waste) beziehen sich auf die entsprechenden Symbole in Abb. 5-11.

Die in Abb. 5-12 gezeigte Füllkörpersäule wurde entfernt, um einerseits Totvolumina klein zu halten und andererseits das Konzentrationsprofil des Analytgasstromes nicht zu verwischen, was beides in meßbaren Verzögerungen des Sensorsignals resultieren würde.

Zur Einstellung und Kontrolle der Durchflußmengen der einzelnen MFC's wurde das vorhandene Steuergerät durch ein leistungsfähigeres digitales (Brooks, Modell 0154) ersetzt. Die Umschaltung des Meß- und Spülventils erfolgt entweder über ein Signal des Steuerrechners oder manuell über einen Schalter.

5.6 Aufbau der Anlage zur Messung des Sensorverhaltens bei Analytbeprobung

Zur Untersuchung des Verhaltens der OFW-Sensoren bei Beprobung mit verschiedenen Analyten in unterschiedlichen Konzentrationen wurde der in Abb. 5-13 schematisch dargestellte Meßstand aufgebaut.

Die Versuchsanlage umfaßt eine Gasmischanlage (s. Kap. 5.5) zur Herstellung von Spül- und Meßgasen mit einstellbaren Konzentrationen, den Netzwerk-Analysator (s. Kap. 5.3) als

Meßgerät für den OFW-Sensor und einen nachgeschalteten GC (s. Kap. 5.4) zur Überprüfung der eingestellten Analytgaskonzentration.

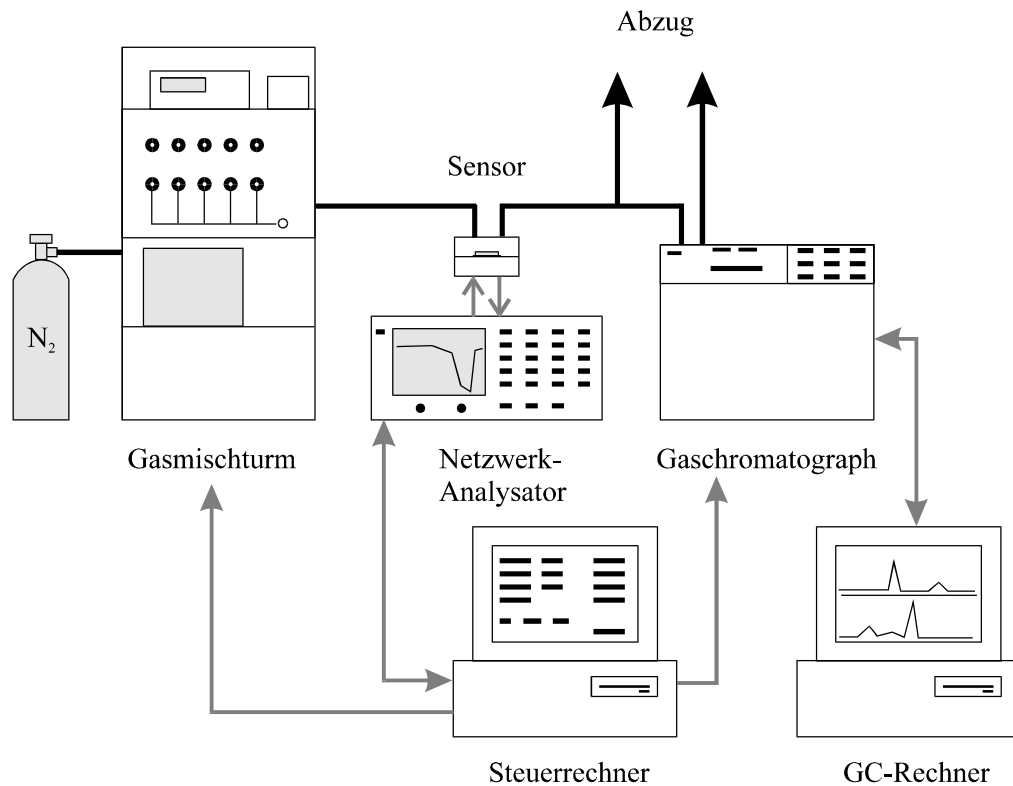


Abb. 5-13: Schematischer Aufbau der Experimentiereinrichtung zur Messung des Verhaltens von OFW-Sensoren auf Beprobung mit verschiedenen mittels des Gasmischturms herstellbaren Analytgasen in variablen Konzentrationen. Die Leitungen der Analytgasführung sind in schwarz, die Kommunikationsleitungen elektronischer Komponenten in grau eingezeichnet.

Der von der Gasmischanlage hergestellte Analytgas- bzw. Spülgasstrom wurde über Teflonschläuche durch den an dem Netzwerk-Analysator angeschlossenen Beprobungskopf mit dem zu untersuchenden OFW-Sensor geleitet. Von dort strömte das Gas über einen einstellbaren Split zu einem definierten Teil kontinuierlich durch die Beprobungsschleife des GC's und zu einem größeren Anteil direkt in den Abzug. Der Einsatz des Split vor dem GC verminderte den Staudruck des Meßsystems und verringerte dadurch eine Beeinflussung der Gaszusammensetzung des Gasmischturmes.

Die Steuerung des Umschaltventils zwischen Spül- und Meßgasstrom der Gasmischanlage, der Start des Meßzyklus' des GC's, die Steuerung des Netzwerk-Analysators und die Aufnahme der Phasenkurven-Meßdaten übernahm ein Meßrechner. Die Auswertung der Meßdaten des GC's erfolgt über den Steuerrechner des GC's.

5.7 Meßaufbau zur Erfassung der Sensorsignale

Zur Messung der Frequenzänderungen der polymerbeschichteten OFW-Sensoren diente ein Netzwerk-Analysator (s. Kap. 5.3). Die Beprobung des Sensors erfolgte über einen gasdicht

auf dem Adaptersockel aufgesetzten Meßkopf (s. Abb. 5-14). Zur Vermeidung von Adsorptionseffekten waren die mit Analytgasen in Kontakt kommenden Teile aus Teflon gefertigt.

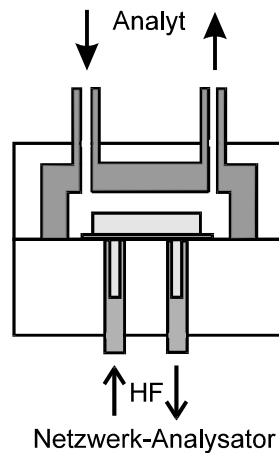


Abb. 5-14: Schematischer Aufbau des Meßkopfes zur Erfassung der Sensorsignale mit dem NA

Zur zentralen Steuerung der Versuchsanlage und Aufnahme der Phasenkurve der Sensoren wurde das in Kapitel 5.3.2 genannte Programm erweitert (s. Kap. 15.3.2). Über eine Eingabemaske können die Dauer der Beprobungs- und Spülzeiten festgelegt, die Anzahl der Meßzyklen und der optionale Startzeitpunkt des GC's eingestellt werden. Mittels Steuerleitungen und Interfaceschaltungen können das Umschaltventil des Gasmischturms und der Startimpuls des GC's zu den programmierten Zeiten betätigt werden.

In der Grundeinstellung führt das Steuerprogramm drei Meßzyklen durch. Vor Beginn der eigentlichen Meßreihe wird eine Bezugsmessung des eingesetzten Sensors aufgenommen und z.B. unter dem Namen Analyt1.dat abgespeichert. Fünf Sekunden vor der Umschaltung des Probenventils des Gasmischturms erfolgt die nächste Momentaufnahme der Phasenkurve des beprobten Sensors und wird mit einem Inkrement des Dateinamen, z.B. Analyt2.dat gesichert. Durch die fortlaufende Erhöhung der Ziffer im Dateinamen entstehen unterscheidbare Meßkurvendateien, die sich nachfolgend in Programmen wie Origin oder Excel als ASCII-Dateien importieren und weiterverarbeiten lassen. Die Dateien selbst enthalten im Dateianfang Informationen zur Art der Messung (Bezug, Beprobung, Spülen). Die abgespeicherten Meßdaten sind in drei Spalten nach Meßpunkt, Anregungsfrequenz und Meßwert organisiert.

Durch Verwendung des Meß- und Steuerprogrammes können langwierige Meßreihen erheblich vereinfacht und vor allem reproduzierbar durchgeführt werden. Die Auswertung der anfallenden Meßdaten geschieht anschließend nach Übertragung auf einen anderen Rechner.

5.8 Automatisierte Messung mit dem GC

Die Überprüfung der im Gasmischturm eingestellten Analytkonzentrationen erfolgt über den Gaschromatographen. Zu diesem Zweck wird der Ausgang des Sensor-Beprobungskopfes mit einem Teflonschlauch zum modifizierten Probenschleifeneingang (s. Kap. 5.4.1) des GC's geleitet. Eine eigens entwickelte Interfaceschaltung dient zur steuerbaren Überbrückung der „Start“-Taste des Bedienfeldes des GC's. Auf diese Weise kann vom Steuerrechner aus ein Meßzyklus des GC's ausgelöst werden.

Die Steuerung des GC's sowie die Datenerfassung und -aufbereitung erfolgt über einen PC mit dem Programm Turbochrom 4.0 der Firma Perkin-Elmer. Die Kommunikation mit dem GC verläuft über eine im GC-Rechner eingebaute GPIB-Schnittstelle und ein Interface der Serie 600. Durch diese bidirektionale Kopplung beider Geräte kann einerseits über den vom Steuerrechner ausgelösten Startimpuls des Meßzyklus' an der Bedientastatur des GC's auch die Datenerfassung des GC-Rechners gestartet werden. Andererseits kontrolliert das Steuerprogramm des GC-Rechners die Umschaltung des Gasprobenventils vor der Probenschleife des GC's (s. Kap. 5.4.1). Da auch bei der Sicherung der Meßdaten des GC-Rechners mit inkrementierenden Dateinamen gearbeitet wird, können vollautomatisch mehrere Messungen nacheinander ausgeführt werden.

Aufgrund der zum Aufbau des Meßstandes zur Verfügung stehenden Zeitspanne konnte dieser nicht zu einer vollautomatischen Versuchsanlage umgebaut werden. Der teilweise automatisierte Versuchsaufbau erfüllt jedoch die wichtigsten an diesen Meßstand gestellten Anforderungen.

- Durch die Automatisierung werden die untersuchten Sensoren reproduzierbar mit Analytgas beprobt oder mit Stickstoff gespült und die dadurch resultierenden Phasenkurven aufgezeichnet.
- Mittels der nachfolgend angeschlossenen Referenzanalytik mit dem GC kann das gemessene Sensorsignal mit der Konzentration des Analyten korreliert werden.

Durch Einsatz dieses Versuchsaufbaues ist eine vergleichende Untersuchung unterschiedlich beschichteter OFW-Sensoren gewährleistet.

5.8.1 Versuchsdurchführung

Für die Gasmessungen wird der zu untersuchende Sensor nach Einstellung des Frequenzbereiches und Kalibrierung des Netzwerk-Analysators in den Probenkopf eingesetzt (s. Abb. 5-14) und mit dem Begasungsaufsatz gasdicht verschlossen. Nach dem Start des Meßprogrammes erfolgt zuerst die Aufzeichnung einer Bezugsphasenkurve, bevor die abwechselnden Beprobungs- und Spülzyklen beginnen. Kurz vor dem Umschalten des Probe/Spülventils des Gasmischturms wird eine weitere Aufzeichnung der Sensorphasenkurve durchgeführt.

Abb. 5-15 zeigt die Phasenkurven eines PIB-beschichteten Sensors bei Beprobung mit einer eingestellten Xylol-Konzentration von 760 ppm und nach dem Spülvorgang. Die Reproduzierbarkeit der Verschiebung der Phasenkurven des OFW-Sensors ist so gut, daß in drei Durchgängen jeweils alle drei Spül- und alle drei Beprobungskurven direkt aufeinander zu liegen kommen.

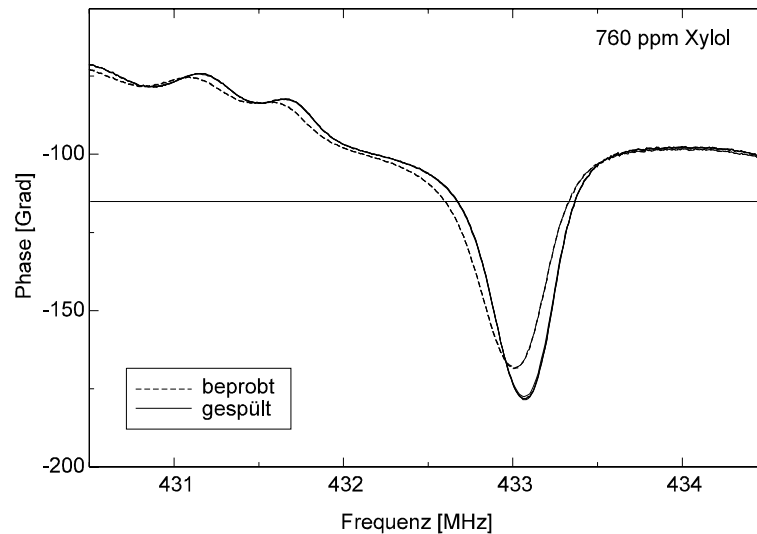


Abb. 5-15: Phasenkurven von Meß- und Spülzyklen eines mit 760 ppm Xylol beprobten PIB-beschichteten Sensors. Die Spülgaskurven sind an der höheren Phasenreserve und der Lage zu höheren Frequenzen zu erkennen. Durch die Wiederholung der Messung wird die Reproduzierbarkeit des Sensorsignals überprüft. Die eingezeichnete waagerechte Linie liegt bei der Referenzphase von -115 Grad.

Das Meßsignal ergibt sich aus der Frequenzdifferenz der Phasenkurven des beprobten und unbeprobten Sensors bei einer Phase von -115 Grad (s. Kap. 3.2.1). Durch Festlegung auf diesen Phasenpunkt können mit dem Netzwerk-Analysator gemessene Ergebnisse mit denen mittels des SAGAS-Meßsystems erhaltenen verglichen werden. Außerdem ist bei diesem Phasenpunkt auch die Auswertung von Sensoren mit einer geringen Phasenreserve sichergestellt.

Durch die mehrfache Wiederholung der Messung der Phasenkurven in mehreren Probe- und Spülzyklen soll sichergestellt werden, daß eventuell auftretende Driften, welche beispielsweise durch zu kurze Spülphasen oder irreversible Reaktionen zustande kommen können, erkannt werden.

Zur Auswertung der Frequenzwerte der Phasenkurven bei einer Phase von -115 Grad werden die jeweils dem Phasenwert am nächsten liegenden Datenpaare ermittelt. Durch Interpolation kann der gesuchte Frequenzwert anschließend berechnet werden.

6 Parameter zur Optimierung des Sensorverhaltens

Die eingesetzten Sorptionspolymere haben die entscheidende Funktion bezüglich der Selektivität und der Empfindlichkeit der eingesetzten OFW-Sensoren (s. Kap. 2.4.4).

Die Empfindlichkeit eines polymerbeschichteten OFW-Sensors ist eine Funktion des Verteilungskoeffizienten des nachzuweisenden Analyten in der Polymerschicht und der auf den Sensor aufgetragenen Menge an Sorptionspolymer.

Ausgehend von den Sorptionspolymeren sind daher zwei Optimierungsstrategien zur Erreichung besserer Nachweisgrenzen möglich:

1. Auswahl eines Sorptionspolymers, das für den entsprechenden Analyten einen möglichst großen Verteilungskoeffizienten besitzt. Dies ist bisher nur empirisch möglich, da entsprechende Modelle, wie z.B. die LSER-Theorie (s. Kap. 2.4.6) nicht alle auftretenden Einflüsse auf das Sensorsignal berücksichtigt.
2. Optimierung des Beschichtungsverfahrens. Dadurch können unter anderem Alterungs- und Dämpfungseffekte minimiert werden, welche die erreichbare Empfindlichkeit beeinflussen bzw. die Sensorlebensdauer verkürzen. Zusätzlich wird dadurch die Aufbringung einer optimalen Menge an Sorptionspolymer ermöglicht, was wiederum einen vorteilhaften Einfluß auf die Nachweisgrenze des Sensors hat.

6.1 Einfluß der Kettenlänge und Reinheit des Polymers auf die Sorption

Bei den Experimenten zur Verbesserung der Sensoreigenschaften wurden zunächst zwei grundlegend wichtige Aspekte der Sorptionspolymere untersucht.

So wurden in früheren Arbeiten (sti97, böß96) zwar prinzipiell verschiedene Sorptionspolymere ausgewählt, jedoch bislang der Einfluß der Reinheit und der Kettenlängenverteilung bzw. die mittlere Kettenlänge eines verwendeten Sorptionspolymers auf die erzielbare Empfindlichkeit nicht untersucht.

In den nachfolgend beschriebenen Experimenten wurden daher beispielhaft drei der bisher verwendeten technisch reinen PIB-Sorptionspolymere und drei von der Firma Polymer Standards Service (PSS), Mainz bezogene PIB-Polymere mit einer durch Gelpermeationschromatographie (GPC) erreichten engen Kettenlängenverteilung (s. Tab. 6-1) auf ihre Eigenschaften als Sensorschicht hin untersucht. Der in Tab. 6-1 genannte Polymolekularitätsindex Q beschreibt die Breite der Molmassenverteilung der verwendeten Polyisobutylene. Für molekulareinheitliche Polymere beispielsweise ist $Q = 1$.

PIB - Variante	Kettenlänge M_p [D]	Zahlenmittel M_n [D]	Gewichtsmittel M_w [D]	Polymolekularitätsindex $Q^{(röm95)}$
technische Polymere	420.000	220.000	499.000	2.2
	Medium	-	$1.1 - 1.3 \cdot 10^6$	-
	High	-	$4.2 - 5.2 \cdot 10^6$	-
PSS - Polymere	202.000	177.000	220.000	1.24
	266.000	247.000	302.000	1.22
	474.000	451.000	583.000	1.29

Tab. 6-1: Übersicht über die verwendeten PIB-Polymere und die Charakterisierung der Kettenlängenverteilungen. Weitere Daten der technischen Polymere „Medium“ und „High“ sind aufgrund fehlender Analysen der Herstellerfirma nicht mehr recherchierbar.

Zum Vergleich der Sorptionsfähigkeit wurden von allen sechs PIB-Polymeren Beschichtungslösungen mit einer Konzentration von 1 g/l Polymer in Hexan hergestellt und je Polymer drei Sensoren sprühbeschichtet. Nach der Beschichtung erfolgte die Beprobung der Sensoren mit unterschiedlichen Analyten, um die Selektivität und Sorptionsfähigkeit der PIB-Polymere zu ermitteln. Die verwendeten Analyte und deren Konzentration sind in Tab. 6-2 aufgeführt.

Analyt	Konzentration [ppm]
Xylol	760
n-Oktan	1260
Ethanol	4670
Tetrachlorethylen	1660

Tab. 6-2: Verwendete Analyte und eingesetzte Konzentrationen zur Bestimmung der Selektivität und Empfindlichkeit verschiedener PIB-Polymere.

Die Auswahl der einzelnen Analyte erfolgte aufgrund der unterschiedlichen Substanzklassen, denen sie angehören: Aromate, Kohlenwasserstoffe, Alkohole und chlorierte Kohlenwasserstoffe.

Alle Sensoren wurden nacheinander je dreimal für 120 s mit dem jeweiligen Analyten beprobt und anschließend 180 s lang gespült (s. Kap. 5.8.1). Die Beprobung der Sensoren mit Xylol und n-Oktan ergab Frequenzverschiebungen im Bereich von 30 bis 40 kHz. Die auf gleiche Schichtdicke normierten Werte sind in Abb. 6-1 und Abb. 6-2 grafisch aufbereitet.

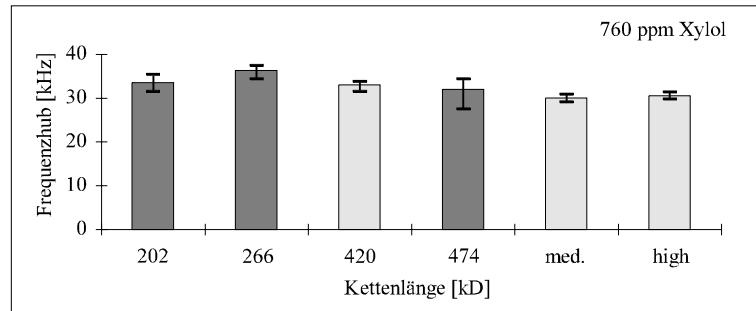


Abb. 6-1: Frequenzverschiebung PIB-beschichteter Sensoren auf Beprobung mit 760 ppm Xylol. Mittelwerte aus je drei Messungen.

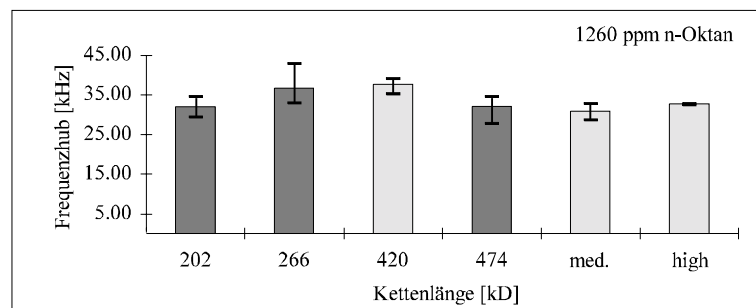


Abb. 6-2: Frequenzverschiebung PIB-beschichteter Sensoren auf Beprobung mit 1260 ppm n-Oktan. Mittelwerte aus drei Messungen.

Die Selektivität der PIB-Sorptionspolymere auf unpolare Analyte wird beim Vergleich der Signale bei Beprobung mit unpolaren und polaren Analyten deutlich. Während bei der Beprobung mit Xylol bzw. Oktan große Signale erhalten werden, ergibt die Beprobung der Sensoren mit dem polaren Ethanol nur geringe Frequenzverschiebungen im Bereich von 1 bis 4 kHz (s. Abb. 6-3). Durch diese kleinen Signale treten auch die Schwankungen der Meßwerte deutlicher hervor.

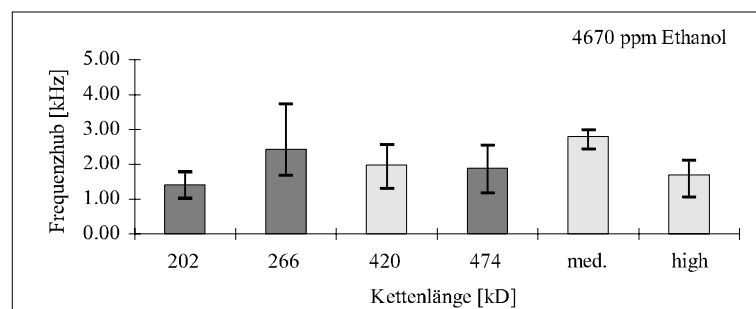


Abb. 6-3: Durch Beprobung mit Ethanol mit einer Konzentration von 4670 ppm erhaltene Frequenzverschiebung PIB-beschichteter Sensoren. Mittelwerte aus je drei Messungen.

Werden PIB-beschichtete Sensoren einer Konzentration von 1660 ppm an Tetrachlorethylen (PER) ausgesetzt, so verhalten sie sich ähnlich wie bei der Beprobung mit Xylol bzw. Oktan (s. Abb. 6-4).

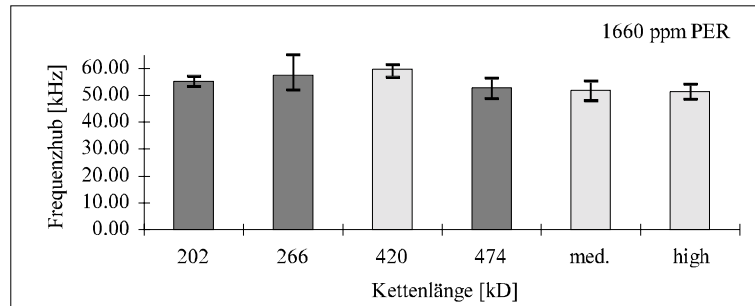


Abb. 6-4: Frequenzverschiebung PIB-beschichteter Sensoren auf Beprobung mit PER in einer Konzentration von 1660 ppm. Mittelwerte aus drei Messungen.

Die Sensorantworten liegen in diesem Fall bei einer Frequenzverschiebung von 50 bis 60 kHz, wodurch mit diesen Sensoren noch PER-Konzentrationen mit wenigen ppm sicher nachgewiesen werden könnten.

Bei Betrachtung der Sensorsignale der PIB-Varianten auf die einzelnen Analyten lassen sich im Rahmen der erzielbaren Beschichtungs- und Meßgenauigkeit zwei Ergebnisse dieser Untersuchung erkennen:

- Es ist kein eindeutiger Unterschied der Signale zwischen den technischen und den speziell gereinigten PIB-Polymeren feststellbar. Daher ist der bevorzugte Einsatz der erheblich preisgünstigeren technischen Polymere durchaus gerechtfertigt.
- PIB-beschichtete OFW-Sensoren reagieren selektiv empfindlich auf unpolare Analyte. Dies wird durch einen Vergleich der Frequenzverschiebung auf Beprobung mit polaren und unpolaren Analyten deutlich.

6.2 Abhängigkeit der Alterung von der Kettenlängenverteilung des PIB

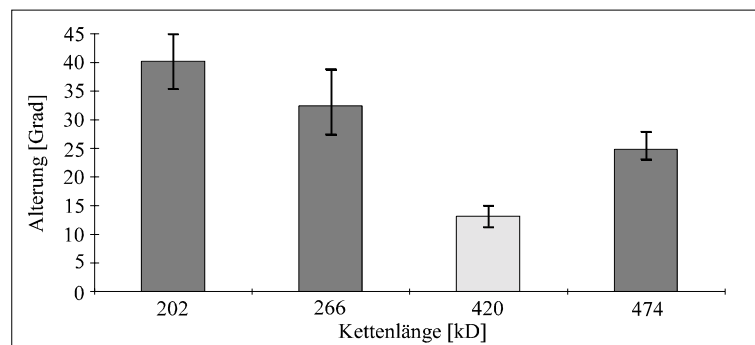


Abb. 6-5: Alterung von vergleichbaren PIB-Schichten mit unterschiedlichen Kettenlängen aufgrund der Verschiebung des Phasenminimums der Sensoren unter Verlust von Phasenreserve. Mittelwert aus je drei Messungen.

Die technischen und gereinigten PIB-Polymere wurden auch hinsichtlich ihres Alterungsverhaltens untersucht. Hierzu wurde das bisher als Sorptionsschicht eingesetzte technische PIB mit einer mittleren Kettenlänge von 420 kD mit den GPC-gereinigten PIB-Varianten mit enger Molmassenverteilung (s. Tab. 6-1) verglichen. Die Phasenkurven von je drei mit gleichem Polymer beschichteten Sensoren wurden direkt nach der Sensorherstellung und nach

Abschluß der alterungsbedingten Effekte aufgezeichnet. Die Höhe der Verschiebung des Phasenminimums (s. Kap. 3.2.1.1) und damit die Größe des Verlustes an Phasenreserve der Sensoren durch die Alterung ist in Abb. 6-5 zusammengefaßt.

Es läßt sich feststellen, daß die Alterung des bisher eingesetzten technischen PIB-Polymers mit einer mittleren Kettenlänge von 420 kD im Vergleich mit den PIB-Polymeren mit enger Molmassenverteilung am geringsten ausfällt und sich die damit beschichteten Sensoren am stabilsten verhalten.

Aufgrund dieses Ergebnisses ist auch bezüglich des Alterungsverhaltens die Verwendung der bisher eingesetzten technischen Polymere zu bevorzugen.

7 Einfluß der Schichtverteilung auf das Sensorverhalten

Bei der Beschichtung von OFW-Bauteilen zur Optimierung des Sprühbeschichtungsverfahrens (s. Kap. 3.6.1) wurde festgestellt, daß schon geringe Änderungen der Beschichtungsparameter wie Sprühdruck, Düsenöffnung oder die Lage der Bauteile relativ zum Sprühstrahl zu starken Änderungen im Phasen-, Transmissions- und Sensorverhalten führten.

Einen ersten Hinweis auf die möglichen Ursachen lieferte eine an die Beschichtungsprozedur anschließende Analyse der betreffenden Sensoren unter dem Lichtmikroskop. Hier zeigten sich inhomogene bzw. unvollständig beschichtete Sensorbereiche, welche die zu untersuchenden Effekte herbeigeführt haben könnten.

Um generell die Zusammenhänge zwischen ungleichmäßiger Sensorbeschichtung, der dadurch erhaltenen Phasenkurve und dem Sensorverhalten bei Beprobung mit einem Analyten systematisch zu untersuchen, wurden fünf unterschiedlich beschichtete Sensortypen hergestellt. Die Testreihe umfaßte einen vollständig beschichteten Sensor, je einen Sensor mit beschichteten Erreger- bzw. Filterstrukturen, sowie einen längs und einen der Breite nach halb beschichteten Sensor (s. Abb. 7-1). Als Sorptionspolymer kam PIB zum Einsatz.

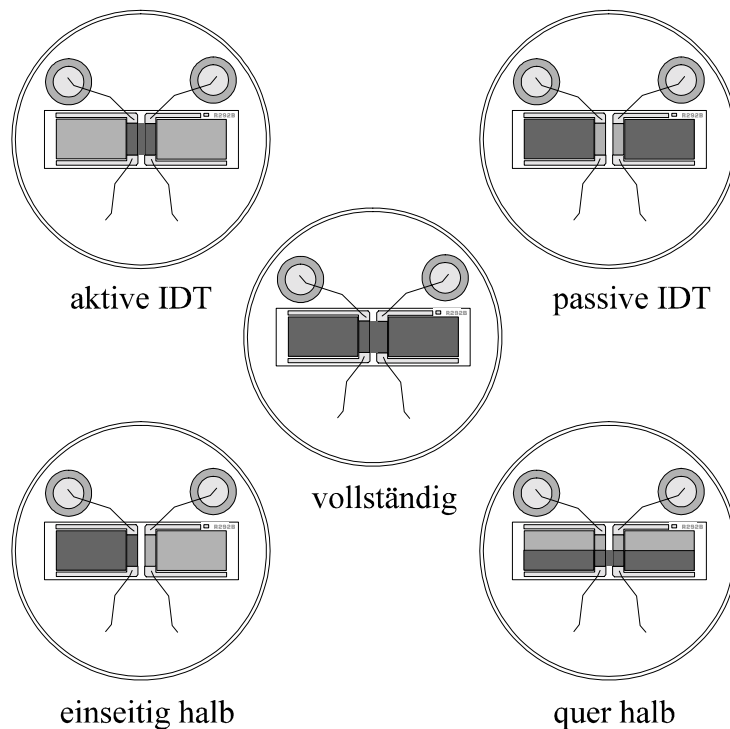


Abb. 7-1: Übersicht der verschiedenen selektiv beschichteten Sensoren der Testreihe (dunkel = mit Polymerfilm beschichtet, hell = unbeschichtete Oberfläche)

Die inhomogene bzw. teilweise Beschichtung erfolgte durch selektive Besprühung einzelner Sensorbereiche mittels Maskentechnik. Hierzu wurden Metallplättchen mit Öffnungen an den entsprechenden Stellen in einem definierten Abstand über den zu beschichtenden OFW-Bauelementen positioniert.

Vor der selektiven Beschichtung jedes Sensors wie auch nach jedem Sprühdurchgang, im folgenden Überführung genannt, erfolgte eine Aufnahme der Phasenkurve zur Dokumentation der Veränderungen. Das Abbruchkriterium zur Beendigung der Sprühprozeduren war das Erreichen eines Phasenminimums von -130 Grad (s. Abb. 7-2), da bei geringerer Phasenreserve und -Steilheit die Auswertung von Sorptionsmessungen auch bei Einsatz eines Netzwerk-Analysators unsicherer wird.

Die auf dem Sensor abgeschiedene Menge an Sorptionspolymer und damit die erzielbare Empfindlichkeit des Sensors sind über den Verteilungskoeffizienten K miteinander verknüpft (s. Kap. 2.4.6). Daher kann, wie im vorliegenden Fall bei Verwendung des gleichen Polymers innerhalb eines Experiments, der Grad der Optimierung allein durch Messung der abgeschiedenen Menge an Sorptionspolymer bestimmt werden. Eine Analytbeprobung der Sensoren zum Vergleich der Signalhöhen ist somit nicht erforderlich.

7.1 Vollständige Beschichtung des Sensors

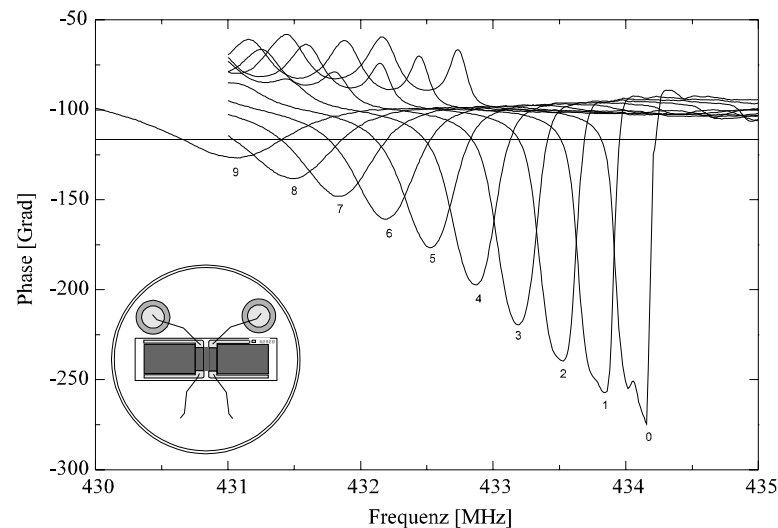


Abb. 7-2: Phasenkurven nach einzelnen Überfahrungen mit dem Sprühbeschichter für einen vollständig beschichteten Sensor. Die eingezeichnete waagerechte Linie verläuft bei einer Phasenlage von -115 Grad und dient der Auswertung der durch die einzelnen Überfahrungen erzielten Frequenzdifferenzen. Die Anzahl der Überfahrungen ist an den Phasenkurven angegeben.

Wie aus Abb. 7-2 zu ersehen ist, verändert sich das Phasenverhalten von OFW-Sensoren durch die Beschichtung. Die Phasenkurve verläuft mit zunehmender Masse an Sorptionspolymer immer flacher und verschiebt sich dabei zu tieferen Frequenzen. (s. Kap. 2.4.1). Dadurch ergibt sich eine Grenze der Beschichtung - die Phasenreserve - welche nicht überschritten werden darf, da sonst ein sicherer Betrieb der beschichteten Sensoren in einem OFW-Sensorsystem nicht gewährleistet ist. Die minimale Phasenreserve wurde aus diesem Grund auf einen Wert von -130 Grad Phase festgelegt, der Phasenpunkt zur Auswertung von Schichtdicken und Sorptionsmessungen auf -115 Grad Phase (s. Kap. 3.2.1).

Eine Auswertung der Frequenzverschiebungen durch mehrfache Überfahung des Sensors mit dem Sprühbeschichter ergab für den vollständig beschichteten Sensor (s. Abb. 7-2) das in Abb. 7-3 gezeigte Bild.

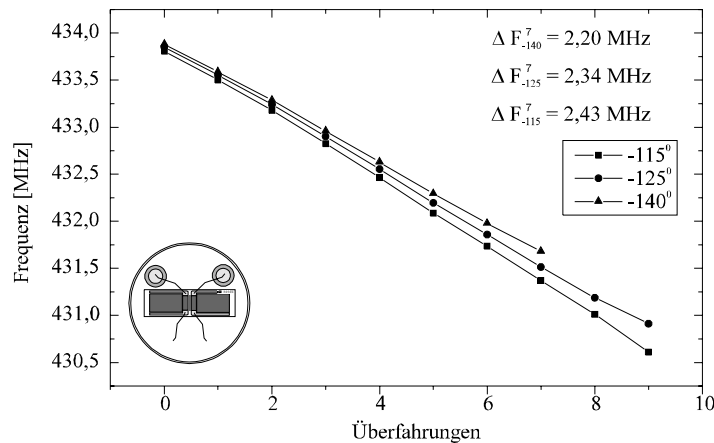


Abb. 7-3: Auftragung des Frequenzabfalls eines gleichmäßig beschichteten OFW-Sensors zur Anzahl der Überfahrungen mit dem Sprühbeschichter für drei unterschiedliche Phasenlagen. Im Diagramm sind die durch Beschichtung mit 7 Überfahrungen erhaltenen, bei den unterschiedlichen Phasenpunkten ausgewerteten Frequenzverschiebungen ΔF_{Phase} eingetragen.

Abb. 7-3 zeigt die bei drei unterschiedlichen Phasenlagen gemessenen Frequenzverschiebungen in Abhängigkeit von der Anzahl der Überfahrungen. Aus dem Diagramm lassen sich zwei Erkenntnisse ableiten:

- Bei einer Phase von -115° ist der beste lineare Zusammenhang zwischen der Frequenzverschiebung und der Anzahl an Überfahrungen zu erkennen. Bei wachsender Anzahl an Überfahrungen sind bei den anderen beiden Phasenpunkten Abweichungen von dieser Linearität zu beobachten.
- Aus der Auftragung der Frequenzverschiebungen bei unterschiedlichen Phasenlagen wird deutlich, daß die Größe dieser Verschiebung von der Phasenlage, bei der die Frequenzdifferenz ermittelt wird, abhängig ist.

Da über die Differenz der Resonanzfrequenz zwischen dem unbeschichteten und beschichteten Sensor die Höhe der Sorptionsschicht ermittelt wird, sollte die Frequenzmessung bei einer konstanten Phase durchgeführt werden (s. Kap. 5.3.2). Wie die Meßkurven der Phasenlagen bei -125° und -140° in Abb. 7-3 zeigen, ist dieser Aspekt nicht zu vernachlässigen, da die abnehmende Steilheit der Phasenkurve (s. Abb. 7-2) bei höheren Beschichtungen zu Nichtlinearitäten führt.

7.2 Beschichtung der aktiven Strukturen

Als nächstes wurden die Auswirkungen der Beschichtung des Bereichs der aktiven IDT-Strukturen eines OFW-Bauelements auf dessen Phasenkurve untersucht (s. Abb. 7-4).

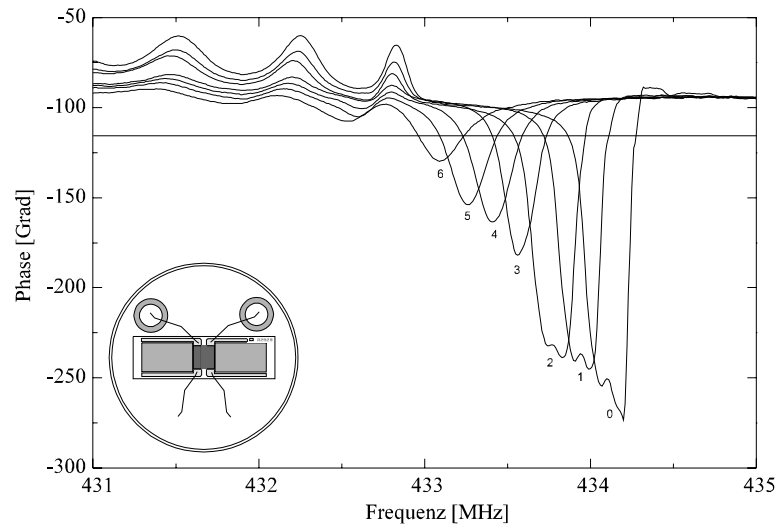


Abb. 7-4: Phasenkurven eines Sensors mit selektiver Beschichtung der aktiven IDT-Strukturen. Die Anzahl der Überfahrungen ist an den Phasenkurven angegeben.

Das kritische Phasenminimum wird in diesem Falle schon nach sechs Überfahrungen erreicht (vgl. Abb. 7-2). Zwischen der zweiten und der dritten Überfahrung mit dem Sprühbeschichter ist außerdem ein sprunghafter Rückgang der Phasenreserve zu beobachten.

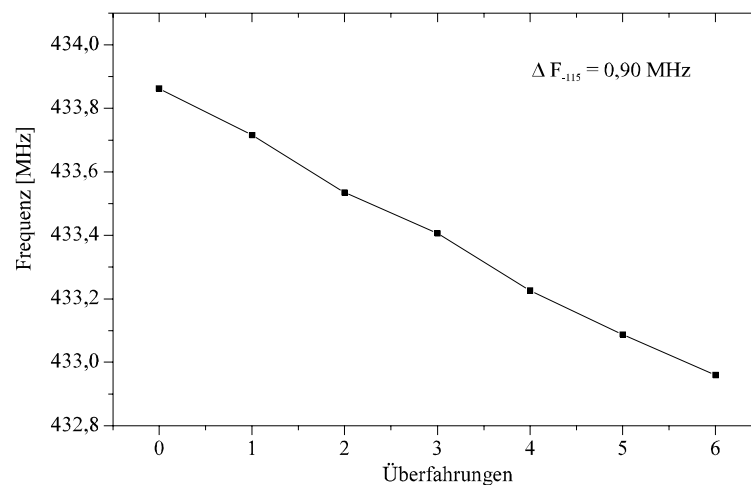


Abb. 7-5: Frequenzabfall eines Sensors durch Beschichtung der Erreger-Strukturen mittels wiederholter Überfahrung mit dem Sprühbeschichter. Die durch 6-fache Überfahrung erhaltene Frequenzdifferenz ist im Diagramm angegeben.

Bei Betrachtung der durch die einzelnen Beschichtungsvorgänge hervorgerufenen Frequenzdifferenzen in Abb. 7-5 kann auch hier trotz der Unregelmäßigkeiten, welche in Abb. 7-4 zutage treten, ein linearer Zusammenhang zwischen Anzahl der Überfahrungen und dem

dadurch hervorgerufenen Frequenzabfall des OFW-Bauteils beobachtet werden. Dem Diagramm ist auch zu entnehmen, daß die durch Beschichtung erzeugte Frequenzverschiebung bei Erreichen des Phasenminimums von -130 Grad mit rund 1 MHz erheblich geringer als die eines vollständig beschichteten Sensors ist (s. Abb. 7-3).

7.3 Beschichtung der passiven Strukturen

Abb. 7-6 zeigt das Phasenverhalten eines Sensors, dessen passive Filterstrukturen in mehreren Durchgängen selektiv sprühbeschichtet wurden.

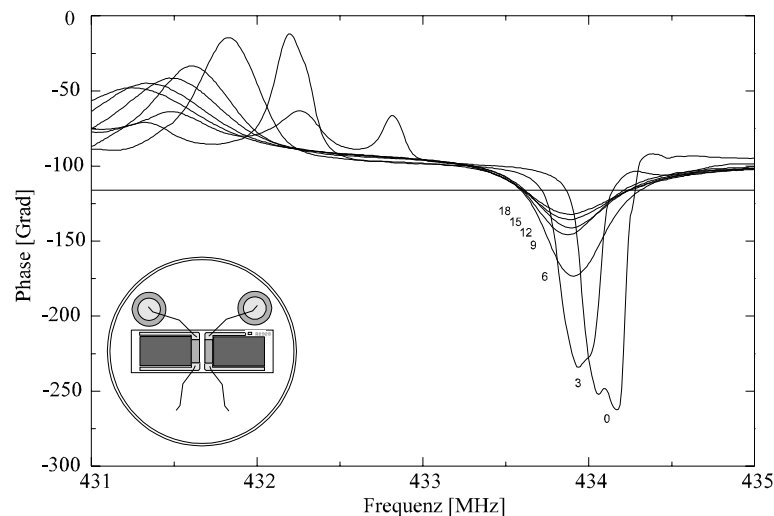


Abb. 7-6: Phasenkurven eines Sensors, dessen passive IDT-Strukturen sprühbeschichtet wurden. Zur besseren Übersichtlichkeit sind nur die Phasenkurven nach jeder dritten Überföhrung eingezeichnet. Die Anzahl der Überföhrungen ist an den Phasenkurven angegeben.

Auffallend ist bei diesem Diagramm, daß eine deutlich geringere Frequenzverschiebung durch die Beschichtung resultiert, als bei vollständig beschichteten Sensoren bzw. bei Sensoren, bei denen nur die aktiven Strukturen beschichtet sind.

Die Folgerung aus diesem Verhalten ist, daß die passiven Filterstrukturen nicht so sensitiv auf Massebelastung reagieren, wie die aktiven IDT-Strukturen. Der in Abb. 7-7 gezeigte Frequenzabfall in Abhängigkeit zur Anzahl an Überföhrungen verläuft zuerst nahezu linear, um sich dann auf einen Frequenzwert um 433.6 MHz einzupendeln. Eine weitere Beschichtung der passiven Strukturen führt hier nur noch zu einer Dämpfungszunahme und einer flacheren Phasenkurve (s. Abb. 7-6).

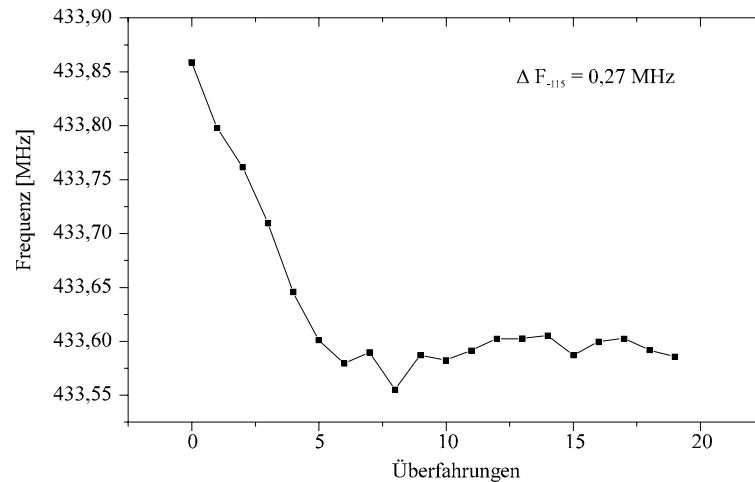


Abb. 7-7: Diagramm des Frequenzabfalls gegen die Zahl an Überfahrungen bei einem Sensor, dessen passive Strukturen selektiv beschichtet werden. Die durch die Beschichtung erreichte Frequenzdifferenz ist angegeben.

7.4 Einseitige Beschichtung der Sensoren

Anschließend an die Untersuchung der Einflüsse der Beschichtung von aktiven und passiven IDT-Strukturen wurden zwei Sensoren über die gesamte Breite bzw. Länge der Sensoroberfläche je halb beschichtet.

Das Phasenverhalten eines quer einseitig beschichteten Sensors ist in Abb. 7-8 gezeigt.

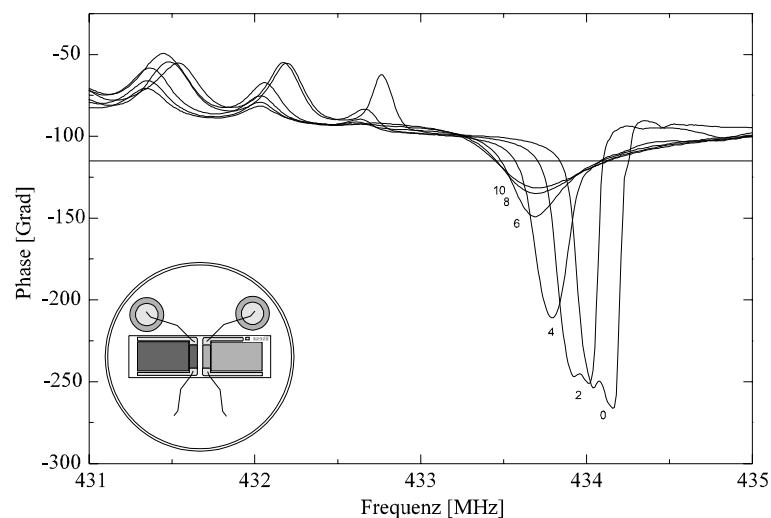


Abb. 7-8: Phasenkurven eines selektiv quer einseitig beschichteten Sensors. Der Übersichtlichkeit halber sind nicht alle Phasenplots eingezeichnet. Die Anzahl der Überfahrungen sind an den Phasenkurven angegeben.

Die ermittelte Frequenzverschiebung ist etwas größer als die des Sensors mit beschichteten passiven IDT-Strukturen (vgl. Abb. 7-7).

Aus der Auftragung der Frequenzverschiebung gegen die Anzahl an Überfahrungen (s. Abb. 7-9) ist zu ersehen, daß auch in diesem Falle zuerst ein linearer Verlauf vorliegt, der nach der

fünften Überföhrung in einen wesentlich flacheren Verlauf übergeht. Die durch Beschichtung erhaltene Frequenzverschiebung ist bei Erreichen der kritischen Phasenreserve allerdings recht gering.

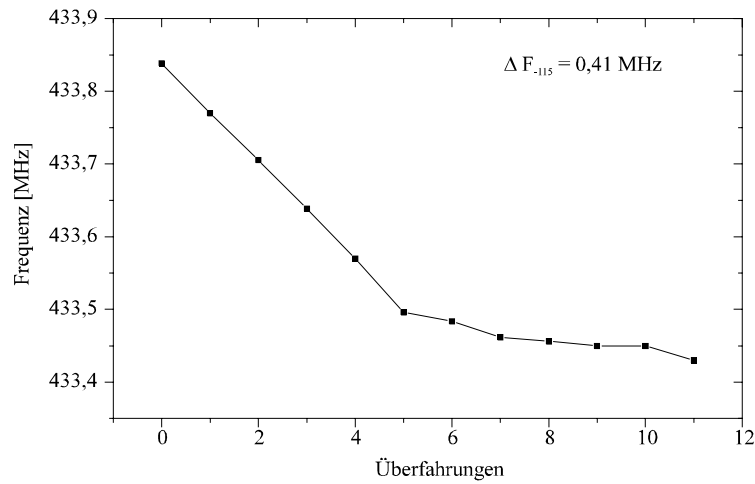


Abb. 7-9: Auftragung des Frequenzabfalls eines quer einseitig beschichteten Sensors gegen die Anzahl an Überföhrungen mit dem Sprühbeschichter. Die durch die Beschichtung erreichte Frequenzdifferenz beträgt 0,41 MHz.

Schließlich wurde das Phasenverhalten eines längs halb beschichteten OFW-Sensors untersucht (s. Abb. 7-10).

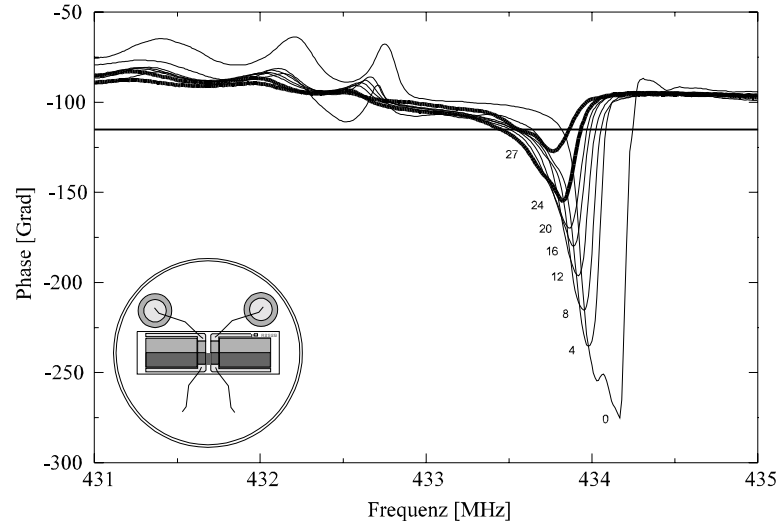


Abb. 7-10: Phasenkurven eines längs halb beschichteten Sensors. Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit sind nicht alle Phasenkurven eingezeichnet. Die Anzahl der Überföhrungen ist an den Phasenkurven angegeben.

In Abb. 7-10 wird deutlich, daß die teilweise Beschichtung der Resonatoroberfläche einerseits eine im Vergleich zu den anderen teilbeschichteten Sensoren große Anzahl an Überföhrungen notwendig macht, um das angestrebte Phasenminimum von -130 Grad zu erreichen. Andererseits resultiert dadurch nur eine geringe Frequenzverschiebung (s. Abb. 7-12). Dies deutet auf ein problematisches Verhalten des Sensors hin.

Im Vergleich zu den anderen teilbeschichteten Sensoren werden auch Verzerrungen des Phasenverlaufs sichtbar (s. Abb. 7-11 Kurven 24 und 27).

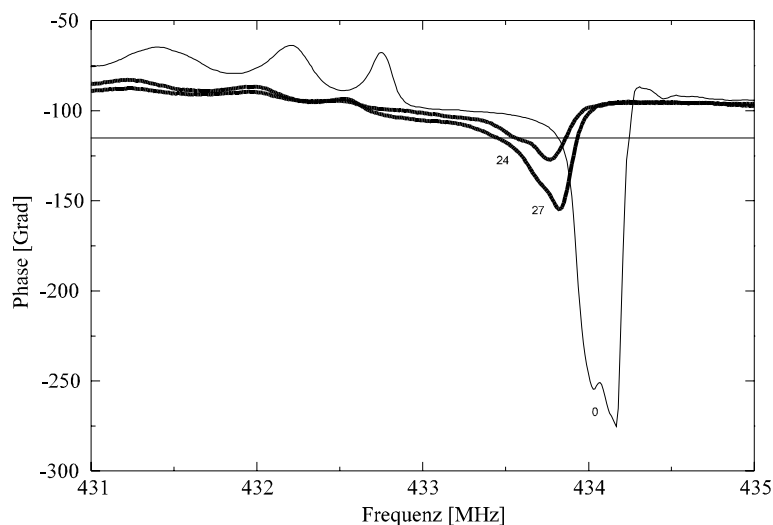


Abb. 7-11: Phasenkurven eines längs halb beschichteten Sensors nach 24 bzw. 27 Überfahrungen. Die Verzerrungen entstehen durch Überlagerung mehrerer Oberflächenwellen mit unterschiedlichen Ausbreitungsgeschwindigkeiten. Die Anzahl der Überfahrungen ist an den Phasenkurven angegeben.

Diese Verzerrungen der Phasenkurven sind auf die Überlagerung mehrerer Oberflächenwellen mit unterschiedlichen Ausbreitungsgeschwindigkeiten zurückzuführen, welche durch die unterschiedliche Massebelegung der oberen und unteren Hälfte der Resonatorstrukturen erhalten werden.

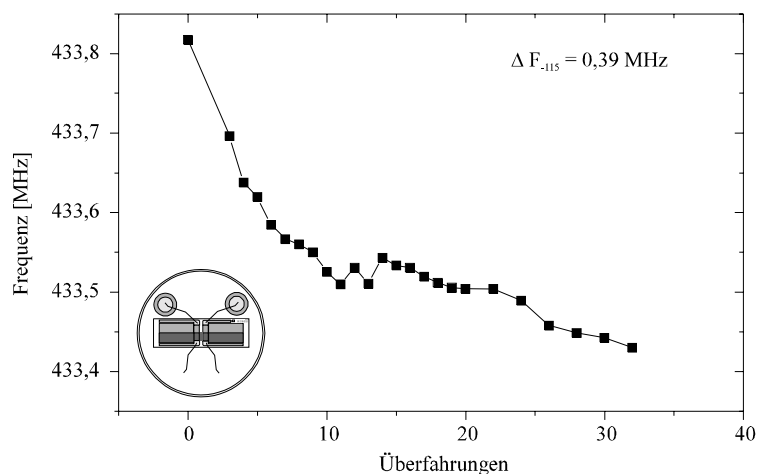


Abb. 7-12: Auftragung des Frequenzabfalls eines längs halb beschichteten Sensors gegen die Anzahl der Überfahrungen. Die durch Beschichtung erzeugte Frequenzdifferenz beträgt lediglich 0.39 MHz.

Bei Betrachtung des Frequenzabfalls gegen die Anzahl der Beschichtungsvorgänge in Abb. 7-12 ist erst ein stärkerer, dann flacherer unregelmäßiger Verlauf zu erkennen.

Durch das Verhalten des längs halb beschichteten Sensors können einige der Effekte, die zuvor bei geringer Parameteränderung der Beschichtungsprozedur zufällig auftraten, künstlich

definiert erzeugt werden. Aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse sind diese Effekte durch Optimierung der Sprühbeschichtungsparameter vermeidbar.

Der Vergleich des Phasenverhaltens und des durch Beschichtung erzeugten Frequenzabfalls der einzelnen definiert teilbeschichteten Sensoren führt zu dem Ergebnis, daß ein vollständig beschichteter Sensor die höchste Frequenzverschiebung bei einer vergleichbaren Phasenreserve (hier -130 Grad) erbringt.

Eine Auftragung des Frequenzabfalls gegen die Anzahl der Überfahrungen mit dem Sprühbeschichter zeigt nur bei dem vollständig beschichteten Sensor einen linearen Verlauf mit einem Bestimmtheitsmaß von 99.96 %.

Aufgrund der linear zur Anzahl der Überfahrungen ansteigenden Frequenzverschiebung durch Beschichtung im Fall des vollständig beschichteten Sensors ist einerseits die Reproduzierbarkeit des Sprühbeschichtungsverfahrens und andererseits auch eine Schichthöhenberechnung nach Gleichung 2-9 gewährleistet.

7.5 Vergleich der Signalintensitäten auf Beprobung

Die Signale der einzelnen teilbeschichteten Sensoren auf eine Analytbeprobung mit einer konstanten Konzentration wurden untersucht und mit denen des vollständig beschichteten Sensors verglichen. Hierzu wurden die Sensoren nacheinander mehrmals mit einer Konzentration von 4840 ppm Toluol beprobt, mit Stickstoff gespült und die dadurch hervorgerufenen Frequenzdifferenzen gemessen. Diese Sensorsignale wurden anschließend über die Anzahl an Überfahrungen und die beschichtete Sensorfläche normiert (s. Gl. 7-1).

$$\Delta F_{norm.} = \frac{\Delta F_{Analyt}}{n_{Überf\ddot{a}hrung} * A_{Schicht}} \quad (7-1)$$

ΔF_{norm} = normiertes Sensorsignal in kHz

ΔF_{Analyt} = gemessenes Sensorsignal in kHz

$n_{Überf\ddot{a}hrung}$ = Anzahl an Überfahrungen bis zum Erreichen der krit. Phasenreserve

$A_{Schicht}$ = Anteil der beschichteten Fläche an der gesamten Sensoroberfläche

Sensor	ΔF_{Analyt}	$n_{Überf\ddot{a}hrung}$	$A_{Schicht}$	ΔF_{norm}
aktive IDT	0.98	6	0.14	1.16
passive IDT	4.45	19	0.86	0.27
einseitig halb	6.55	11	0.5	1.19
quer halb	19.08	34	0.5	1.12
vollständig	162.24	9	1.0	18.03

Tab. 7-1: Ergebnisse der Analytbeprobung (4840 ppm Toluol) unterschiedlich teilbeschichteter OFW-Sensoren.

Die Ergebnisse der Analytbeprobung der unterschiedlich beschichteten Sensoren sind in Tab. 7-1 zusammengefaßt.

Der Vergleich der durch die Beprobung mit Toluol erzielten Meßwerte führt zu zwei Resultaten:

1. Die Empfindlichkeit des OFW-Sensors auf Masseänderungen nimmt von der Mitte des Bauteils zu den äußeren Reflektorfingern hin ab. Dieses Verhalten ist sowohl an den Phasenkurvenänderungen durch Beschichtung mit dem Sorptionspolymer (s. Abb. 7-4 und Abb. 7-5), als auch an den durch Beprobung mit Analyt erzeugten Frequenzänderungen zu erkennen (s. Tab. 7-1).
2. Das höchste Meßsignal wird bei Verwendung eines vollständig und homogen beschichteten Sensors erhalten (s. Tab. 7-1). Der Vergleich mit den Meßergebnissen der Sensoren, welche nur aktive bzw. passive beschichtete Strukturen aufweisen zeigt, daß erst die Beschichtung beider Strukturelemente ein Maximum an Sensorempfindlichkeit erbringen kann.

Aufgrund der Resultate dieser Untersuchung konnten die Parameter der Sprühbeschichtungsanlage soweit optimiert werden, daß keine Verzerrungen der Phasenkurven (s. Abb. 7-11) mehr auftraten. Durch eine gleichmäßige Beschichtung der Sensoren konnte sowohl die Empfindlichkeit der Sensoren wie auch die Reproduzierbarkeit des Beschichtungsprozesses verbessert werden.

8 Einfluß der Abschiedungsmethode

Durch die in Kapitel 7 beschriebenen Experimente wurde gezeigt, daß nur eine homogene Beschichtung der OFW-Bauteile eine reproduzierbare Sensorherstellung ermöglicht. Mittels Optimierung der Sprühparameter der Beschichtungsapparatur stieg die Reproduzierbarkeit der Sensorherstellung auf nahezu 100 % an. In einem weiteren Schritt soll nun die Langzeitstabilität der Sensoren durch Untersuchung der Alterungsprozesse verbessert werden. (s. Abb. 8-1)

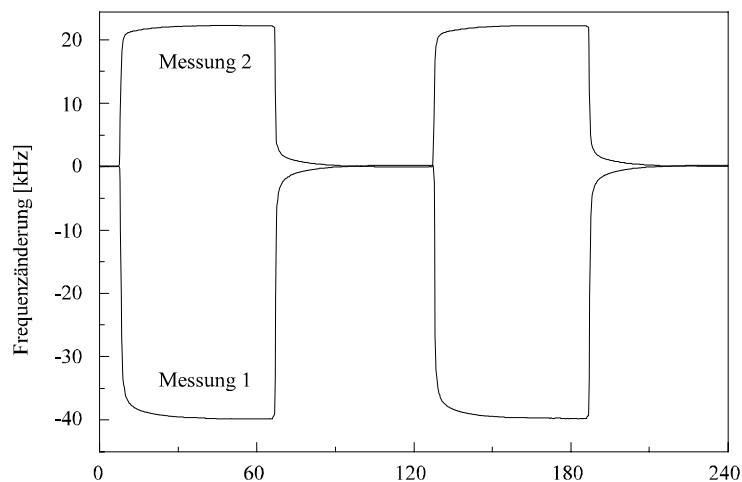


Abb. 8-1: Änderung der Sensorsignale (zweifache Beprobung) durch Alterungseffekte. Messung 1 und Messung 2 wurden im Abstand weniger Tage durchgeführt.

Bei Einsatz frisch hergestellter OFW-Sensoren im SAGAS-Meßsystem konnte des öfteren das in Abb. 8-1 gezeigte Verhalten beobachtet werden. Bei Analytbeprobung zeigten die Sensoren am ersten Tag einen reproduzierbaren erwarteten Frequenzabfall (s. Abb. 8-1, untere Kurve). Wurde die Messung wenige Tage später wiederholt, so konnte bei gleicher Beprobung ein unterschiedlicher Betrag der Frequenzänderung oder sogar eine Frequenzzunahme gemessen werden.

Dieses Verhalten läßt sich durch eine genauere Betrachtung der Phasenkurve des entsprechenden Sensors erklären (s. Abb. 8-2).

Die mit Messung 1 gekennzeichneten Phasenkurven in Abb. 8-2 stellen das Phasenverhalten des frisch hergestellten Sensors im unbeprobten bzw. beprobten Zustand dar. Durch Auswertung der Frequenzverschiebung bei einer Phasenlage von -115 Grad wird das in Abb. 8-1 gezeigte Meßsignal von knapp -40 kHz erhalten.

Bei einer Wiederholung der Messung nach 5 Tagen wurden durch Alterung veränderte Phasenkurven mit einer erheblich veränderten Phasenreserve (s. Abb. 8-2, Messung 2) gefunden. Da der Schnittpunkt zwischen den Phasenkurven im beprobten und unbeprobten Zustand sich ebenfalls verschoben hat, wurde bei einer Beprobung des Sensors statt einer Frequenzerniedrigung die in Abb. 8-1 gezeigte Frequenzerhöhung von ca. 22 kHz erhalten.

Zur Lösung dieses Problems wurde ein verbessertes Beschichtungsverfahren gesucht.

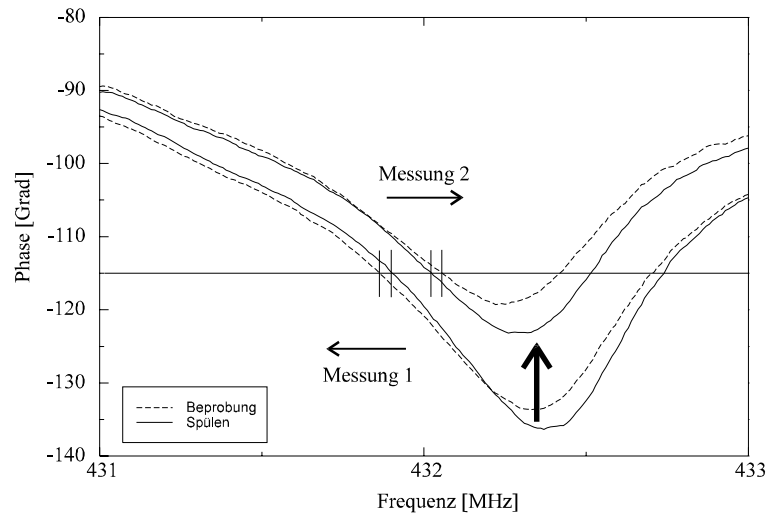


Abb. 8-2: Phasenkurven eines sprühbeschichteten OFW-Sensors direkt nach der Herstellung (Messung 1) und nach fünfzügiger Lagerung (Messung 2).

Wie in Kapitel 7 gezeigt, ist ein Sensor um so empfindlicher, je vollständiger er beschichtet ist. Ein über die gesamte Oberfläche sprühbeschichteter Sensor ist zwar makroskopisch betrachtet gleichmäßig, allerdings meist mit kleinen Tropfen des Sorptionspolymers bedeckt (sti97) und somit mikroskopisch inhomogen beschichtet (s. Abb. 9.11). Hierdurch ist beispielsweise eine direkte Wechselwirkung der Analyten mit der Transduceroberfläche möglich (s. Kap. 2.4.3.2). Außerdem sind durch diese Inhomogenitäten der Massebeladung höhere Dämpfungseffekte als bei einer geschlossenen Schicht (vgl. Abb. 8-5) zu erwarten.

In einem Vergleichsexperiment wurden daher je drei Sensoren mit PIB sprühbeschichtet und drei Sensoren mit dem Tropfverfahren beschichtet. Die resultierenden Phasenkurven finden sich in Abb. 8-3 und Abb. 8-4.

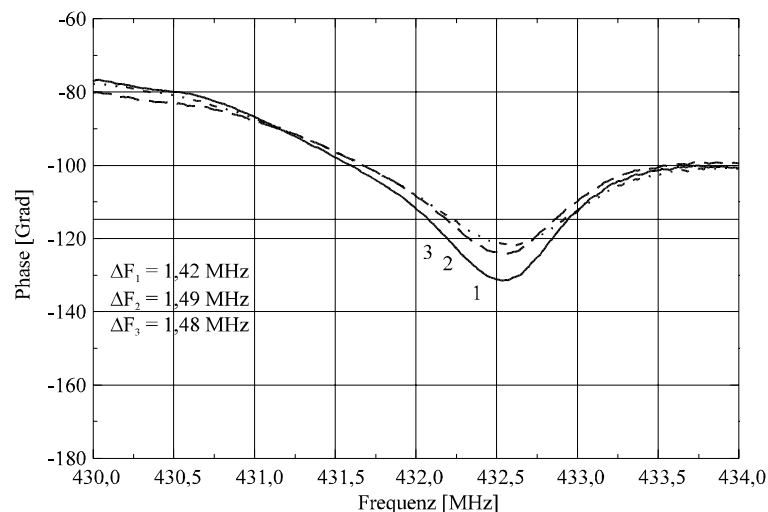


Abb. 8-3: Phasenkurven von drei sprühbeschichteten Sensoren. Die gute Übereinstimmung der Kurvenverläufe dokumentiert die gute Wiederholgenauigkeit des Verfahrens. Die durch Beschichtung erzielte Frequenzdifferenz (bei -115° Phase) ist im Diagramm angegeben.

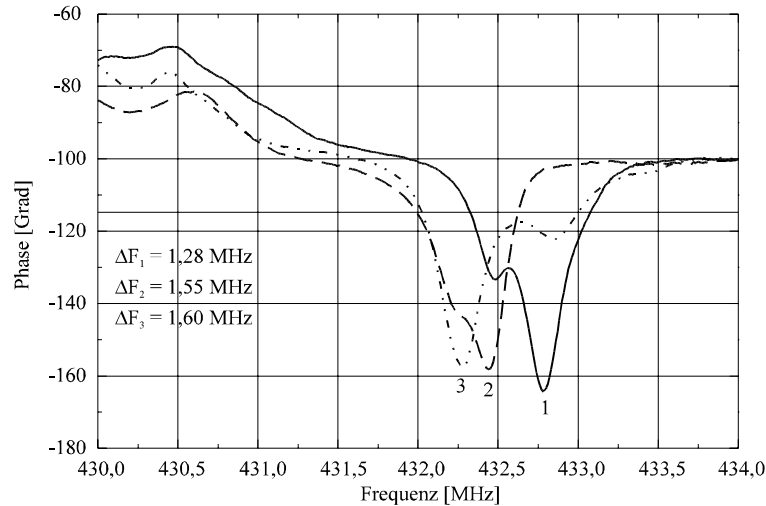


Abb. 8-4: Phasenkurven von drei mittels Tropfverfahren beschichteter Sensoren. Es wird eine im Vergleich zu Abb. 3 schlechtere Reproduzierbarkeit, jedoch eine erheblich verbesserte Phasenreserve bei vergleichbarer durch Beschichtung erhaltener Frequenzverschiebung gefunden.

Die gute Übereinstimmung der Kurvenverläufe der sprühbeschichteten Sensoren in Abb. 8-3 ist eine Folge der hohen Wiederholgenauigkeit des Beschichtungsverfahrens aufgrund der Optimierung der Sprühparameter (s. Kap. 7). Allerdings wird hier auch deutlich, daß durch die hohe Dämpfung schon bei Frequenzverschiebungen von ca. 1.5 MHz durch die Polymerbeschichtung eine Phasenreserve von -120 bis -130 Grad erreicht wird. Bei hinzukommender Alterung der Sensoren ist deren Verwendbarkeit im Sensorsystem daher in Frage gestellt.

Die Phasenkurven der tropfbeschichteten Sensoren liegen hingegen weiter auseinander als die der sprühbeschichteten. Die Wiederholgenauigkeit des Verfahrens ist dadurch erheblich niedriger als bei der Sprühbeschichtung. Jedoch ist deutlich das Potential dieses Beschichtungsverfahrens zu erkennen: Die durch das Tropfbeschichtungsverfahren gleichmäßiger aufgebraute Sorptionspolymerschicht weist bei gleicher Frequenzverschiebung eine geringere Bedämpfung der Oberflächenwelle als die durch das Sprühverfahren aufgebraute auf. Daher kann ein Sensor mit diesem Verfahren mit einer größeren Menge an Sorptionspolymer beschichtet werden, was zu einem höheren Signal bei Beprobung des Sensors führt (s. Kap. 2.4.6). Allerdings sind die Verzerrungen der Phasenkurven, wie in Kapitel 7.4 erwähnt, auf das Vorhandensein von Oberflächenwellen mit unterschiedlichen Frequenzen zurückzuführen. Diese resultieren aus ungleichmäßig dick beschichteten Bereichen der Sensoroberfläche. Das Tropfbeschichtungsverfahren ist daher in dieser Hinsicht noch zu verbessern.

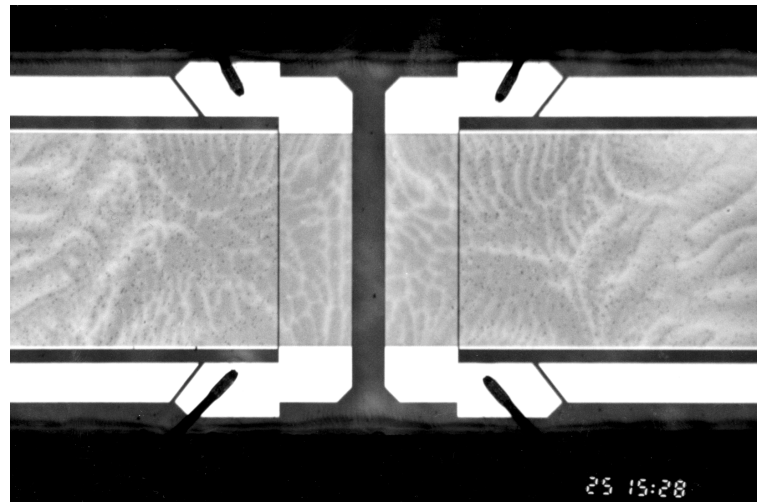


Abb. 8-5: Mikroskop-Aufnahme eines tropfbeschichteten Sensors. Die vollständige Bedeckung der Sensorstrukturen, wie auch eine leichte Welligkeit der Schichthöhe (hellere Bereiche) sind zu erkennen.

8.1 Vergleich von Beschichtungsverfahren anhand von Klebstoffen als Modellsubstanzen

Das durch Entnetzung der Sensoroberfläche auftretende Alterungsverhalten unter Verlust von Phasenreserve wirkt sich störend auf das Sensorverhalten sowie auf vergleichende Untersuchungen von Beschichtungsverfahren aus. Daher mußten polymere Modellsubstanzen gefunden werden, welche die Oberfläche der OFW-Bauelemente gut benetzen, ein geringes Alterungsverhalten aufweisen und sich gleichzeitig als Sorptionspolymere einsetzen lassen. Diese geforderten Eigenschaften können von Klebstoffen als Modellsubstanzen erfüllt werden.

Aus der großen Zahl verschiedenartiger Klebstoffe wurden kommerziell erhältliche einkomponentige, physikalisch abbindende Klebstoffe gewählt (röm95). Diese besitzen gegenüber chemisch abbindenden Klebstoffen den Vorteil, daß sie sich nach dem Auftragen auf die Sensoroberfläche chemisch nicht verändern und von den Strukturen her den für bisherige Untersuchungen verwendeten Sorptionspolymeren ähneln. Bei physikalisch abbindenden Klebstoffen handelt es sich um Lösungen von Polymeren, deren Haft- und Benetzungseigenschaften auf einer Vielzahl unterschiedlicher Substrate optimiert sind. Dadurch stellen sie für die nachfolgenden Experimente geeignete Modellsubstanzen dar.

8.1.1 Auswahl und Normierung

Die in Tab. 8-1 zusammengestellten Produkte wurden nach Löseversuchen und Prüfung des Benetzungsverhaltens auf Glasplättchen ausgewählt.

Klebstoff-Nr.	Hersteller	polymerer Hauptbestandteil
1	Kontakt Chemie	Butylacrylat-Ethylacrylat Copolymer
2	3M	Styrol-Butadien-Isopren Terpolymer *
3	RS-Components	Urethan-Alkydharz
4	Henkel	Ethylacrylat-Methylmethacrylat-Methacrylsäure Terpolymer
5	UHU	Polyurethan, linear vernetzt
6	UHU	Ethylen-Vinylacetat Copolymer
7	UHU	Vinylchlorid-Vinylacetat-Maleinsäure Terpolymer
8	UHU	Polyvinylacetat

Tab. 8-1: Zusammenstellung der verwendeten Klebstoffe und ihrer polymeren Hauptbestandteile. Eine genauere Zusammensetzung der eingesetzten Klebstoffe war nicht in Erfahrung zu bringen, da diese bei den Herstellerfirmen der Geheimhaltung unterliegt (zu *: Die exakte Zusammensetzung des Polymers des Klebstoffes der Firma 3M konnte nicht in Erfahrung gebracht werden. Eine NMR-Analyse ist in Kap. 15.3 zu finden).

Klebstoff-Nr.	Polymeranteil [%]
1	20.6
2	19.9
3	63.8
4	34.2
5	23.4
6	38.4
7	21.1
8	37.2

Tab. 8-2: Feststellung des Polymeranteils der verwendeten Klebstoffe durch Trocknen einer eingewogenen Menge an flüssigem Klebstoff bis zur Gewichtskonstanz.

Zur Feststellung des Polymergehalts und damit zur Normierung wurde ca. 1 g des jeweiligen flüssigen Klebstoffes in ein Probenglas eingewogen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (s. Tab. 8-2).

Die flüssigen Klebstoffe wurden in der in Tab. 8-3 angegebenen Konzentration gelöst. Die Verwendung von Ethylacetat als Lösemittel resultiert aus dessen guter Benetzung der OFW-Bauteiloberfläche. Da sich der Klebstoff von der Firma 3M in Ethylacetat nicht lösen ließ, wurde dieser Klebstoff in einer Mischung aus Hexan und Cyclohexan gelöst. Die Mischung beider Lösemittel wurde gewählt, da Hexan schlechte Benetzungseigenschaften und reines Cyclohexan eine für die Tropfbeschichtung bzw. das Spincoating-Verfahren zu hohe Oberflächenspannung aufweist.

Wie sich bei Optimierungsversuchen herausstellte, führen mehrere aufeinanderfolgende Tropfbeschichtungen eines Sensors durchweg zu unbrauchbaren Ergebnissen. Um eine gewisse Reproduzierbarkeit des Tropfbeschichtungsverfahrens zu gewährleisten, mußte daher die Beschichtung der Sensoren in einem Durchgang mit einer optimierten Polymerkonzentration erfolgen. Zur Ermittlung dieser optimalen Polymerkonzentration zur Tropfbeschichtung von OFW-Bauteilen wurden mehrere Lösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen des Klebstoffs Nr.6 in Ethylacetat hergestellt.

Von jeder Lösung wurde ein Tropfen von 1.5 µl auf den Sensor aufgesetzt. Nach dem Eintrocknen des Tropfens erfolgte die Charakterisierung des beschichteten Sensors mit dem Netzwerk-Analysator. Als optimierte Konzentration wurde schließlich diejenige gewählt, bei der alle damit beschichteten Sensoren sowohl eine gute Phasenreserve wie auch eine möglichst große Frequenzdifferenz durch die Beschichtung aufwiesen. Die auf diese Weise ermittelte optimale Polymerkonzentration von etwa 1 mg Polymer auf 1 ml Lösungsmittel wurde anschließend auch für die anderen Klebstoffe berechnet und entsprechende Beschichtungslösungen hergestellt (s. Tab. 8-3).

Klebstoff-Nr.	Konzentration [g/l]	Lösungsmittel
1	5.63	Ethylacetat
2	5.83	Cyclohexan/Hexan
3	1.82	Ethylacetat
4	3.39	Ethylacetat
5	4.95	Ethylacetat
6	3.02	Ethylacetat
7	5.51	Ethylacetat
8	3.12	Ethylacetat

Tab. 8-3: Berechnete normierte Konzentrationen der Beschichtungslösungen (g flüssiger Klebstoff pro l Lösemittel) aufgrund des ermittelten Polymeranteils.

8.1.2 Alterungseffekte

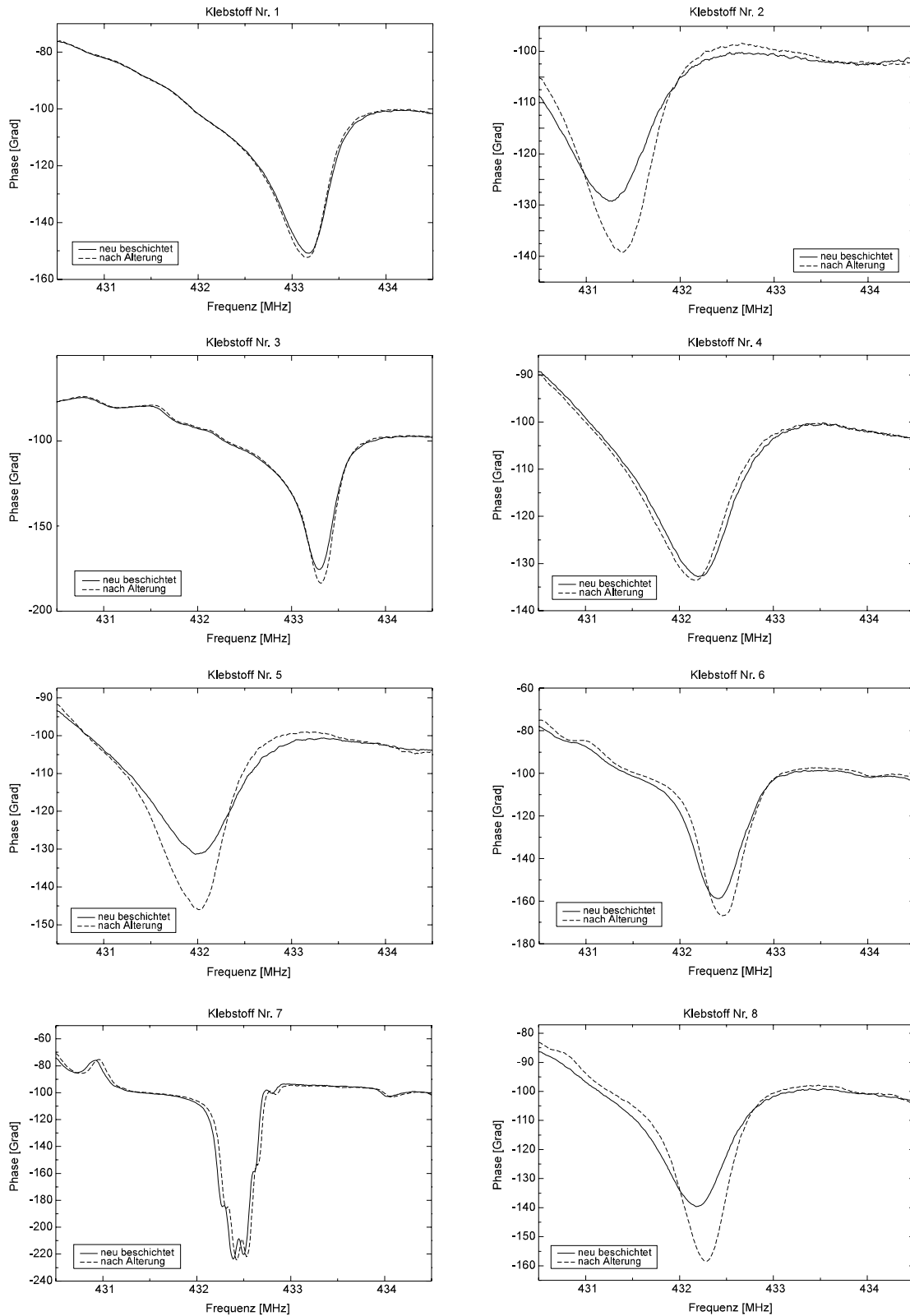


Abb. 8-6: Beschichtungs- und Alterungskurven je eines klebstoffbeschichteten Sensors. Es ist durchweg eine Verbesserung der Sensoreigenschaften bezüglich der Phasenreserve zu erkennen.

Im nächsten Schritt wurde das Alterungsverhalten klebstoffbeschichteter Sensoren untersucht. Zum Vergleich der durch zeitliche Veränderungen des Phasenverhaltens erkennbaren Alterungseffekte mit denen der bisher eingesetzten Sorptionspolymeren (s. Abb. 8-2) wurden jeweils zwei Sensoren pro ausgewähltem Klebstoff sprühbeschichtet und die täglich aufgenommenen Phasenkurven auf zeitliche Veränderungen hin untersucht. In Abb. 8-6 sind die Phasenkurven der beschichteten Sensoren direkt nach der Herstellung und nach Abschluß der alterungsbedingten Veränderungen zusammengestellt.

Das Alterungsverhalten klebstoffbeschichteter Sensoren unterscheidet sich bei gleichem Beschichtungsverfahren deutlich von den Sensoren, welche mit den bisher eingesetzten Sorptionspolymeren beschichtet wurden (vgl. Abb. 8-7).

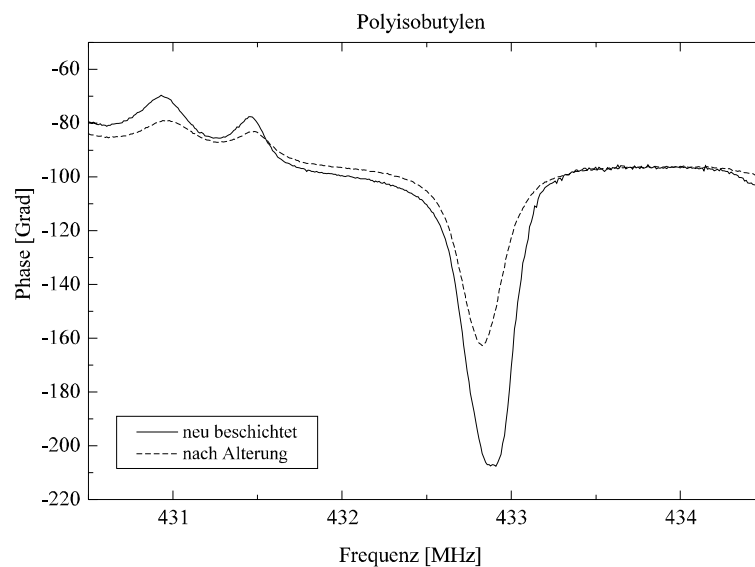


Abb. 8-7: Beschichtungs- und Alterungskurve eines mit PIB sprühbeschichteten Sensors

In den Abb. 8-6 und Abb. 8-7 sind zum direkten Vergleich des Alterungsverhaltens jeweils die Phasenkurven direkt nach der Beschichtung (durchgezogene Linie) und nach Abschluß der alterungsbedingten Änderungen (gestrichelte Linie) eingezeichnet.

Im Gegensatz zu einem mit PIB beschichteten Sensor verändern sich die Phasenkurven von mit den Klebstoffen Nr. 1, 4 oder 7 beschichteten Sensoren mit der Zeit nur unwesentlich. Die Phasenkurvenänderungen der mit den übrigen Klebstoffen beschichteten Sensoren verlaufen sogar entgegen denen des PIB-beschichteten Sensors unter teilweiser erheblicher Verbesserung der Phasenreserve. Durch dieses Verhalten werden Sensoren, welche mit diesen Klebstoffen beschichtet werden sollen, gleich bis zur kritischen Phasenreserve beschichtbar, da die Alterung dieser Polymerschichten unter Verbesserung der Phasenreserve verläuft.

Als Ergebnis dieser Untersuchung des Alterungsverhaltens klebstoffbeschichteter OFW-Sensoren läßt sich also festhalten, daß alle ausgewählten Klebstoffe als Modellsubstanzen zur Beschichtungsoptimierung von Sensoren einsetzbar sind.

8.1.3 Vergleich von Beschichtungsverfahren

Wie die Resultate der Kapitel 7 und 8 gezeigt haben, gelten als Kriterien für eine erfolgreiche Optimierung der Sensorbeschichtungen eine optisch und akustisch glatte Oberfläche, sowie eine möglichst große Frequenzänderung durch Beschichtung unter gleichzeitiger Erhaltung einer steilen Phasenkurve (s. Kap. 3.2.1.2). Die Alterung der Schicht sollte minimal sein, um einerseits die Beschichtung des Sensors bis nahe an seine kritische Dämpfung von -20 dB zu erlauben und andererseits langzeitstabile Sensoren zu erhalten.

Die Überprüfung der Einhaltung dieser Kriterien erfolgte bei den nachfolgenden Experimenten mit dem Lichtmikroskop sowie dem Netzwerk-Analysator.

Zum Vergleich der Beschichtungsverfahren kam der Klebstoff Nr. 1 zum Einsatz, da mit diesem Klebstoff sprühbeschichtete Sensoren kaum alterungstypische Veränderungen der Phasenkurven zeigten (s. Abb. 8-6).

8.1.4 Vergleich der Empfindlichkeiten unterschiedlicher Beschichtungsverfahren

Im folgenden fand ein Vergleich der drei in Kapitel 3.6 vorgestellten Beschichtungsverfahren (Sprühbeschichten, Tropfbeschichten und Spincoating) am Beispiel des Klebstoffes Nr. 1 als Beschichtungssubstanz bezüglich der erreichbaren Empfindlichkeit statt.

Zwei sprühbeschichtete Sensoren und zwei tropfbeschichtete Sensoren wurden mit zwei nach dem Spincoating-Verfahren hergestellten Sensoren verglichen. Die Frequenzverschiebung aller einbezogenen Sensoren durch die Beschichtung lag dabei in einem Bereich von 1.4 ± 0.2 MHz. Alle sechs Sensoren wurden nacheinander mit der gleichen Menge an Analyt (760 ppm Xylol) beprobt und die dadurch resultierenden Änderungen der Phasenkurve mit dem Netzwerk-Analysator aufgezeichnet. Die anschließende Auswertung der Frequenzdifferenzen und damit des erzielten Signals führte zu den in Abb. 8-8 gezeigten Ergebnissen.

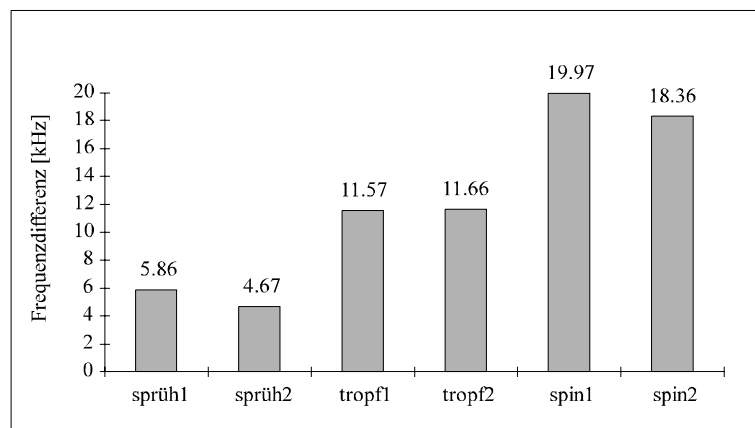


Abb. 8-8: Übersicht über die erhaltenen Frequenzdifferenzen von je zwei sprüh-, zwei tropfbeschichteten und zwei mittels des Spincoating Verfahrens mit dem Klebstoff Nr. 1 beschichteten Sensoren bei Beprobung mit 760 ppm Xylol.

Der in Abb. 8-8 gezeigte Vergleich der durch gleichartige Beprobung erhaltenen Signalintensitäten zeigt deutlich, daß das Tropfverfahren auch in der erreichbaren Empfindlichkeit

dem Sprühverfahren überlegen ist. Die höchste Empfindlichkeit wird jedoch von Sensoren erreicht, welche mittels des Spincoating-Verfahrens beschichtet wurden.

Auf diesen Ergebnissen basierend wurde das Spincoating-Verfahren bevorzugt für weitere Beschichtungsexperimente eingesetzt.

8.2 Klebstoffe als Sorptionspolymere

Nach Feststellung der hervorragenden Beschichtungs- und Alterungseigenschaften der ausgewählten Klebstoffe erfolgte die Überprüfung ihrer Sorptionseigenschaften zur Eignung als Sorptionsschichten für OFW-Sensoren.

Mittels des Spincoating-Verfahrens wurden acht OFW-Bauteile mit den in Tabelle 5 aufgeführten Klebstoffen beschichtet. Die erhaltenen Sensoren wurden nacheinander mit vier unterschiedlichen Analyten - zwei Aromaten, einem Alkohol und einem unverzweigten Kohlenwasserstoff (s. Tab. 8-4) - beprobt und die Veränderungen der Phasenkurven aufgezeichnet. Die Konzentrationen der vier Analyte sind in Tab. 8-4 zusammengefaßt.

Analyt	Konzentration [ppm]
Ethanol	28000
Benzol	8800
Oktan	1200
Xylol	760

Tab. 8-4: Zur Überprüfung der Empfindlichkeit der klebstoffbeschichteten Sensoren auf unterschiedliche Stoffe eingesetzte Analyte und deren Konzentrationen.

Die aus den Messungen ermittelten Frequenzdifferenzen wurden zur besseren Vergleichbarkeit nach Gleichung 8-1 normiert:

$$\Delta F_{norm} = \frac{\Delta F_A}{\Delta F_S * C_A} \quad (8-1)$$

ΔF_{norm} = normierte Frequenzdifferenz auf Beprobung [Hz]

ΔF_A = gemessene Frequenzdifferenz auf Beprobung [Hz]

ΔF_S = ermittelte Frequenzverschiebung durch Beschichtung mit einem Sorptionspolymer [MHz]

C_A = Konzentration des Analyten [ppm]

Schicht Nr.	$\Delta F_{\text{Schicht}}$ [MHz]	$\Delta F_{\text{Ethanol}}$ [Hz]	ΔF_{Benzol} [Hz]	ΔF_{Oktan} [Hz]	ΔF_{Xylol} [Hz]
1	2.01	0.86	1.88	4.77	19.96
2	5.19	0.36	3.43	18.29	40.05
3	2.22	1.64	1.56	3.81	15.45
4	1.16	1.83	2.22	3.71	18.06
5	1.99	1.00	1.88	2.51	16.21
6	1.49	1.55	0.49	0.91	2.90
7	1.57	0.67	0.27	0.82	2.13
8	1.59	1.65	0.28	0.74	1.98

Tab. 8-5: Übersicht der untersuchten Klebstoffe und der durch Beprobung mit vier unterschiedlichen Analyten erhaltene Frequenzdifferenzen. Die gemessenen Frequenzänderungen sind nach Gleichung 8-1 normiert.

Eine Auswertung der Daten in Tab. 8-5 zeigt, welche Klebstoffe als Sorptionsschichten auf welche der verwendeten Analyten besonders empfindlich reagieren. Diese lassen sich in drei Gruppen einteilen:

- Auf die unpolaren Analyten Benzol, Oktan und Xylol reagieren fünf der klebstoffbeschichteten Sensoren empfindlich (Nr. 1-5).
- Die höchsten Signale auf Beprobung mit dem polareren Ethanol werden von den mit den Klebstoffen Nr. 3, 4, 6 und 8 beschichteten Sensoren erhalten.
- Sensoren, welche mit den Klebstoffen Nr. 3 und Nr. 4 beschichtet wurden, weisen bei Beprobung sowohl mit den unpolaren als auch mit dem polaren Analyten deutliche Signale auf. Die dadurch resultierende mangelnde Selektivität auf die eingesetzten Analyten macht diese Sorptionspolymere für manche Meßaufgaben ungeeignet.

Unter den Resultaten der Untersuchung fallen besonders die gemessenen Werte des mit dem Klebstoff der Firma 3M (Nr. 2) beschichteten Sensors auf. Zum einen ist durch dessen Verwendung eine vergleichsweise hohe Frequenzänderung von ca. 5 MHz durch Beschichtung erzielbar (s. Tab. 8-5), zum anderen zeigt diese Schicht sowohl die größte Empfindlichkeit auf die unpolaren als auch die geringste auf den polaren Analyten Ethanol. Durch dieses Verhalten weist diese Schicht im Vergleich zu den anderen getesteten Klebstoffen die höchste Selektivität zwischen polaren und unpolaren Analyten auf.

Da bei den ausgesuchten Klebstoffen nur die polymere Hauptkomponente bekannt ist, kann keine eindeutige Zuweisung des Sorptionsverhaltens (bevorzugt polar/unpolar) gemacht werden, da dieses auch durch die vorhandenen Hilfsstoffe des Klebstoffs beeinflusst wird.

8.2.1 Vergleich von PIB mit dem Klebstoff Nr. 2 als Sorptionsschicht

Aufgrund der hohen Empfindlichkeit einer Sorptionsschicht des Klebstoffs Nr. 2 auf unpolare Analyte wurde diese mit einer PIB-Beschichtung verglichen. Polyisobutylene wird wegen seiner ausgezeichneten Empfindlichkeit häufig als Standardschicht für die Detektion von unpolaren Analyten eingesetzt (mcg94, zel95, lop97, smi95, gra92b).

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurden fünf Sensoren im Spincoating Verfahren mit dem Klebstoff Nr. 2 beschichtet und nacheinander unter gleichen Bedingungen mit 760 ppm Xylol beprobt. Die Auswertung der durch Beprobung erhaltenen Frequenzdifferenzen sind in Tab. 8-6 zusammengefaßt.

Sensor	$\Delta F_{\text{Schicht}}$ [MHz]	ΔF_{Xylol} [Hz]
1	3.93	32.77
2	5.01	30.74
3	5.44	33.86
4	2.92	32.90
5	5.19	37.68

Tab. 8-6: Empfindlichkeit von mit dem Klebstoff Nr. 2 beschichteten Sensoren auf 760 ppm Xylol. Die durch Beprobung erhaltenen Differenzfrequenzen sind nach Gleichung 8-1 normiert.

Zum besseren Vergleich der Sensorsignale wurden diese nach Gleichung 8-1 normiert. Bei Betrachtung der Ergebnisse fällt die gute Beschichtbarkeit der OFW-Bauteile mit dem Klebstoff auf: die Frequenzverschiebungen durch die Polymerbeschichtung der Sensoren liegen alle in einem Bereich von ca. 3 bis 5.5 MHz. Die Varianz ist auf das Spincoating-Verfahren zurückzuführen (vgl. Abb. 8-4).

Die durch Beprobung mit 760 ppm Xylol erreichte Frequenzdifferenz liegt im Mittel bei rund 33 Hz pro ppm Analyt und pro MHz Schichtdicke. Bei Annahme eines Meßrauschens von 10 Hz bei Betrieb dieser fünf Sensoren im SAGAS-Meßsystem beträgt deren Nachweisgrenze für Xylol 0.3 bis 0.15 ppm bei Messungen bei Raumtemperatur.

Sechs Sensoren wurden im Spincoating Verfahren mit PIB als Sorptionsschicht beschichtet. Diese wurden nacheinander unter gleichen Bedingungen mit 760 ppm Xylol beprobt und die dadurch resultierenden Änderungen der Phasenkurve aufgezeichnet. Die ausgewerteten und nach Gleichung 8-1 normierten Daten des Experiments sind in Tab. 8-7 zusammengestellt.

Sensor	$\Delta F_{\text{Schicht}}$ [MHz]	ΔF_{Xylol} [Hz]
1	3.19	26.50
2	1.95	27.46
3	2.92	29.14
4	3.14	28.65
5	3.25	28.16
6	2.21	28.45

Tab. 8-7: Empfindlichkeit PIB-beschichteter Sensoren auf 760 ppm Xylol. Die gemessenen Differenzfrequenzen durch Beprobung wurden nach Gleichung 8-1 normiert.

Im Vergleich zu den Ergebnissen, die mit den mit dem Klebstoff Nr.2 beschichteten Sensoren erzielt wurden, sind zwei Eigenschaften PIB-beschichteter Sensoren zu bemerken. Die Schichtdicken der mittels des Spincoating Verfahrens hergestellten Sensoren ist mit einer Frequenzverschiebung von ca. 2 bis 3 MHz wesentlich geringer als die der mit dem Klebstoff Nr.2 beschichteten Vergleichssensoren. Dafür sind die Schwankungen der Signale innerhalb der Testreihe geringer.

Die durch die Analytbeprobung erhaltenen Signale beider Sorptionspolymere zeigen, daß die klebstoffbeschichteten Sensoren empfindlicher sind. Die erreichte normierte Frequenzdifferenz durch Beprobung mit 760 ppm Xylol liegt im Mittel bei den PIB-beschichteten Sensoren mit ca. 28 Hz um 5 Hz niedriger.

Da auch die geringere Schichtdicke PIB-beschichteter Sensoren eine Rolle spielt (s. Gl. 8-1), liegt deren Nachweisgrenze bei Annahme eines Meßrauschens von 10 Hz bei 0.56 bis 0.33 ppm Xylol und damit doppelt so hoch wie bei mit Nr. 2 beschichteten Sensoren.

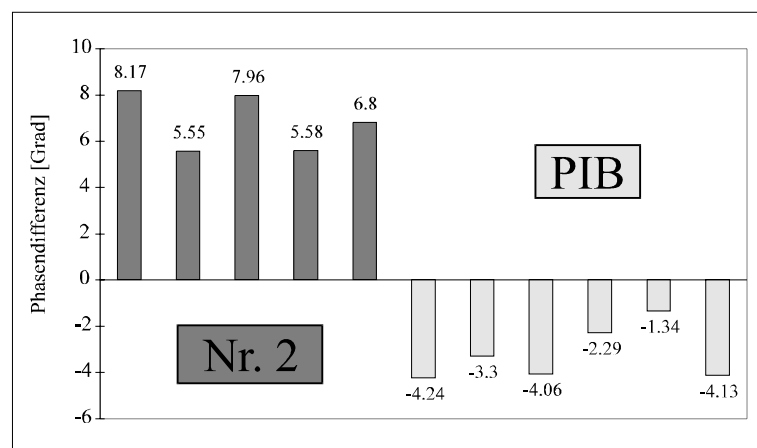


Abb. 8-9: Alterung der Sensoren im Vergleich: Veränderungen der Phasenminima von fünf mit dem Klebstoff Nr.2 und sechs mit PIB beschichteten OFW-Sensoren. Alle klebstoffbeschichteten Sensoren weisen eine Verbesserung, alle PIB-beschichteten Sensoren eine Verschlechterung der Phasenreserve auf.

Anschließend wurde das Alterungsverhalten der mittels des Spincoating-Verfahrens beschichteten Sensoren ermittelt. Zur Untersuchung des Effekts wurden die Phasenkurven der in diesem Experiment verwendeten Sensoren direkt nach der Beschichtung und nach Abschluß der alterungsbedingten Veränderungen mit dem Netzwerk-Analysator aufgenommen. Die gemessenen Differenzen der Phasenminima sind in Abb. 8-9 aufgetragen.

Bei Betrachtung der erhaltenen Ergebnisse fällt auf, daß alle mit dem Klebstoff Nr.2 beschichteten Sensoren durch Alterung eine Verbesserung der Phasenreserve erfahren. Im Vergleich dazu verändern sich die Phasenkurven PIB-beschichteter Sensoren durch die Alterungsvorgänge unter Verringerung der Phasenreserve. Allerdings ist zu bemerken, daß diese durch Anwendung des Spincoating-Verfahrens geringer als bei einer Sprühbeschichtung (vgl. Abb. 8-7) ausfällt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß physikalisch abbindende Klebstoffe aus mehreren Gründen für den Einsatz als Sorptionsschichten geeignet sind:

- Das Alterungsverhalten klebstoffbeschichteter Sensoren ist durch deren optimierte Oberflächenbenetzung verbessert.
- Durch Ausnutzen des guten Beschichtungsverhaltens sind höhere Schichtdicken auf dem Sensor aufbringbar. Auf diese Weise kann eine höhere Sensorempfindlichkeit erzielt werden.
- Ausgezeichnete Selektivität und Empfindlichkeit der Sorptionsschicht auf bestimmte Analyte. Unter den untersuchten stellte sich der Klebstoff der Firma 3M als bisher empfindlichstes Sorptionspolymer auf unpolare Analyte heraus.

8.2.2 Klebstoffe als Sorptionsschichten zur quantitativen Bestimmung zweier Analyte in Mischung

Die Leistungsfähigkeit der untersuchten Klebstoffe als Sorptionsschichten wurde in einer Anwendungsstudie unter Beweis gestellt (wes98). Hierzu wurden zweimal je acht Sensoren mit den ausgewählten Klebstoffen mittels des Spincoating-Verfahrens beschichtet.

In der von Dr. Wessa bei der Firma Schering AG, Berlin geleiteten Anwendungsstudie sollte herausgefunden werden, inwieweit ein mit klebstoffbeschichteten Sensoren bestücktes SAGAS-Meßsystem in der Lage ist, die quantitative Zusammensetzung einer binären Mischung aus Wasser und Methanol zu bestimmen. Die besondere Problematik dieser Bestimmung bestand in der Vorgabe der zu quantifizierenden Analyten: Wasser und Methanol sind beides Stoffe mit einem sehr ähnlichen polaren Charakter. Daher ist gerade die quantitative Bestimmung des einen Analyten, gelöst in dem zweiten Analyten, eine besondere Herausforderung an die Leistungsfähigkeit des OFW-Meßsystems.

In dieser Studie war eine on-line Bestimmung der Eluentenzusammensetzung für den Einsatz in der präparativen Prozeß-HPLC gefordert. Für die präparative HPLC ist die Kontrolle der Zusammensetzung des Eluentenstroms ein wichtiges Hilfsmittel, da bei einer falschen Mischung der Lösemittel die Reinheit der gesamten Charge an eluiertem Produkt in Frage gestellt wird. Die Verwendung eines Prozeß-GC's (PGC) zur Analyse dieser binären Mischungen scheiterte an den zu langen Analysenzeiten. Die Vorteile der Verwendung von OFW-Sensoren für dieses Meßproblem liegen in der im Sekundenbereich liegenden Meßzeit, der Robustheit der Sensoren und der stabilen Kalibrierung. Zudem ist das Gerät im Vergleich

zu einem GC recht klein, transportabel und benötigt außer Strom keine weiteren Betriebsmittel. Gerade die kurze Meßzeit des Sensorsystems ermöglicht die rasche Erkennung von eventuellen Störungen bei der Herstellung der Eluentenmischung für die HPLC-Anlage.

Die quantitative Messung der Zusammensetzung der binären Mischung erfolgte durch die Bestimmung des Lösemitteldampfes, der sich über der Eluentenmischung bildete. Zur on-line Bestimmung wurde zu diesem Zweck kontinuierlich ein Teil des Eluentenstroms abgezweigt und der Dampfraum über der Lösung analysiert. Zur Erfassung der Meßdaten des SAGAS-Meßsystems wurden die Konzentrationen der Analyten in einem Bereich von 5 bis 95 % variiert und die dadurch resultierenden Sensorantworten aufgezeichnet. Mit diesen Daten wurde zunächst das Neuronale Netz (s. Kap. 3.1) trainiert und das Meßgerät auf die beiden Analyten kalibriert. Im nächsten Schritt wurde überprüft, wie genau die Zusammensetzung einer binären Mischung dieser beiden Analyten mit dem kalibrierten SAGAS-System bestimmbar war. Die Ergebnisse dieses Experiments sind in den Abb. 8-10 und Abb. 8-11 dargestellt.

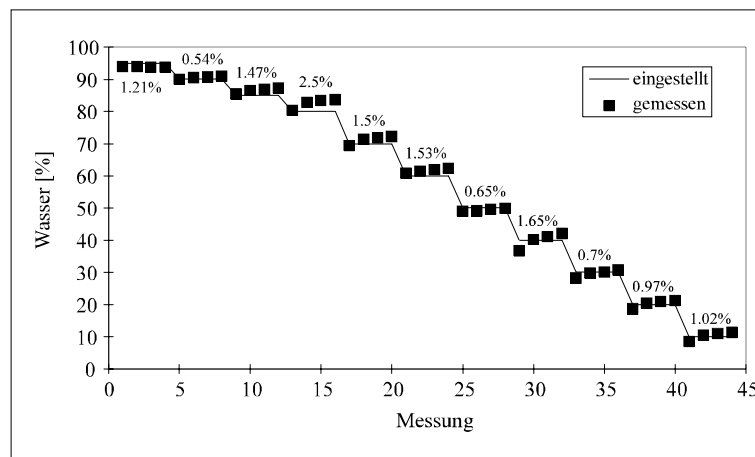


Abb. 8-10: Bestimmung des Wassergehalts in einer binären Mischung mit Methanol über einen Bereich von 5 bis 95 %. Die Ziffern über den Stufen geben die Abweichung des gemessenen Wertes von der tatsächlich eingestellten Konzentration an.

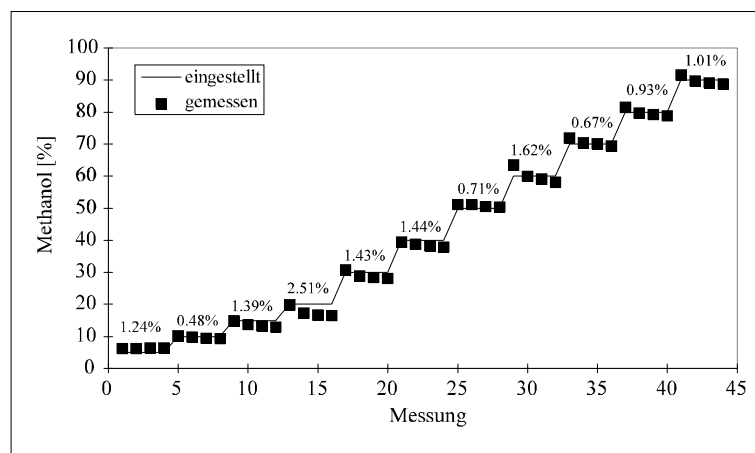


Abb. 8-11: Bestimmung des Methanolgehalts in einer binären Mischung mit Wasser. Die Abweichung des Meßwertes von der tatsächlichen Analytkonzentration in % ist oberhalb der Stufen eingefügt.

Die durchgezogene Linie zeigt in beiden Abbildungen die in der Meßzelle vorgegebene Konzentration des zu bestimmenden Analyten an, die Punkte stellen die effektiv gemessenen Analytkonzentrationen dar. In den Diagrammen sind zusätzlich die gemittelten prozentualen Abweichungen der Messungen von den Vorgaben für die jeweilige Analytkonzentration eingetragen.

Aus den beiden Diagrammen geht hervor, daß sich über den gesamten Konzentrationsbereich von 5 bis 90 % für Wasser eine mittlere Abweichung von 1.25 % und für Methanol von 1.22 % ergibt. Mit diesen Werten wurden die in diesem Projekt gestellten Vorgaben vollständig erfüllt.

Die optimale Zusammenstellung der in diesen Messungen verwendeten Sensoren für das SAGAS-Meßsystem erfolgte durch Ermittlung der Empfindlichkeit der einzelnen zur Auswahl stehenden Sensoren auf die zu bestimmenden Analyten. Das optimierte Array, das in dieser Studie eingesetzt wurde, bestand nach mehreren Auswahlritten aus drei mit konventionellen Sorptionspolymeren und fünf mit Klebstoffen beschichteten Sensoren (s. Tab. 8-8).

Sensor	Beschichtung
1	<i>Nr. 2</i>
2	<i>Nr. 5</i>
3	<i>Nr. 1</i>
4	<i>Nr. 7</i>
5	PBMA
6	PECH
7	Silar C10
8	<i>Nr. 3</i>

Tab. 8-8: Zusammenstellung der Sensoren für das optimierte Array zur quantitativen Bestimmung einer Wasser/Methanol Mischung.

Die in Tab. 8-8 aufgeführten Sensoren wurden in das SAGAS-Meßsystem eingebaut, justiert und deren Frequenzänderungen bei Beprobung mit Wasser und Methanol aufgezeichnet. In Abb. 8-12 finden sich die normierten Signale der acht Sensoren in sogenannten Netz-Diagrammen.

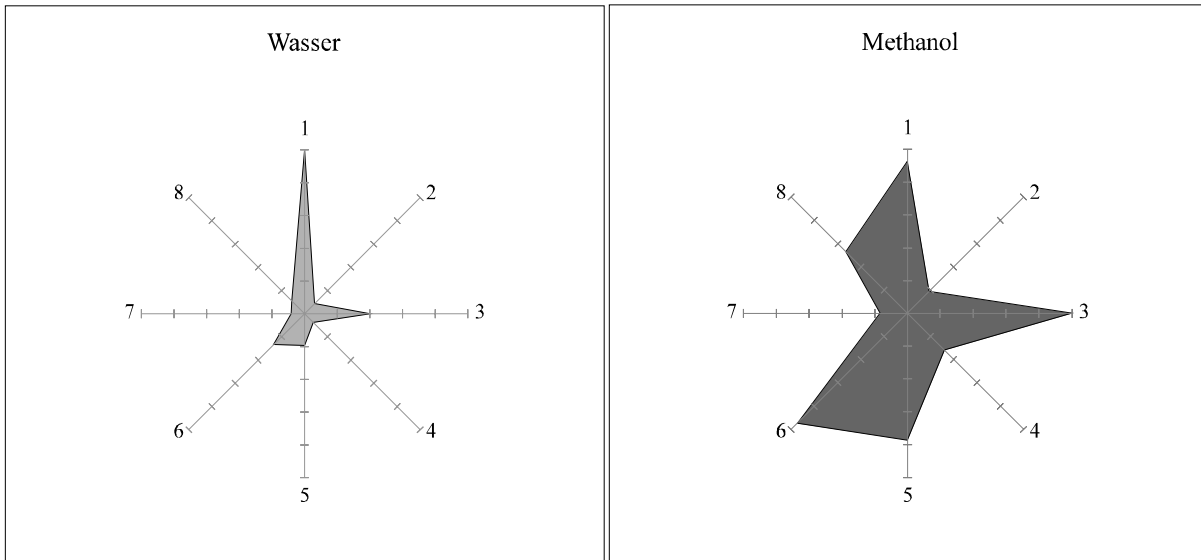


Abb. 8-12: links: Netzdiagramm der normierten Signale des optimierten Sensorarrays bei Beprobung mit Wasser. Auf der rechten Seite ist das Netzdiagramm der normierten Signale des Sensorarrays bei Beprobung mit Methanol gezeigt. Die Zuordnung der Sensorschichten erfolgt anhand der in Tab. 8-8 verwendeten Zahlen.

Der Vergleich beider Netzdiagramme in Abb. 8-12 zeigt die bei Beprobung mit Wasser oder Methanol auftretenden Signalmuster. Je größer die Unterschiede in den Mustern ausfallen, desto einfacher kann eine Diskriminierung zweier Stoffe mit dem Sensorarray erfolgen.

Als Resultat dieser Anwendungsstudie läßt sich zusammenfassen, daß Klebstoffe als Sorptionsschichten Einsatzgebiete, wie die Unterscheidung von Analyten sehr ähnlicher Polarität zugänglich machen, welche mit den bisher verwendeten Sorptionspolymeren nicht abgedeckt werden können.

9 Plasmareinigung

Wie sich in Kapitel 8 gezeigt hat, sind manche Alterungsvorgänge der Sensoren auf die mangelnde Haftung des Sorptionspolymers auf dem Sensorsubstrat zurückzuführen. Der durch Entnetzung der Oberfläche entstehende Anstieg der Dämpfung der Sensoren ist oftmals so stark, daß diese im Oszillatorschaltkreis des SAGAS-Meßsystems nicht mehr zum Schwingen gebracht werden können (s. Kap. 3.2.1).

Eine Möglichkeit, die Hafteigenschaften des Sorptionspolymers zu verbessern, wurde in der Anwendung der Plasmareinigung zur Modifizierung der Sensoroberfläche gesehen.

Die Oxidationswirkung des Plasmas durch Erzeugung des hochreaktiven radikalischen Sauerstoffs ist für das Substrat unbedenklich. Eine Reaktion mit dem Quarzsubstrat oder den passivierten Aluminiumstrukturen ist nicht zu erwarten.

9.1 Apparate

9.1.1 Experimente mit dem DC-Plasmareiniger

Zur Plasmareinigung der OFW-Bauelemente wurde für Voruntersuchungen eine Vakuum-Bedampfungsanlage zu einem DC-Plasmagerät umgebaut (s. Abb. 9-1).

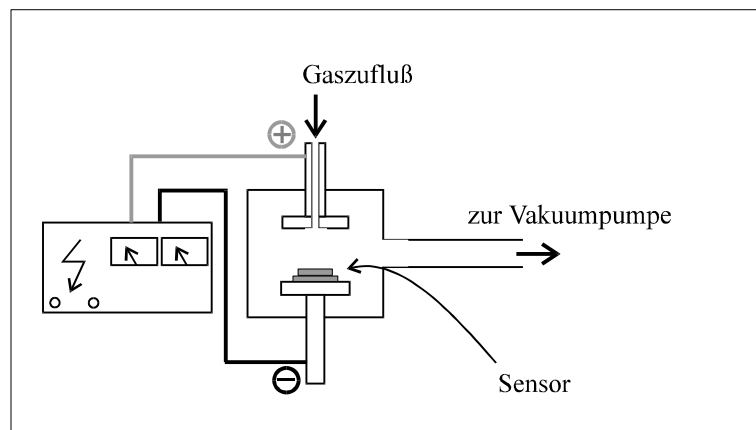


Abb. 9-1: Schematische Darstellung des aufgebauten DC-Plasmareinigers mit Elektroden und Hochspannungs-Netzteil.

Ein Doppelkreuz aus Glas wurde an dem zweistufigen Pumpenstand, bestehend aus einer Turbomolekularpumpe mit angeschlossener Drehschieberpumpe, angeflanscht. Die untere angeflanschte Elektrode diente gleichzeitig als Substrathalterung und wurde aus Aluminium gefertigt. Die obere Elektrode, mit einem Chromtarget bestückt, war beweglich ausgeführt, um den Elektrodenabstand variieren zu können. Eine Bohrung in der Mitte dieser Elektrode diente dem dosierten Gaszufuß. Die restlichen Öffnungen des Doppelkreuzes wurden mit Blindflanschen vakuumfest verschlossen.

An die beiden Elektroden wurde ein regelbares Gleichspannungs-Hochspannungsnetzteil (PSC-1A, Paar GmbH) angeschlossen, wobei die obere Elektrode mit dem positiven Pol und die untere mit der Masse verbunden war. Mit dieser Beschaltung (Sputtereffekt in Richtung Kathode), der Wahl eines geringen Elektrodenabstandes und somit relativ niederen Entladungsspannung, sowie durch Verwendung eines Chromtargets sollten die kaum vermeidbaren Sputtereffekte so weit wie möglich unterbunden werden. Schon die Abscheidung eines hauchdünnen metallischen Films würde zum Kurzschluß zwischen den Interdigitalstrukturen und somit zu unbrauchbaren Sensoren führen.

Zur Reinigung wurden die mit THF vorgereinigten Sensoren auf Bohrungen der Substrathalterung gesetzt, diese am Doppelkreuz angeflanscht und mit dem Massekabel des Netzteils verbunden. Mit der oberen Elektrode wurde ein Elektrodenabstand von 20 bis 30 mm eingestellt. Nach 15minütiger Evakuierung der Apparatur wurde das Gasdosierventil so eingestellt, daß der Systemdruck durch den Zufluß von Sauerstoff und den durch die Pumpen erzeugte Abstrom $3 \cdot 10^{-3}$ mbar betrug. Die Glimmentladung zündete bei einer Spannung von 500 V und einem Strom von 6 mA. Nach einer Behandlungszeit von 30 Minuten wurde die Apparatur abgeschaltet, belüftet und die Sensoren entnommen.

Eine Überprüfung der Phaseneigenschaften der plasmabehandelten Sensoren mit dem Netzwerk-Analysator ergab starke Veränderungen, weshalb die Sensoren unter dem Mikroskop betrachtet wurden (s. Abb. 9-2).

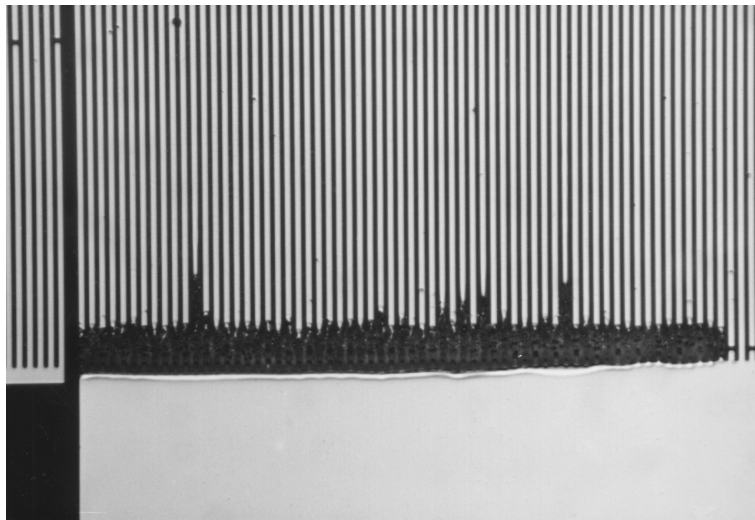


Abb. 9-2: Durch eine Gleichspannungsentladung zerstörte aktive IDT-Strukturen.

Die Veränderungen im Phasenverhalten waren darauf zurückzuführen, daß durch Effekte der Plasmareinigung Teile der Interdigitalstrukturen beschädigt wurden.

Um diese Auswirkungen zu überprüfen, wurde der Versuch mit einem geringeren Zündstrom von 3 mA bei ansonsten gleichen Betriebsparametern wiederholt. Das Ergebnis dieses Experiments war mit dem des vorigen vergleichbar: Teile der Interdigitalstrukturen waren nach der Plasmabehandlung nicht mehr vorhanden.

Aufgrund dieser offenbar unumgänglichen Beschädigungen der Sensorstrukturen wurden die Experimente mit der DC-Plasmareinigungsapparatur nicht weiter verfolgt.

9.1.2 Experimente mit dem RF-Plasmareiniger

Eine weitere Möglichkeit zur Untersuchung des Reinigungseffektes mittels Sauerstoffplasma bot sich durch den Einsatz eines Harrick-PDC-32G-Plasmareinigers, den die Firma BASF in Ludwigshafen zur Verfügung stellte.

Dieses Gerät (s. Abb. 9-3) besteht aus einer liegend eingebauten Glasröhre, welche auf der rückwärtigen Seite des Gerätes über einen Schlauchanschluß evakuiert und an der vorderen Öffnung über eine Metallscheibe mit Dichtungsring verschlossen wird. Zur dosierten Gaszufuhr ist die Metallplatte in der Mitte durchbohrt und mit einem Swagelok-Regulierventil versehen.

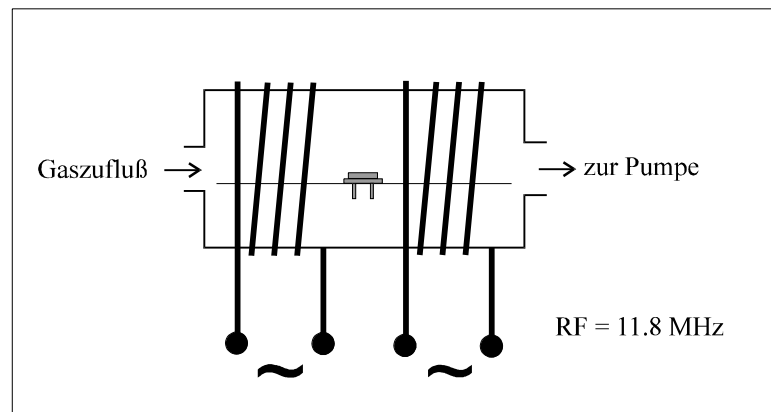


Abb. 9-3: Schematische Darstellung des Harrick-RF-Plasmareinigers

Die Glasröhre ist zur induktiven Energieeinkopplung am vorderen und hinteren Ende von zwei Spulen in Form einiger Drahtwindungen umgeben. Die Radiofrequenz von 11,8 MHz, mit der das elektromagnetische Feld moduliert wird, erzeugt ein Leistungsozillator, dessen Leistung über einen Wahlschalter auf 25, 50 oder 100 W gestellt werden kann.

Als Träger für die zu reinigenden Sensoren wurde eine 70 auf 150 mm große Glasplatte eingesetzt, in welcher in regelmäßigen Abständen von 15 mm Löcher gebohrt waren.

Zur Reinigung wurden die mit THF vorgereinigten Sensoren auf die Trägerplatte gesetzt und in die Reaktorkammer geschoben. Nach Anschalten der Vakuumpumpe wurde der Metalldeckel des Gerätes auf die Dichtung gesetzt, wo er sich durch den entstehenden Unterdruck festsetzte. Nach einer Evakuierungszeit von 10 Minuten wurde die Zudosierung des Sauerstoffs so eingestellt, daß der Systemdruck 0,2 bis 0,3 mbar betrug. Nach Vorglühen der Röhren des Leistungsozillators wurde das Plasma bei einer Leistung von 50 W gezündet. Nach einer fünfminütigen Behandlungszeit wurde der Oszillator abgeschaltet und die Apparatur belüftet.

Eine Untersuchung der plasmabehandelten Sensoren unter dem Mikroskop ergab keine sichtbaren Beschädigungen der Interdigitalstrukturen. Anschließend wurden die Phaseneigenschaften der Sensoren mit dem Netzwerk-Analysator überprüft und mit den Phasenkurven vor der Reinigung verglichen (s. Abb. 9-4).

In Abb. 9-4 ist eine deutliche Verschiebung der Phasenkurve zu höheren Frequenzen sichtbar. Die Größenordnung dieser Verschiebung liegt bei einer Phase von -115 Grad zwischen 20 und 30 kHz. Bei Annahme einer gleichmäßigen Verteilung der organischen Kontamination

mit einer geschätzten Dichte von 0.8 (z.B. Kohlenwasserstoffe ≈ 0.7 , Alkohole $\approx 0.8 \text{ g/cm}^3$) entspräche dies der Entfernung einer 1 bis 1.5 nm dicken Schicht (s. Gl. 2-9).

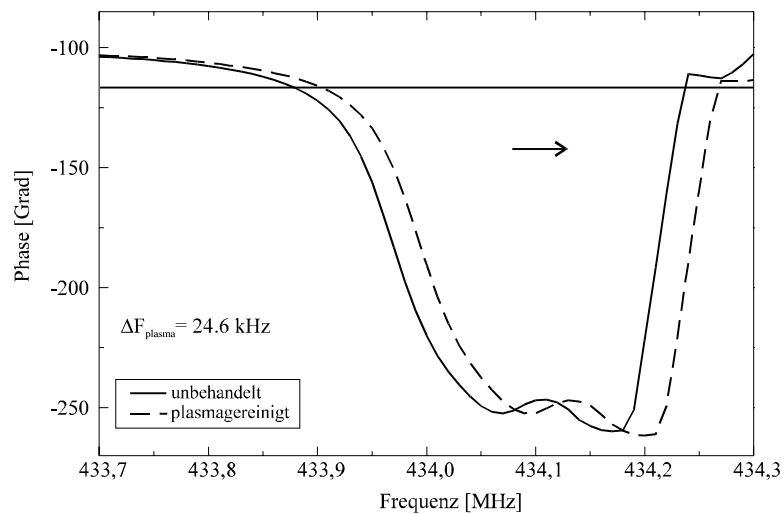


Abb. 9-4: Phasenkurven eines OFW-Sensors vor und nach der Behandlung mit einem Sauerstoffplasma im Harrick-RF-Plasmareiniger. Die Differenzfrequenz von 24.6 kHz wurde bei einer Phase von -115 Grad gemessen.

9.2 Veränderung der Hafteigenschaften von Sorptionspolymeren auf plasmagereinigten OFW-Bauelementen

An den Nachweis des Reinigungseffektes schloß sich eine Untersuchung der Hafteigenschaften unterschiedlicher Sorptionspolymere auf plasmagereinigte Sensoroberflächen an.

9.2.1 Polyisobutylen

In einem ersten Experiment zur Ermittlung des Einflusses auf die Alterungsstabilität wurden ein plasmagereinigter und ein unbehandelter Sensor mit PIB beschichtet. Die nach Beschichtung erhaltenen Phasenkurven wurden mit dem Netzwerk-Analysator aufgezeichnet. Nach einer viertägigen Lagerung wurden die Phasenkurven der Sensoren wieder mit dem Netzwerk-Analysator aufgenommen und mit den zuvor erhaltenen Kurven verglichen (s. Abb. 9-5).

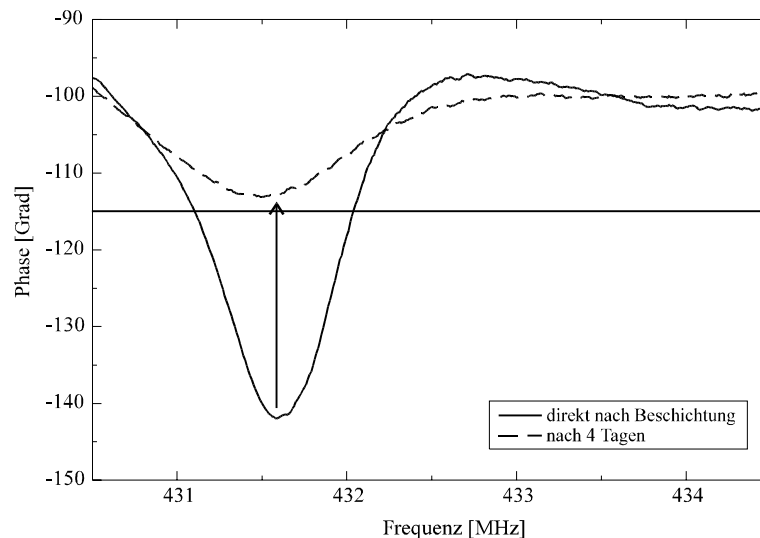


Abb. 9-5: Phasenkurven eines PIB-beschichteten Sensors ohne Plasmareinigung direkt nach der Herstellung und nach vier Tagen Lagerung.

Wie man anhand der Phasenkurven des PIB-beschichteten Sensors ohne Plasmareinigung erkennen kann, verändert sich die Kurve des Sensors von einem akzeptablen Phasenminimum von etwas über -140 Grad innerhalb von 4 Tagen zu einer Kurve mit einem bei ca. -112 Grad liegenden Phasenminimum.

Ein Sensor mit einer derart geringen Phasenreserve (s. Kap. 3.2.1) ist jedoch nicht mehr im SAGAS-Meßsystem einsetzbar, da die Oszillatorschaltung in diesem Phasenbereich nicht mehr zuverlässig arbeitet. Aufgrund der Entnetzungsvorgänge auf dem Substrat kann außerdem von einer weiteren Verschlechterung der Sensoreigenschaften im Laufe der Zeit ausgegangen werden.

Der vor der Beschichtung mit PIB plasmagereinigte Sensor verhält sich gänzlich unterschiedlich (s. Abb. 9-6).

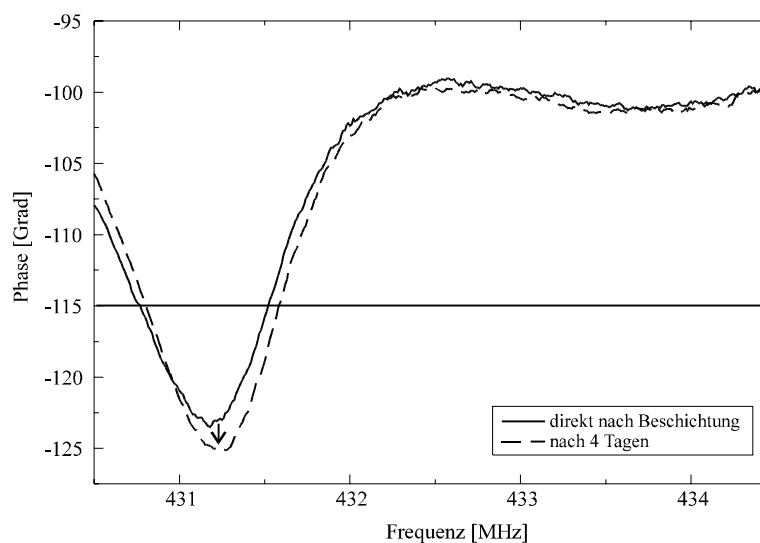


Abb. 9-6: Vergleich der Phasenkurven eines plasmagereinigten Sensors direkt nach der Beschichtung mit PIB und nach vier Tagen Lagerung.

Das nach der Beschichtung verbliebene Phasenminimum von ca. -123 Grad verändert sich innerhalb des Meßzeitraumes von 4 Tagen unter - wenn auch geringer - Verbesserung der Phasenkurve.

Zur Erprobung der Methode und der Ermittlung der Reproduzierbarkeit des Effektes, wurden die Versuche mit jeweils drei Sensoren wiederholt. Um den Anforderungen, denen die Sensoren in der Praxis ausgesetzt werden, gerecht zu werden, wurden diese täglich mit 800 ppm Xylol beprobt.

Drei der sechs untersuchten Sensoren wurden plasmagereinigt, bevor sie unter gleichen Bedingungen mit PIB beschichtet wurden.

Die zeitliche Auswertung des Phasenminimums (vgl. Abb. 9-5 und Abb. 9-6) der Sensoren beider Gruppen über einen Zeitraum von 9 Tagen ist in den Abb. 9-7 und Abb. 9-8 dargestellt:

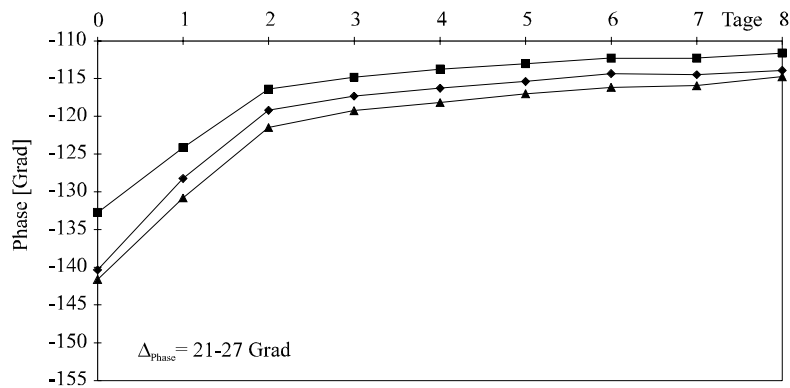


Abb. 9-7: Veränderung des Phasenminimums PIB-beschichteter Sensoren ohne Plasmareinigung über einen Zeitraum von 9 Tagen.

Sensoren, ohne Plasmareinigung mit PIB beschichtet, zeigen in diesem Zeitraum einen deutlichen Rückgang des Phasenminimums zwischen 21 und 27 Grad und unterschreiten dadurch teilweise die kritische Grenze von -115 Grad (vgl. Abb. 9-5).

Im Vergleich dazu verhalten sich die vor der Beschichtung plasmagereinigten Sensoren so, wie schon im Vorversuch festgestellt (s. Abb. 9-6).

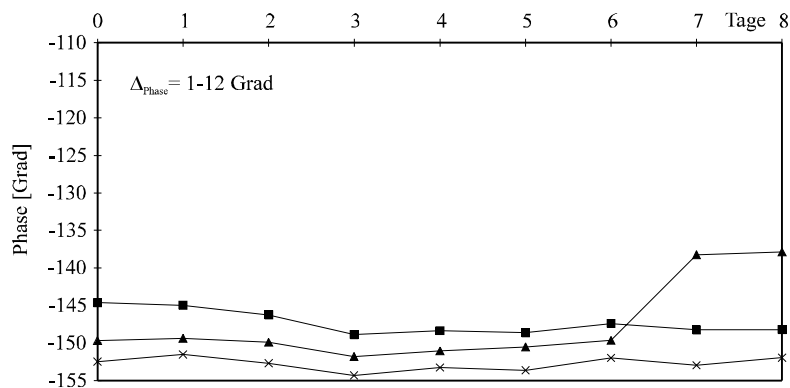


Abb. 9-8: Veränderung des Phasenminimums plasmagereinigter und anschließend PIB-beschichteter Sensoren innerhalb von 8 Tagen nach Herstellung.

Die Phasenkurve der plasmagereinigten Sensoren verändert sich innerhalb des Meßzeitraumes nur um 1 bis 12 Grad, jedoch sogar unter geringfügiger Verbesserung des Phasenminimums.

Bei - im Vergleich zu den nicht plasmagereinigten Sensoren - gleichen Dicke der Sorptionsschicht erhält man durchweg zur Messung im SAGAS-Gerät einsetzbare Sensoren.

9.2.2 Polyepichlorhydrin

Zur Übertragbarkeit der Ergebnisse auf andere Polymere, wurde der Versuch unter Verwendung von Polyepichlorhydrin (PECH) als Sorptionsschicht wiederholt.

Vier von acht Sensoren wurden vor der Beschichtung plasmagereinigt, alle über einen Zeitraum von 9 Tagen täglich mit 800 ppm Xylol beprobt. Die Auswertung der erhaltenen Daten ist in den Abb. 9-9 und Abb. 9-10 zusammengefaßt.

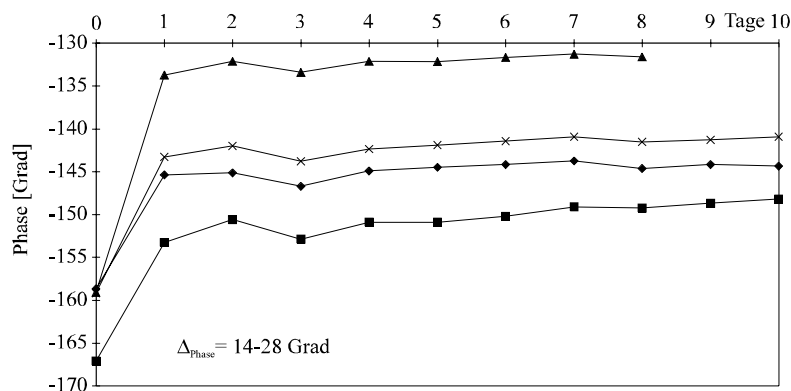


Abb. 9-9: Veränderung der Phasenminima PECH-beschichteter Sensoren ohne Plasmareinigung in einem Zeitraum von 9 Tagen nach Herstellung.

Die konventionell ohne Plasmabehandlung mit PECH beschichteten Sensoren zeigen eine Verringerung der Phasenreserve durch Anwachsen des Phasenminimums in einem Bereich von 14 bis 28 Grad.

Die Plasmareinigung von Sensoren hat auch auf die nachfolgende Beschichtung mit PECH einen positiven Einfluß (s. Abb. 9-10).

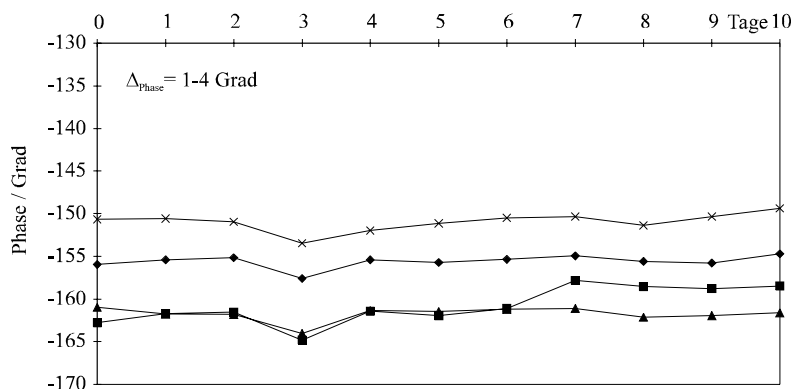


Abb. 9-10: Veränderung der Phasenminima plasmagereinigter und anschließend mit PECH beschichteter Sensoren innerhalb der ersten 9 Tage nach Herstellung.

Die Grafik zeigt eine deutliche Verringerung der Alterungseffekte auch bei mit PECH beschichteten Sensoren. Die Veränderungen der Phasenminima bewegen sich in einem Bereich von lediglich 1 bis 4 Grad.

Diese im Vergleich zu den nicht plasmagereinigten Sensoren deutlich verringerten Alterungseffekte ermöglichen eine Beschichtung der vorbehandelten Sensoren bis nahe an die kritische Bedämpfung heran, da kein alterungsbedingter Anstieg der Bauteildämpfung zu erwarten ist.

Ein optischer Vergleich von PECH beschichteten Sensoren mit und ohne Plasmareinigung visualisiert die Verbesserung der Hafteigenschaften des Sorptionspolymers auf dem Substrat (s. Abb. 9-11 und Abb. 9-12).

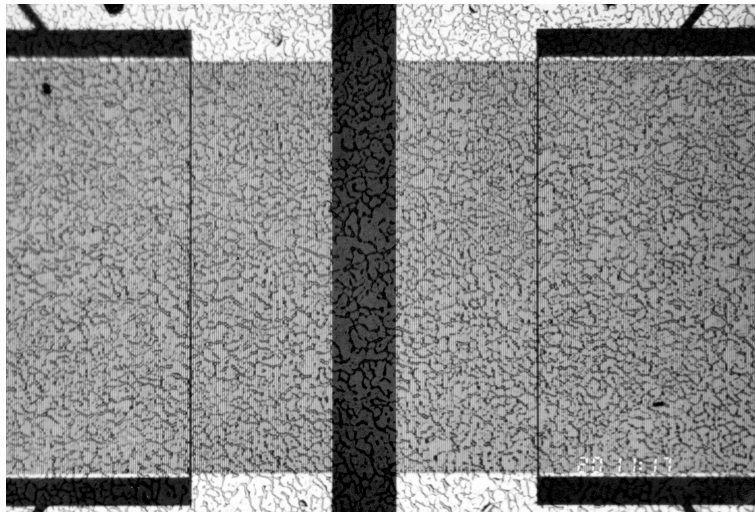


Abb. 9-11: Mikroskopische Aufnahme eines mit PECH sprühbeschichteten Sensors. Die fadenförmige Benetzung der Oberfläche durch das Sorptionspolymers ist deutlich sichtbar.

Die sprühbeschichteten Sensoren zeigen auf den Mikroskop-Aufnahmen unterschiedliche Tropfengeometrien.

So sieht man bei dem konventionell mit PECH beschichteten Sensor (s. Abb. 9-11) eine feinverteilte fadenförmige Beschichtung und längliche, durch Entnetzungsvorgänge zusammengezogene Tropfen auf der Lücke zwischen beiden Interdigitalstrukturen.

Ein anderes Bild zeigt sich bei der Betrachtung eines plasmagereinigten und anschließend mit PECH beschichteten Sensors (s. Abb. 9-12).

Die mittels Sprühbeschichtung abgeschiedenen Polymertropfen bilden kleine Inseln auf den Aluminiumstrukturen aus. Im Vergleich zu dem nicht plasmagereinigten Sensor ist die Lücke zwischen den Strukturen mit deutlich großflächigeren Tropfen bedeckt, was die Verbesserung der Hafteigenschaften durch Einsatz der Plasmareinigung beweist.

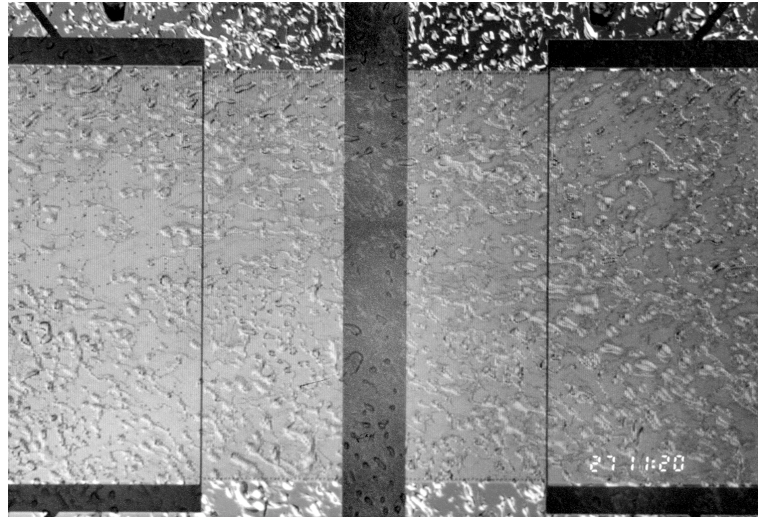


Abb. 9-12: Mikroskopische Aufnahme eines plasmagereinigten und anschließend mit PECH beschichteten Sensors. Deutlich ist die verbesserte Substratbenetzung (geringere Anzahl von Strukturgrenzen, größere Polymertropfen) zu erkennen.

Eine abschließende direkte Messung des veränderten Kontaktwinkels konnte nicht vorgenommen werden, da durch den Kontakt mit der Meßflüssigkeit die Oberfläche kontaminiert wird. Aus diesem Grund erfolgte der Rückschluß der verbesserten Substratbenetzung aus der Form und Größe der abgeschiedenen Polymertropfen bzw. Anzahl der Tröpfchengrenzen. Der Vergleich der mikroskopischen Aufnahmen mit den Alterungsmessungen ergibt eine Aussage über die Dämpfungsänderung durch Entnetzungs Vorgänge (vgl. Abb. 9-9, Abb. 9-11 und Abb. 9-10, Abb. 9-12).

9.2.3 Resultate

Mit der Plasmareinigung wurde ein Verfahren gefunden, die Oberfläche von Sensoren dahingehend zu modifizieren, daß Alterungseffekte beschichteter Sensoren unterbunden werden konnten.

Der Reinigungseffekt ist durch eine Verschiebung der Phasenkurven der behandelten Sensoren zu höheren Frequenzen durch Messungen mit dem Netzwerk-Analysator nachweisbar.

Ein Vergleich unbehandelter und plasmagereinigter Sensoren, welche anschließend beschichtet wurden, zeigte, daß keine nachteiligen zeitlichen Veränderungen der Phasenkurve durch Anwendung der Plasmareinigung feststellbar ist.

Zur Überprüfung der generellen Anwendbarkeit des Verfahrens wurden Untersuchungen unter Verwendung zweier unterschiedlich polarer Sorptionspolymere - PIB und PECH - durchgeführt, welche jeweils zum gleichen positiven Ergebnis führten:

Durch Plasmareinigung vor der Beschichtung mit Sorptionspolymeren werden alterungsstabile Sensoren erhalten.

Durch diese Stabilisierung können die vorbehandelten Sensoren dicker beschichtet und auf diese Weise deren Nachweisgrenze verbessert werden.

10 Einsatz von Silanen als Haftvermittler

10.1 Auswahl eines geeigneten Silans

Da Silane sowohl mit Glas-, Silica- als auch Metalloberflächen reagieren (com86), sind sie grundsätzlich auch zur Oberflächenmodifikation von OFW-Sensoren geeignet.

Aufgrund des gegebenen Substrates sind jedoch einige Einschränkungen bei der Wahl eines geeigneten Silanes zu beachten.

Bei der Hydrolyse unterschiedlicher Gruppen von Silanen werden verschiedene Abgangsgruppen frei (s. Abb. 10-1).

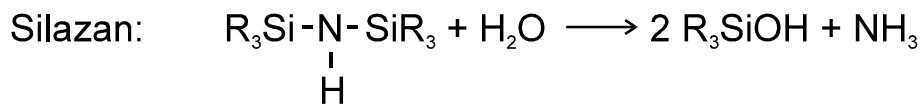
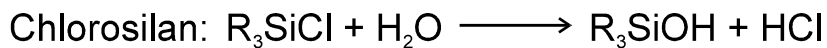


Abb. 10-1: Reaktionsschema der Hydrolyse von Chlorosilanen und Silazanen mit entstehenden sauren bzw. basischen Abgangsgruppen.

Die Verwendung der weitverbreiteten Chlorsilane ist nicht sinnvoll, da durch das entstehende HCl die Aluminiumstrukturen des Sensors angegriffen werden. Aus dem gleichen Grund können auch keine Silazane wie Hexamethyldisilazan (HMDS) eingesetzt werden, weil das amphotere Aluminium auch von freigesetztem Ammoniak in Mitleidenschaft gezogen wird (s. Abb. 10-2) (ark77, röm95).

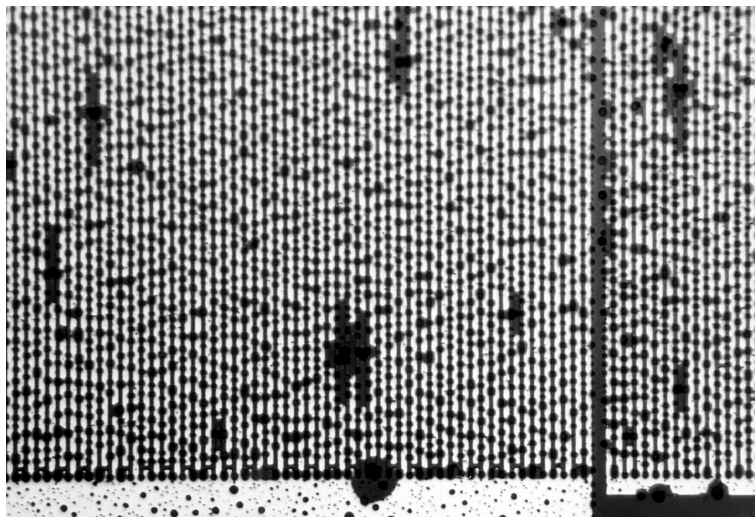


Abb. 10-2: Mikroskopische Aufnahme eines durch Einwirkung von NH₃ angeätzten OFW-Sensors.

So verbleiben als einzige die Gruppe der Alkoxysilane, da bei deren Hydrolyse lediglich Alkohole abgespalten werden.

Als nächstes stellte sich die Frage der Silanisierung der Sensoren in wäßrigen Lösungen. In der Literatur werden zur Aktivierung der Silane in Lösung pH-Werte von 3 bis 4 empfohlen (ark77, mun86). Da die zu behandelnden Aluminium-Strukturen auf den Sensoren schon durch leicht saures Wasser angegriffen werden, mußte eine andere Möglichkeit zur Silanisierung gefunden werden.

Diese ergab sich durch Anwendung von Silanen in der Gasphase. Die verdampften Silane werden durch die auf dem Substrat adsorbierten Wassermoleküle hydrolysiert und reagieren in situ mit den Hydroxylgruppen der Oberfläche. Jedoch schränkt diese Vorgehensweise die Auswahl der verwendbaren Silane stark ein, da hochsiedende Silane dafür nicht in Betracht kommen.

Mit Dimethylethoxysilan (DMES) (s. Abb. 10-3) wurde ein Alkoxysilan gefunden, das alle Voraussetzungen erfüllt.

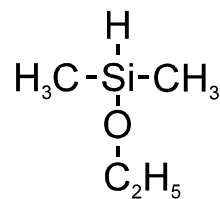


Abb. 10-3: Struktur des gewählten Dimethylethoxysilanes

Das gewählte Molekül bietet mehrere Vorteile: Mit einem Siedepunkt von 54°C ist es leicht verdampfbar, die Abgangsgruppe Ethanol ist unschädlich für das Substrat und außerdem mit einem Siedepunkt von 78°C relativ flüchtig. Untersuchungen zeigten, daß DMES in der Gasphase mit dem Substrat reagiert (joh93).

Im Gegensatz zu vielen anderen Silanen läßt sich bei DMES kein stabiles Silanol nachweisen. Es wird daher davon ausgegangen, daß DMES direkt mit den Hydroxylgruppen des Substrates unter Abspaltung von Ethanol reagiert (s. Abb. 10-4) (joh93).

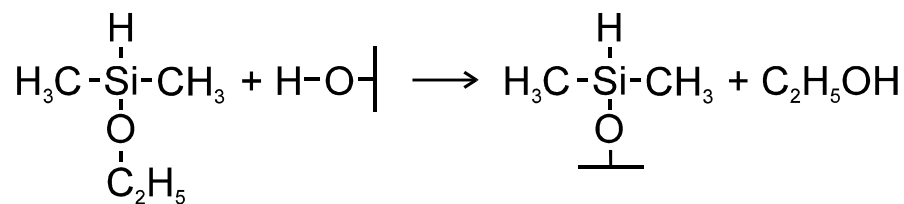


Abb. 10-4: Schematische Darstellung der Reaktion von DMES mit den Hydroxylgruppen der Substratoberfläche.

10.2 Behandlung von OFW-Sensoren mit DME-Silan

Die zu silanisierenden Bauteile wurden vor der Behandlung mit DMES plasmagereinigt (s. Kap. 9.1.2). Das Silan konnte direkt anschließend - also ohne Unterbrechung des Vakuums - eingesetzt werden. Die plasmagereinigte Oberfläche der OFW-Bauelemente hatte auf diese Weise keinen Kontakt mit einer kontaminierenden Atmosphäre. Dadurch waren definierte und reproduzierbare Reaktionsbedingungen garantiert. Aufgrund des niedrigen Siedepunktes verdampfte das Silan, ohne Tropfenspuren auf den Substraten zu hinterlassen.

Die silanisierten OFW-Sensoren wurden nach folgender Vorgehensweise hergestellt:

Bei einem Systemdruck von 0.3 mbar und einer RF-Leistung von 50 W wurden die zu behandelnden Sensoren 10 Minuten lang mit einem Sauerstoffplasma gereinigt, das Plasma abgeschaltet und die Reaktorkammer zur Entfernung von Resten der Reaktionsprodukte weitere 10 Minuten lang evakuiert.

Das Zurückdiffundieren von Reaktionsprodukten oder Ölpartikeln aus der Drehschieber-Vakuumpumpe wurde durch Einsatz einer Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff unterbunden.

Anschließend wurden die gereinigten Sensoren durch Einströmen von 0.5 ml vorgelegtem DMES während eines Zeitraumes von 15 Minuten silanisiert. Abschließend wurde überschüssiges Silan und durch Reaktion entstandenes Ethanol durch eine 15 Minuten dauernde Evakuierung der Kammer entfernt.

Die Phasenkurve der entnommenen Sensoren wurde zur Überprüfung der Silanisierung mit dem Netzwerk-Analysator aufgenommen und mit der Phasenkurve vor der Plasmabehandlung und Silanisierung verglichen (s. Abb. 10-5).

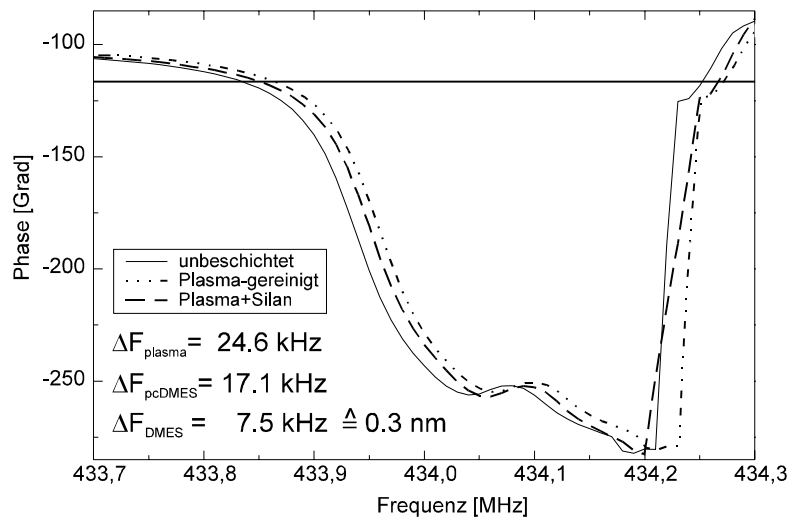


Abb. 10-5: Frequenzverschiebung der Phasenkurve durch Plasmareinigung und anschließender Silanisierung eines Sensors mit DMES

In Abb. 10-5 läßt sich der Einfluß der Silanisierung durch die Verschiebung der Phasenkurve erkennen. Die Phasenkurve eines Sensors verschiebt sich durch die Plasmareinigung um einen Betrag von 24.6 kHz zu höheren Frequenzen (s. Kap. 9.1.2). Dieser Vorgang ist in Abb. 10-5 durch eine abwechselnd gestrichelte/gepunktete Kurve angedeutet. Die anschließende Silanisierung der OFW-Oberfläche führt zu einer Massenzunahme, die in einer Verschiebung der Phasenkurve zu tieferen Frequenzen resultiert (Linie Plasma+Silan).

Die durch die Silanisierung erhaltene Frequenzdifferenz von 7.5 kHz läßt sich durch Anwendung von Gleichung 2-9 bei einer angenommenen Dichte von 1.0 mit einer abgeschiedenen Schichtdicke von 0.3 nm korrelieren. Diese stimmt mit der durch ein CAMM-Programm (Alchemy 3, Tripos) ermittelten Größe des Dimethylsilan-Restes gut überein (s. Abb. 10-6).

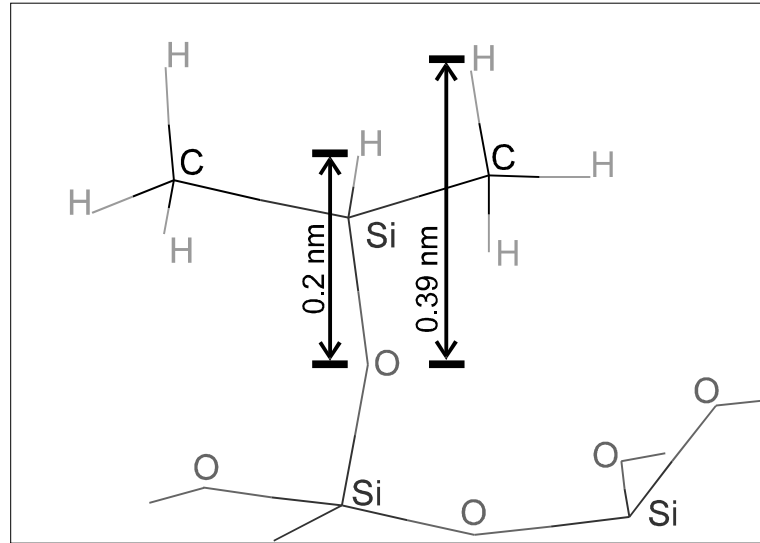


Abb. 10-6: Ermittlung der Größe eines Dimethylsilan-Restes auf der Substratoberfläche.

Nachdem die Abscheidung einer Monolage an Silan (s. Abb. 10-6) nachgewiesen wurde, folgte die Überprüfung der Benetzungsverbesserung durch Silanisierung der plasmagereinigten Sensoroberfläche.

Hierzu wurden je 3 plasmagereinigte und 3 plasmagereinigte und silanisierte Sensoren nacheinander mit PIB als Sorptionsschicht sprühbeschichtet und ihre Phasenkurven mit dem Netzwerk-Analysator aufgezeichnet.

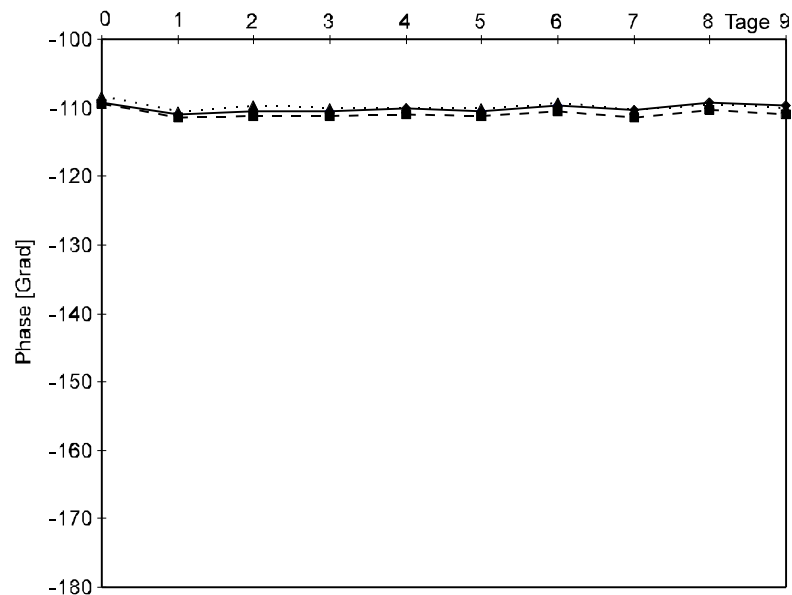


Abb. 10-7: Veränderung des Phasenminimums plasmagereinigter und anschließend PIB-beschichteter Sensoren über einen Zeitraum von 10 Tagen.

Die zeitliche Entwicklung der Phasenminima plasmagereinigter und anschließend mit PIB beschichteten Sensoren (s. Abb. 10-7) zeigt das im Kapitel 9.2.1 dargestellte Bild einer minimalen Verbesserung der Phasenreserve bei Stabilisierung der Beschichtung. Über einen Zeitraum von 10 Tagen ist keine weitere Veränderung der Schichtmorphologie zu erkennen.

Im Vergleich zu diesen Sensoren verhielten sich die nach Plasmareinigung silanisierten und anschließend PIB-beschichteten Sensoren recht ungewöhnlich (s. Abb. 10-8):

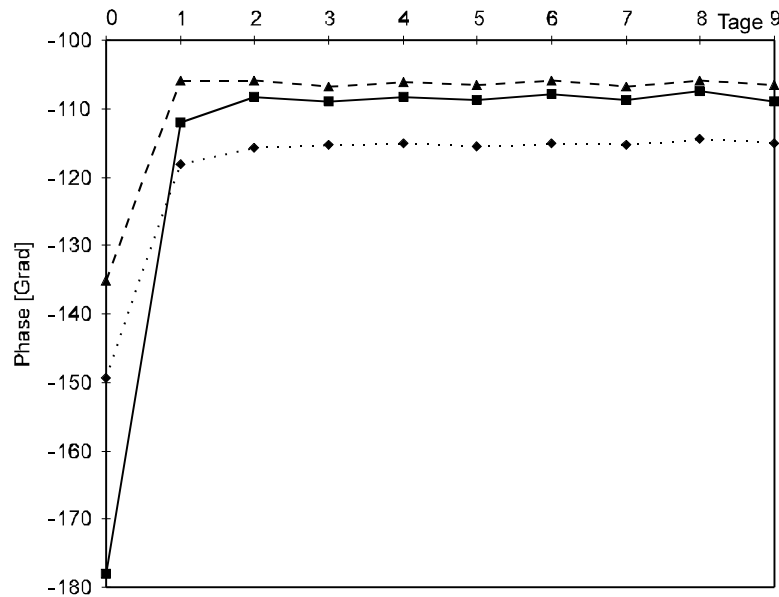


Abb. 10-8: Variation des Phasenminimums von plasmagereinigten, silanisierten und anschließend PIB-beschichteten Sensoren über einen Zeitraum von 10 Tagen

Die silanisierten Sensoren reagierten bezüglich des erreichten Phasenminimums bei gleichartiger Beschichtung mit PIB recht unterschiedlich. Es lag bei diesen zwischen -178 und -136 Grad Phase, während die nicht silanisierten Vergleichssensoren sehr nahe beieinanderliegende Phasenminima aufwiesen.

Die silanisierten Exemplare alterten in den ersten zwei Tagen stark und zeigten anschließend eine im Vergleich zu nicht silanisierten Sensoren kaum verbesserte und mit recht starker Streuung behaftete Phasenreserve.

Durch diese beiden Effekte läßt sich zusammenfassend sagen, daß die Silanisierung der plasmagereinigten Sensoren nur marginale Vorteile zu erbringen vermag und daher der notwendige zusätzliche Aufwand nicht gerechtfertigt ist.

11 Plasmapolymerisation

11.1 Einleitung

Mit der Plasmareinigung wurde ein Verfahren gefunden, das die Benetzung der OFW-Substrate mit Sorptionspolymeren verbessert und den Polymerfilm stabilisiert.

Nachdem jedoch die Modifizierung der Oberflächeneigenschaften des Sensorsubstrates durch den Einsatz eines Silanes nicht den gewünschten Effekt erbrachte, wurde nach einer anderen Methode zur Erniedrigung der Grenzflächenspannung des Sensorkristalles gesucht.

Gefordert war die Aufbringung einer haftvermittelnden Polymerschicht, die folgende Eigenschaften aufzuweisen hatte:

- Sie sollte dünn und gleichmäßig sein, um die Dämpfung des OFW-Bauteils nicht zu sehr zu erhöhen.
- Der Polymerfilm muß eine gute Haftung auf dem Substrat aufweisen.
- Die haftvermittelnde Schicht sollte möglichst geringe Sorptionseffekte zeigen.
- Außerdem sollte der Film resistent gegen die zur Beschichtung mit Sorptionspolymeren eingesetzten Lösemittel und auf den Sensor einwirkenden Umwelteinflüsse sein.

Zur reproduzierbaren Abscheidung von Polymerfilmen mit den erforderlichen Schichtdicken von unter 1 μm sind allerdings herkömmliche Beschichtungsverfahren im allgemeinen nicht geeignet.

- So scheitern Verfahren wie Spincoating, Dipping und auch das Aufbringen von Langmuir-Blodgett-Filmen (LB-Filmen) meist an den Benetzungseffekten der beteiligten Flüssigkeiten.
- Eine Möglichkeit besteht in der Polymerisation auf dem Substrat. Die flüssigen Monomere werden auf den Träger aufgebracht und in einem anschließenden Schritt durch Einwirkung von Wärme, Katalysatoren, Strahlung, etc. vernetzt. Bei Benetzungsproblemen ist allerdings dieses Verfahren nicht gangbar.
- Ein Aufdampfen von Polymeren auf das Substrat, wie bei Metallen möglich, scheidet daran, daß die meisten Polymere durch thermische Behandlung in ihre niedermolekularen Bruchstücke zerfallen.

Schließlich wurde mit der Plasmapolymerisation ein Verfahren gefunden, das alle geforderten Eigenschaften erfüllte. Da die Polymerisation aus der Gasphase erfolgt, werden Benetzungseffekte, wie sie bei Flüssigkeiten auftreten, umgangen. Die entstehenden Polymere sind hochvernetzt und in keinem organischen Lösemittel löslich (yas85). Das Verfahren eignet sich zur Abscheidung dünnster, gleichmäßiger Polymerfilme auf beliebigen Substraten (grü94b).

In Anlehnung an die Begriffe in der konventionellen Polymerisation werden die erzeugten Plasmapolymere in der vorliegenden Arbeit durch Voranstellen des Präfixes „Plasma“ gekennzeichnet.

Wie in Kapitel 4.4.2 erläutert, sind die Filmeigenschaften von Plasmapolymere von einer Vielzahl von Parametern abhängig. Um den gewünschten Polymerfilm abzuschneiden, müssen die notwendigen optimalen Abscheidebedingungen in Voruntersuchungen empirisch ermittelt werden. Die dadurch gewonnenen Daten eines bestimmten Plasmapolymersationsapparates sind dabei oftmals nicht auf andere übertragbar, was den Vergleich der erhaltenen Plasmapolymere erschwert. Aus diesem Grund wurden einige Vorexperimente mit zwei unterschiedlichen Plasmareaktoren durchgeführt, um Abscheidebedingungen für eine optimale Filmqualität zu ermitteln.

11.2 Apparaturen zur Abscheidung von Plasmapolymere

Die Voruntersuchungen wurden an zwei unterschiedlichen Plasmareaktoren durchgeführt:

- 1) RF-Plasmagenerator mit externer induktiver Energieeinkopplung, der zur Plasma-Reinigung der Substrate eingesetzt wird (s. Kap. 9.1.2).

Der Harrick-Plasmacleaner (s. Abb. 11-1) wurde zur Plasmapolymersation durch Einbau eines neuen Reaktorgefäßes und daran angepaßten „Dichtungskopfes“ mit Gaszufuhrflanschen modifiziert.

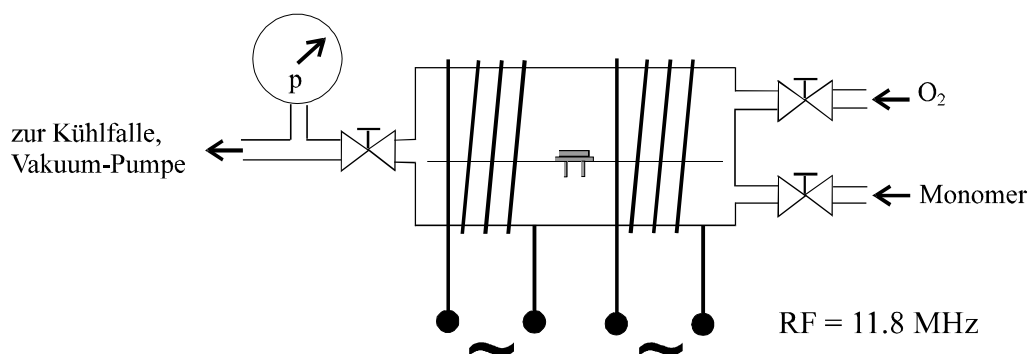


Abb. 11-1: Schema des modifizierten Harrick-Plasma-Reinigers zur Plasmapolymersation. Neben dem zusätzlich angebrachten Monomerzufluß war ein Ventil zur Dosierung von O_2 vorhanden, um vor der Plasma-Abscheidung eine Reinigung des Substrates durchführen zu können. Im Innenraum des Reaktors ist der Substratträger mit einem OFW-Bauelement angedeutet.

Die Vorteile des Harrick - RF- Plasmareaktors (s. Abb. 11-1) bestehen in der leichten Zerlegbarkeit der Apparatur zur Reinigung des Reaktionsraumes, da alle Anschlüsse angeflanscht sind, sowie im elektrodenfreien Innenraum. Außerdem ist durch die Verwendung von Nadelventilen (statt Masseflußreglern) der Einsatz beliebiger Monomere möglich.

Der Fluß des Monomers und dessen Verweildauer im Reaktionsraum wird durch zwei Ventile gesteuert - eines davon als Nadelventil im Zustrom, das andere im Abstrom nach der Kühlfalle. Ein Absperrventil im Abstrom ermöglicht das Fluten des Reaktionsraumes und somit den Wechsel der Substrate bei laufender Vakuumpumpe. Die Leistung des Plasma-

generators konnte mit einem Drehschalter in drei Stufen auf 25, 50 und 100W eingestellt werden.

- 2) Plasmareaktor mit einer Mikrowellenquelle (Plasma Processor 300 E von Fa. Technics Plasma GmbH).

Der Mikrowellen-Plasmareiniger (s. Abb. 11-2) wurde unmodifiziert eingesetzt.

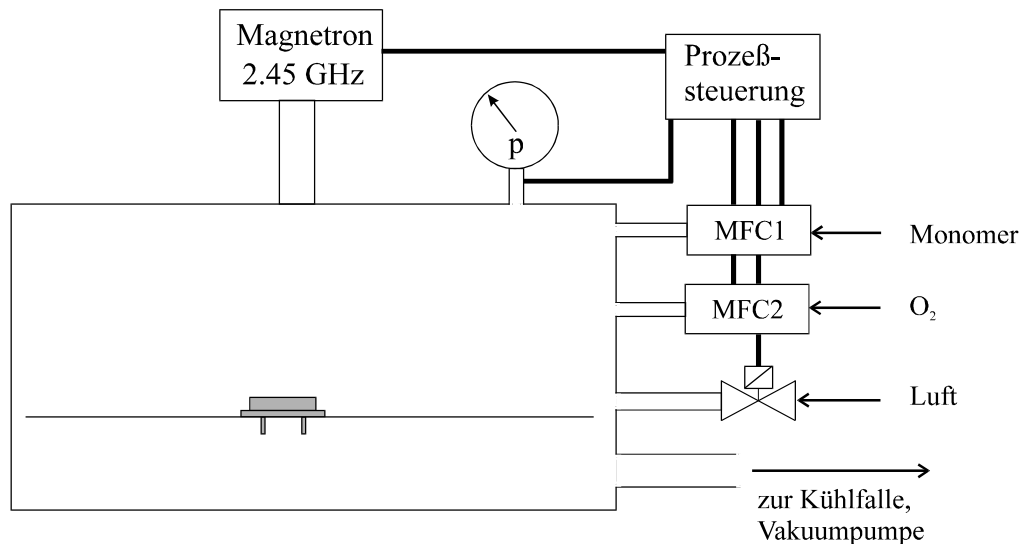


Abb. 11-2: Schema des Mikrowellen-Plasmareaktors zur Plasmapolymersation. Neben der Dosierung des Monomers über den Masseflußregler 1 (MFC1) ist zur Substratreinigung auch die Verwendung von Sauerstoff über den Masseflußregler 2 (MFC2) vorgesehen.

Die Verwendung des Mikrowellenplasmagenerators (s. Abb. 11-2) wurde in Betracht gezogen, da einerseits durch die Mikrowellenstrahlung der geringste Sputtereffekt und die effektivste Fragmentierung des Eduktgases, sowie andererseits ein sehr homogenes Plasma zu erwarten waren. Das Monomer wurde über einen Masseflußregler geregelt zudosiert, über einen zweiten Masseflußregler konnte das Substrat in einem vorgeschalteten Schritt mit einem Sauerstoffplasma gereinigt werden.

Die Leistung des mikrowelleninduzierten Plasmas kann stufenlos in einem Bereich von 60 bis 600 W eingestellt werden. Eine Sicherheitsschaltung erlaubt das Zünden des Plasmas erst ab Unterschreiten des eingestellten Mindestdruckes. Durch Einsatz der eingebauten Prozesssteuerung kann von einer erhöhten Reproduzierbarkeit der Ergebnisse im Vergleich zum manuell betriebenen RF-Plasmareaktor ausgegangen werden.

11.3 Charakterisierung der Anlagen:

Zur Ermittlung der anlagenspezifischen Abscheideparameter wurde 1,3-Butadien als Monomergas ausgewählt, da es zu den im Plasma schnell polymerisierenden Kohlenwasserstoffen gezählt wird (yas85). Als Gas ist es zudem bei beiden Anlagen leicht dosierbar.

11.3.1 Plastec Mikrowellen-Plasmareaktor

Zu Beginn wurde das Beschichtungsverhalten des Mikrowellengerätes untersucht.

Zur Beschichtung wurden jeweils zwei Sensoren zuerst im Netzwerk-Analysator charakterisiert und anschließend in der Abscheidungskammer positioniert. Der Mikrowellenreaktor wurde 10 Minuten lang evakuiert und ein Monomerstrom von 125 ml/s bei einem Arbeitsdruck von 1.5 mbar eingestellt. Nach einminütigem Spülen des Reaktorraumes mit dem Monomergas wurde das Plasma bei einer Leistung von 150 W gezündet. Nach 60 beziehungsweise 120 Sekunden wurde der Beschichtungsprozeß beendet und die durch Beschichtung erzielte Veränderungen der Phasenkurven der behandelten Sensoren mit dem Netzwerk-Analysator aufgezeichnet. Die durch die Beschichtung erhaltenen Frequenzänderungen sind in Tab. 11-1 zusammengefaßt.

Sensor	Prozeßdauer [s]	Frequenzänderung [MHz]
1	60	2.25
2	60	4.82
3	120	8.28
4	120	9.78

Tab.11-1: Frequenzänderung von je zwei gemeinsam beschichteten Sensoren durch Plasmapolymerisation von 1,3-Butadien nach 60 (1,2) bzw. 120 s (3,4) Prozeßdauer.

Aus den erhaltenen stichprobenartigen Ergebnissen der Tab. 11-1 läßt sich ein mangelhaftes Beschichtungsverhalten erkennen, obwohl bei Einsatz eines Mikrowellenplasmas von einer gleichmäßigen Beschichtung im gesamten Reaktorraum ausgegangen werden kann. Einigermaßen akzeptabel erscheint bei den erhaltenen Ergebnissen der Voruntersuchung, daß in Abhängigkeit von der Prozeßdauer eine gewisse Reproduzierbarkeit zu erkennen ist.

Außer der Schwierigkeit, während des Polymerisationsprozesses ein stabiles Mikrowellenplasma zu erhalten, kam aufgrund der großen Reaktionskammer als weiterer Nachteil der hohe Verbrauch an Monomer hinzu.

Aus diesen Gründen wurden weitere Versuche mit dem Harrick RF-Plasmagenerator durchgeführt.

11.3.2 Harrick-RF-Plasmagenerator

Zur Beschichtung von Sensoren wurde bei dem RF-Plasmagenerator die bisher zur Plasmareinigung benutzte gelochte Glasplatte eingesetzt. Das Monomergas wurde über einen aus Teflonschlauch bestehenden Anschluß zum Nadelventil des Reaktors geführt.

Zur Probeschichtung wurden drei Sensoren zuerst mit dem Netzwerk-Analysator charakterisiert, in einer Reihe hintereinander auf die Glasplatte gesetzt und im Reaktorraum positioniert.

Nach Evakuierung der Kammer wurde das Plasma bei einer Leistung von 100 Watt gezündet und anschließend mit 50 Watt betrieben. Die Zufuhr des Monomers wurde über das Nadelventil so eingestellt, daß der Systemdruck zwischen 0.7 und 1 mbar blieb. Die Einspeisung des Eduktes wurde von einer Farbänderung des Plasmas begleitet. Nach 5 Minuten wurde die Beschichtung beendet, der Reaktor belüftet und die Sensoren zur Kontrolle im Netzwerk-Analysator ausgemessen.

Die durch die Plasmapolymerisation erzeugten Frequenzänderungen sind in der Tab. 11-2 zusammengefaßt.

Sensor	Frequenzänderung [MHz]
1	1.12
2	2.60
3	3.32

Tab. 11-2: Frequenzänderung durch Plasmabeschichtung dreier Sensoren mit 1,3-Butadien im Harrick RF-Plasmagenerator.

Bei der Verwendung des Harrick Plasmagenerators zeigte sich ein Abscheideprofil. Dies war bei Verwendung eines RF-Plasmas zu erwarten, da die Energiedichte eines RF-Plasmas und damit auch die Abscheiderate eines Plasmapolymers positionsabhängig ist.

Daher erfolgte in einem zweiten Experiment mit weiteren Sensoren die Erstellung eines groben Abscheideprofils des Plasmagerätes.

Hierzu wurden 5 Sensoren in gleichmäßigem Abstand hintereinander auf die Trägerplatte gesetzt. Nach Evakuierung wurde der Systemdruck durch den Monomerzufluß auf 0.8 mbar eingestellt und für die Dauer von 5.5 Minuten ein Plasma mit einer Leistung von 100 W gezündet. Weitere drei Sensoren wurden unter gleichartigen Polymerisationsbedingungen zur Aufnahme eines Querprofils eingesetzt.

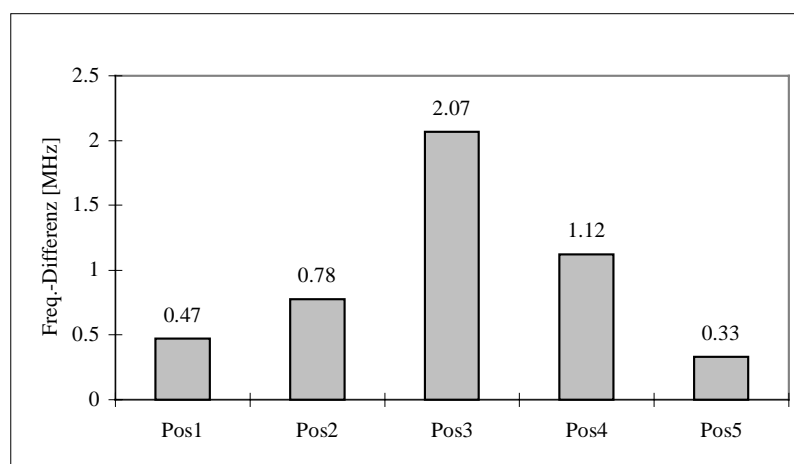


Abb. 11-3: Längsprofil der Plasmapolybutadienabscheidung im Harrick RF-Plasmagenerator. Der Zustrom des Monomergases erfolgte bei Pos. 1

Nach Auswertung der Frequenzdifferenzen durch die Beschichtung mit dem Plasmapolybutadien wurden die erhaltenen Werte grafisch in den Abb. 11-3 und Abb. 11-4 umgesetzt.

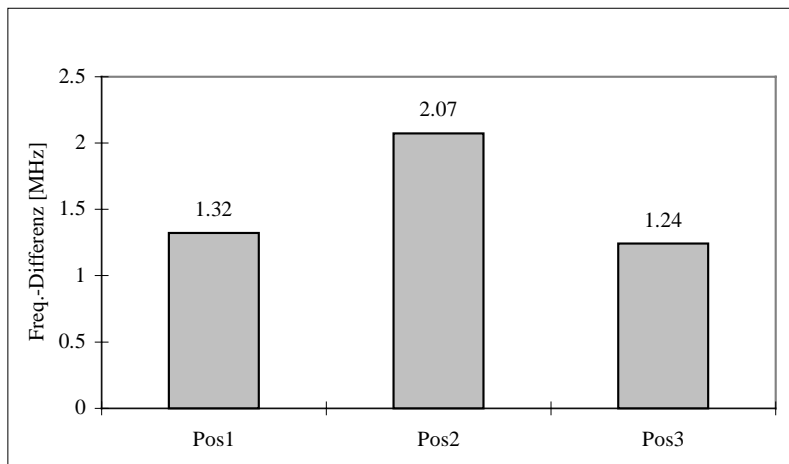


Abb. 11-4: Querprofil der Plasmapolybutadienabscheidung im Harrick RF-Plasmagenerator. Der Zustrom des Monomergases erfolgte zwischen Pos. 1 und Pos. 2.

Wie schon in Tab. 11-2 erkennbar, ist die Abscheiderate des Plasmapolymers im RF-Plasma-Reaktor ortsabhängig. Dies wird durch die Daten der Abb. 11-3 und Abb. 11-4 bestätigt. Das Querprofil der Plasmapolymerabscheidung in Abb. 11-4 wurde in der Zone der in Strömungsrichtung maximalen Abscheiderate aufgenommen (s. Abb. 11-3, Pos. 3). Als Ergebnis dieser Messungen zur Erstellung des Abscheideprofils läßt sich erkennen, daß die Abscheiderate auf benachbarten Plätzen unterschiedlich ist. Allerdings ist es durch die Kenntnis des Profils durch Besetzung von Positionen mit einer vergleichbaren Abscheiderate trotzdem möglich, im Rahmen einer akzeptablen Fehlertoleranz mehrere Sensoren in einem Arbeitsgang zu beschichten (s. Abb. 11-15).

In einem späteren Experiment wurde die Messung des Abscheideprofils erneut durchgeführt. Als Monomer wurde Methan eingesetzt, welches bei einem Systemdruck von 0.2-0.3 mbar bei einer RF-Leistung von 50 W innerhalb einer Prozeßdauer von 60 Minuten als glasklarer Plasmapolymerfilm abgeschieden wurde.

Zur präziseren Bestimmung der Schichtdicken des abgeschiedenen Plasmapolymers wurde eine Glasplatte hergestellt, welche an der Unterseite mit einem eingeritzten Gitter mit einem Linienabstand von 10 mm versehen war.

Nach der Polymerisation im Harrick RF-Plasmagenerator wurde der abgeschiedene Film mit einem Skalpell entlang der Längslinien des Gitters geritzt. Die Schichtdicke wurde mit Hilfe eines Profilometers (s. Kap. 5.2) an den Kreuzungspunkten der quer verlaufenden Gitterlinien bestimmt. Die erhaltenen Werte sind in der Abb. 11-5 grafisch dargestellt.

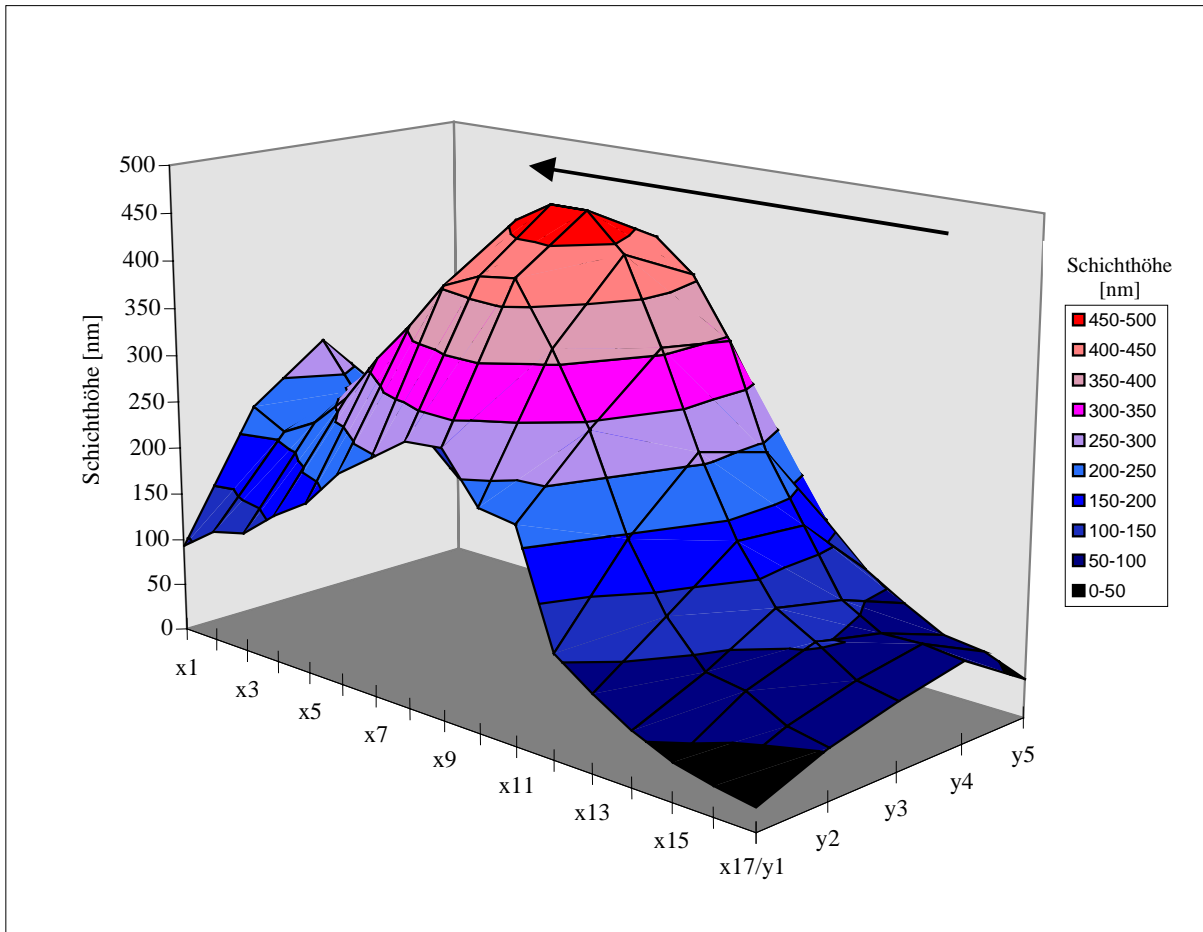


Abb. 11-5: Abscheideprofil des RF-Plasmareaktors. Der Monomerfluß ist durch einen Pfeil gekennzeichnet.

Wie bei den in den vorherigen Experimenten erhaltenen, allerdings recht grob aufgelösten Längs- und Querprofilen (s. Abb. 11-3 und Abb. 11-4), sieht man auch in Abb. 11-5 einen leicht zur Vakuumseite verschobenen glockenförmigen Verlauf des Abscheideprofils. Dieser setzt sich zusammen aus der maximalen Abscheiderate der gebildeten Oligomere in der Zone des energiereichsten Plasmas und der durch Eduktzufuhr und Abgasabfuhr entstehenden Strömung im Reaktor.

Die oval verlaufenden Zonen gleicher Abscheiderate zeigen die gleiche Schattierung.

Dieses Experiment bestätigt die früheren Untersuchungen des Abscheideprofils und belegt dadurch eine Reproduzierbarkeit der Abscheidungscharakteristik auch bei Verwendung von unterschiedlichen Monomeren und Prozeßparametern.

11.4 Auswahl der Edukte zur Plasmapolymersation

Zur Plasmapolymersation wurden mehrere Monomere mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen eingesetzt:

- Zur Charakterisierung der beiden eingesetzten Plasmareaktoren wurde 1,3-Butadien als ein gut plasmapolymersierendes Monomer gewählt (yas85).

- Das Styrol weist einen vergleichsweise hohen Siedepunkt auf. Durch Verwendung von Styrol als Edukt sollte die Fragmentierung wegen der höheren Adsorptionsneigung des Monomers geringer sein und das abgeschiedene Produkt dem konventionell hergestellten Polystyrol ähneln.
- Epichlorhydrin wurde eingesetzt, um den Fragmentierungseinfluß des RF-Plasmas zu untersuchen und die erhaltenen IR-Spektren des Plasma-Polyepichlorhydrins mit denen des durch konventionelle anionische Polymerisation erhaltenen Polyepichlorhydrins (PECH) zu vergleichen.
- Die Struktur von Methan macht ihn zu einem idealen Grundstoff der Plasmapolymersation von Kohlenwasserstoffen, da seine Fragmentierungsmöglichkeiten mit der Wasserstoff-Abstraktion erschöpft sind. Der abgeschiedene Plasmapolymersfilm ist daher in seinen Eigenschaften ein Produkt der gewählten Prozeßparameter.

11.5 FTIR-PAS-Spektren der hergestellten Plasmapolymere

Zur Aufnahme der FTIR-PAS Spektren¹ (hof98) wurden die Plasmapolymere auf KBr-Preßlingen abgeschieden, die folgendermaßen hergestellt wurden:

120 mg trockenes KBr wurde in einem Mörser fein zerrieben und in einer hydraulischen Presse bei einem Druck von 12 Tonnen während einer Dauer von 10 Minuten zu einer dünnen Scheibe mit einem Durchmesser von 13 mm geformt.

11.5.1 Plasmapolybutadien (PPB):

PPB schied sich je nach Wahl der Parameter - 100 oder 50 W RF-Leistung, sowie Variation des Monomerzuflusses - als gelbliche bis bräunliche glatte Polymerschicht auf dem Substrat ab und tendierte an Luft dazu, innerhalb weniger Tage rissig zu werden und sich von der Unterlage abzuheben.

Zur Abscheidung des PPB-Filmes auf dem KBr Substrat wurden die folgenden Abscheidungsparameter eingehalten: 50 W RF-Leistung, ein Arbeitsdruck von 0.36 mbar und eine Prozeßdauer von 3 Stunden. Das FTIR-PAS-Spektrum des erhaltenen Polymerfilms ist in Abb. 11-6 dargestellt.

Ein Vergleich des IR-Spektrums des erhaltenen PPB's mit einem IR-Spektrum von cis-Poly-1,4-butadien zeigt augenfällige Unterschiede zwischen beiden Polymeren. So ist die Bildung sauerstoffhaltiger Gruppen im Plasmapolymer sehr deutlich an den Hydroxyl-Banden im Bereich um 3400 cm^{-1} und den Carbonyl-Streckschwingungen bei 1700 cm^{-1} zu erkennen. Die starke Vernetzung des Plasmapolymers unter Bildung von sehr kurzen Kettensegmenten zeigt sich im Fehlen des bei ca. 750 cm^{-1} ansonsten vorhandenen charakteristischen rocking-peaks, welcher bei der Vergleichssubstanz deutlich zu sehen ist.

¹ Die Aufnahme der FT-IR-PAS-Spektren erfolgte durch G. Hofmann, Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Instrumentelle Analytik.

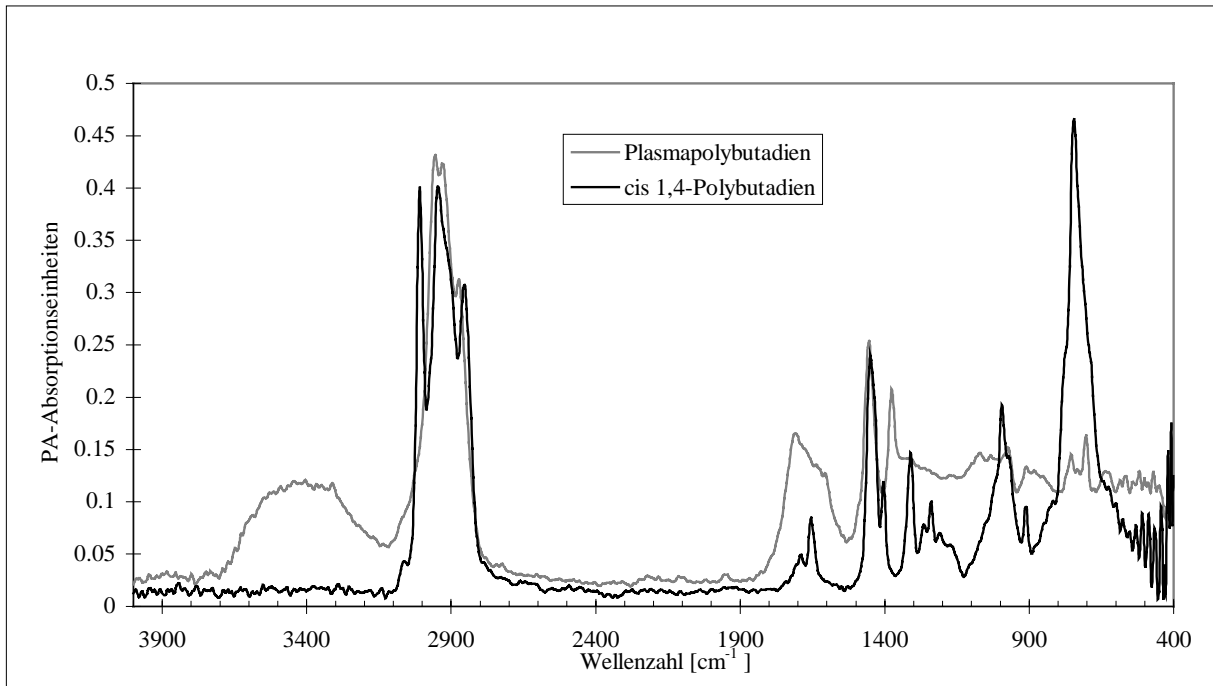


Abb. 11-6: FTIR-PAS Spektren von PPB (grau) und der Vergleichssubstanz cis-Poly-1,4-butadien (schwarz).

Zur Verringerung der Oxidationspeaks wurden einige Experimente mit Zudosierung von Argon vor bzw. während der Polymerisation oder Nachbehandlung des Polymerfilmes mit einem Wasserstoffplasma unternommen - jedoch zeigen alle IR-Spektren der erhaltenen Filme die gleichen Peaks in vergleichbarer Intensität.

11.5.2 Plasmapolystyrol (PPS):

Zur Polymerisation von Styrol wurde die Anlage modifiziert. Das Styrol wurde zusammen mit einem Rührfisch zur Verhinderung von Siedeverzügen in ein langhalsiges vakuumfestes Glasgefäß gegeben, welches von einem beheizbaren Wasserbad zum Ausgleich der Verdampfungswärmeverlustes umgeben wurde. An das Vorlagengefäß wurde eine Metallschlauchverbindung zum Nadelventil der Einströmöffnung des Reaktorgefäßes angeflanscht.

Zu Beginn des Beschichtungsprozesses wurde die gesamte Anlage evakuiert und das Ventil zum Vorlagengefäß für wenige Minuten vollständig geöffnet. Nachdem im Styrol durch das Verdampfen eine Blasenbildung einsetzte, wurde das Ventil soweit zuge dreht, daß sich ein Systemdruck von ca. 0.4 mbar einstellte. Anschließend wurde das Plasma gezündet und das Substrat innerhalb von 90 Minuten für die FTIR-PAS-Messungen beschichtet. Die Spektren der bei 50 W und 100 W RF-Leistung erhaltenen PPS's sind zum Vergleich in Abb. 11-7 gezeigt.

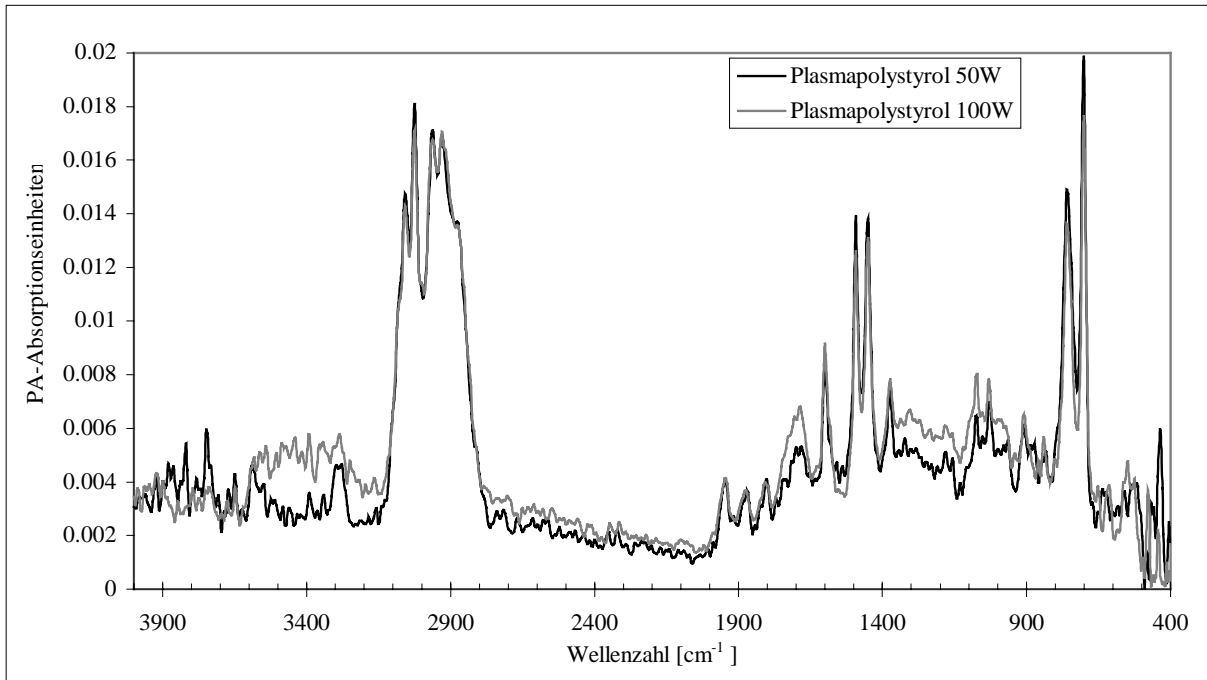


Abb. 11-7: FTIR-PAS-Spektren von PPS bei verschiedenen RF-Leistungen (50 W, schwarz; 100 W, grau) während der Abscheidung.

Vergleicht man die Spektren beider PPS' in Abb. 11-7, so ist zu erkennen, daß bei Polymerisation mit höherer RF-Leistung ein höherer Radikalanteil nach Abschluß des Prozesses verbleibt, der recht schnell zu Reaktionen mit atmosphärischem Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit unter Bildung von Hydroxyl- und Carbonylgruppen führt.

Weiterhin ist kaum ein Unterschied weiterer funktioneller Gruppen auszumachen.

Ein Vergleich der IR-Spektren von Plasmapolystyrol und einem auf konventionelle Weise hergestellten Polystyrol wird in Abb. 11-8 gezeigt.

Die Intensitätsunterschiede beider Spektren sind auf die unterschiedlichen zur Verfügung stehenden Materialmengen für beide Proben zurückzuführen. Der Vergleich der Peaks beider Spektren läßt wegen der hohen Übereinstimmung den Schluß zu, daß hier eine molekulare Polymerisation (s. Kap. 4.4.3) stattgefunden hat, jedoch ist anhand des fehlenden rocking-Peaks bei ca. 750 cm⁻¹ zweifellos die höhere Vernetzung des Plasmapolymers erkennbar. Das Vorhandensein der charakteristischen „Benzolfinger“-Banden (um 1900 cm⁻¹) spricht gegen eine große Fragmentierungsrate des Styrolmonomers während der Plasmapolymersation.

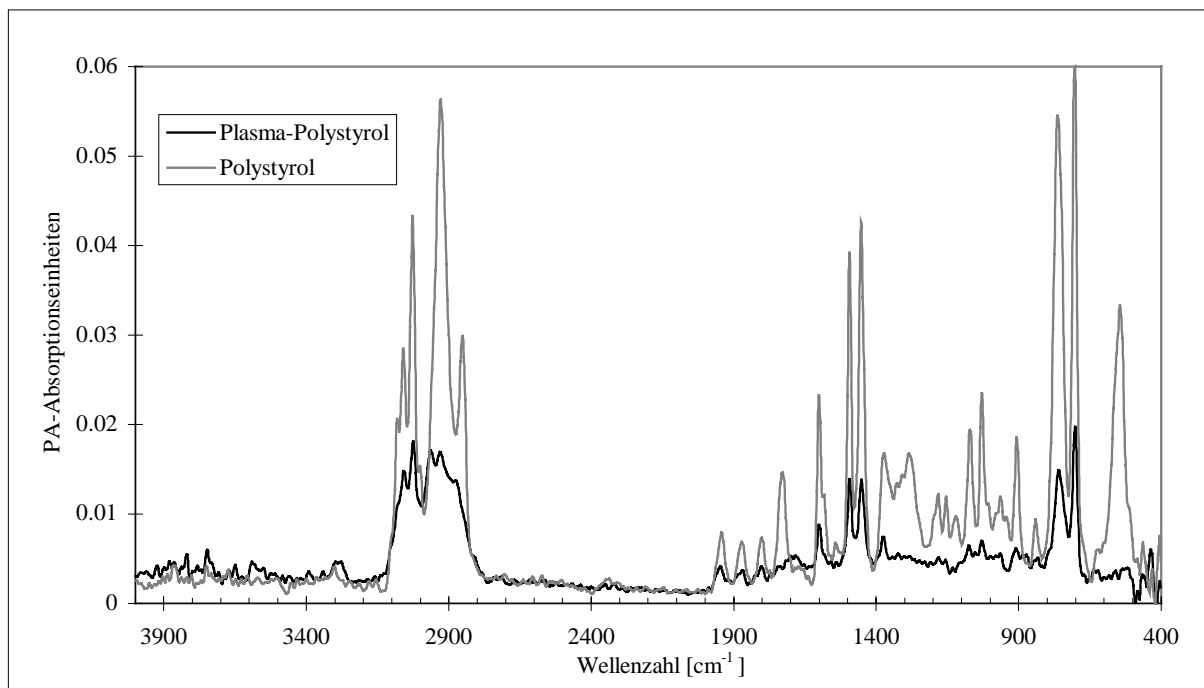


Abb. 11-8: Vergleich der FTIR-PAS-Spektren von PPS (50 W, schwarz) und der Vergleichssubstanz Polystyrol (grau).

11.5.3 Plasma-Polyepichlorhydrin (PPECH):

Mit der Verwendung von Epichlorhydrin sollte der Einfluß heteroatomarer funktioneller Gruppen bei der Plasmapolymerisation untersucht werden.

Zur Verdampfung des flüssigen Epichlorhydrins wurde der gleiche modifizierte Aufbau eingesetzt, wie bei der Plasmapolymerisation von Styrol.

Zur Abscheidung des PPECHs auf das KBr-Substrat wurde eine Plasmaleistung von 50W gewählt und ein Systemdruck von 0.4 mbar während der 75 Minuten dauernden Polymerisation, deren Fortschritt an einer Braunfärbung der Reaktorwandung zu erkennen war, eingestellt. Mit Polyepichlorhydrin wurde ein Vergleichsspektrum aufgenommen, das in Abb. 11-9 über das IR-Spektrum des PPECH gelegt wurde.

Deutlich sind beim Vergleich der Spektren (s. Abb. 11-9) die zum PECH unterschiedlichen Peaks des PPECHs zu erkennen. Die intensive Etherbande des PECHs bei 1100 cm⁻¹ ist im Spektrum des PPECHs nicht mehr sicher auszumachen. Im Bereich um 3500 cm⁻¹ sind dagegen schwache Hydroxylbanden und bei 1730 cm⁻¹ recht starke Carbonyl-Streckschwingungen zu erkennen. Über den Grad der Vernetzung kann keine Angaben gemacht werden, da PECH aufgrund seiner Polyetherstruktur keinen rocking-Peak aufweisen kann.

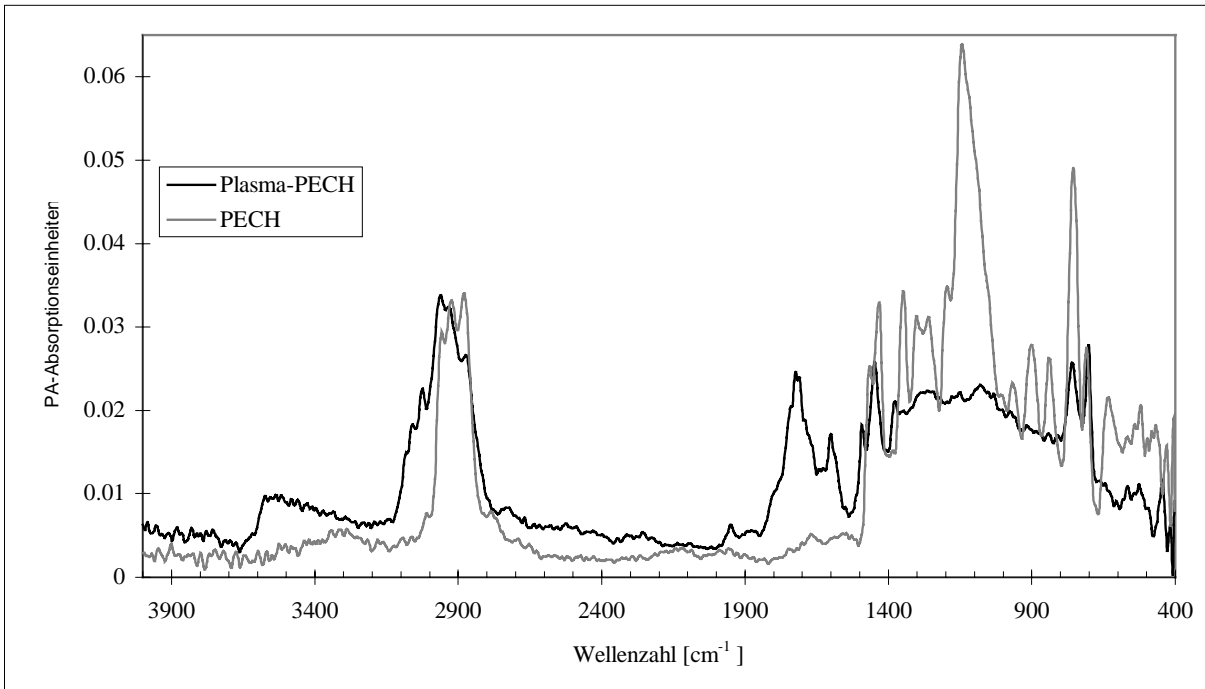


Abb. 11-9: FTIR-PAS-Spektren von (PPECH, schwarz) und der Vergleichssubstanz Polyepichlorhydrin (PECH, grau).

Die Unterschiede beider Spektren werden erklärbar, wenn man im Falle des Epichlorhydrins von einer starken Fragmentierungsrate und Umlagerungsreaktionen bei der Plasmapolymersation ausgeht. Es kann davon ausgegangen werden, daß bei den im Plasma herrschenden Bedingungen aufgrund der Bindungskräfte bevorzugt die elektronegativen Sauerstoff- und Chloratome abstrahiert werden (yas85). Durch diese Prozesse kommt es zur Fragmentpolymerisation (s. Kap. 4.4.3), die im vorliegenden Falle zur Abscheidung eines Plasmapolymers mit gänzlich unterschiedlicher Zusammensetzung im Vergleich zu einem aus dem gleichen Monomer durch konventionelle Polymerisation erhaltenen Polymer resultiert.

Die im Plasma durch Abstraktion vorhandenen Sauerstoff- sowie die Chloratome bzw. -ionen reagieren mit den oligomeren Radikalen zu neuen Verbindungen, welche durch Plasmaanregung zu vielfältig funktionalisierten Kettenmolekülen polymerisieren.

11.5.4 Plasmapolymethan (PPM):

Der Einsatz von Methan als Monomer für die Plasmapolymersation erfolgt aufgrund der besonderen Struktur dieses Kohlenwasserstoffes. Einerseits gesättigt und daher eigentlich nicht polymerisationsfähig, andererseits der kleinste Baustein aliphatischer Moleküle, sind Plasmapolymere mit einer hochvernetzten und gesättigten Struktur zu erwarten.

Zur Plasmapolymersation von Methan wurde der gleiche Aufbau verwendet, wie bei der Plasmapolymersation von 1,3-Butadien. Als Monomer wurde Methangas mit einer Reinheit von 99.95% verwendet. Vor der Zündung des Plasmas wurde die Reaktionskammer zur Entfernung von Luftresten abwechselnd zweimal evakuiert und mit Methan gespült. Die Plasmapolymersation für die FTIR-PAS-Aufnahme wurde bei einer RF-Leistung von 50 W und einem Systemdruck von 0.3 mbar über einen Zeitraum von 170 Minuten durchgeführt. Der abgeschiedene PPM-Film war transparent, glasklar und auf dem Substrat nur durch

Ankratzen der Substratoberfläche und Betrachtung unter dem Mikroskop sichtbar zu machen. Das Rauschen des FTIR-PAS-Spektrums in Abb. 11-10 ist auf die geringe zur Verfügung stehende Substanzmenge zurückzuführen.

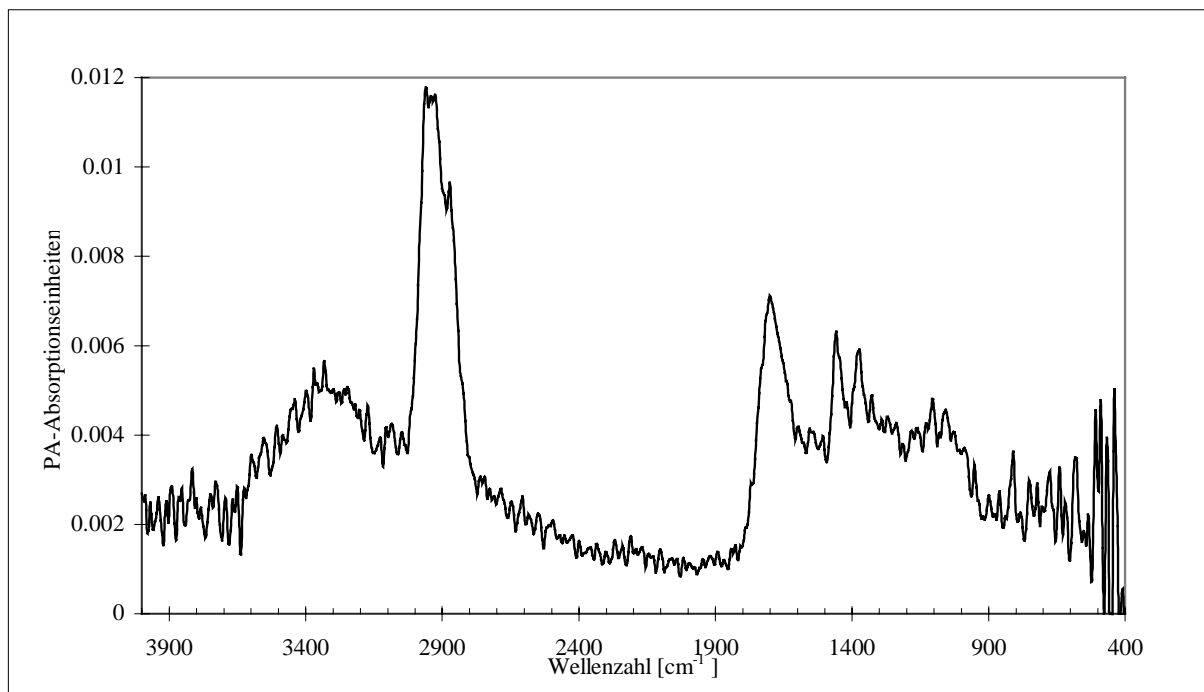


Abb. 11-10: FTIR-PAS-Spektrum von PPM.

Folgende strukturelle Elemente sind im IR-Spektrum auszumachen:

- Bei 3400 cm^{-1} eine charakteristische Bande für Hydroxylgruppen,
- CH_2 -/ CH_3 -gruppentypische Peaks bei 2900 , 1450 und 1380 cm^{-1} ,
- eine starke Bande bei 1700 cm^{-1} , verursacht durch $\text{C}=\text{O}$ -Streckschwingungen.

Die Ausbildung einer starken Vernetzung und kurzer Kettensegmente ist anzunehmen, da kein intensiver Rocking-Peak bei 750 cm^{-1} zu erkennen ist.

11.6 Alterungseffekte der hergestellten Plasmapolymere

Wie in Kapitel 4.4.3.6 erwähnt, verändern sich Plasmapolymere unter Atmosphäreneinfluß. Die entstehenden Veränderungen der untersuchten Plasmapolymere wurden durch Vergleich der FTIR-PAS-Spektren frisch hergestellter und anschließend an Luft gelagerter Proben ermittelt.

11.6.1 Plasmapolybutadien

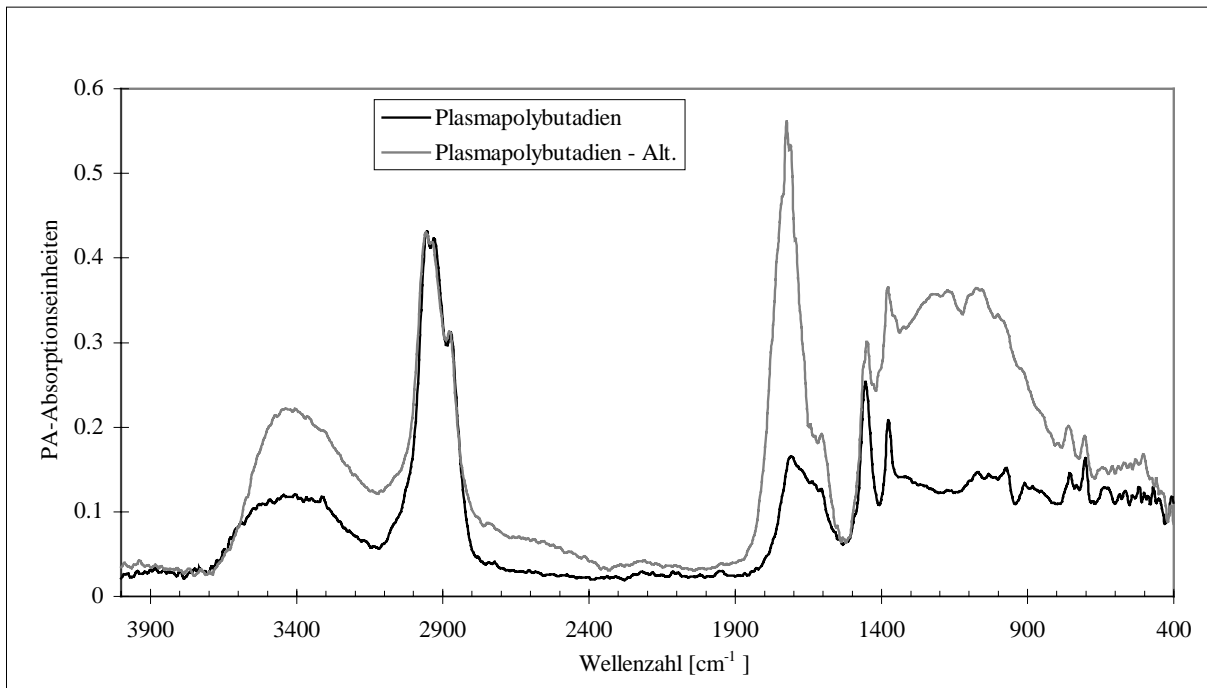


Abb. 11-11: FTIR-PAS-Spektren von Plasmapolybutadien direkt nach der Herstellung (schwarz) und nach einwöchiger Lagerung an Luft (grau).

Das durch einwöchige Lagerung an Luft veränderte IR-Spektrum (s. Abb. 11-11) weist einen starken Intensitätsanstieg der Banden der durch Oxidation der freien Polymerradikale entstandenen Hydroxyl- und Carbonylgruppen auf.

Aufgrund der im Spektrum sichtbaren massiven Ausbildung sauerstoffhaltiger Gruppen ist eine grundsätzliche Änderung der polaren Eigenschaften zu erwarten. Diese Hydrophilierung des PPB's durch die nachträgliche Oxidation des Plasmapolymers verhindert dessen Verwendung als Interfaceschicht mit einer niederen Oberflächenenergie. Die Ausbildung von Rissen durch die Lagerung an Raumluft wurde daher nicht mehr bewertet.

11.6.2 Plasmapolystyrol

Bei der Plasmapolymerisation von Styrol wurde ein gut haftender Film auf dem Substrat abgeschieden. Ein Vergleich der IR-Spektren direkt nach der Erzeugung des PPS's und nach einwöchiger Lagerung an Raumluft ist in Abb. 11-12 dargestellt.

Das IR-Spektrum des bei 50 W RF-Leistung hergestellten PPS weist bei der Alterung Veränderungen durch Oxidation auf, die bei weitem geringer sind, als im Falle des Plasmapolybutadiens. Die Intensitäten der Hydroxylbanden bei 3400 cm^{-1} und des Carbonylpeaks bei 1680 cm^{-1} wachsen nur schwach an. Diese geringen Veränderungen des Polymerfilmes und dessen mechanische Stabilität machen das PPS als Interfaceschicht interessant.

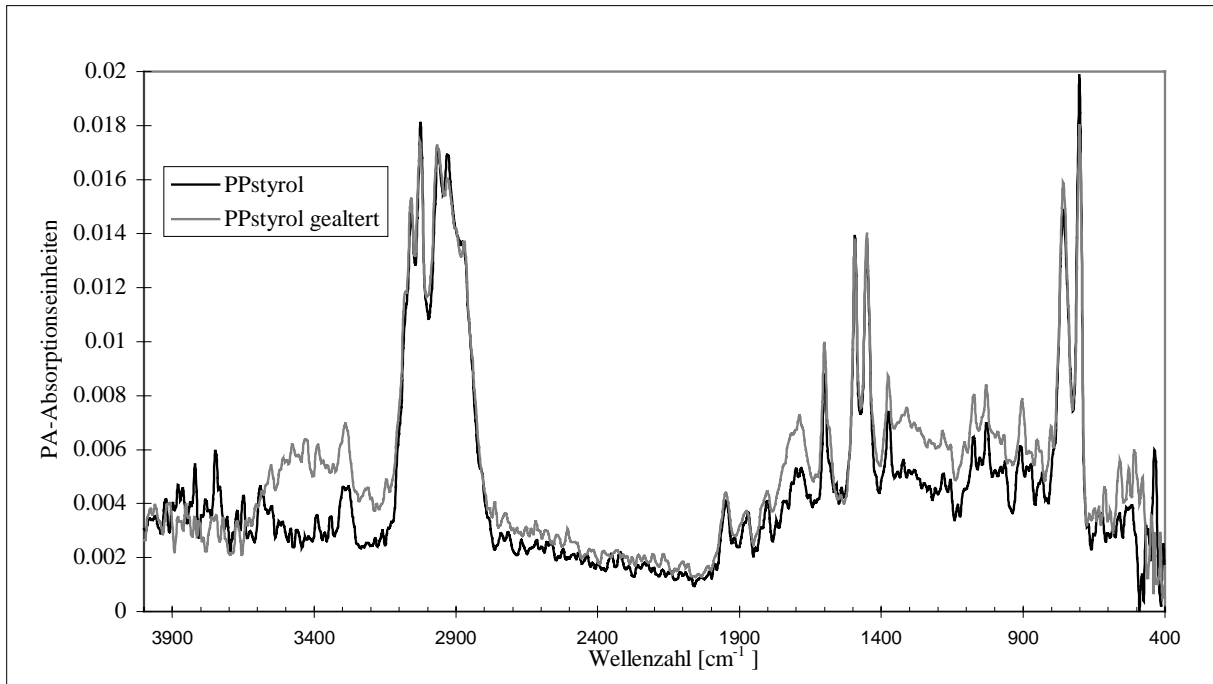


Abb. 11-12: FTIR-PAS-Spektren von PPS nach Herstellung (schwarz) und nach einwöchiger Lagerung an Raumluft (grau).

11.6.3 Plasmapolyepichlorhydrin

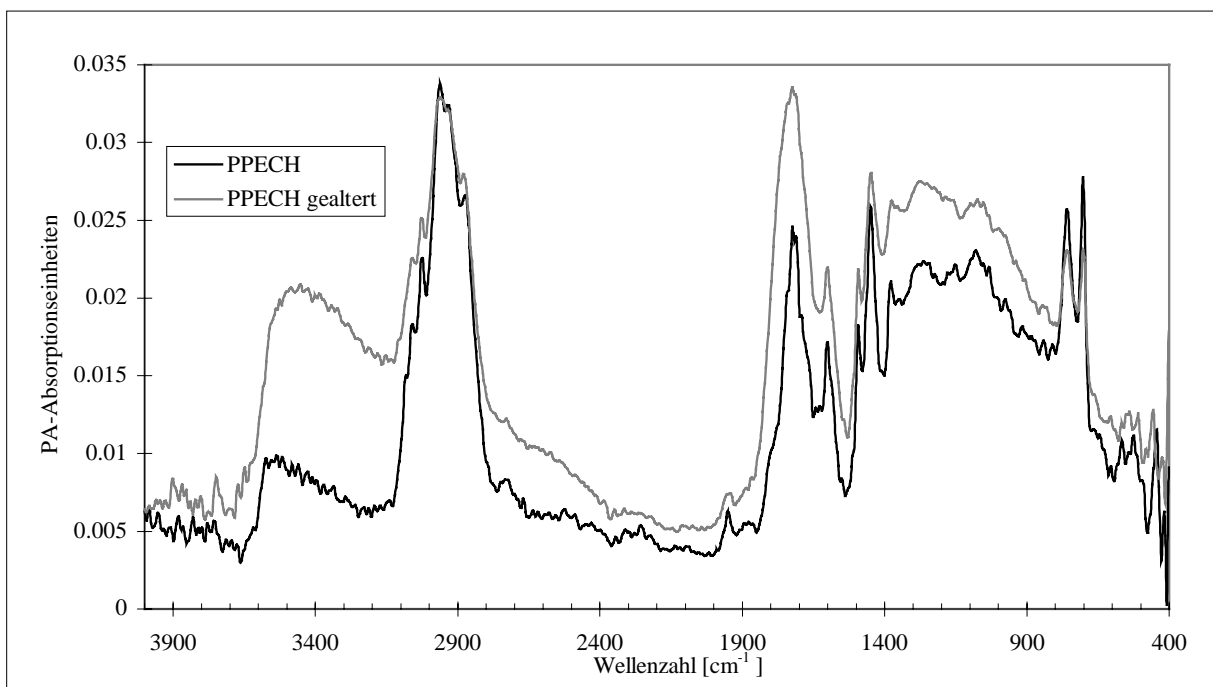


Abb. 11-13: FTIR-PAS-Spektren von PPECH nach der Herstellung (schwarz) und nach einwöchiger Lagerung an Raumluft (grau).

Nach einwöchiger Lagerung unter Atmosphärenbedingungen sind durch chemische Reaktion der freien Radikale mit der feuchten Umgebungsluft im IR-Spektrum des Polymerfilms in Abb. 11-13 deutliche Signalanstiege im Bereich der Hydroxyl- und Carbonylbanden bei 3400, bzw. 1680 cm^{-1} festzustellen.

11.6.4 Plasmapolymethan

Zur Abschätzung der zeitlichen Veränderungen der der Raumluft ausgesetzten Schichten wurden Alterungsuntersuchungen durch die Aufnahme von IR-Spektren direkt nach der Abscheidung und nach einwöchiger Lagerung durchgeführt.

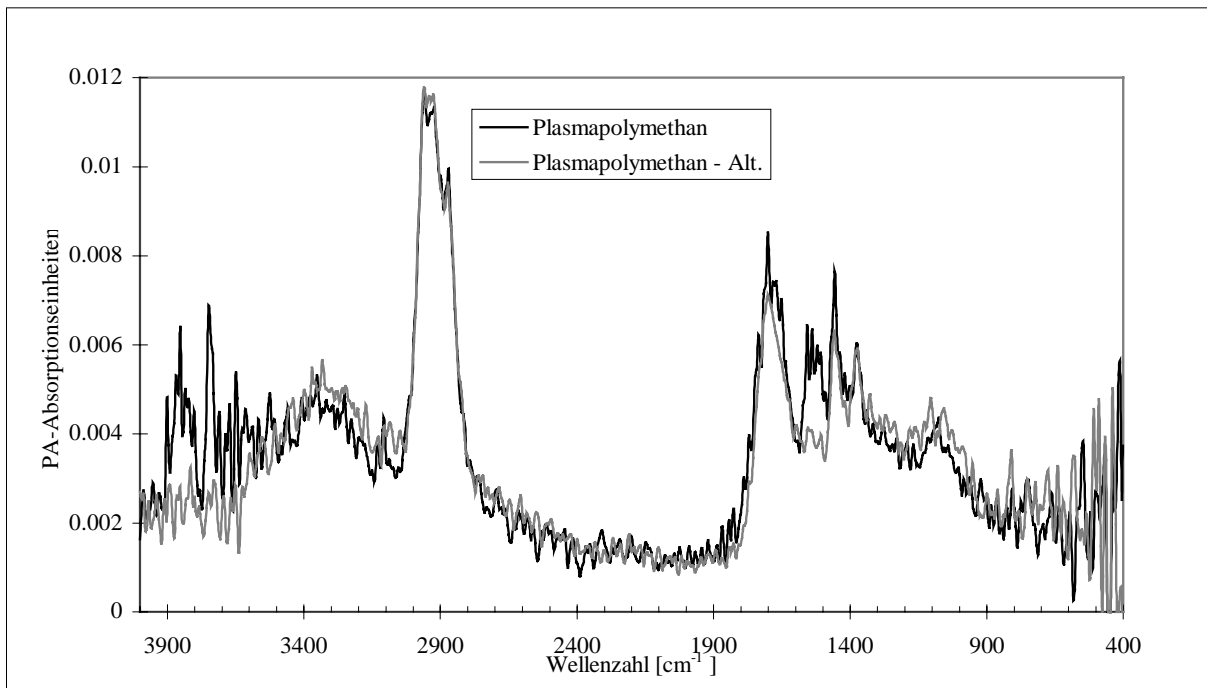


Abb. 11-14: Vergleich der FTIR-PAS-Spektren von PPM direkt nach der Herstellung (schwarz) und nach einwöchiger Lagerung an Raumluft (grau).

Wie die in Abb. 11-14 übereinandergelegten IR-Spektren deutlich zeigen, ist nach einer sehr kurzen Reaktionszeit keine weitere Bildung von Hydroxyl- und Carbonylgruppen zu beobachten. Dieses Alterungsverhalten machte PPM interessant zur Untersuchung seiner Verwendbarkeit als polymere Interfaceschicht.

11.7 Sorptionseigenschaften von PPS

Da sich PPS als eine alterungsstabile und guthaftende Plasmapolymerschicht herausstellte, wurden dessen Sorptionseigenschaften überprüft. Dies ist notwendig, um abzuschätzen, in welchem Umfang das Meßsignal eines mit Sorptionspolymer beschichteten Sensors durch die Wechselwirkung der polymeren Zwischenschicht mit den Analyten beeinflusst wird. Dazu wurden sechs OFW-Sensoren mit einem dünnen Film aus PPS beschichtet. Die durch

Beschichtung verursachte Frequenzdifferenz lag zwischen 2.45 und 3.77 MHz bei einem maximalen Verlust an Phasenreserve (s. Kap. 3.2.1.1) von lediglich 12 Grad (s. Abb. 11-15).

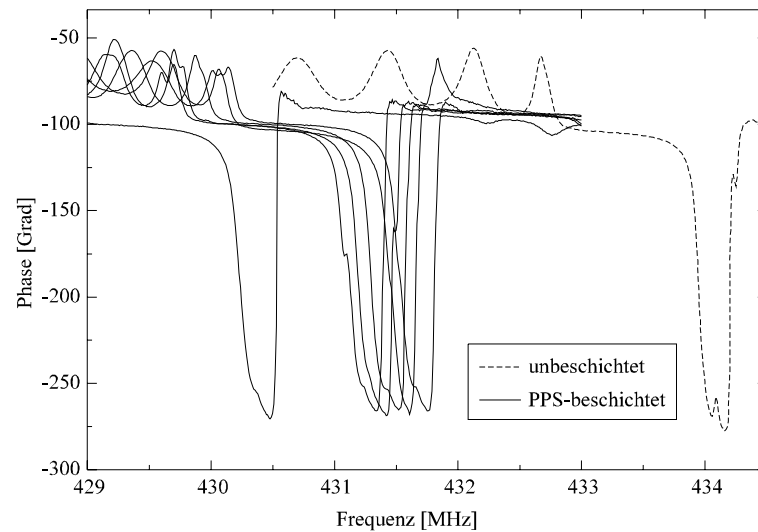


Abb. 11-15: Phasenkurven von PPS-beschichteten OFW-Sensoren (durchgezogene Linien). Zum Vergleich ist ein unbeschichteter Sensor gezeigt (gestrichelte Linie).

Diese Sensoren wurden mehrmals mit einer Reihe an Analyten (s. Abb. 11-16) beprobt und die erzeugten Frequenzdifferenzen mit dem Netzwerk-Analysator aufgezeichnet.

Die Auswahl an Analyten repräsentiert verschiedene chemische Gruppen:

- So wurde Xylol als relativ schwerflüchtiger und gut sorbierender Aromat gewählt,
- Benzol als ein leichter flüchtiger Vertreter der Aromaten.
- Oktan vertritt die Kohlenwasserstoffe,
- Ethanol die Alkohole und
- Wasser wurde zur Überprüfung der polaren Wechselwirkungen ausgewählt.

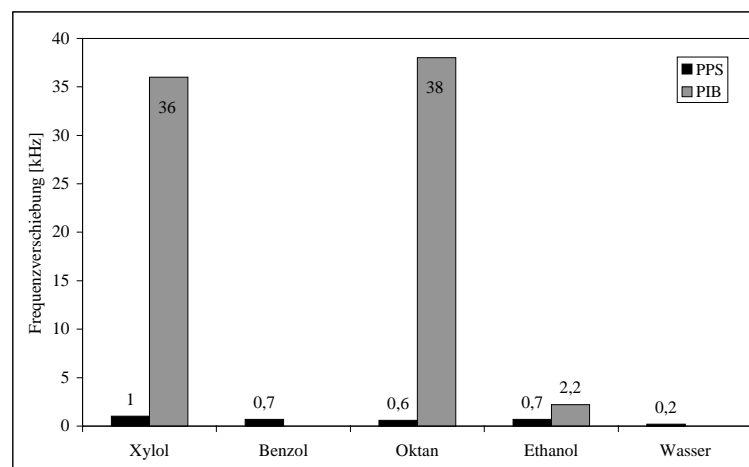


Abb. 11-16: Vergleich der Frequenzverschiebung auf Beprobung mit verschiedenen Analyten nach Normierung auf 1 MHz Schichtdicke. PIB ist in grau, PPS in schwarz gezeigt.

Die auf ein MHz Schichtdicke normierten Ergebnisse sind in Abb. 11-16 zusammengefaßt.

Durch diese Meßergebnisse läßt sich der zu erwartende Signalbeitrag durch Coabsorption abschätzen:

Bei Beprobung eines PIB-beschichteten Sensors mit einer Konzentration von 760 ppm Xylol wird eine Frequenzverschiebung von ungefähr 160 kHz erhalten. Ein mit einem 1 MHz dicken Plasmapolystyrolfilm beschichteter Sensor zeigt auf die gleiche Beprobung eine Frequenzänderung von 1 kHz an. Bei Verwendung des Plasmapolystyrols als haftvermittelnde Schicht ist daher ein maximaler Signalanstieg von etwa 0.6 % zu erwarten. Aufgrund der Selektivität der PIB-Sorptionsschicht auf unpolare Analyte ist der Beitrag der PPS-Schicht mit ca. 30% erheblich größer. Es ist allerdings zu berücksichtigen, daß einerseits eine möglichst dünne Interfaceschicht angestrebt und andererseits eine Erhöhung der Sensorempfindlichkeit durch eine verbesserte Schichtmorphologie des Sorptionspolymers erwartet wird.

11.8 Einfluß von Lösemitteln auf die Stabilität von Plasmapolymernfilmen

Ein weiterer Schritt zur Prüfung der alterungsstabilen Plasmapolymere PPS und PPM zur Verwendbarkeit als haftvermittelnde Zwischenschicht bestand in der Überprüfung der Resistenz dieser Filme gegenüber den Lösemitteln, die zur Beschichtung des Sensors mit Sorptionspolymeren eingesetzt werden. Dies sind im wesentlichen die Stoffe Hexan, Ethylacetat und THF.

Mit PPS beschichtete Objektträger wurden unter dem Mikroskop mit einem Tropfen des jeweiligen Lösemittels betropft und die dadurch hervorgerufenen Auswirkungen beobachtet. Während Hexan sehr gut benetzende Tropfen bildete, welche keine weiteren Wechselwirkungen zeigten, wurde der Polymerfilm von THF sowie Ethylacetat stark angegriffen. Der Film riß an den mit dem Lösemittel benetzten Stellen auf. Folglich können mit Plasmapolystyrol vorbehandelte Sensoren nicht mit beliebigen Sorptionspolymeren beschichtet werden. So ist die Verwendbarkeit von PPS-Schichten auf hexanlösliche Polymere wie beispielsweise PIB und PBMA eingeschränkt.

Bei wiederholter Beprobung eines mit PPM beschichteten Sensors durch Benetzung der Oberfläche mit mehreren µl an Ethylacetat, THF, sowie n-Hexan wurden keine bleibenden Veränderungen mit dem Netzwerk-Analysator gemessen.

In anschließenden Untersuchungen wurde der Kontaktwinkel verschiedener PPM-Proben durch Aufbringen eines Wassertropfens ermittelt. Er lag je nach eingestellten Prozeßparametern zwischen 52 und 70 Grad und damit einiges über dem Kontaktwinkel von Wasser auf Glas, der lediglich 17 Grad betrug. Daher war eine verbesserte Benetzung PPM-beschichteter Sensoren mit Sorptionspolymeren zu erwarten.

Die Verwendung als polymere Zwischenschicht schied jedoch aus, weil einige Proben an den Stellen, an welchen sie mit Wasser in Kontakt kamen, aufrissen und die betroffenen Sensoren dadurch einen starken Anstieg der Dämpfung aufwiesen. Da die mit einer Plasmapolymethan-Zwischenschicht versehenen OFW-Sensoren zur Messung von Analyten in feuchter Raumluft eingesetzt werden und das Durchdringen der Sorptionsschicht mit Wasser anzunehmen ist, wurde auch die Verwendbarkeit von PPM als Interfacepolymer erheblich eingeschränkt.

11.9 Resultate

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Verwendbarkeit von Plasmapolymere als Interfacepolymer hauptsächlich aus zwei Gründen stark eingeschränkt ist.

Zwei der vier untersuchten Plasmapolymere veränderten ihre chemischen Eigenschaften allein schon durch eine einwöchige Lagerung an Umgebungsluft und bildeten unerwünschte polare Gruppen durch Reaktion mit Luftsauerstoff und der Luftfeuchtigkeit. Die verbliebenen zwei Plasmapolymere alterten durch Kontakt mit der Atmosphäre nicht in so einem hohen Maße.

Auf den auf dem Substrat abgeschiedenen Plasmapolymerefilm sollten in einem nachfolgenden Schritt die Sorptionspolymere aufgetragen werden, welche in bestimmten Lösemitteln gelöst werden. Es hat sich gezeigt, daß einige dieser Lösemittel die Spannungen in den zwei übrigen Plasmapolymerefilmen so weit erhöhten, daß die Schicht aufriß und somit die akustischen Eigenschaften des Sensors stark veränderte.

12 Parylene als Haftvermittler

Der Einsatz von Parylenen als Schichtmaterial soll in dieser Anwendung, wie schon die Plasmapolymere (s. Kap. 11), zwei bestimmte Zwecke erfüllen:

- Ein dünner, gleichmäßiger Polymerfilm mit einer niederen Oberflächenspannung soll eine haftverbessernde Zwischenschicht zwischen Substrat und Sorptionspolymere darstellen, um Entzuchtungseffekte zu verhindern.
- Der Parylenfilm soll das OFW-Bauteil vor korrosiven Einflüssen durch aggressive Analyten bzw. Atmosphären schützen.

Zusätzlich wurde der Love-Wave Effekt parylenbeschichteter Scherwellen-Bauelemente in Hinblick auf eine Steigerung der Sensorempfindlichkeit untersucht.

12.1 Optimierung der Beschichtung

Zur Ermittlung der optimalen Beschichtungsparameter, sowie des geeignetsten Parylens wurden verschiedene Dimer-Mengen der drei Parylene N, C und D eingesetzt. Auf diese Parylenschicht soll nachfolgend noch eine selektive sorptive Polymerschicht aufgebracht werden. Es ist auf Grund der begrenzten Dämpfungskompensation des Oszillatorschaltkreises eine möglichst dünne, dennoch stabile Parylenschicht mit einer geringen Oberflächenspannung gefordert. Daher sollte durch die nachfolgenden Experimente die dünnste noch reproduzierbar abzuscheidende Parylenschicht mit den für die verwendeten Sorptionspolymere besten Benetzungseigenschaften ermittelt werden. Zur Erhaltung der Schutzwirkung vor korrosiven Einflüssen war auf einen geschlossenen Parylenfilm zu achten.

12.2 Apparatur zur Parylenabscheidung

Die Beschichtung der OFW-Bauelemente und die zur Schichtdickenkontrolle eingesetzten Glasplättchen erfolgte mit einem von der Firma *alpha-metals lötsysteme* zur Verfügung gestellten PDS2010 Labcoter 1 der Firma SCS (Specialty Coating Systems, USA). Zur Online-Schichtdickenkontrolle wurde die Haube der Abscheidekammer dahingehend modifiziert, daß das angeflanschte Glasfenster durch eine QMB-Halterung ersetzt wurde. Der Schwingquarz (QMB) wurde an einem Leybold Inficon XTC/2 Deposition-Controller betrieben und die aufwachsende Schichtdicke mit einem x/t-Schreiber und einem Voltmeter mit Datenlogger protokolliert (s. Abb. 12-1).

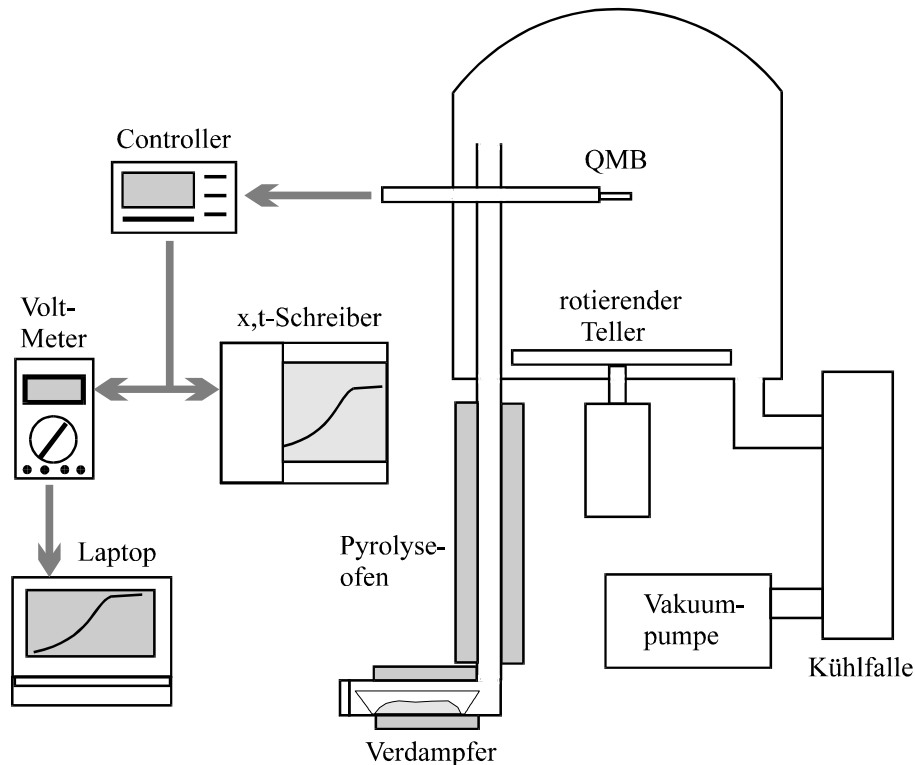


Abb. 12-1: Aufbau der Versuchsanlage mit dem PDS 2010 Labcoter, Schichtdickenmeßgerät samt QMB und Geräten zur Datenprotokollierung

Die Messung des Vakuums in der Abscheidekammer erfolgte mit einer beheizten Pirani-Meßröhre. Durch die Heizung wurde die Meßröhre oberhalb der Ceiling-Temperatur des jeweiligen Parylens betrieben und auf diese Weise die Abscheidung eines dünnen Polymerfilmes auf den Meßdrähten der Röhre verhindert.

12.3 Versuchsdurchführung

Die zu beschichtenden Bauteile werden auf einen vakuumfesten Träger gesteckt und auf den Teller der Abscheidekammer gelegt (s. Abb. 12-1). Der Haftvermittler wird unmittelbar vor Verschluss der Kammer eingebracht, die eingewogene Menge an Dimer in einem Schiffchen aus gefalteter Aluminiumfolie im Verdampfer vorgelegt, bevor das gesamte System evakuiert wird.

Nach Erreichen des Basisdruckes wird der Pyrolyseofen auf seine Betriebstemperatur von 690°C aufgeheizt. Anschließend wird das Beschichtungsprogramm gestartet. Die druckgesteuerte Temperaturregelung heizt hierbei den Verdampfer mit einem konstanten Temperaturanstieg auf, bis entweder der Druck in der Abscheidekammer zu hoch steigt, worauf die Verdampfertemperatur langsamer steigt oder kein Dimer mehr vorhanden ist. Ist alles Dimer verbraucht, schaltet die Regelung ab.

Über ein Ventil kann die Abscheidekammer mit Luft geflutet werden.

Zur Abscheidung der drei unterschiedlichen Parylene werden im Handbuch der Beschichtungsapparatur unterschiedliche Prozeßparameter vorgegeben, die in Tab. 12-1 zusammengefaßt sind.

Polymer	max. Verdampfertemperatur [° C]	Pyrolysetemperatur [° C]	max. Druckdifferenz [mbar]
Parylen N	175	650°C	65
Parylen C	175	690°C	25
Parylen D	175	710°C	15

Tab.12-1: Übersicht der im Betriebshandbuch des PDS-Labcoaters vorgegebenen Prozeßparameter. Die Angabe der max. Druckdifferenz dient zur Steuerung des Anstiegs der Verdampfertemperatur.

12.4 Versuche

Die Motivation zur Durchführung der Beschichtungsexperimente ergibt sich daraus, daß die im kommerziellen Bereich abgeschiedenen Parylenfilme zwischen 3 und 15 µm liegen und für die gedachte Anwendung als polymere Zwischenschicht für die OFW-Sensoren viel zu dick sind.

Im vorliegenden Fall sollten die abgeschiedenen Polymerfilme dünner als 200 nm sein, um die Dämpfung der Bauteile durch den Parylenfilm in akzeptablen Grenzen zu halten.

Zur Untersuchung der zeitlichen Abscheidecharakteristik des Parylen-Beschichters und der reproduzierbar erzielbaren minimalen Schichtdicke wurden unterschiedliche Mengen der Dimere von Parylen N, C und D eingewogen. Die Experimente begannen immer mit den größeren Mengen. Mit kleineren Mengen erfolgte die Ermittlung der unteren Leistungsgrenze des Beschichtungsapparates, die sich im vorzeitigen Abbruch der Beschichtungsautomatik bemerkbar machte.

Eingewogene Menge [mg]	Parylen N	Parylen C	Parylen D
300		-	-
200			
150			
100			
75	-		
50	-		-

Tab.12-2: Liste der eingewogenen Mengen an Dimer. Mit „-“ sind die durchgeführten Versuche gekennzeichnet.

Der Einsatz unterschiedlicher Mengen der einzelnen Dimere (s. Tab. 12-2) ist auf deren Abscheidungscharakteristika zurückzuführen: Parylen C zeigte bei der bei allen Versuchen bei Raumtemperatur liegenden Abscheidetemperatur die höchste „Ausbeute“ an Polymer,

wohingegen Parylen N bezüglich der eingewogenen Menge an Dimer den dünnsten Film erbrachte (s. Abb. 12-5).

12.4.1 Zeitlicher Verlauf der Abscheidung

Zur Charakterisierung des Beschichtungsvorganges mit dem PDS-Labcoater wurde das zeitliche Abscheideverhalten mit Hilfe des QMB-Schichtdickenmeßgerätes bei unterschiedlichen vorgelegten Dimermengen der drei verwendeten Parylene untersucht (s. Abb. 12-2, Abb. 12-3, Abb. 12-4). Pro Dimermenge wurden mehrere Messungen durchgeführt.

Da die Menge an Dimer auf 1 mg genau abgewogen wurde, sind die ersichtlichen Streuungen der einzelnen Messungen nur durch die Schwankungen des Regelkreises des PDS-Labcoaters zu erklären.

Durch die Berücksichtigung der unterschiedlichen Dichte der einzelnen Parylenfilme durch den QMB-Controller entspricht die Schreiberspannung in Volt der Schichtdicke der Parylenfilme in folgender Relation: 10 V Schreiberspannung \equiv 100 nm Schichtdicke.

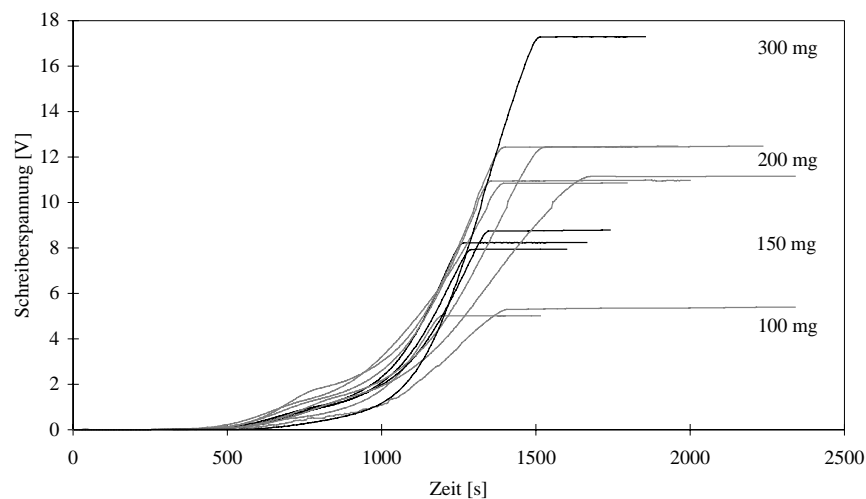


Abb. 12-2: Zeitabhängige Schichtdickenmessung von Parylen N bei unterschiedlichen vorgelegten Mengen an Dimer. Die jeweils eingewogenen Mengen sind an den Kurvenscharen angegeben.

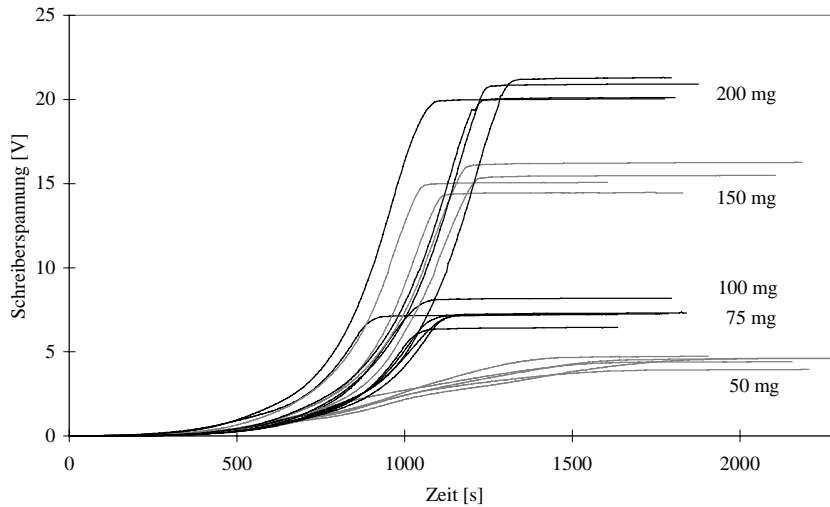


Abb. 12-3: Zeitabhängige Schichtdickenmessung von Parylen C bei unterschiedlichen vorgelegten Mengen an Dimer. Die jeweils eingewogenen Mengen sind an den Kurvenscharen angegeben.

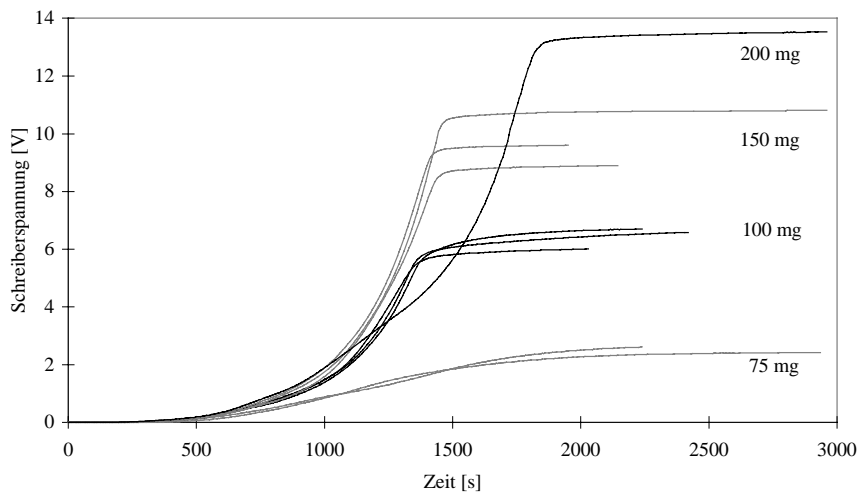


Abb. 12-4: Zeitabhängige Schichtdickenmessung von Parylen D bei unterschiedlichen vorgelegten Mengen an Dimer. Die jeweils eingewogenen Mengen sind an den Kurvenscharen angegeben.

Parylen D (s. Abb. 12-4) verhält sich im zeitlichen Abscheideverhalten im Vergleich zu Parylen N und Parylen C unterschiedlich: nach Beendigung des Beschichtungsprozesses und der Abschaltung der Heizungen strömt über einen Zeitraum von gut 90 Minuten immer noch Monomer aus dem Pyrolyserohr nach, das die Zeit bis zur Beendigung der Abscheidung unnötig verlängert. Außerdem wird die Pirani-Meßröhre mit der Zeit durch Belegung mit einem dünnen Parylenfilm unbrauchbar gemacht, da deren Heizung nach Beendigung der Beschichtungsautomatik ebenfalls ausgeschaltet wird.

Der Einsatz von solch geringen Mengen an Dimer führt zu Problemen bei der Beschichtung: Aufgrund der geringen Eduktmenge steigt während des Beschichtungsprozesses der Druck in der Abscheidungskammer nicht meßbar an, was die automatische Endpunkterkennung zum vorzeitigen Abschalten der Heizung veranlaßt.

12.4.2 Zusammenhang zwischen vorgelegter Menge an Dimer und erhaltener Schichtdicke

Die Messung der Schichtdicke erfolgte auf zwei unterschiedliche Arten: Zum einen wurden die Ergebnisse des während der Beschichtung protokollierenden QMB-Schichtdickenmeßgerätes ausgewertet, zum anderen die Dicke des abgeschiedenen Filmes auf den Glassubstraten (Objektträger) mittels eines Profilometers (s. Kap. 5.2) ausgemessen.

Die erhaltenen Werte der drei Parylene wurden in ein Diagramm eingetragen und auf Linearität überprüft (s. Abb. 12-5 und Abb. 12-6).

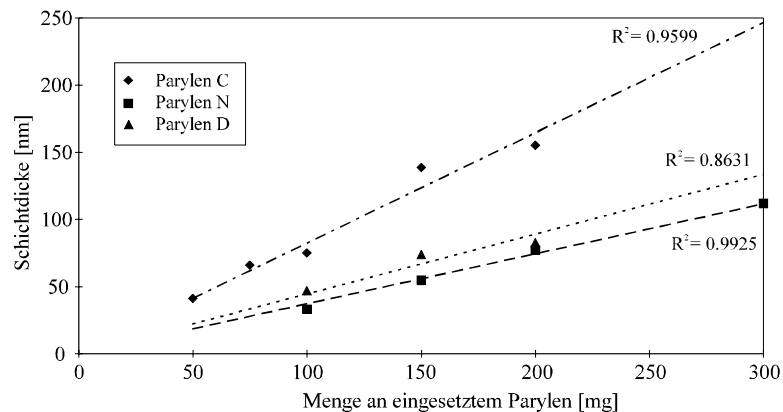


Abb. 12-5: Zusammenhang zwischen vorgelegter Menge an Dimer und mit dem Profilometer ermittelte Schichtdicke. Die Ausgleichsgeraden gehen durch Null, die Werte der Ausgleichsgeraden (R^2) sind angegeben.

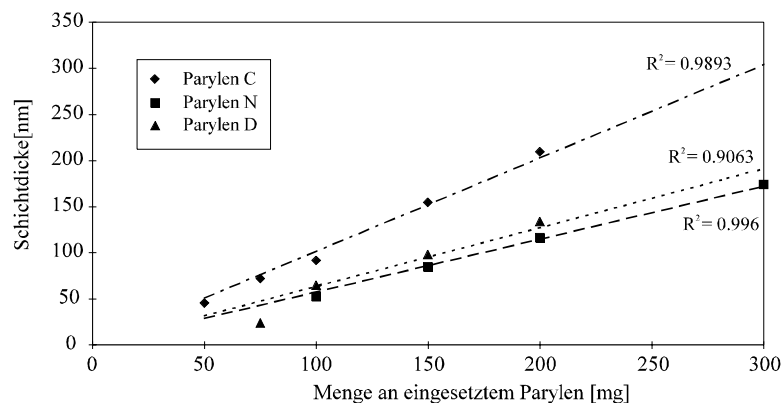


Abb. 12-6: Zusammenhang zwischen vorgelegter Menge an Dimer und mit dem QMB-Controller gemessener Schichtdicke. Die Ausgleichsgeraden gehen durch Null, die R^2 -Werte sind angegeben.

Aus den Diagrammen in Abb. 12-5 und Abb. 12-6 ist deutlich erkennbar, daß Parylen C pro eingewogene Menge an Dimer die größte Ausbeute an abgeschiedenem Polymerfilm erbringt. Eventuell kann das Abscheideverhalten der beiden anderen Parylene durch Optimierung der vorgegebenen Beschichtungsparameter verbessert werden, da diese eigentlich für die Abscheidung erheblich dickerer Parylenfilme ausgerichtet sind.

Die Unterschiede der ermittelten Schichtdicken bei den Messungen mit dem Profilometer bzw. dem QMB-Deposition Controller sind eventuell darauf zurückzuführen, daß sich die Dichte der abgeschiedenen Parylene von der in der Literatur angegebenen Dichte unterscheidet. Eine andere Erklärung des Effektes besteht in der Annahme einer Richtungs- oder Ortsabhängigkeit während des Polymerisationsprozesses. Während die zentriert in der Kammer positionierte Schwingquarzhalterung mit der massesensitiven Seite nach unten zeigte, wurden die zu beschichtenden Substrate auf den am Boden der Abscheidungskammer befindlichen rotierenden Teller gelegt (s. Abb. 12-1).

Die zwischen beiden Meßverfahren gefundene Differenz der Schichtdicken ist für die Ergebnisse dieser Untersuchung allerdings nicht relevant. Über die aus Abb. 12-5 und Abb. 12-6 erhaltenen Ausgleichsgeraden läßt sich schließlich eine Kalibration des QMB-basierten Schichtdickenmeßgerätes vornehmen. Ein wichtiges Ergebnis dieser Experimente ist vielmehr, daß von einer Linearität zwischen der Menge an eingewogenem Dimer und der erzeugten Polymerfilmdicke ausgegangen werden kann. Dadurch ist es möglich, mittels Dimereinwaage die zu erwartende Schichtdicke vorherzubestimmen und den Beschichtungsprozeß auf eine einfache Art genau zu steuern.

12.4.3 Zusammenhang zwischen Dämpfung und Schichtdicke

Ein weiterer zu untersuchender Parameter stellte die Dämpfung von unbeschichteten OFW-Bauteilen durch das Aufbringen der Parylenfilme dar. Hierzu wurden je Schichtdicke mindestens zwei Beschichtungen mit je vier Sensoren durchgeführt, um Schwankungen von Beschichtung zu Beschichtung zu erkennen.

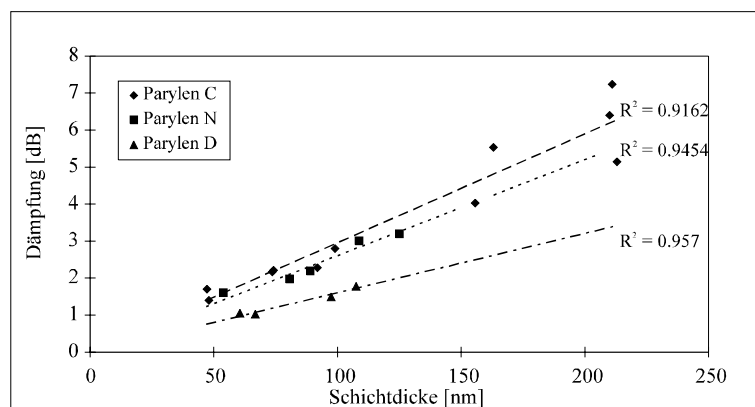


Abb. 12-7: Zusammenhang zwischen der Schichtdicke der abgeschiedenen Parylenfilme und der auf dem OFW-Sensor dadurch hervorgerufenen Dämpfung. Die Ausgleichsgeraden verlaufen durch Null, die R^2 -Werte sind angegeben

Wie aus der Abbildung zu ersehen ist, wird ein OFW-Bauteil bei gleicher Schichtdicke von Parylen D am geringsten und von Parylen C und N stärker bedämpft.

Die Schichtdicke wurde aus den QMB-Messungen bestimmt. Die Ergebnisse dieser Experimente zeigen, daß auch die Dämpfung eine lineare Funktion der Schichtdicke darstellt. Daher kann über die eingewogene Menge an Dimer die zu erwartende Schichthöhe, wie auch Dämpfung des Bauteils abgeschätzt werden.

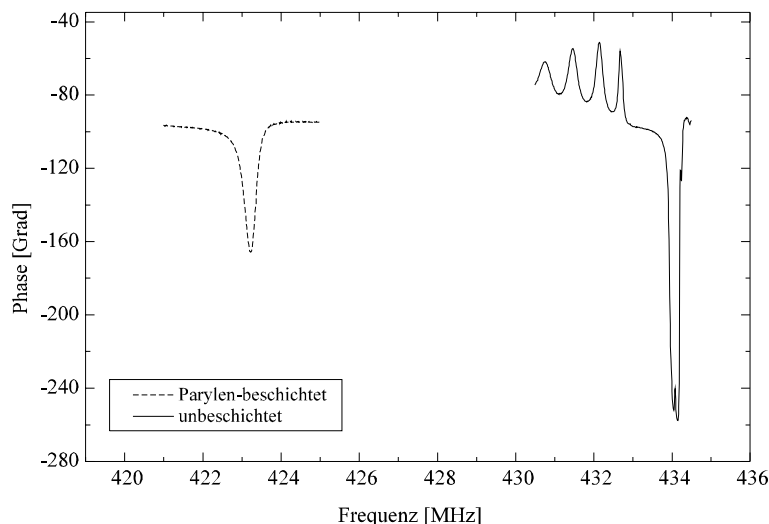


Abb. 12-8: Frequenzverschiebung eines dick mit Parylen C beschichteten Sensors. Bemerkenswert ist der geringe durch Beschichtung verursachte Verlust an Phasenreserve. Die Aufnahme der Phasenkurven erfolgte jeweils in einem Frequenzbereich von 4 MHz.

Wie in Abb. 12-8 gezeigt, kann durch die Polymerabscheidung aus der Gasphase eine große Frequenzverschiebung und damit Schichtdicke bei einer geringen Dämpfung des OFW-Bauteils erreicht werden (vgl. Abb. 11-15).

12.4.4 Effekte durch Tempern von parylenbeschichteten Sensoren

Wie schon im Kapitel 3.1.6 erwähnt, können durch Tempern die Eigenschaften der Parylenfilme verbessert werden. Aus diesem Grund wurden einige Versuche mit parylenbeschichteten OFW-Sensoren durchgeführt.

Dazu wurden diese auf eine zur Aufnahme der Sensoren entsprechend gebohrte Glasplatte gesetzt und in einen vakuumfesten Ofen gestellt. Nach Evakuierung des Ofens (15 min.) wurde dieser langsam bei laufender Vakuum-Pumpe auf 150°C aufgeheizt und diese Temperatur 90 Minuten lang beibehalten. Anschließend wurde die Heizung des Ofens abgeschaltet, das Ventil zur Pumpe hin geschlossen und die behandelten Sensoren über Nacht im Vakuum langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurden die Dämpfungsänderungen mit dem Netzwerk-Analysator untersucht.

Aus der Differenz des gemessenen Dämpfungsminimums vor und nach dem Tempervorgang wurde die Dämpfungsänderung berechnet und mit der Menge des eingewogenen Dimers korreliert. Wie in den beiden vorhergehenden Kapiteln gezeigt wurde, ist diese Verknüpfung der Dämpfung und der Eduktmenge zulässig, da sowohl die Schichtdicke als auch die Dämpfung linear mit der eingesetzten Menge der verschiedenen Parylendimere verlaufen.

Dimer [mg]	Parylen N	Parylen C	Parylen D
50		0.20	
50		0.46	
75		0.27	
75		0.32	
100	-0.16	0.09	0.14
100	-0.22	0.10	0.07
150	-0.19	0.33	-0.01
150	-0.14	0.23	-0.02
200	-0.16	0.35	
200	-0.16	0.18	
200		0.19	

Tab. 12-3: Zusammenhang zwischen eingewogener Dimermenge und Änderung der Bauteildämpfung [dB] durch Tempern bei 150°C im Grobvakuum

Aus der Tab. 12-3 ist ersichtlich, daß die Dämpfungsänderung durch Tempern der Sensoren je nach verwendetem Parylen unterschiedlich verläuft:

- So ist bei Parylen N durchgehend eine Verschlechterung der Dämpfungseigenschaften zu erkennen.
- Bei Parylen D sind dagegen keine Veränderungen durch das Tempern zu beobachten.
- Parylen C erfährt durch den Tempervorgang als einziges eine Erniedrigung der Bauteildämpfung.

Die Schwankungen der gemessenen Dämpfungswerte sind darauf zurückzuführen, daß die Auflösung des Meßrasters des Netzwerk-Analysators auf 10 kHz-Schritte beschränkt war und dadurch ein absolutes Maximum durchaus zwischen zwei Meßpunkten liegen konnte.

12.4.5 Messung der Kontaktwinkel der verwendeten Parylene

Eine der Motivationen für den Einsatz von Parylen-Filmen in der OFW-Sensorik besteht in der Anpassung der Oberflächenenergie des Sensors an die der Sorptionspolymere. Der abgeschiedene Film sollte als Zwischenschicht idealerweise sowohl eine gute Haftung an das Substrat als auch eine niedere Oberflächenenergie zur Verbesserung der Benetzungseigenschaften viskoser Polymere aufweisen.

Zur Überprüfung des Kontaktwinkels der Parylene wurden gläserne Objektträger mit Parylen N, C oder D beschichtet und die Oberflächenenergien mit einem Kontaktwinkelmeßgerät (Erma 20668 /Tokyo) ausgemessen.

Durch den Einsatz von zwei Meßflüssigkeiten - Di-Iodmethan und destilliertes Wasser - wurden polare und unpolare Effekte bestimmt. Die Apparatur wurde zur Messung dahingehend modifiziert, daß das Okular des Meßgerätes durch eine CCD-Kamera ersetzt wurde. Das Video-Signal der Kamera wurde auf die Digitizer-Karte eines Rechners geleitet, auf welchem die Bilder abgespeichert wurden. Dieser Umbau diente der Erhöhung der Reproduzierbarkeit der Messung, da es innerhalb einer kurzen Zeitspanne von wenigen Sekunden nicht möglich war, das Objekt im Meßokular scharf zu stellen und den zeitabhängigen Kontaktwinkel auszumessen.

Zur Messung wurde ein Tropfen der Meßflüssigkeit (50 µl) mit einer Eppendorf-Pipette auf das Prüfobjekt gesetzt, der Meßtisch eingestellt und eine Aufnahme des Randwinkels gemacht. Zur Abschätzung erfolgte zuerst eine Messung der Zeitabhängigkeit des Kontaktwinkels. Es stellte sich heraus, daß innerhalb der ersten 15 Sekunden nach dem Aufsetzen des Tropfens kaum eine Änderung des Kontaktwinkels ($\sim 1^\circ$) zu erkennen war. Daher wurde bei den anschließenden Messungen darauf geachtet, nach Aufbringen des Tropfens innerhalb dieser Zeitspanne die Aufnahme des Kontaktwinkels abzuschließen. Die abgespeicherten Bilder wurden anschließend in einem vektorbasierten Grafikprogramm (CorelDraw! 5.0) ausgewertet. Die abgelesenen Werte sind in der Tab. 12-4 zusammengefaßt.

Substrat	Kontaktwinkel CH ₂ I ₂ [°]	Kontaktwinkel H ₂ O [°]
Glas	68	31
Parylen N	32	91
Parylen C	35	95
Parylen D	34	95

Tab. 12-4: Kontaktwinkel von Glas und drei untersuchten Parylenen auf die Meßflüssigkeiten Di-Iodmethan und destilliertes Wasser.

Die gemessenen Werte lassen sich folgendermaßen interpretieren:

- Glas entspricht am ehesten der polaren Oberfläche des Sensors, wie an dem niedrigen Kontaktwinkel für Wasser zu sehen ist.
- Parylen N hat den kleinsten Randwinkel auf Di-Iodmethan, jedoch auch auf Wasser im Vergleich zu den anderen Parylenen. Dies deutet auf einen eventuell höheren Sauerstoffanteil des Polymers entweder während der Abscheidung oder dem nachträglichen Quenchen der Kettenenden hin (s. Kap. 4.5.3).
- Parylen C und D haben beide beinahe identische Kontaktwinkel sowohl auf Wasser als auch auf Di-Iodmethan. Der Randwinkel von $>90^\circ$ auf Wasser bedeutet dabei vollständige Entnetzung der Oberfläche. Es ist daher anzunehmen, daß diese beiden Parylene die Voraussetzung zur Verwendung als Zwischenschicht mit einer niedrigen Oberflächenenergie und damit einer guten Benetzbarkeit durch Sorptionspolymere am besten erfüllen werden.

12.4.6 Schutzwirkung vor korrosiven Einflüssen

Eine weitere Aufgabe der Parylene als polymere Zwischenschicht liegt im Schutz des Bauteils vor korrosiven Einflüssen durch Analyte oder der Atmosphäre. Da die Parylene unter anderem als ausgezeichnete Barrierekunststoffe gelten (s. Kap. 3.1.7), sollten sie auch diese Forderung gut erfüllen können.

Zur Überprüfung der Schutzwirkung wurden mehrere parylenbeschichtete Sensoren einer korrosiven Umgebung ausgesetzt. Hierbei wurden zuerst extreme Bedingungen untersucht:

Eine Serie von verschieden dick beschichteten Sensoren, sowie ein unbeschichteter Sensor wurden mit 50 µl 30% HCl betropft und die Einwirkung der Säure unter dem Mikroskop beobachtet (s. Abb. 12-9).



Abb. 12-9: Durch Säureeinwirkung zerstörter parylenbeschichteter Sensor. Zu erkennen ist der durch eine Gasblase angehobene Parylenfilm.

Bei allen Sensoren setzte alsbald eine Blasenbildung ein, was auf einen korrosiven Angriff auf die Aluminium-Strukturen der OFW-Bauteile schließen läßt. Die Aluminiumstrukturen des unbeschichteten Sensors wurden innerhalb von drei Minuten vollständig zerstört, während die parylenbeschichteten OFW-Bauteile dem Angriff der konzentrierten Säure deutlich länger widerstanden.

Allerdings stellte sich heraus, daß die Korrosion bei den parylenbeschichteten Sensoren zuerst an den Aluminium-Bonddrähten einsetzte und sich von dort aus auf die Quarzoberfläche fortsetzte. Dabei war es unerheblich, ob die Schichtdicke des Parylens 50 oder 800 nm betrug, der Sensor getempert oder ungetempert war. Aus diesem Verhalten der Sensoren ist zu schließen, daß die eigentliche Schwachstelle die aus Aluminium gefertigten Bonddrähte darstellen.

Setzt man parylenbeschichtete Sensoren dagegen einer 0.1 m HCl aus, so ist auch nach mehrstündiger Einwirkzeit keine Zersetzung der Interdigital-Strukturen zu beobachten (bar98).

12.4.7 Verhalten von Parylenfilmen auf Beprobung mit Analyten

Ein weiterer Parameter, der zu überprüfen war, bestand in der Messung von Sensorsignalen, die durch Analytbeprobung von parylenbeschichteten Sensoren auftreten könnten.

Hierzu wurden dick parylenbeschichtete Sensoren (ca. 340 nm) mit Xylol beprobt, da dessen Quellwirkung auf Parylen bereits literaturbekannt ist (gor89). Die Frequenzänderung durch Beprobung war allerdings schwer nachweisbar, da sie von einer mehrfach stärkeren Drift überlagert war.

In weiteren Untersuchungen stellte sich heraus, daß diese Drift sowohl bei getemperten als auch ungetemperten parylenbeschichteten Sensoren auftrat. Die Frequenzerhöhung weist darauf hin, daß bei der Beprobung ein Stoff aus dem Polymer entfernt wurde und so dessen Masse verringerte. Dabei handelte es sich vermutlich um aus der Umgebungsluft in den Parylenfilm eingelagertes Wasser, das bei der Beprobung mit Xylol/N₂ bzw. Spülen in N₂-Atmosphäre mit der Zeit entfernt wurde (s. Abb. 12-10).

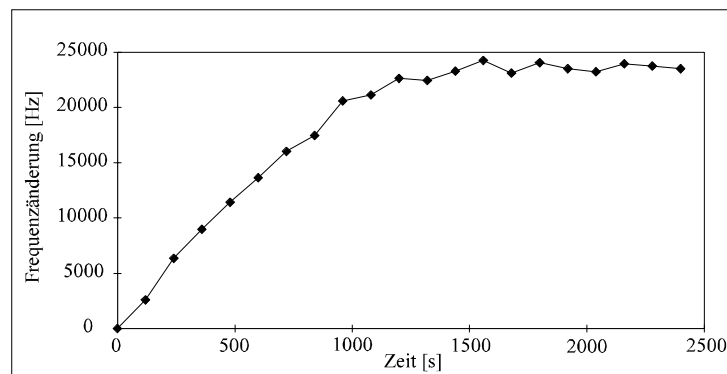


Abb. 12-10: Signaldrift durch Spülen eines parylenbeschichteten Sensors mit Stickstoff.

Der Effekt der Wasserdrift war nach 30 Minuten nicht mehr meßbar. Die Sensorsignale auf die anschließend stattfindende Beprobung ließen sich ohne weitere Beeinträchtigungen ausmessen. Eine Beprobung mit 760 ppm Xylol in N₂ führte zu einem Signal von unter 2 kHz.

Da als Zwischenschicht eine erheblich geringere Filmdicke zwischen 50 und 100 nm angestrebt und im Falle einer 340 nm dicken Schicht ein Sorptionseinfluß von maximal 1% verursacht wird (vgl. Kap. 11.7), kann der Beprobungseinfluß als vernachlässigbar eingestuft werden. Weil das Sensorarray während der halbstündigen Temperierphase des SAGAS-Meßsystems im Praxiseinsatz mit Umgebungsluft und nicht mit getrocknetem Stickstoff gespült wird, ist die gefundene Wasserdrift nicht als relevant einzustufen

12.4.8 Parylen als wellenführende Schicht

Im Rahmen der folgenden Experimente wurde Parylen C als wellenführende Schicht eingesetzt.

Wie in Kapitel 2.1.2.3 behandelt, ist bei Verwendung von Scherwellen-Bauteilen unter bestimmten Bedingungen die Anregung von Love-Wellen möglich. Weil die Wellenausbrei-

tungsgeschwindigkeit in Parylen geringer ist als in Quarz, wird die im Quarzsubstrat erzeugte akustische Welle in der dünnen Polymerschicht konzentriert.

Durch diesen Effekt wird eine Steigerung der Sensitivität von auf diese Weise beschichteten Sensoren gegenüber Sensoren ohne wellenführende Parylenschicht erwartet. Diesen Anstieg der Empfindlichkeit in Abhängigkeit von der Schichtdicke des wellenführenden Polymerfilms galt es nachzuweisen.

Als Sensorelement wurde in diesen Experimenten ein Scherwellen-Bauteil eingesetzt, das bereits zur Flüssigkeits-Sensorik eingesetzt wird (bar98). Dieses kommerziell von MuRata erhältliche Bauelement schwingt im unbeschichteten Fall bei einer Resonanzfrequenz von 380 MHz. Die Bauteilecharakteristik bezüglich Dämpfung und Phasenverlauf ist aus Abb. 12-11 und Abb. 12-10 ersichtlich.

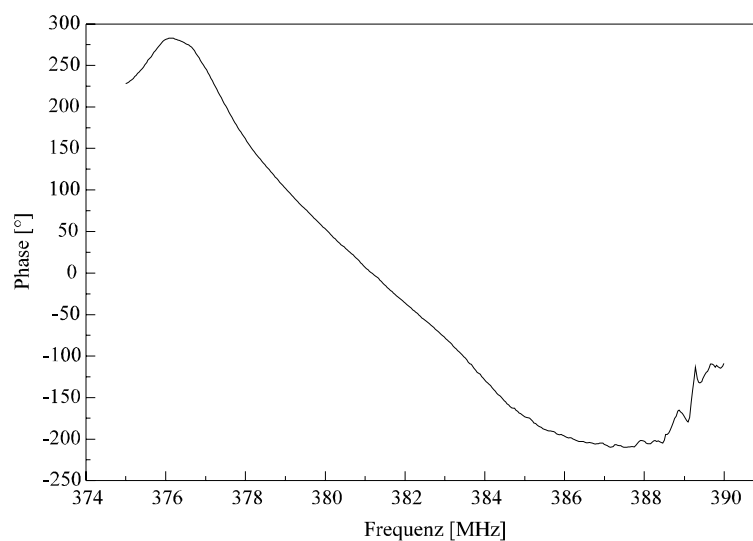


Abb. 12-11: Phasenverlauf eines unbeschichteten Murata-Scherwellen-Bauelements in einem Frequenzbereich von 375 bis 390 MHz

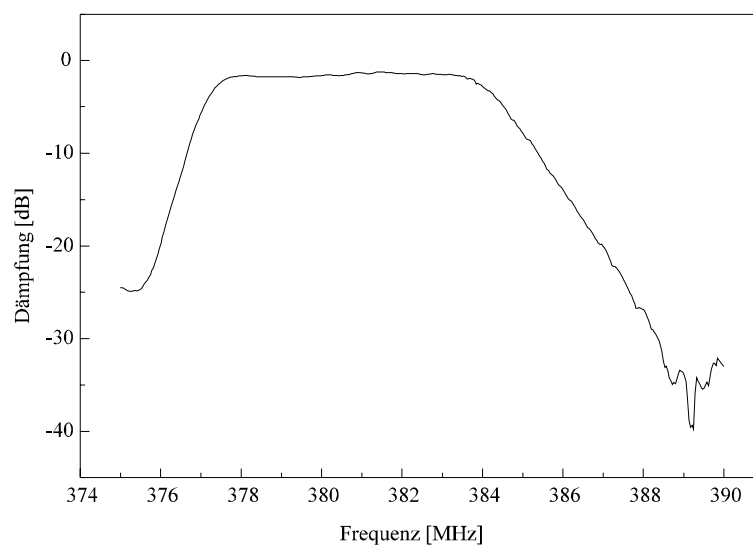


Abb. 12-12: Dämpfungsverlauf eines unbeschichteten Murata-Scherwellen-Bauelements im Frequenzbereich von 375 bis 390 MHz

Zur Untersuchung des Effektes der Sensitivitätssteigerung, der in der Flüssigkeits-Sensorik inzwischen nachgewiesen wurde (bar98), kamen unterschiedlich dick mit Parylen C beschichtete Sensoren zum Einsatz. Zur Stabilisierung der Parylenschicht wurden alle Sensoren im Grobvakuum für 3 Stunden bei 150°C getempert.

Im nachfolgenden Schritt wurden alle Sensoren mit einer dünnen Sorptionspolymerschicht aus PBMA beschichtet. Zur Kontrolle des Love-Wave Effektes wurden auch Sensoren ohne Parylenfilm auf die gleiche Weise mit PBMA behandelt. Die Sorptionsschicht wurde so gering wie möglich gehalten, um die Ausbreitung der Love-Wellen möglichst wenig zu beeinflussen, jedoch ausreichend dick, um Beprobungseffekte messen zu können.

Die auf diese Weise hergestellten Sensoren wurden nacheinander im Wechsel mit 3000 ppm Xylol in N₂ beprobt und mit einem N₂-Strom gespült. Die Phasenkurven beider Zustände wurden mit dem Netzwerk-Analysator aufgezeichnet. Durch Auswertung der Frequenzdifferenzen zwischen den Phasenkurven im beprobten bzw. gespülten Zustand bei einer Phasenlage von -115° wurde das resultierende Signal erhalten.

In einem Diagramm dargestellt (s. Abb. 12-13), wird ein Zusammenhang zwischen den erhaltenen Werten auf Beprobung mit 3000 ppm Xylol und der Filmdicke des Parylens sichtbar.

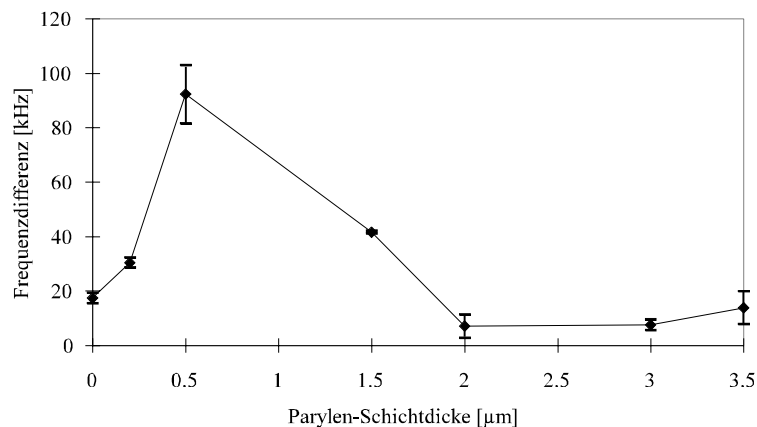


Abb. 12-13: Frequenzänderungen von Love-Wave-Bauteilen mit unterschiedlich dicken Parylenschichten bei Beprobung mit 3000 ppm Xylol in Stickstoff mit PBMA als Sorptionschicht (Mittelwerte aus mind. zwei Messungen).

Aus dem Verlauf des Graphen ist ein Maximum der Sensitivität bei einer Parylenschichtdicke von 0.5 µm zu erkennen. Ein Vergleich mit Messungen in Flüssigkeiten (bar98) zeigt einen ähnlichen Verlauf der Kurve mit einem Maximum ebenfalls bei einer Schichtdicke von 0.5 µm.

Gegenüber den Sensoren, die nur mit PBMA beschichtet wurden (s. Abb. 12-13, 0 µm Parylen), wiesen die Love-Wave-Sensoren mit einem 0.5 µm dicken Parylenfilm und einer PBMA-Sorptionsschicht ein um den Faktor 5.3-fach höheres Signal bei gleicher Xylolkonzentration auf. Diese beachtliche Steigerung der Sensitivität ist noch durch Optimierung von Bauteile- oder Beschichtungsparametern bzw. feinere Abstufung der Schichtdicken verbesserungsfähig.

12.4.9 Einfluß des Parylenfilms auf die Benetzung mit Sorptionspolymeren

Zur Überprüfung des Benetzungsverhaltens von Sorptionspolymeren auf Sensoren, welche mit einer dünnen Parylenschicht versehen wurden, erfolgten entsprechende Vergleichsexperimente mit unbeschichteten Sensoren.

Hierzu wurde auf mehreren unbeschichteten und parylenbeschichteten Sensoren je ein Tropfen (1.5 μl) der gleichen Polymerlösung auf die Oberfläche aufgesetzt und getrocknet. Zum Vergleich der durch die Beschichtung ausgelösten Phasenkurvenänderungen wurden die Bauteile vor und nach der Beschichtung mittels des Netzwerk-Analysators charakterisiert. Die Veränderungen der Phasenkurven eines parylenbeschichteten und eines unbeschichteten Sensors durch die Beschichtung mit dem Sorptionspolymer sind in Abb. 12-14 zusammengefaßt.

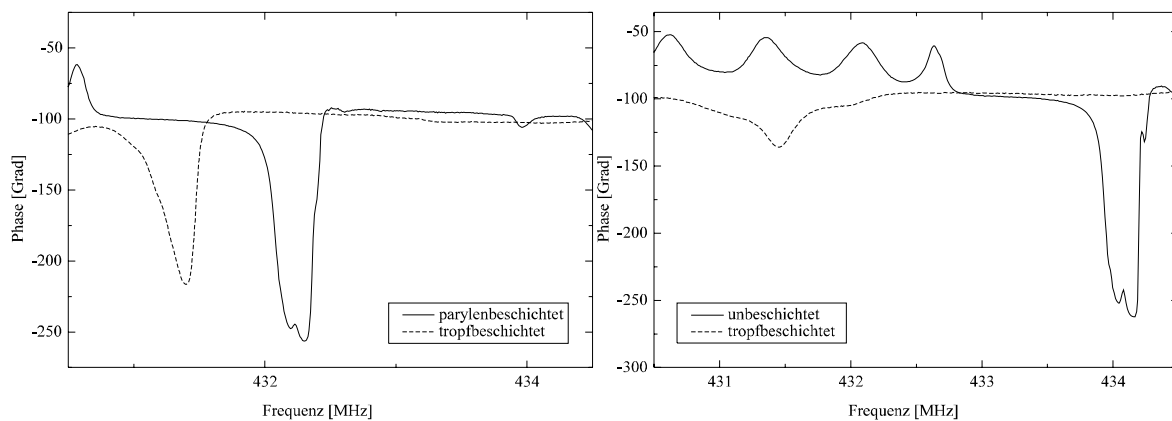


Abb. 12-14: Veränderung der Phasenkurve durch Tropfbeschichtung mit dem Sorptionspolymer Klebstoff Nr. 1. Das linke Diagramm zeigt die Phasenkurven des Sensors mit der Parylen-Zwischenschicht, das rechte Diagramm die des Sensors ohne Zwischenschicht.

Der Vergleich beider Diagramme zeigt ein deutlich besseres Phasenverhalten des mit Parylen vorbehandelten OFW-Sensors. Die nach der Tropfbeschichtung verbleibende Phasenreserve ist erheblich größer. Die geringere Frequenzverschiebung durch die Beschichtung bei gleicher Menge an aufbeschichtetem Polymer ist mit dessen gleichmäßigeren Verteilung auf der Sensoroberfläche zu erklären. Der Vergleich der Mikroskop-Aufnahmen der beiden tropfbeschichteten Sensoren in Abb. 12-15 erklärt den in Abb. 12-14 gefundenen Unterschied der Sensoreigenschaften.

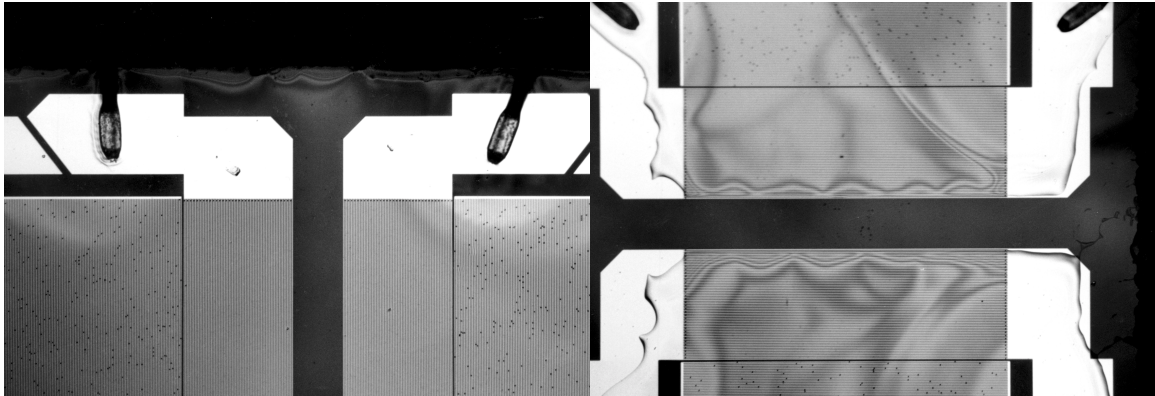


Abb. 12-15: Mikroskop-Fotographien der mit dem Sorptionspolymer Klebstoff Nr.1 tropfbeschichteten OFW-Sensoren. Das linke Bild zeigt die guten Benetzungseigenschaften des parylenbeschichteten Sensors, das rechte die mangelhaften des unbeschichteten Sensors.

In Abb. 12-15 ist im Falle des mit Parylen vorbehandelten Sensors eine exzellente Benetzung der Sensoroberfläche mit dem Sorptionspolymer zu erkennen. Im Vergleich dazu ist das Benetzungsverhalten des unbeschichteten Sensors erheblich schlechter. So ist deutlich zu sehen, daß sich das abgeschiedene Polymer an den Rändern der aktiven IDT-Strukturen sammelt und keine Benetzung der dazwischen liegenden Fläche auftritt. Diese bevorzugt in der Nähe der aktiven Interdigitalstrukturen und damit an der Stelle der größten Masseempfindlichkeit des Sensors stattfindende Ansammlung an Sorptionspolymer simuliert eine größere als die tatsächlich erhaltene Schichtdicke, wie in Abb. 12-14 in der rechten Grafik zu erkennen ist.

Durch eine Wiederholung des Experiments unter Verwendung eines anderen Sorptionspolymers sollte die generelle Verbesserung des Beschichtungsverhaltens parylenbeschichteter OFW-Sensoren gegenüber unbeschichteten Sensoren überprüft werden. Hierzu wurden wieder mehrere Sensoren mit und ohne Parylen-Zwischenschicht mittels eines Tropfens einer Sorptionspolymerlösung ($1.5 \mu\text{l}$, Klebstoff Nr. 5) beschichtet und die dadurch erzeugten Änderungen der Phasenkurven mit dem Netzwerk-Analysator aufgezeichnet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 12-16 zusammengestellt.

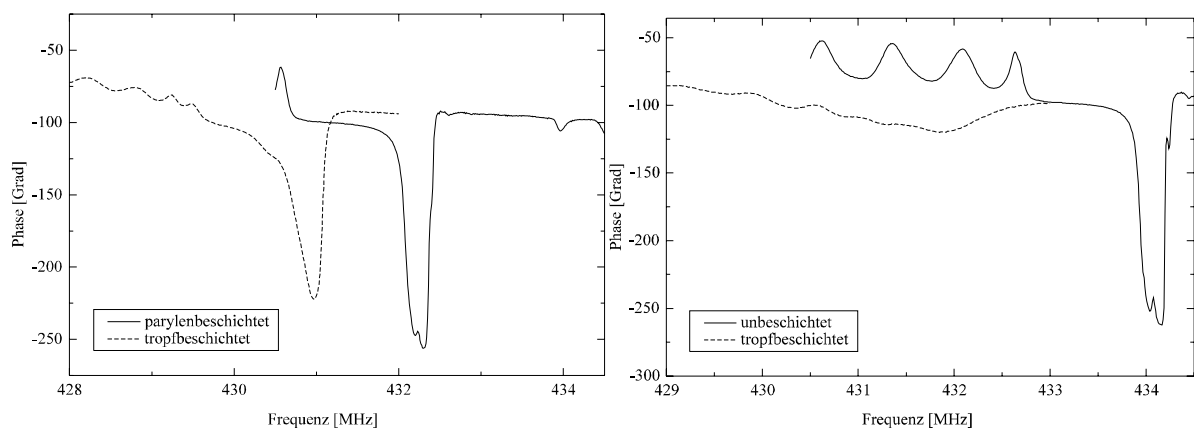


Abb. 12-16: Durch Tropfbeschichtung mit dem Sorptionspolymer Klebstoff Nr. 5 veränderte Phasenkurven. Das linke Bild zeigt einen Sensor mit einer Parylen-Zwischenschicht, das rechte einen unbeschichteten Sensor.

Im Vergleich zu den Phasenkurven der Sensoren des vorigen Experiments erhält man bei Betropfen des unbehandelten Sensors mit diesem Sorptionspolymer einen nicht mehr verwendungsfähigen Sensor. Im Gegensatz dazu verbleibt nach der Tropfbeschichtung des parylenbehandelten Sensors mit diesem Polymer eine beachtliche Phasenreserve. Auch in diesem Fall zeigt die Untersuchung der Sensoren unter dem Mikroskop, daß der vorbehandelte Sensor eine gleichmäßige Beschichtung aufweist, der unbehandelte Sensor jedoch eine Entnetzung der Fläche zwischen beiden aktiven IDT's, welche das Phasenverhalten dieses Sensors erklärt.

12.5 Resultate durch Einsatz von Parylen als polymere Zwischenschicht

Die Ergebnisse, die durch Verwendung des Parylens als eine dünne Zwischenschicht erhalten wurden, lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die Zwischenschicht wirkt als Haftvermittler zwischen der anorganischen Substratoberfläche und dem Sorptionspolymer, indem die Oberflächenenergie des Sensors abgesenkt wird. Dadurch werden einerseits die Benetzungseigenschaften und andererseits das Alterungsverhalten der Sensoren entscheidend verbessert. Es können nun beliebige Sorptionspolymere verwendet werden, ohne Entnetzungseffekte befürchten zu müssen.
- Durch das Aufbringen des Parylenfilms wird eine Diffusionsbarriere für korrosive Stoffe gebildet, die den Sensor vor aggressiven Umwelteinflüssen schützt. Gleichzeitig wird auch der in Kapitel 2.4.3.2 gezeigte Effekt der Signalumkehrung bei Beprobung mit unterschiedlich polaren Analyten verhindert, da der entsprechende Analyt nicht mehr an die Oberfläche des Sensorsubstrates gelangen kann.
- Die Empfindlichkeit von Scherwellen-Sensoren kann durch Ausnutzen des Love-Wellen-Effekts in einer Parylenschicht definierter Dicke um den Faktor fünf bis sechs - nach Optimierung evtl. mehr - erhöht werden.
- Aufgrund der durch die Parylen-Zwischenschicht verbesserten Benetzungseigenschaften können die vorbehandelten Sensoren sogar mittels des einfacheren Tropfverfahrens beschichtet werden.

Die gute Benetzung der vorbehandelten Sensoren und der kaum nachweisbare Alterungseffekt (s. Kap. 12.1.4) ermöglichen eine Beschichtung der Sensoren bis an die kritische Phasenreserve und dadurch das Erreichen einer maximalen Empfindlichkeit des jeweiligen Sensors. Durch das Aufbringen eines dünnen Parylenfilms wird eine gewisse Bauteildämpfung erzeugt und damit die maximal auf den Sensor abscheidbare Menge an Sorptionspolymer verringert. Wie in Abb. 12-8 gezeigt werden konnte, beträgt die durch die Abscheidung des Parylenfilms erzeugte Bauteildämpfung selbst bei Schichtdicken über 100 nm lediglich wenige dB (s. Abb. 12-7). Außerdem wird dies durch das bessere Benetzungsverhalten und damit einer geringeren Schichtdämpfung des Sorptionspolymers, sowie einer erhöhten Sensorstabilität mehr als ausgeglichen.

13 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung und Optimierung eines Verfahrens zur Stabilisierung von polymeren Sorptionsschichten auf OFW-Sensoren. Mittels diesen Verfahrens sollte über eine einfache Beschichtungsprozedur die reproduzierbare Herstellung von empfindlichen und alterungsstabilen Gassensoren ermöglicht werden.

Abweichend von dem üblichen Meßverfahren mittels eines Oszillatorschaltkreises (sti97, bö96) wurde die Verschiebung der Resonanzfrequenz dieser Bauteile durch Beschichtung bzw. Analytbeprobung mittels eines Netzwerk-Analysators bestimmt. Die Verwendung dieses Gerätes ermöglichte die simultane Protokollierung des Phasen- und Dämpfungsverhaltens eines OFW-Sensors in einem einstellbaren Frequenzbereich und dadurch die Beurteilung von phasenabhängigen Einflußgrößen auf das Meßsignal.

Zur reproduzierbaren Beprobung mit unterschiedlichen Analytgasen und automatisierten Messung der Sensorsignale wurde eine Versuchsanlage konzipiert und aufgebaut. Die Umschaltung der Beprobungs- und Spülzyklen des Gasmischturms, die Erfassung der Frequenzverschiebungen des OFW-Sensors und die Auslösung des Startimpulses des für die Referenzanalytik eingesetzten Gaschromatographen erfolgte zentral über einen Steuerrechner mittels eines eigens dazu entwickelten Programmes.

In Voruntersuchungen wurden die Ursachen der bisher nicht beherrschten Alterungseffekte neu beschichteter Sensoren, wie auch nichtreproduzierbares Verhalten auf Beschichtung geklärt. Mittels selektiver Beschichtung von Sensorteilbereichen konnte gezeigt werden, daß ein vollständig beschichteter Sensor am empfindlichsten auf eine Analytbeprobung reagiert.

Durch Vergleich von technischen und speziell aufgereinigten Polyisobutylenen als Sorptionspolymer erfolgte die Untersuchung des Einflusses der Reinheit und der Kettenlängenverteilung auf die Sensorempfindlichkeit. Es zeigten sich kaum meßbare Signalunterschiede auf Beprobung mit unterschiedlichen Analyten. Die im Vergleich besonders geringe Alterung der technisch reinen Polymerschicht befürwortet die Verwendung technischer Polymere als Sensorschichten.

Eine notwendige Voraussetzung zur vergleichenden Untersuchung unterschiedlicher Beschichtungsverfahren bestand im Einsatz von alterungsstabilen Modellsubstanzen. Für diesen Zweck stellten sich physikalisch abbindende Klebstoffe als ideal heraus. Aufgrund ihrer äußerst guten Substratbenetzung und dem kaum nachweisbaren Alterungsverhalten konnte gezeigt werden, daß mittels des Spincoating-Verfahrens die Herstellung von Sensoren mit einer um den Faktor drei bis vier gesteigerten Empfindlichkeit im Vergleich mit der Sprühbeschichtung möglich ist. Die Leistungsfähigkeit von Klebstoffen als Sorptionschichten konnte in einer Anwendungsstudie erfolgreich nachgewiesen werden. In dieser in Kooperation erstellten Studie war der Wasser- bzw. Methanolgehalt einer binären Mischung beider Komponenten für den Einsatz in einer industriellen HPLC-Anlage zu bestimmen.

Der haftverbessernde Effekt einer Plasmareinigung des Sensorsubstrates konnte über eine Messung des Alterungsverhaltens an zwei Sorptionspolymerschichten festgestellt werden.

Die Resultate dieser Voruntersuchungen ergaben, daß ein OFW-Gassensor mit optimalen Eigenschaften durch eine den Sensor vollständig bedeckende und glatte Sorptionsschicht erhalten wird. Es zeigte sich, daß die Alterungseffekte der Sensoren eine Folge der Entnet-

zung des Sensorsubstrates durch den Polymerfilm sind und deswegen durch eine Verbesserung der Benetzungseigenschaften der Sensoroberfläche verhindert werden können.

Zur definierten Einstellung der Oberflächeneigenschaften des OFW-Sensors wurden unterschiedliche Verfahren zur Abscheidung von dünnen organischen Schichten eingesetzt.

Nach Auswahl eines geeigneten Silans erfolgte die in-situ-Beschichtung plasmagereinigter Sensoren. Der Vergleich des Alterungsverhaltens polymerbeschichteter silanisierter und nicht silanisierter Sensoren erbrachte allerdings nicht das erwartete Ergebnis.

Daher erfolgte zur Modifizierung der Oberflächeneigenschaften die Abscheidung dünner haftvermittelnder Polymerfilme aus der Gasphase. Mittels Plasmapolymersation wurden unterschiedliche Polymerschichten auf den Sensoroberflächen abgeschieden, welche auf ihre Verwendbarkeit als benetzungsfördernde Schicht untersucht wurden. Die nachträglich stattfindende Oxidation und eine intrinsische Spannung der Plasmapolymere verhinderten jedoch den Einsatz als haftvermittelnden Polymerfilm.

Die bei Raumtemperatur stattfindende Abscheidung von Parylen aus der Gasphase führte hingegen zur Bildung dünner, gleichmäßiger und spannungsfreier Polymerfilme mit hervorragenden Benetzungseigenschaften. Mittels Charakterisierung des zeitlichen Abscheideverhaltens der Beschichtungsapparatur konnte auf den Sensoren ein Polymerfilm von nur 50 nm Dicke reproduzierbar abgeschieden werden. Die Verwendbarkeit von Parylen als ausgezeichnete haftvermittelnde polymere Zwischenschicht wurde an zwei Sorptionspolymeren erfolgreich nachgewiesen.

Der Einsatz von Parylenfilmen zur Anregung von Love-Wellen bei Scherwellen-Bauelementen wurde für die Verwendung in der OFW-Gassensorik untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß durch Aufbringung einer wellenführenden Beschichtung geeigneter Dicke eine generelle Steigerung der Sensorempfindlichkeit um den Faktor fünf möglich ist.

Als Resultat der Experimente konnte gezeigt werden, daß durch Einsatz eines dünnen Parylenfilms auf der Sensoroberfläche der gewünschte benetzungsverbessernde Effekt für unterschiedliche Sorptionspolymere erzielt werden kann. Darüber hinaus kann eine Korrosionshemmung durch Einsatz der Zwischenschicht festgestellt werden.

Durch Kombination der Abscheidung eines dünnen Parylenfilms auf dem Sensor und anschließender Beschichtung mit Hilfe eines optimierten Spincoating-Verfahrens werden langzeitstabile und empfindliche OFW-Gassensoren erhalten.

14 Literaturverzeichnis

- aka96 Akapo, S.O.; Dimandja, J.D.; Matyska, M.T.; Pesek, J.J.; „Improvement of gas chromatographic performance of cyclic siloxane bonded phases by incorporation of n-alkyl groups“; *Anal. Chem.* 68 (1996) 1954-1959
- ale94 Alexandrova, L.; Salcedo, R.; „Pathway for polymerization of p-xylylenes“; *Polymer-Letchworth* 35 (1994) 21-22
- ami82 D'Amico, A.; Palme, A.; Verona, E.; „Surface acoustic wave hydrogen sensor“; *Sens. Act.* 3 (1982/83) 31-39
- and92 Andle, J.C.; Vetelino, J.F.; Lade, M.W.; McAllister, D.J.; „An acoustic plate mode biosensor“; *Sens. Act.* B8 (1992) 191-198
- ark77 Arkles, B.; „Tailoring surfaces with silanes“; *Chemtech* 7 (1977) 35-48
- aul73 Auld, B.A.; „Acoustic fields and waves in solids“; J. Wiley & Sons Inc.; New York (1973)
- aul76 Auld, B.A.; Gagnepain, J.J.; Tan, M.; „Horizontal shear surface waves on corrugated surfaces“; *Electron. Lett.* 12 (1976) 650-652
- aul79 Auld, B.A.; Yeh, B.H.; „Theory of surface skimming SH wave guidance by a corrugated surface“; *Proc. IEEE Ultrasonics Symp.* (1979) 786-790
- bae92 Baer, R.L.; Flory, C.A.; Tom-Moy, M.; Solomon, D.S.; „STW chemical Sensors“; *Proc. IEEE Ultrasonics Symp.* (1992) 293-298
- bak77 Baker, T.E.; Bagdasarian, S.L.; Fix, G.L.; Judge, J.S.; „Characterization of vapor-deposited Paraxylylene coatings“; *J. Electrochem. Soc.* 124 (1977) 897-900
- bak80 Baker, M.A.; „Plasma cleaning and the removal of carbon from metal surfaces“; *Thin solid films* 69 (1980) 359-368
- bal89 Ballantine, D.S.; Wohltjen, H.; „Surface acoustic wave devices for chemical analysis“; *Anal. Chem.* 61 (1989) 704-715
- bar90 Bartley, D.L.; Dominguez, D.D.; „Elastic effects of polymer coatings on surface acoustic waves“; *Anal. Chem.* 62 (1990) 1649-1656
- bar98 Barié, N.; „Entwicklung eines Verfahrens zur flexiblen Biofunktionalisierung von Oberflächen für die Sensorik mit akustischen Oberflächenwellen-Bauelementen“; Dissertation, Universität Karlsruhe, Institut für Instrumentelle Analytik (1998)
- bar98a Barié, N.; Rapp, M.; Sigrist, H.; Ache, H.J.; „Covalent photolinker-mediated Immobilisation of an intermediate Dextran layer on polymer coated surfaces for Biosensing Applications“; *Biosens. & Bioelectron.* (1998)
- bar98b Barié, N.; Rapp, M.; Ache, H.J.; „UV-crosslinked polysiloxanes as new coating materials for SAW devices with high long-term stability“; *Sens. Act.* B46 (1998) 97-103

- bea78 Beach, W.F.; „A model for the vapor deposition polymerization of p-Xylylene“; *Macromol.* 11 (1978) 72-76
- bec95 Becker, H.; Schickfus, M.; Hunklinger, S.; „A new sensor principle based on the reflection of surface acoustic waves“; 8th Int. Conf. on solid-state Sensors and Actuators (1995) 720-723
- bec95b Beche, E.; Berjoan, R.; Viard, J.; Cros, B.; Durand, J. „XPS and AES characterization of SiN_x:H layers deposited by PECVD on Parylene C. Effects on thermal treatments on Parylene C surfaces and Parylene C/SiN_x:H interlayers“; *Thin Solid films* 258 (1995) 143-150
- bla98 Blackwell, J.; Park, S.Y.; Chvalun, S.N.; Mailyan, K.A.; Pebalk, A.V.; Kardash, I.E.; “A three dimensionally oriented texture for poly(α,α,α',α'-tetrafluoro-p-xylylene)“; *Polym. Preprints* 39 (1998) 892-93
- bod95 Bodenhöfer, K.; Hierlemann, A.; Noetzel, G.; Weimar, U.; Göpel, W.; „Comparison of mass-sensitive devices for gas sensing: bulk acoustic wave and surface acoustic wave transducers“; 8th Int. Conf. on solid-state Sens. and Act. (1995) 728-731
- bod96 Bodenhöfer, K.; Hierlemann, A.; Noetzel, G.; Weimar, U.; Göpel, W.; „Performances of mass-sensitive devices for gas sensing: thickness shear mode and surface acoustic wave transducers“; *Anal. Chem.* 68 (1996) 2210-2218
- böß96 Böß, B.; „Detektion organischer Lösungsmitteldämpfe mit akustischen Oberflächenwellensensoren unter Verwendung chemometrischer Methoden“; Dissertation; Universität Karlsruhe, Institut für Instrumentelle Analytik (1996)
- bre72 Brewis, D.M.; „Adhesion“; *Polymer Science. A materials science handbook*; Ed. Jenkins, A.D.; North Holland Publ. Co., Amsterdam/London (1972) 934-939
- com86 Comyn, J.; „Silane coupling agents“; 269-312; aus: *Structural adhesives: developments in resins and primers*; ed. Kinloch, A.J.; Elsevier Appl. Sci. Publ. London/New York (1986)
- con95 Conrads, H.; „Plasmen“; *Metalloberfläche* 49 (1995) 959-963
- cur80 Curie, M.; Curie, P.; *Bull. Soc. Min. Paris* 3 (1880) 90-93
- dej95 Dejous, C.; Savart, M.; Rebiere, D.; Pistre, J.; „A shear-horizontal acoustic plate mode (SH-APM) sensor for biological media“; *Sens. Act.* B26-27 (1995) 452-456
- dic97 Dickert, F.L.; Forth, P.; Tortschanoff, M.; Bulst, W.E.; Fischerauer, G.; Knauer, U.; „SAW and QMB for chemical sensing“; *IEEE Int. Freq. Cont. Symp.* (1997) 120-123
- dim94 Dimigen, H.; „Plasmaunterstützte Beschichtung: Potential und Zukunft“; *Metalloberfläche* 48 (1994) 678-684
- du96 Du, J.; Harding, G.L.; Ogilvy, J.A.; Dencher, P.R.; Lake, M.; „A study of Love wave acoustic sensors“; *Sens. Act.* A56 (1996) 211-219
- epp97 „Applied technology: Parylene protects airborne electronics“; *Electronic Packaging and Production* 37 (1997) 69-70
- far92 Farnell, G.W.; Adler, E.L.; „Physical Acoustics“; ed. Mason, W.P. and Thurston R.N.; Academic, New York (1972) Vol. IX, p. 35-127

- fin98 Finklea, H.O.; Philippi, M.A.; Lompert, E.; Grate, J.W.; „Highly sorbent films derived from Ni(SCN)₂(4-picoline)₄ for the detection of chlorinated and aromatic hydrocarbons with quartz microbalance sensors“; *Anal. Chem.* 70 (1998) 1268-1276
- fir46 Firestone, F.A.; Frederick, J.A.; *Journal of the Acoustic Society of America*; 18 (1946) 200
- flo87 Flory, C.A.; Baer, R.L.; „STW mode analysis and coupling to interdigital transducers“; *IEEE Ultrasonics Symp. Proc.* (1987) 313-318
- fro84 Fröhlich, H.J.; „*Taschenbuch der Akustik*“; VEB Verlag Technik, Berlin 1984, Band II
- gan97 Ganguli, S.; Agrawal, H.; Wang, B.; McDonald, J.F.; Lu, T.M.; Yang, G.R.; Gill, W.M.; „Improved growth and thermal stability of Parylene films“; *J. Vac. Sci. Technol. A* 15 (6) 1997
- gay95 Gaynor, J.F.; Desu, S.B.; Senkevich, J.J.; „A model for chemical vapor copolymerization of p-xylylenes with vinylic comonomers: order of initiation and reactivity ratios“; *Macromol.* 28 (1995) 7343-7348
- ged94 Geddes, N.J.; Paschinger, E.M.; Furlong, D.N.; Ebara, Y.; Okahata, Y.; Than, K.A.; Edgar, J.A.; „Piezoelectric crystals for the detection of immunoreactions in buffer solutions“; *Sens. Act. B*, 17 (1994) 125-131
- giz97 Gizeli, E.; „Design considerations for the acoustic waveguide biosensor“; *Smart Mater. Struct.* 6 (1997) 700-706
- göp95 Göpel, W.; „*Elektrochemische Sensoren und Sensorsysteme für Gase*“; *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 43 (1995) 318-321
- gor66 Gorham, W.F.; *J. Polym. Sci. A4* (1966) 3027ff.
- gor89 Gorham, W.F.; Niegisch, W.D.; „Xylylene Polymers“; *Encycl. Polym. Sci. Engg.* 17 (1989) 990-1025
- gra88 Grate, J.W.; Snow, A.; Ballantine, D.S.; Wohltjen, H.; Abraham, M.H.; Mc Gill, R.A.; Sasson, P.; „Determination of partition coefficients from surface acoustic wave vapor sensor responses and correlation with gas-liquid chromatographic partition coefficients“; *Anal. Chem.* 60 (1988) 869-875
- gra91 Grate, J.W.; Klusty, M.; *Anal. Chem.* 63 (1991) 1719-1727
- gra92 Grate, J.W.; Klusty, M.; Mc Gill, R.A.; Abraham, M.H.; Whiting, G.; Haftvan, J.A.; „The predominant role of swelling-induced Modulus changes of the sorbent Phase in determining the Responses of Polymer coated Surface Acoustic Wave Vapour Sensors“; *Anal. Chem.* 64 (1992) 610-624
- gra92b Grate, J.W.; McGill, R.A.; Abraham, M.H.; „Chemically selective polymer coatings for acoustic vapour sensors and arrays“; *IEEE Ultrason. Symp.* (1992) 275-279
- gre97 Greiner, A.; „Poly(1,4-xylylene): polymer films by chemical vapour deposition“; *Trends Polym Sci.* 5 (1997) 12-16
- gre97b Greiner, A.; Mang, S.; Schäfer, O.; Simon, P.; „Poly(p-xylylene): synthesis, polymer analogous reactions, and perspectives on structure-property relationships“; *Acta Polymer.* 48 (1997) 1-15

- grü87 Grünwald, H.; „Plasmapolymerisation von Acrylnitril, Propylenoxid und Tributylzinn-Methacrylat“; Dissertation; Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Fakultät für Chemie und Pharmazie (1987)
- grü93 Grünwald, H.; „Umweltfreundliche Feinreinigung mit Niedertemperatur-Plasma“; Jahrbuch Oberflächentechnik 49 (1993) 47-66
- grü94a Grünwald, H.; Stipan, G.; „Plasmareinigen und - vorbehandeln. Entwicklungsstand und Trends, Teil1“; Metalloberfläche 48 (1994) 615-622
- grü94b Grünwald, H.; Stipan, G.; „Plasmareinigen und - vorbehandeln. Entwicklungsstand und Trends, Teil2“; Metalloberfläche 48 (1994) 718-721
- hal85 Halliburton, L.J.; Martin, J.J.; Koehler, D.R.; „Properties of piezoelectric Materials“; Precision Frequency Control, Eds. Gerber, E.A.; Ballato, A.; Academic Press Inc.; Orlando, Florida; 1 (1985)
- har95 Harsányi, G.; „Polymer films in sensor applications: technology, materials, devices and their characteristics“; Technomic Publ. Co. Inc., Lancaster (Pa), USA (1995)
- har96 Harding, G.L.; Du, J.; Dencher, P.R.; Barnett, D.; Howe, E.; „Love wave acoustic immunosensor operating in liquid“; Sens. Act. A61 (1996) 279-286
- hau94 Haueis, R.; Vellekoop, M.J.; Kovacs, G.; Lubking, G.W.; Venema, A.; „A Love wave based oscillator for sensing in liquids“; 5th Int. Meeting on Chemical Sensors, Rome, 1 (1994) 126-129
- her93 Herald, H.; „Sensortechnik - Sensorwirkprinzipien und Sensorsysteme“; Hüthig Buch Verlag Heidelberg (1993)
- hil90 Hill, W.L.; Mitchell, S.M.; „Rewaterproofing agent for the shuttle thermal protection system“; Polym. Mat. Sci. Engg. 62 (1990) 668-672
- hof98 Hofmann, G.; „Photoakustische Untersuchungen zur Tiefenprofilierung und Quantifizierung von Feststoffen unter Verwendung von Continuous- und Step-Scan FT-IR als Aufnahmetechnik“; Dissertation; Universität Karlsruhe; Institut für Instrumentelle Analytik (1998)
- hoy98 Hoyt, A.E.; Ricco, A.J.; Bartholomew, J.W.; Osbourn, G.C.; „SAW-Sensors for the room-temperature measurement of CO₂ and relative humidity“; Anal. Chem. 70 (1998) 2137-2145
- hp92 Service manual HP8753A/B/C Network-Analyzer; Hewlett-Packard Company, Edition 3 (1992)
- hua97 Huang, X.; Wirth, M.J.; „Surface-initiated radical polymerization on porous silica“; Anal. Chem. 69 (1997) 4577-4580
- hum96 Humphrey, B.; „Safeguarding electronic position sensors with vacuum-deposited parylene conformal coating“; Sensors 7 (1996) 33-34
- ish78 Ishida, H.; Koenig, J.L.; „The reinforcement mechanism of fiber-glass reinforced plastics under wet conditions: a review“; Polym. Engg. Sci. 18 (1978) 128-145
- ivi73 Ivin, K.J.; „zur Thermodynamik von Additionspolymerisationsprozessen“; Angew. Chem. 85 (1973) 533-541

- joh93 Johnson, R.E.; Ford, D.I.; „Stability and reactivity of Dimethylethoxysilane“; 164-180; aus: Chemically modified surfaces; eds. Pesek;J.J.;Leigh,I.E.; Royal Society of Chemistry (1993)
- jos82 Josse, F.; Lee, D.L.; „Analysis of the excitation interaction and detection of bulk and surface acoustic waves on piezoelectric substrates“; IEEE Trans. Sonics Ultrason., SU-29 (1982) 261-273
- jos85 Josse, F.; Vetelino, J.F.; Soluch, W.; Andle, J.C.; „On the reflection of bulk acoustic waves in rotated Y-cut quartz“; Ultrason. Symp. (1985) 319-324
- jos88 Josse, F.; Shana, Z.A.; „Analysis of shear horizontal surface waves at the boundary between a piezoelectric crystal and a viscous fluid medium“; J. Acoust. Soc. Am. 84 (1988) 978-984
- kim97 Kim, S.R.; Kim, J.D.; Kyung, H.C.; Chang, Y.H.; „NO₂-sensing properties of octa(2-ethylhexyloxy) metallophthalocyanine LB films using quartz-crystal microbalance“ Sens. Act. B40 (1997) 39-45
- kin64 King, W.H.; Anal. Chem. 36 (1964) 1735-1739
- kob93 Kobayashi, H.; „Surface treatment of fumed silica with oligodimethylsiloxane- α,ω -diol“; J. Coll. Interf. Sci. 156 (1993) 294-298
- koc96 Kochkin, V.F.; Dobrusina, S.A.; Semenov, Y.A.; „Setup for gas-phase polymerization of p-Xylylene on books“; Rus. J. Appl. Chem. 69 (1996) 930-931
- kon92 Konuma, M; „Film deposition by plasma techniques“; Springer Verlag, Berlin (1992)
- kon93 Kondoh, J.; Shiokawa, S.; „A liquid sensor based on a shear horizontal SAW device“; Electron. Comm. in Japan, 76 (1993) 69-82
- kov94 Kovacs, G.; Vellekoop, M.J.; Haueis, R.; Lubking, G.W.; Venema, A.; „A Love wave sensor for (bio)chemical sensing in liquids“; Sens. Act. A43 (1994) 38-43
- kre91 Krevel, B.; „Neuronale Netze und Mikrosystemtechnik“; KfK-Nachr. 29 (1991) 158-164
- kur94 Kurosawa, S.; Kamo, N.; Arimura, T.; Sekiya, A.; Horikawa, Y.; Kurita, T.; Tasaka, S.; Inagaki, N.; „Plasma-polymerized fluorinated membrane similar to Nafion and its use as a membrane electrode for lipophilic cations“; J. Jpn. Oil Chem. Soc. 43 (1994) 1007-1010
- kur96 Dipl. Ing. S. Kurp; Siemens München; persönliche Mitteilung, 1996
- lew77 Lewis, M.; „Surface skimming bulk waves“; Proc. IEEE Ultrasonics Symp. (1977) 744-752
- lie89 Liebel, G.; „Niederdruckplasmabehandlung zur Reinigung und Modifizierung von Kunststoffoberflächen“; Stromlose Beschichtung von Metall, Kunststoff, Glas und Keramik; Lenze,E.G Verlag (1989)
- lie93 Liebel, G.; Möhl, W.; „Trockenes Entfetten und Aktivieren mit Niederdruckplasma“; Kunststoffberater 10 (1993) 16-20
- lip81 Lippmann, G.; Ann. de Chim. et de Phys. 24 (1881) 145

- lip94 Lipinski, M.; „Plasmapolymerisation von Ethen, von Octafluorocyclobutan und von Gemischen dieser Gase mit Wasser oder Ammoniak zur Herstellung von Ionenaustauschermembranen“; Fortschrittsberichte VDI Nr. 364 (1994)
- lop97 Lopez-Avila, V.; Hill, H.H.; „Field analytical chemistry“; Anal. Chem. 69 (1997) 289R-305R
- lov11 Love, A.E.H.; „Some problems of geodynamics“; Cambridge University Press, London (1991)
- lu95 Lu, C.J.; Shih, J.S.; „Detection of polar organic vapours with piezoelectric crystals coated with crown ethers“; Anal. Chim. Act. 306 (1995) 129-137
- mar89 Martin, S.J.; Ricco, A.J.; Niemczyk, T.M.; Frye, G.C.; „Characterization of SH acoustic plate mode liquid sensors“; Sens. Act. 20 (1989) 253-268
- mas64 Mason, W.P.; „Use of piezoelectric crystals and mechanical resonators in filters and oscillators“; Physical acoustics, 1A (1964)
- mat96 Matsuura, K.; Ebara, Y.; Okahata, Y.; „Guest selective adsorption from the gas phase onto a functional self-assembled monolayer immobilized on a super-sensitive quartz-crystal microbalance“; Thin Solid Films 273 (1996) 61-65
- mau95 Mauder, A.; „SAW gas sensors: comparison between delay line and two port resonator“; Sens. Act.; B26-27 (1995) 187-190
- may97 Mayer, J.M.; „Untersuchungen zur Entwicklung und Optimierung von integriert-optischen Evaneszent-Feld-Absorptionssensoren zur quantitativen Bestimmung organischer Substanzen in Wasser“; Dissertation, Universität Karlsruhe, Institut für Instrumentelle Analytik (1997)
- mcg94 McGill, R.A.; Abraham, M.H.; Grate, J.W.; „Choosing polymer coatings for chemical sensors“; Chemtech 24/9 (1994) 27-37
- mer95 Mertz, K.; „Plasma- und Galvanotechnik“; Metalloberfläche 49 (1995) 704-706
- met95 „Plasmareinigen im großen Stil“; Metalloberfläche 49 (1995) 702
- möh91 Möhl, W.; „Kunststoffoberflächen im Niederdruckplasma vorbehandeln“; Metalloberfläche 45 (1991) 205ff.
- moo95 Moore, L.W.; Springer, K.N.; Shi, J.X.; Yang, X.; Swanson, B.I.; Li, D.Q.; „surface acoustic wave chemical microsensors based on covalently bound self-assembled host monolayers“; Adv. Mater. 7 (1995) 729-731
- mor98 Mordelt, G.; Heim, P.; „Parylene: High-Tech-Beschichtung der Zukunft“; Metalloberfläche 52 (1998) 368-371
- mun86 Munkholm, C.; Walt, D.R.; Milanovich, F.P.; Klainer, S.M.; „Polymer modifications of fiber optic chemical sensors as a method of enhancing fluorescence signal for pH-measurement“; Anal. Chem. 58 (1986) 1427-1430
- nar97 Nara, A.; Itoh, H.; „Low dielectric constant insulator formed by downstream plasma CVD at room temperature using TMS/O₂“; Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) 1477-1480
- nie67 Niegisch, W.D.; „Molecular orientation in poly-p-xylylene films“; J. Appl. Phys. 38 (1967) 4110-4117

- nie94 Niebuhr, J.; Lindner, G.; „Physikalische Meßtechnik mit Sensoren“; R. Oldenbourg Verlag, 1994
- nom92 Nomura, T.; Yasuda, T.; Furukawa, S.; „liquid sensor using two-port surface acoustic wave resonator“; Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1992) 78-81
- nom93 Nomura, T.; Yasuda, T.; Furukawa, S.; „surface acoustic wave liquid sensors based on one-port resonator“; Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 2372-2375
- oeh95 Oehr, C.; Vohrer, V.; „Plasmafeinreinigen: Perspektiven“; Metalloberfläche 49 (1995) 22-26
- pla97 Bedienungsanleitung Plasma-Prozessor 300-E; Technics Plasma GmbH, Kirchheim
- plu70 Plueddemann, E.P.; „Adhesion through silane coupling agents“; J. Adhes. 2 (1970) 184-201
- pro82 Probst, J.; „Gasphasen-Polymerisation von Monomeren mit C,C-Doppelbindungen“; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, G. Thieme Verlag, Stuttgart/New York, 4. Erw. Aufl. (1982), Band E20/1, 352-354
- rad85 Radzig, A.A.; Smirnov, B.M.; „Reference Data on Atoms, Molecules and Ions“; Springer Verlag, Berlin (1985)
- rap91 Rapp, M.; „Chemische Sensorik mit akustischen Oberflächenwellen“; Dissertation, Universität Heidelberg, Institut für Angewandte Physik II (1991)
- rap95 Rapp, M.; Barié, N.; Stier, S.; Ache, H.J.; „Optimization of an analytical SAW microsystem for organic gas detection“; Proc. IEEE Ultrason. Symp. (1995) 477-480
- ray85 Lord Rayleigh; „On waves propagated along the plane surface of an elastic solid“; Proc. London Math. Soc. Proc.; 17 (1885) 4
- rei98 Reibel, J.; Stier, S.; Voigt, A.; Rapp, M.; „Influence of phase position on the performance of chemical sensors based on SAW device oscillators“; Anal. Chem. 70 (1998) 5190-5197
- rez89 Rezqui, N.; Alder, J.F.; „An RF-oscillator for 158 MHz surface acoustic wave sensors (SAWS)“; Anal. Proc. 26 (1989) 46-48
- ric85 Ricco, A.J.; Martin, S.J.; Zipperian, T.; „surface acoustic wave gas sensor based on film conductivity changes“; Sens. Act. 8 (1985) 319-333
- röm95 Römpp Chemie Lexikon; Hrsg. Falbe, J.; Regitz, M.; Stuttgart/New York; Georg Thieme Verlag; 9. erw. und Neubearb. Aufl. (1995)
- sac83 Sachdev, K.G.; Sachdev, H.S.; „Characterization of plasma-deposited organosilicon thin films“; Thin Solid Films 107 (1983) 245-250
- sau59 Sauerbrey, G.; „Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung“; Z. Phys. 155 (1959) 206-222
- sie98 Siemens; Datenblatt zu R2632
- smi95 Smith, J.H.; Senturia, S.D.; „Self consistent temperature compensation for resonant sensors with application to quartz bulk acoustic wave sensors“; 8th Int. Conf. on solid-state Sensors and Actuators (1995) 724-727

- spi69 Spivac, M.A.; Ferrante, G.; „Determination of the water vapour permeability and continuity of ultrathin Parylene membranes“; J. Electrochem. Soc.; 116 (1969) 1592-1594
- sti97 Stier, S.; „Grundlegende Untersuchungen zum Verhalten von chemischen Sensoren auf der Basis akustischer Oberflächenwellen und Einsatz zur Detektion komplexer flüchtiger organischer Stoffgemische“; Dissertation; Universität Karlsruhe, Institut für Instrumentelle Analytik (1997)
- sti97b Stipan, G.; „Plasmareinigen in der Zulieferindustrie“; Metalloberfläche 51 (1997) 19-20
- sto93 Stone, D.C.; Thompson, M.; „Interdigital capacitance and surface acoustic wave sensors“ Anal. Chem. 65 (1993) 352-362
- str89 Strohmeier, B.R.; „the Effects of O₂-plasma treatments on the surface composition and wettability of cold-rolled aluminum foil“; J. Vac. Sci. Technol. A7 (1989) 3238-3245
- stü95 Stürmer, W.; Stipan, G.; Trodler, V.; „Automobilzulieferer setzt auf Plasma“; Metalloberfläche 49 (1995) 768-770
- sut98 Sutcliffe, R.; Lee, W.W.; Gaynor, J.F.; Luttmmer, J.D.; Martini, D.; Kelber, J.; Plano, M.A.; „Characterization and aluminum metallization of a Parylene AF-4 surface“; Appl. Surf. Sci. 126 (1998) 43-56
- szw47 Szwarc, M.; Discuss. Faraday Soc. 2 (1947) 46ff.
- tan94 Tanioka, A.; Fukushima, N.; Hasegawa, K.; Miyasaka, K.; Takahashi, N.; „Permeation of gases across the poly(chloro-p-xylylene) membrane“; J. Appl. Polym. Sci. 54 (1994) 219-230
- thi97 Thiagarajan, S.; Martin, R.W.; Proctor, A.; Yayawadana, I.; Silverstein, F.; „Dual layer matching (20MHz) piezoelectric transducers with glass and Parylene“; IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Contr. 44 (1997) 1172-1174
- tho86 Thompson, M.; Auld, B.A.; „Surface transverse wave propagation under metal strip gratings“; Proc. IEEE Ultrasonics Symp. (1986) 261-266
- ull92 Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Hrsg. Gerhartz, W.; Elvers, B.; Verlag Chemie (VCH), Weinheim, Basel, Cambridge, New York, 4. Auflage, (1992), Band 15, 423-426
- wen89 Wenzel, S.W.; White, R.M.; „Analytical comparison of the sensitivities of bulk-wave, surface-wave, and flexural plate-wave ultrasonic gravimetric sensors“; Appl. Phys. Lett. 54 (1989) 1976-1978
- wes98 Wessa, T.; Küppers, S.; Mann, G.; Rapp, M.; „Sensorik und Prozeß-GC bei der Quantifizierung von Lösemitteln“; GIT Lab. 6 (1998) 574-579
- whi65 White, R.M.; Volltmer, F.W.; Appl. Phys. Lett. 7 (1965) 314-324
- whi70 White, R.M.; „Surface elastic waves“; Proc. IEEE, Vol.58, No.8 (1970)
- whi87 White, R.M.; Wicher, P.J.; Wenzel, S.W.; Zellers, E.T.; IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control, UFFFC-34 (1987) 162-171

- wic78 Wickleder, K.H.; Poll, H.U.; Tiller, H.J.; „Organische Festkörper und organische dünne Schichten“; Akad. Verlagsges. Geest&Portig K.G., Leipzig (1978)
- wil81 Wilcox, J.Z.; Yen, K.H.; „Shear horizontal surface waves on rotated Y-cut quartz“; IEEE Trans. Sonics Ultrason., SU-28 (1981) 449-454
- wil98 Wild, C.; „CVD-Diamantscheiben für optische und thermische Anwendungen“; Vortrag im Forschungszentrum Karlsruhe (27.11.1998); Fraunhofer Institut für Angewandte Festkörperphysik, Freiburg
- woh79 Wohltjen, H.; Dessy, R.; „Surface acoustic wave probe for chemical analysis“; Anal. Chem. 51 (1979) 1458-1464
- woh87 Wohltjen, H.; Snow, A.W.; Barger, W.R.; Ballantine, D.S.; „Trace chemical vapour detection using SAW delay line oscillators“; IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control; UFFFC-34 (1987) 172-178
- wu95 Wu, P.K.; Yang, G.R.; McDonald, J.F.; Lu, T.M.; „Surface reaction and stability of Parylene N and F thin films at elevated temperatures“; J. Electron. Mat. 24 (1995) 53-58
- wu97 Wu, P.K.; Yang, G.R.; You, L.; Mathur, A.; Coccoziello, A.; Lang, C.I.; Moore, J.A.; Lu, T.M.; „Deposition of high purity parylene-F using low pressure temperature chemical vapor deposition“; J. Electron. Mat. 26 (1997) 949-953
- yam79 Yamanouchi, K.; „Temperature dependance of Rayleigh waves and piezoelectric leaky surface waves“; Wave Electronics; 3 (1979)
- yan96 Yang, G.R.; Mathur, D.; Wu, X.M.; Dabral, S.; McDonald, J.F.; Lu, T.M.; „Microstructures of Parylene-N thin films and the effect on copper diffusion“; J. Electron. Mat. 25 (1996) 1778-1783
- yan97 Yang, G.R.; Zhao, Y.P.; Neiryneck, J.M.; Murarka, S.P.; Gutmann, R.J.; „Chemical-mechanical polishing of Parylene N and Benzocyclobutene films“; J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 3249-3255
- yan97b Yang, G.R.; Zhao, Y.P.; Neiryneck, J.M.; Murarka, S.P.; Gutmann, R.J.; „Chemical-mechanical polishing of Parylene-N films: Evaluation by x-ray photoelectron spectroscopy and atomic force microscopy“; J. Electron. Mat. 26 (1997) 935-940
- yan98 Yang, G.R.; Ganguli, S.; Karcz, J.; Gill, W.N.; Lu, T.M.; „High deposition rate parylene films“; J. Cryst. Growth 183 (1998) 385-390
- yas85 Yasuda, H.; „Plasma polymerization“; Academic Press Inc. (1985)
- yas96 Yasuda, H.; Chun, B.H.; Cho, D.L.; Lin, T.J.; Yang, D.J.; Antonelli, J.A.; „Morphology of phosphate layer investigated by vacuum depositing a Parylene C film“; Corros. Sci. 52 (1996) 584-591
- yas96b Yasuda, H.; Chun, B.H.; Cho, D.L.; Lin, T.J.; Yang, D.J.; Antonelli, J.A.; „Interface-engineered Parylene C coating for corrosion protection of cold-rolled steel“; Corros. Sci. 52 (1996) 169-176
- yeu78 Yeung, P.; Broutman, L.J.; „The effect of glass-resin interface strength on the impact strength of fiber reinforced plastics“; Polym. Engg. Sci. 18 (1978) 62-72

- you94 You, L.; Yang, G.R.; Knorr, D.B.; McDonald, J.F.; Lu, T.M.; „Texture of vapor deposited parylene thin films“; Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 2812-2814
- yuq94 Yuquan, C.; Wuming, Z.; Guang, L; „SAW gas sensor with copper tertrasulphonated phthalocyanine film“; Sens. Act. B 20 (1994) 247-249
- zan97 Zander, H.; „Plasma-Reinigung für eine sichere Diagnose“; Metalloberfläche 51 (1997) 243-244
- zel95 Zellers, E.T.; Batterman; S.A.; Mingwei, H.; Patrash, S.J.; „Optimal coating selection for the analysis of organic vapour mixtures with polymer-coated surface acoustic wave sensor arrays“; Anal. Chem. 67 (1995) 1092-1106
- zha95 Zhang, X.; Dabral, S.; Chiang, C.; McDonald, J.F.; Wang,B.; „Crystallinity properties of parylene-N affecting its use as an ILD in submicron integrated circuit technology“; Thin Solid Films 270 (1995) 508-511
- zho95 Zhou, R.; Weimar, U.; Schierbaum, K.D.; Geckeler, K.E.; Göpel, W.; “silicon containing monomers, oligomers and polymers as sensitive coatings for the detection of organic solvent vapours“; Sens. Act., B26-27 (1995) 121-125

15 Anhang

15.1 Herstellerverzeichnis und Spezifikationen

15.1.1 Meßgeräte

Netzwerk-Analysator	HP 8753C	Hewlett-Packard
S-Parameter Test Set	HP 85046A	Hewlett-Packard
GPIB-Schnittstellenkarte	GPIB-PC II/IIA	National Instruments
OFW-Sensorarray	SAGAS-PC	Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Instrumentelle Analytik

15.1.2 Gaschromatograph

Gerät:	Perkin Elmer Autosystem GC	
Detektor:	Flammenionisationsdetektor und Wärmeleitfähigkeitsdetektor	
Detektortemperaturen:	250°C FID, 100°C WLD	
Trennsäulen:	PE Type 2 (Methyl-5%-Phenylsiloxan), Länge 25 m, Durchmesser 0.53 mm, Filmdicke 5 µm und HP INNOWAX (vernetztes Polyethylenglykol), Länge 30 m, Durchmesser 0.53 mm, Filmdicke 1 µm	
Säulenvordruck:	9.6 psi	
Ofen:	100°C, isotherm	
Injektion:	150 µl über Probenschleife des 6-Wege-Ventils	

15.1.3 Schichtdickenmeßgeräte

Lichtmikroskop:	Axiotech 100D	Zeiss
Profilometer:	Tencor P2	Tencor, USA

15.1.4 Beschichtungsapparaturen

Sprühbeschichter:	XY3000	Biodot, UK
Spincoater:	P6000	Integrated Technologies, USA
Plasmapolymerisation	PDC-32G	Harrick, USA
Parylenbeschichtung:	Labcoater1	Specialty Coating Systems (SCS), USA

15.1.5 Sonstiges

Vakuumschrank	FVT-420 K	Heraeus
---------------	-----------	---------

15.2 Meßwerterfassung

Die Software hat die Aufgabe, das Ventil des Gasmischturms zwischen Beprobung und Spülen umzuschalten, den Startimpuls für die Referenzmessung mit dem GC auszulösen und die Meßdaten des Netzwerk-Analysators über eine GPIB-Schnittstelle einzulesen und zu speichern.

15.2.1 Hardware-Anforderungen

Folgende Hardwarekomponenten sind zur Meßwerterfassung notwendig:

PC (ab 386DX25, min. 8MB RAM, DOS 6.22, GPIB-Schnittstelle),

Netzwerk-Analysator (HP 8753C, über GPIB-Schnittstelle mit PC verbunden)

15.2.2 Bedienungselemente

Abb. 15-1 zeigt das Fenster, das bei Ausführung des Programms erscheint. Das Programm ermöglicht zwei unterschiedliche Meßverfahren:

1. Automatisches Beprobieren/Spülen des OFW-Sensors mit Erfassung der Meßwerte des Netzwerk-Analysators und optionaler Auslösung eines Startimpulses für den Gaschromatographen zur Referenzanalytik.
2. Messung der Phasen- bzw. Dämpfungskurve eines zu charakterisierenden OFW-Sensors.

Zur besseren Orientierung wurden die Eingabemasken beider Meßverfahren räumlich getrennt.

In der Tabelle werden alle auf der Bildschirmoberfläche befindlichen Text- und Eingabefelder beider Programmteile nacheinander von oben nach unten beschrieben.



Abb. 15-1: Ansicht der Eingabemaske (panel3) des Steuerprogramms Seed1.bas. Die vom Programm vorgegebenen Standardwerte sind eingetragen.

A) Automatische Meßwerterfassung

Element	Funktion
Loops	Einstellung der Anzahl der Meßzyklen. Vorgabe: 3 Zyklen
Begasen	Eingabe der Beprobungszeit in Sekunden. Vorgabe: 120 s.
Spuelen	Eingabe der Spülzeit in Sekunden. Vorgabe: 240 s.
Dateiname	Angabe des Dateinamens (Erweiterung .dat wird automatisch beim Speichern angefügt). Eingabe von 5 Zeichen, 3 Zeichen sind für die Indizierung der Messung (000, 001, 002, etc.) reserviert.
Messen	Auslösen der Meßprozedur
GCstart	Wahlschalter zwischen Auslösen des Startimpulses oder Ausschalten der Funktion. Vorgabe: Ausgeschaltet
GCtrigger	Zeit zwischen Start des Meßzyklus' und Auslösung des optionalen Startimpulses für den GC
Messung beendet	Optische Anzeige der Beendigung der Meßprozedur

Tab. 15-1: Text- und Eingabefelder der automatischen Meßwerterfassung. Der Ablaufstatus (Beprobieren, Spülen, Startimpuls, Ende der Meßprozedur) wird durch farbige Signale, die Zeit bis zur nächsten Meßwerterfassung durch einen senkrechten anwachsenden Balken optisch angezeigt.

B) Einzelmessung

Element	Funktion
Einzelmessung	Auslösen der Messung
Datei	Angabe des Dateinamens (Erweiterung .dat wird beim Speichern automatisch angefügt)
Meßkanal	bisher nicht implementierte Einstellung des Meßkanals. Wahl zwischen Messung der Phase, Dämpfung, bzw. Erfassung beider Kurvenverläufe.
Quit	Beendigung des Meßprogramms

Tab. 15-2: Text- und Eingabefelder der Einzelmessung.**15.2.3 Programm zur Meßwerterfassung**

Programmiersprache: LabWindows (Test Team Plus DM 120086).

```

rem ***** Steuerprogramm Seed1 *****
rem ***** TIMER - Variable wird um *****
rem ***** 23:59 <-> 0:00 zurückgesetzt *****
rem ***** daher keine Nachtmessung *****

rem ***** Variablendeklaration *****
DIM SHARED zahl%
dim shared incr as string * 4
dim dnam as string * 16
dim file as string * 6
dim datei as string * 9
dname$ = "c:\\"
raus% = 0
zahl% = 0
zyklen% = 0
tProbe# = 0
tSpuel# = 0
zaehl% = 0
begas% = 0
spuel% = 0
raus% = 0
dummy# = 0
tProbeint% = 0
tSpuelint% = 0
zeit# = 0
setvent% = 128
vent% = 0
setgc% = 1
gcon% = 0
gctrig% = 0
gcrun% = 0
zal% = 0

out 888,0

REM $INCLUDE: 'C:\LW\napanel3.inc'
ret% = OpenInterfaceManager%
panell% = LoadPanel ("napanel3.uir",SCR)
ret% = DisplayPanel(panell%)

```



```

rem ***** startimpuls für den GC *****
SUB gcrun(vent%)

    out 888, 129
    ret% = SetCtrlVal (panell%, SCR.gc, 1)
    for b = 1 to 1000
    next b
    ret% = SetCtrlVal (panell%, SCR.gc, 0)
    out 888, 128
END SUB

WHILE raus% = 0
    rem *** Abfrage des User-Interfaces ***
    rem *** allgemeine Erklärung: Get = abholen, Set = übergeben eines Wertes
    rem *** panell% = Name des User-Interfaces
    rem *** SCR.loop = SCR.-Extension + Name der übergebenen Variablen
    rem *** zyklen% = Name der Variablen, die den Wert von SCR.loop bekommt

    ret% = GetUserEvent (1,panell%,ctrl%)
    ret% = GetCtrlVal (panell%, SCR.loop, zyklen%)
    ret% = GetCtrlVal (panell%, SCR.tProbe, tProbeint%)
    ret% = GetCtrlVal (panell%, SCR.tSpuel, tSpuelint%)
    ret% = GetCtrlVal (panell%, SCR.File, file$)
    ret% = GetCtrlVal (panell%, SCR.Datei, datei$)
    ret% = GetCtrlVal (panell%, SCR.GCTRIG, gctrig%)
    ret% = GetCtrlVal (panell%, SCR.GCON, gcon%)

rem ***** TypKonvertierung *****
tProbe# = tProbeint%
tSpuel# = tSpuelint%
factp# = tProbe#/100
facts# = tSpuel#/100
Rem ***** CASE - Schleife *****

    SELECT CASE ctrl%

        CASE SCR.start
            rem *** Einzelmessung ***

            ret% = SetCtrlVal (panell%, SCR.raus, 0)
            rem *** Aufbau des FilenamensStrings ***
            n% = fmt (dnam$, "%s<%s%s%s", dname$, datei$, ".dat")
            rem *** Messung ***
            ret% = hp8753c.init (16, 1, 0, NA1%)

            rem *** single sweep ***
            ret% = hp8753c.conf.trig (NA1%, 1, 16, 0)
            ret% = hp8753c.util.write.text.to.scr (NA1%, "Single Scan")

            ret% = hp8753c.exec.restart.meas (NA1%)
            ret% = hp8753c.data.trans.to.file (NA1%, dnam$, "x",
            "Einzelmessung", "No x", 6)

            rem *** Messung beendet, Umschaltung nach Continuous Sweep***
            ret% = SetCtrlVal (panell%, SCR.raus, 1)
            ret% = hp8753c.conf.trig (NA1%, 3, 16, 0)
            ret% = hp8753c.util.write.text.to.scr (NA1%, "Continuous Scan")

        CASE SCR.quit
            raus% = 1
rem    *** Programm ende *****

            CASE SCR.messen
                zahl% = 0
rem    *** MesszeitErfassung ***
                zeit# = timer

```

```

rem *****

    ret% = SetCtrlVal (panell%, SCR.raus, 0)
rem *** Aufbau des FilenamenStrings ***
    n% = fmt (incr$, "%s<%i", zahl%)
    n% = fmt (dnam$, "%s<%s%s%s%s", dname$, file$, incr$, ".dat")
rem *** Messung ***
    ret% = hp8753c.init (16, 1, 0, NA1%)

rem *** single sweep ***
ret% = hp8753c.conf.trig (NA1%, 1, 16, 0)
ret% = hp8753c.util.write.text.to.scr (NA1%, "Single Scan")
rem ** ret% = hp8753c.util.disp.title (16, "Single Sweep")

    ret% = hp8753c.exec.restart.meas (NA1%)
    ret% = hp8753c.data.trans.to.file (NA1%, dnam$, "No Name",
"Bezugsmessung", "No Comments", 6)
    zahl% = zahl%+1

for zaehl% = 1 to zyklen%
    ret% = SetCtrlVal (panell%, SCR.zaehl, zaehl%)
    rem **** Beprobung ****
        vent% = 128

        out 888,vent%

        ret% = SetCtrlVal (panell%, SCR.begas, 1)
        ret% = SetCtrlVal (panell%, SCR.spuel, 0)
    rem *** Probezeitschleife tProbe ***
dummy# = timer
while dummy# + tprobe# - 1.0 > timer
    diff% = timer - dummy#
    scal# = diff%/factp#
    ret% = SetCtrlVal (panell%, SCR.scala, scal#)
    zal% = timer - zeit#
    ret% = SetCtrlVal (panell%, SCR.zeit, zal% )
    if timer - zeit# > gctrig% then
        if gcon% = 1 then
            call gcrun(vent%)
            gcon% = 0
        endif
    endif
endif

wend

    rem *** Aufbau des FilenamenStrings
        n% = fmt (incr$, "%s<%i", zahl%)
        n% = fmt (dnam$, "%s<%s%s%s%s", dname$, file$, incr$, ".dat")
    rem *** Messung ***

    ret% = hp8753c.exec.restart.meas (NA1%)
    ret% = hp8753c.data.trans.to.file (NA1%, dnam$, "No Name",
"Beprobung", "No Comments", 6)

    zahl% = zahl%+1
    rem **** Spuelen ****
        vent% = 0

        out 888,vent%
        ret% = SetCtrlVal (panell%, SCR.begas, 0)
        ret% = SetCtrlVal (panell%, SCR.spuel, 1)

    rem *** Spuelzeitschleife tSpuel ***
dummy# = timer
while dummy# + tspuel# - 1.0 > timer
    diff% = timer - dummy#

```

```

    scal# = diff%/facts#
    ret% = SetCtrlVal (panell%, SCR.scala, scal#)

wend
    rem *** Aufbau des FilenamensStrings ***
    n% = fmt (incr$, "%s<%i", zahl%)
    n% = fmt (dnam$, "%s<%s%s%s%s", dname$, file$, incr$,
".dat")
    rem *** Messung ***

    ret% = hp8753c.exec.restart.meas (NA1%)
    ret% = hp8753c.data.trans.to.file (NA1%, dnam$, "No Name",
"Spuelen", "No Comments", 6)

    zahl% = zahl%+1

    next zaehl%
    rem *** Messung beendet, Umschaltung nach Continuous Sweep***
    ret% = SetCtrlVal (panell%, SCR.raus, 1)
    ret% = hp8753c.conf.trig (NA1%, 3, 16, 0)
    ret% = hp8753c.util.write.text.to.scr (NA1%, "Continuous Scan")

    rem ** ret% = hp8753c.util.disp.title (16, "Continuous Sweep")

    tim% = timer - zeit#
    ret% = SetCtrlVal (panell%, SCR.tim, tim%)

END SELECT

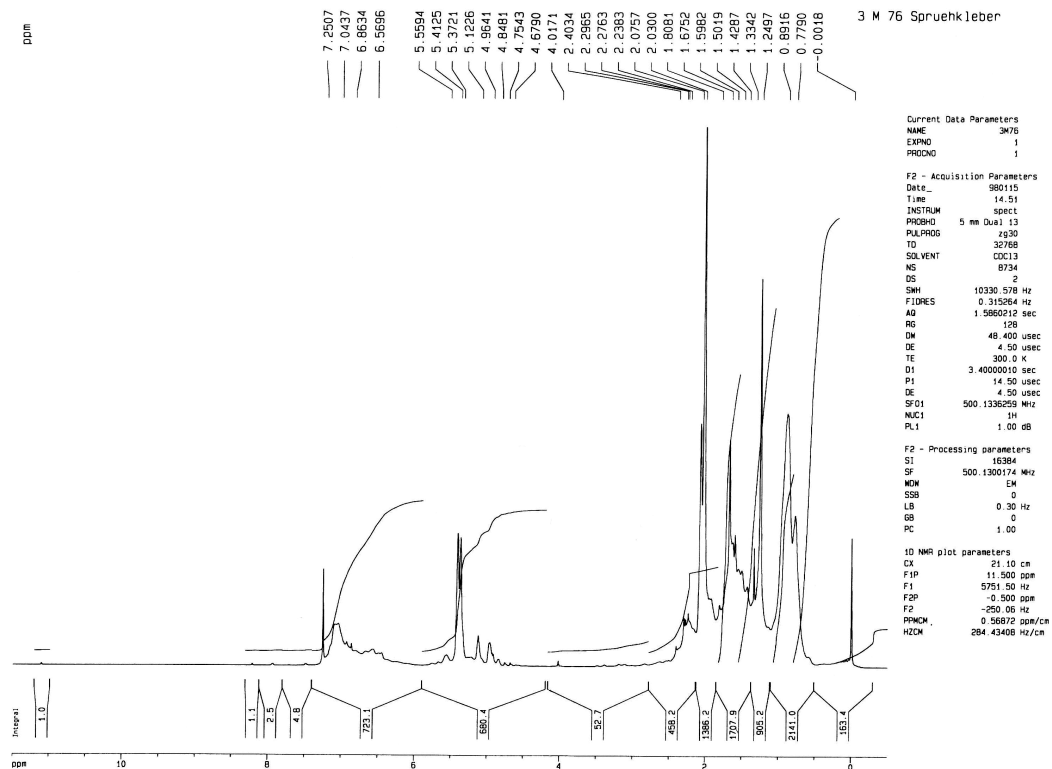
WEND

END

```

15.3 Charakterisierung des Klebstoffes Nr. 2 mittels NMR-Messungen

Die Aufnahme der NMR-Spektren und die Auswertung der Signale erfolgte durch Dr. D. Emeis, Beiersdorf AG, Hamburg. Anhand der Signale setzt sich das Polymer des Klebstoffs aus den Monomeren Styrol, Butadien und Isopren zusammen.

15.3.1 ^1H -NMR-SpektrumAbb. 15-2: ^1H -NMR-Spektrum des Klebstoffs Nr. 2.

Die Peaks des NMR-Spektrums in Abbildung 14-2 lassen sich folgendermaßen zuordnen:

Verschiebung δ [ppm]	Zuordnung
~ 7.25	Lösungsmittel $\text{CHCl}_3/\text{CDCl}_3$
~ 7.0	aromatische CH
5.5 - 5.0	Olefine
2.5 - 0.5	Aliphaten
0	TMS-Standard

Tab. 15-3: Zuordnung der Peaks des in Abbildung 14-2 gezeigten NMR-Spektrums.

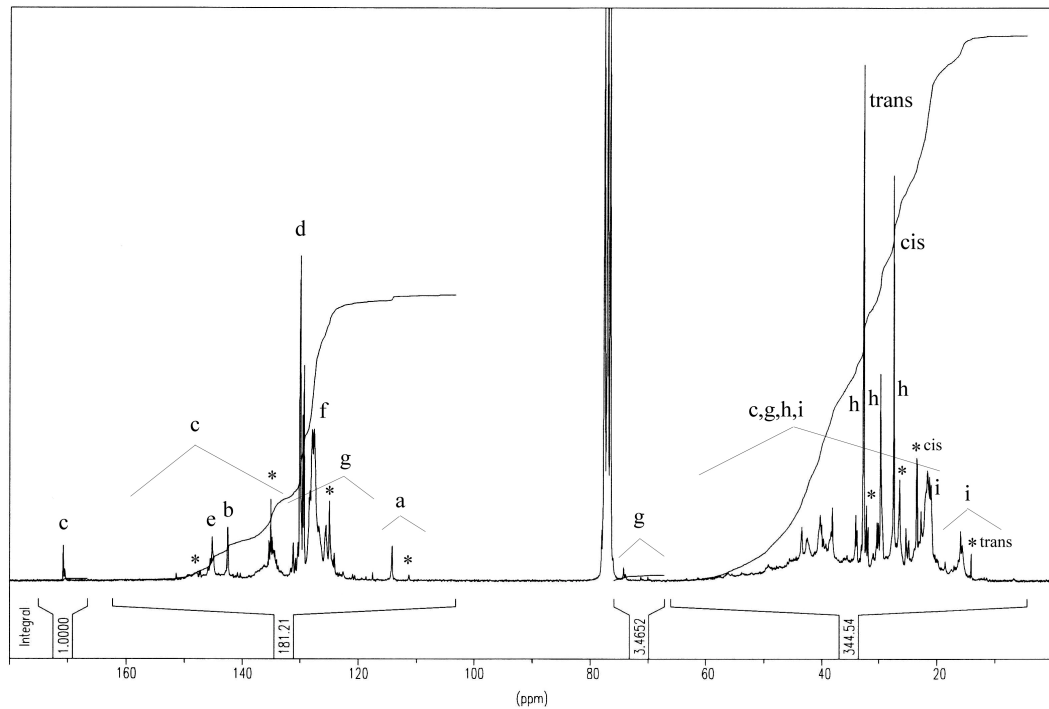
15.3.2 ^{13}C -NMR-Spektrum

Abb. 15-3: ^{13}C -NMR-Spektrum des Klebstoffs Nr. 2.

Die Zuordnung der Peaks des in Abb. 15-3 gezeigten NMR-Spektrums erfolgt nach den in Tabelle 14-4 zusammengefaßten Symbolen.

Symbol	Zuordnung
*	Polyisopren; cis + trans 1,4- / 3,4-verknüpft
a	Vinyl-CH ₂
b	Vinyl-CH
c	quartäres C
d	Polybutadien-CH
e	Styrol, quartäres C
f	Styrol-CH
g	CH
h	CH ₂
i	CH ₃

Tab. 15-4: Zuordnung der NMR-Signale in Abbildung 15-3.

15.4 IR-spektroskopische Charakterisierung der Parylene N und C

Die durch Beschichtung mit dem PDS-Labcoater erhaltenen Polymerfilme waren für eine IR-spektroskopische Untersuchung zu dünn (50 bis 200 nm, extremes Rauschen), um ein akzeptables Signal zu erhalten, weshalb auf Proben der Firma Comelec (Schweiz) zurückgegriffen wurde. Die Spektren wurden von G.Hofmann, Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Instrumentelle Analytik aufgenommen.

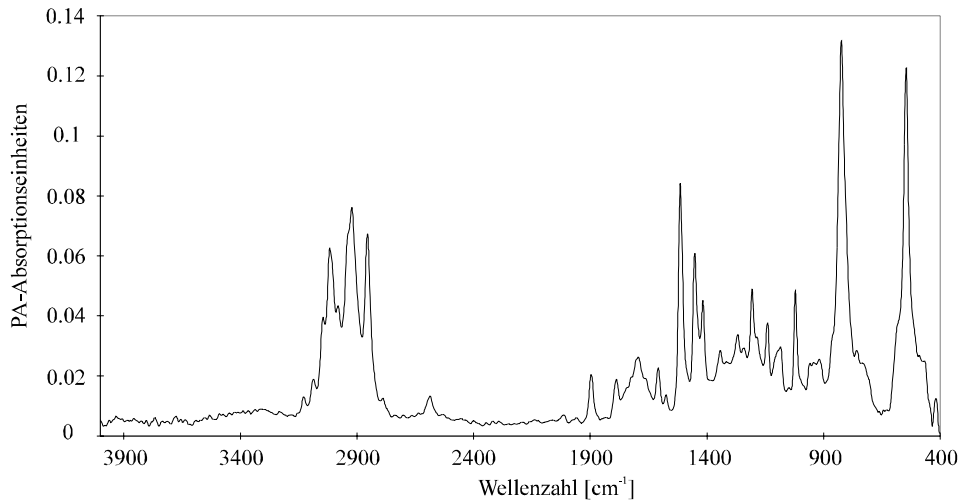


Abb. 15-4: FTIR-Photoakustisches Spektrum von Parylen N

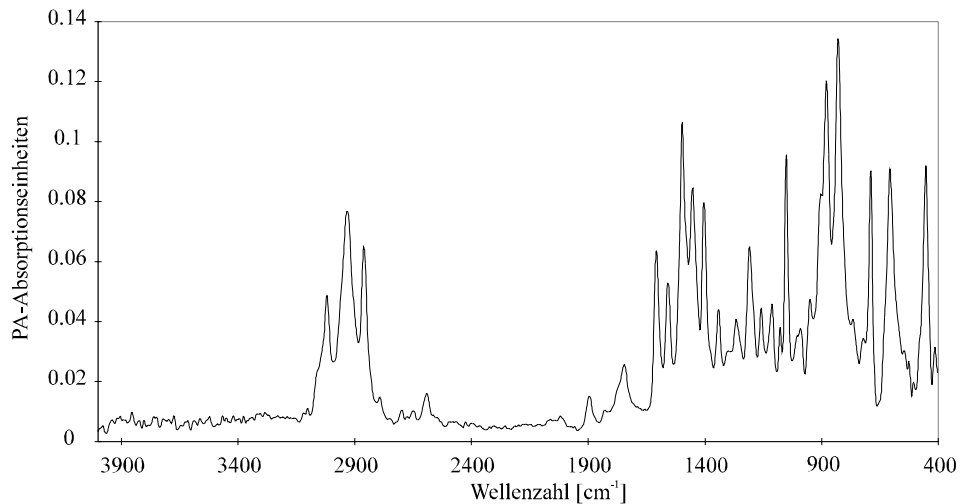


Abb. 15-5: FTIR-Photoakustisches Spektrum von Parylen C

Sowohl bei Abb. 15-4 als auch bei Abb. 15-5 sind keine deutlichen Hydroxylbanden (ca. 3400 cm^{-1}) im IR-Spektrum zu erkennen. Eventuelle Carbonylbanden bei 1900 cm^{-1} sind durch die „Benzolfinger“ verdeckt. Die C_2 -Einheiten, durch die die Benzolringe verknüpft sind, sind zu kurz, um einen Rocking-Peak zu erzeugen.

15.5 Abkürzungen und Symbole

15.5.1 Abkürzungen

APM	„acoustic plate mode“, akustische Plattenmode
DIC	Differentieller Interferenzkontrast
DK	Dielektrizitätskonstante
FID	Flammenionisationsdetektor
FPW	flexural plate waves
FTIR-PAS	FT-IR Photoakustische Spektroskopie
GC	Gaschromatograph
HF	Hochfrequenz
HPSW	„horizontal polarized shear wave“, horizontal polarisierte Scherwelle
IDT	interdigitaler Transducer
IR	Infrarot
kD	Kilodalton
OFW	Oberflächenwelle
QMB	„quartz micro balance“, Quarz-Mikrowaage, Schwingquarz
RT	Raumtemperatur
SSBW	„Surface Skimming Bulk Wave“, oberflächenstreifende Volumenwelle
STW	„surface transverse wave“, transversale Oberflächenwelle
UV	Ultraviolett
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor

Kurzschreibweise der Polymere:

PBMA	Polymethacrylsäurebutylester
PECH	Polyepichlorhydrin
PIB	Polyisobutylene
PPB	Plasmapolybutadien
PPECH	Plasmapolyepichlorhydrin
PPS	Plasmapolystyrol
PPM	Plasmapolymethan

15.5.2 Symbole

C	Elastizitätstensor [Pa]
C_{steif}	piezoelektrisch versteifter Elastizitätstensor [Pa]
C_{Gasphase}^A	Konzentration des Analyten in der Gasphase [kg/m^3]
C_{Polymer}^A	Konzentration des Analyten in der Beschichtung [kg/m^3]
f	Resonanzfrequenz des Oszillators (gestörter Fall) [Hz]
f_0	Grundfrequenz des Oszillators [Hz]
h	Schichtdicke [m]
K	piezoelektrischer Kopplungsfaktor
K_1, K_2	Materialkonstanten des piezoelektrischen Kristalls
m	Massebelegung der Oberfläche [kg]
R^2	Bestimmtheitsmaß
t	Zeit [s]
T	Temperatur [K]
v_0	Schallgeschwindigkeit der ungestörten Oberflächenwelle [m/s]
v_{piezo}	Schallgeschwindigkeit im piezoelektrischen Medium [m/s]
ϵ	Dielektrizitätskonstante [F/m]
λ	Wellenlänge [m]
μ	Schermodul
η	Viskosität [kg/ms]
ρ	Dichte [kg/m^3]
σ	elektrische Leitfähigkeit [S]
Δf	Verschiebung der Resonanzfrequenz [Hz]
Δv	Änderung der OFW-Schallgeschwindigkeit [m/s]