

**Elektrospraybeschichtung  
von  
mikrogravimetrischen Sensoren**

- Beschichtungsvarianten für leitfähige und nicht-leitfähige Oberflächen -

**Dissertation**

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Lars Wächter

aus

Bonn

Bonn 2003



Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

1. Referent: Prof. Dr. J. Bargon
2. Referent: Priv. Doz. Dr. K. Woelk

Tag der Promotion:



*für Britta und meine Eltern*



## Dank

Herrn Prof. Dr. J. Bargon danke ich für die Ermöglichung dieser Arbeit und die vielen kreativen Ideen und Anregungen.

Herrn Priv. Doz. Dr. K. Woelk danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Frau Dr. Heike Klesper, Herrn Dr. Günter Klesper und Herrn Dr. Gregor Fußhüller von der Carbotec GmbH in Bergisch Gladbach möchte ich für Möglichkeit, mit ihren Geräten zu arbeiten, für die ständige Unterstützung und die vielen fruchtbaren Diskussionen in allen Phasen dieser Arbeit - auch zu ungewöhnlichen Zeiten - und die Durchsicht der Arbeit über alles danken.

Herrn Dr. M. Rapp und seinen Mitarbeitern Herrn A. Voigt und Herrn M. Dirschka vom Institut für Instrumentelle Analytik des Forschungszentrums Karlsruhe danke ich, meine Anlage in Karlsruhe testen zu können.

Bei Frau A. Stuart, Frau I. Technau, Herrn W. Wendler, Herrn B. Missura und Herrn R. Fligg bedanke ich mich für ihre ständige Hilfsbereitschaft und das gute Arbeitsklima.

Weiterhin gilt mein Dank den Mitarbeitern der Werkstätten des Institutes für die schnelle Hilfe bei den vielen kleinen und großen Problemen, die aufgetreten sind.

Herrn Dr. Jens Müller-Albrecht danke ich für die stetige Unterstützung auch nach Feierabend und nicht zuletzt für die Dienste als Fotograf.

Herrn Jojo Hünerbein danke ich für die Korrektur und sprachliche „Feinjustage“ dieser Arbeit.

Allen derzeitigen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises möchte ich für das hervorragende Arbeitsklima und die gute Zusammenarbeit danken.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern und meiner Freundin Britta für die immerwährende Unterstützung während all der Jahre.





---

<b>1.</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>Sensorik .....</b>	<b>3</b>
2.1.	Allgemeines .....	3
2.2.	Überblick.....	5
2.3.	Meßprinzip der massensensitiven Sensoren .....	7
2.4.	QMBs: Akustische Volumenwellenschwinger .....	8
2.5.	SAW-Bauelemente: Akustische Oberflächenwellenschwinger .....	11
2.6.	EPCOS-SAW-Bauelement .....	17
<b>3.</b>	<b>Beschichtungsverfahren.....</b>	<b>22</b>
3.1.	Bei Schwingquarzen übliche Beschichtungsverfahren .....	23
3.1.1.	Drop-Coating-Verfahren .....	23
3.1.2.	Spin-Coating-Verfahren.....	23
3.1.3.	Air-Brush-Verfahren .....	24
3.1.4.	Elektrosprayverfahren .....	25
3.2.	Bei SAW-Bauelementen übliche Beschichtungsverfahren .....	26
3.2.1.	Drop-Coating- und Spin-Coating-Verfahren .....	26
3.2.2.	Air-Brush-Verfahren .....	27
<b>4.</b>	<b>Elektrospray und Korona-Entladung .....</b>	<b>31</b>
4.1.	Elektrospray.....	31
4.2.	Korona-Entladung.....	38
4.3.	Elektrospraybeschichtung und Ladungskompensation bei Isolatoroberflächen .....	40
4.4.	Zielsetzung dieser Arbeit .....	41
<b>5.</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>42</b>
5.1.	Optimierung der Elektrosprayparameter zur Schwingquarz- mikrowaagen-Beschichtung.....	42
5.2.	Entwicklung, Aufbau und Evaluierung von unterschiedlichen Beschichtungsverfahren für Isolator- und gemischte Isolator-/Metall- Oberflächen .....	44
5.2.1.	Elektrospraybeschichtung nicht-leitender Oberflächen .....	44
5.2.1.1.	Periodische Entladung durch parallelen rotierenden Entladedraht .....	45
5.2.1.2.	2-Compartment-Methode.....	48
5.2.1.3.	Entladung der Oberfläche durch einen U-förmigen Draht.....	50
5.2.1.4.	Gewinkelter Aufbau .....	52
5.2.1.5.	2-Compartment-Methode mit Korona-Entladung .....	57

5.2.2.	Beschichtung der EPCOS-SAW-Sensoren mit Hilfe der 2-Compartment-Methode mit Korona-Entladung.....	60
5.3.	Untersuchung zur Beschichtung von SAW-Sensoren mit unterschiedlichen Polymeren.....	67
5.3.1.	Beschichtung mit PCFV.....	67
5.3.2.	Beschichtung mit PBMA.....	72
5.3.3.	Beschichtung mit PIB.....	76
5.3.4.	Beschichtung mit PolyHema.....	78
5.3.5.	Beschichtung weiterer Bauelemente.....	79
5.4.	Untersuchungen zur Sensorempfindlichkeit von Elektrospraybeschichteten SAW-Sensoren im Vergleich zum konventionellen Beschichtungsverfahren.....	80
<b>6.</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>86</b>
<b>7.</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>92</b>

## 1. Einleitung

In der Chemosensorik kommen häufig mikrogravimetrische Sensoren zum Einsatz die es ermöglichen, geringste Massenänderungen zu erfassen. Dabei werden z.B. Schwingquarzmikrowaagen (QMB = quartz micro balance) oder SAW-Sensoren (SAW = surface acoustic wave) als massenempfindliche Bauelemente genutzt. Für den Routineeinsatz dieser massensensitiven Sensoren ist es notwendig, sensoraktive Schichten (Wirtsubstanzen) auf die Oberfläche der Sensoren in möglichst homogenen und reproduzierbaren Beschichtungen aufzubringen. Diese Schicht tritt dann mit dem Analyten in Wechselwirkung. Die Wirtsubstanz sollte hierbei möglichst effektiv eingesetzt werden, da nur so sehr teure, sensoraktive Stoffe oder solche, die nur in geringen Mengen verfügbar sind, verwendet werden können.

Auf dem Gebiet der Schwingquarzmikrowaagen werden sehr homogene und mikrokristalline Schichten mit Hilfe des Elektrospraybeschichtungsverfahrens äußerst sparsam aufgebracht. Die meistens aus Gold bestehende Elektrode der Schwingquarzwaage dient dabei als anziehende Elektrode für die hoch geladenen Elektrospraytropfen.

Die andere wichtige Gruppe der massensensitiven Sensoren, die Surface-Acoustic-Wave-Sensoren, wird bisher durch ein Air-Brush-Verfahren beschichtet. Mit diesem Verfahren sind nicht so homogene und reproduzierbare Beschichtungen wie mit dem Elektrosprayverfahren erreichbar. Bislang gelang die Elektrospraybeschichtung von SAW-Sensoren noch nicht, da es auf diesen Sensoren nichtleitende Bereiche gibt, die durch Elektrospray bisher nicht beschichtet werden können. Beim Auftreffen geladener Elektrospraytropfen laden sich die nichtleitfähigen Bereiche sehr schnell elektrostatisch auf, und weitere geladene Tropfen werden abgestoßen. Eine gleichzeitige Beschichtung von leitfähigen und nichtleitfähigen Bereichen der Oberfläche wird so verhindert.

In dieser Arbeit werden die Beschichtungsparameter für mikrogravimetrische Sensorsysteme bestimmt, insbesondere der Einfluß der Leitfähigkeit der Beschichtungslösung, mit dem Ziel optimierte Beschichtungsparameter und somit homogenere Beschichtungen zu erreichen.

Für die Beschichtung der Surface-Acoustic-Wave-Sensoren kann erstmals ein Verfahren zur Elektrospraybeschichtung zur Verfügung gestellt werden. Ausgangspunkt dieser Überlegungen ist der Ansatz, die Sensoroberfläche, die teils aus leitenden, teils aus nicht-leitenden Strukturen besteht, insgesamt wie eine Isolatoroberfläche zu behandeln. Dabei wird auf Vorarbeiten von Morozov *et al.* zurückgegriffen [1], und es werden weitere davon abweichende Beschichtungsmethoden entwickelt, aufgebaut und evaluiert.

SAW-Bauelemente werden mit dem neuen Verfahren mit Modellsubstanzen beschichtet; die Qualität der so erhaltenen sensoraktiven Schichten wird auf ihre Sensorempfindlichkeit im Vergleich zu konventionell beschichteten SAW-Sensoren untersucht.

## 2. Sensorik

### 2.1. Allgemeines

Mit Hilfe der Sensorik versucht der Mensch die Wahrnehmung seiner Umwelt, wie er sie mit seinen eigenen biologischen Sensoren (Sicht, Gehör, Gefühl, Geschmack, Geruch) erlebt, qualitativ und/oder möglichst quantitativ nachzuahmen und abzubilden. Leider gelingt es ihm mit keinem seiner Sinne, absolute Werte seiner Empfindungen zu bestimmen. So kann man zwar vielleicht noch feststellen, welcher von zwei Gegenständen der schwerere ist, wieviel sie aber genau wiegen, kann man erst durch eine Waage bestimmen. Die Bestimmung des Absolutwertes gelingt erst mit technischen Sensoren. Auch ist der Wahrnehmungsbereich technischer Sensoren sehr viel größer als der natürlicher Sensoren.

Ein technischer Sensor erkennt eine Meßgröße und ordnet ihr eine physikalische oder chemische Information zu. Diese Information wird dann durch einen Meßwandler (engl.: Transducer) in ein elektrisches Signal umgewandelt, das dann weiterverarbeitet werden kann.

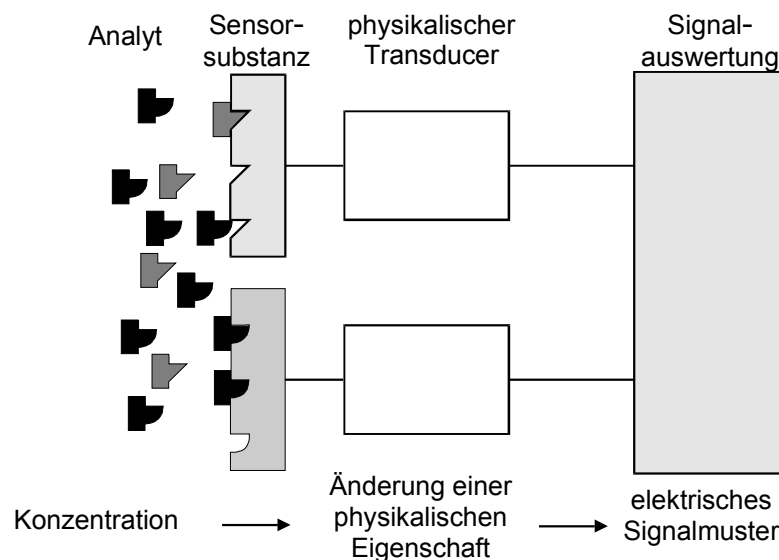
Als physikalische Meßgrößen seien beispielhaft genannt: Mechanische Kräfte (Druckfühler, Gleichgewichtsorgan bei Mensch und Tier), Wärme und Strahlung (Infrarotsensoren), Schall (Sonar = sonic navigation and ranging), Bewegungen, etc. [2].

Bei der chemischen Meßgröße handelt es sich im allgemeinen um den Nachweis der Anwesenheit eines Stoffes durch eine Sensorsubstanz, die mit dem zu untersuchenden Stoff in irgendeiner Weise wechselwirkt. Eine physikalische Eigenschaft der Sensorsubstanz wird dadurch verändert. Dies wird durch einen Transducer in ein elektrisches Signal umgewandelt. Die Kombination aus Sensorsubstanz und physikalischem Transducer wird als Sensorelement bezeichnet.

Nach der vorläufigen Definition der IUPAC sind Chemosensoren miniaturisierte Meßwertfühler, die chemische Verbindungen oder Ionen selektiv und reversibel erfassen und dabei konzentrationsabhängige Signale liefern [3]. Sie messen

demnach die absolute Menge eines Stoffes, der in verschiedenen Aggregat-, Lösungs- und Ladungszuständen vorliegen kann (Gas, Feststoff, gelöster Feststoff oder Flüssigkeit, Ionen).

Um Stoffgemische zu analysieren, werden häufig mehrere Sensorelemente zu einem sogenannten Sensorarray zusammengefaßt. Die Signale der einzelnen Sensorelemente werden schließlich in einer nachgeschalteten Signalauswertung kombiniert und weiterverarbeitet (Abb. 1).



**Abb. 1:** Allgemeines Funktionsprinzip eines chemischen Sensors.

Es ist wünschenswert, Chemosensoren zu finden, die die Analytsubstanzen hoch selektiv erfassen bzw. anlagern. Dieser Prozeß sollte zudem noch reversibel ablaufen, da eine Ausbildung von energetisch tiefliegenden und damit unter Sensorbedingungen irreversiblen chemischen Bindungen den Sensor nach einmaliger Benutzung unbrauchbar machen würde. Dieser Anspruch auf Reversibilität bedingt oft eine niedrige Selektivität der eingesetzten Sensoren. Diese verminderte Selektivität ist jedoch zuweilen von Vorteil, da ansonsten für jede Einzelsubstanz ein spezifischer Sensor zum Nachweis benötigt würde, was bei komplizierten

Gemischen selten praktikabel ist. Durch eine Mustererkennung können so Substanzgemische durch Sensorarrays analysiert werden, bei denen die Zahl der notwendigen Sensoren herabgesetzt ist, d.h. mit einigen wenigen Sensoren kann eine Vielzahl von Substanzen in dem Stoffgemisch nachgewiesen werden, so daß je nach Anwendung ein Selektivitätsoptimum existiert.

Der Sensor sollte neben einer geeigneten Selektivität und Reversibilität auch kurze Ansprechzeit, gute Empfindlichkeit und Langzeitstabilität, d.h. keine Alterung aufweisen.

Im folgenden seien beispielhaft einige Chemosensorentypen beschrieben.

## **2.2. Überblick**

Elektrochemische Sensoren:

Als elektrochemische Sensoren werden ionenselektive Elektroden bezeichnet; sie messen Ionenaktivitäten. Das Meßprinzip beruht auf der Änderung von elektrischen Stoffeigenschaften der Elektrodenmaterialien wie Spannung oder Leitfähigkeit. Einer der bekanntesten und gebräuchlichsten elektrochemischen Sensoren ist die als pH-Meter fungierende Glaselektrode, deren Entwicklung zu Beginn des 20. Jahrhunderts ihren Anfang nahm [4]. Durch Variation der Glaszusammensetzung der Elektrode kann ein Wechsel der Ionenselektivität von (hydratisierten) Protonen hin zu anderen Ionen erreicht werden. Weitere elektrochemische Verfahren wie Polarographie, Voltametrie und Amperometrie werden zur Analyse herangezogen.

#### Halbleiter-Gassensoren:

Das Meßprinzip von Halbleiter-Gassensoren beruht auf der Änderung der Leitfähigkeit des Halbleitermaterials bei der Adsorption von Analyten. Die Elektroden bestehen aus Stoffen, die Halbleitereigenschaften aufweisen, beispielsweise ein mit SnO<sub>2</sub> beschichteter Sensor, der oxidierbare Gase anzeigt. Je nach Bauweise des sensorempfindlichen Elements und dem darin verwendeten Material unterscheidet man MOS- (metal oxide semiconductor) -Sensoren, bei denen die Leitfähigkeitsänderung gemessen wird, wenn das Material dem Analyten ausgesetzt wird (z. B. MOS-FET-Transistoren (metal oxide semiconductor field-effect transi-stor) mit regelbarem Ladungsdurchgang), CP- (conducting polymer) -Sensoren, mit einem elektrisch leitenden Polymer als sensoraktivem Material und Feldeffekttransistoren [4].

#### Biosensoren:

Die Entwicklung von Biosensoren mit Enzymelektroden ist seit der Einführung 1991 ein rasch wachsendes Forschungsgebiet [5]. So kennt man beispielsweise Enzym-Biosensoren, die spezielle Lipide, Phospholipide, aber auch die ATP-Abnahme im Fisch nachweisen, wodurch dessen Frischegrad bestimmt werden kann.

#### Faseroptische Elektroden:

Bei den faseroptischen Elektroden (Optoden, Optroden) werden Wechselwirkungen von elektromagnetischer Strahlung mit dem Analyten gemessen. Die bekanntesten Meßverfahren sind die Spektralanalyse oder -photometrie, die Fluorimetrie und die Lumineszenzmessung [6, 7].



Massensensitive Sensoren:

Das Meßprinzip massensensitiver Sensoren beruht auf einer Detektion von Massenänderungen. Als massensensitive Transducer eignen sich unter anderem Schwingquarzmikrowaagen (QMB, quartz micro balance) und SAW-Elemente (surface acoustic wave). Aufgrund der beträchtlich höheren Resonanzgrundfrequenz sind die SAW-Sensoren erheblich empfindlicher als QMB-Sensoren (siehe Kapitel 2.5).

In dieser Arbeit werden SAW-Bauelemente verwendet und ihre Beschichtung mit sensoraktiven Wirtsubstanzen untersucht und optimiert.

### **2.3. Meßprinzip der massensensitiven Sensoren**

Um mit massensensitiven Transducern arbeiten zu können, müssen stehende akustische Resonanzwellen erzeugt werden, entweder akustische Oberflächenwellen (SAW) oder akustische Volumenwellen (BAW = bulk acoustic wave). Die Frequenz der erzeugten stehenden akustischen Welle an der Oberfläche oder im Volumen hängt von vielen Parametern ab, besonders jedoch von seiner Masse. Beim massenempfindlichen Sensor wird ein nachzuweisender Analyt selektiv an das sensitive Material angelagert und dadurch die schwingende Masse des sensitiven Materials erhöht. Dies wird dann als Frequenzänderung in der Resonanzfrequenz gemessen. Sowohl für Schwingquarzmikrowaagen als auch für SAW-Sensoren werden hierfür piezoelektrische Materialien verwendet.

#### 2.4. QMBs: Akustische Volumenwellenschwinger

Resonante Sensoren, in denen akustische Volumenschwingungen (BAW) durch ein elektrisches Wechselfeld angeregt werden, bestehen meist aus einer piezoelektrischen Quarzscheibe, die in ihrer Dicke der halben akustischen Wellenlänge entspricht. Da mit höherer Frequenz die Empfindlichkeit der QMB zunimmt, aber die Dicke abnimmt, werden für die Sensorikanwendung meist nur Quarze verwendet, die eine Grundschwingung von 10 MHz besitzen. Diese haben eine Dicke von ca. 160  $\mu\text{m}$  und sind noch gut handhabbar.

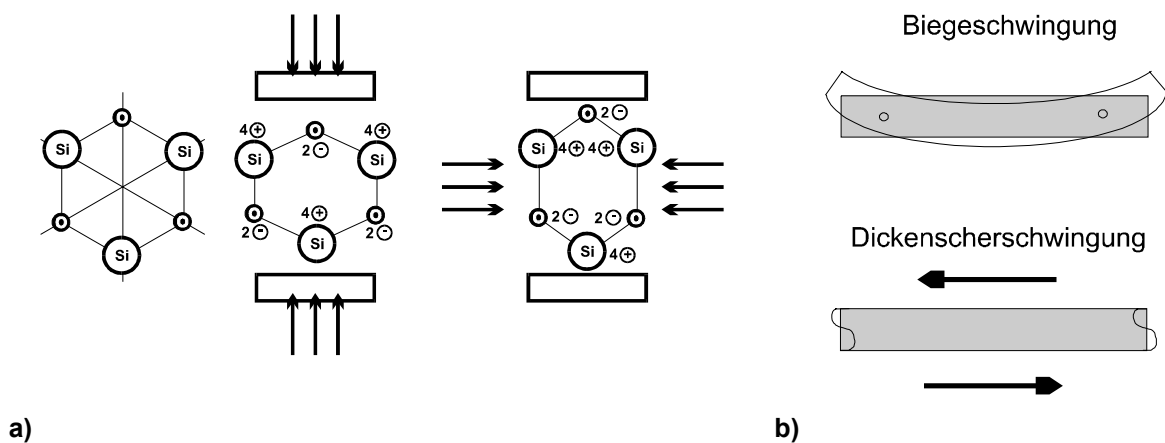
Der piezoelektrische Effekt wurde erstmals von Jacques und Pierre Curie 1880 nachgewiesen [8]. Sie fanden heraus, daß bei der Deformation von Quarzplatten auf deren Oberfläche elektrische Ladungen entstehen.

Voraussetzung für diesen Effekt sind Stoffe, die kein Symmetriezentrum, sondern eine oder mehrere polare Achsen besitzen. Diese Symmetrieachsen können durch keine Symmetrieoperation in die Gegenrichtung überführt werden. Dadurch wird der Ausgleich des Effektes in der Ebene der Elementarzellen verhindert, und der piezoelektrische Effekt wird ein makroskopisches Phänomen. Materialien mit diesen Eigenschaften können Einkristalle (z.B.  $\alpha$ -Quarz, Seignettesalz), polarisierte polykristalline Piezokeramiken (z.B. Bariumtitanat, Bleizirkonat) oder polarisierte Polymere (z.B. Polyvinylidenfluorid, Nylon) sein [9].

Anhand des  $\alpha$ -Quarz soll dieser Effekt beschrieben werden:

$\alpha$ -Quarz ist trigonal auskristallisiertes Siliciumdioxid mit einer Dichte von  $\rho = 2,65 \text{ g/cm}^3$  und kommt als eine von acht Modifikationen häufig in der Natur vor [10]. Wird ein mechanischer Druck auf bestimmte Ebenen des Kristalls ausgeübt, so verschieben sich die Ladungsschwerpunkte, und der Kristall wird zum Dipol. In Abb. 2:a sind die Vorgänge bei der Entstehung des Dipols dargestellt. Je nachdem von welcher Seite bezüglich der Kristallebene der Druck ausgeübt wird, wird zwischen transversalem und longitudinalem Piezoeffekt unterschieden. In beiden

Fällen wird eine Spannung zwischen den beteiligten Schichten induziert. Dieser Effekt ist umkehrbar und wird dann als Elektrostriktion bezeichnet. Wird eine Spannung an einen piezoelektrischen Kristall angelegt, so wird der Kristall entsprechend deformiert. Durch das Anlegen einer Wechselspannung erhält man mechanisch schwingende Systeme. Je nach Schnitt der jeweiligen Quarzplättchen und angelegter Spannung sind mehrere Schwingungsmoden möglich. Abb. 2b veranschaulicht die beiden wichtigsten Schwingungsmoden. Die Frequenz der Dickenscherschwingung liegt höher als die der Biegeschwingung, so daß Quarzplättchen mit Dickenscherschwingung, die als Mikrowaagen eingesetzt werden, eine höhere Wägegenauigkeit aufweisen.



**Abb. 2:** a) Struktur eines Quarzes, durch Druckausübung hervorgerufener longitudinaler und transversaler Piezoeffekt, b) Biegeschwingung und Dickenscherschwingung von Quarzplättchen [8].

Wird eine elektrische Wechselspannung an die aufgedampften Elektroden angelegt, wird der Piezoeinkristall abhängig von der Schnittrichtung z.B. zu einer Dickenscherschwingung angeregt. Eine elektronische Rückkopplung führt zur Ausbildung einer Grundschwingung der Frequenz  $f_0$ . Die Resonanzfrequenz ist sowohl von der Masse als auch vom Schermodul des Quarzes abhängig.

Den Zusammenhang zwischen angelagerter Masse und Resonanzfrequenz beschrieb G. Sauerbrey erstmals 1959 [11].

Durch das Aufbringen der Elektrode und einer sensoraktiven Schicht auf diese Elektrode wird die Masse, die einen Einfluß auf die Resonanzfrequenz des Quarzes hat, verändert. Voraussetzung für die Gültigkeit dieses Ansatzes ist, daß die aufgetragenen Schichten eine ungefähr gleiche Dichte aufweisen.

Die Sauerbrey-Gleichung für Quarzmikrowaagen lautet wie folgt:

**Formel 1: Sauerbrey-Gleichung**

$$\Delta f = - \frac{f_0^2}{N_{AT} \cdot \rho \cdot F} \cdot \Delta m$$

mit:  $\Delta f$  = Frequenzänderung,  
 $f_0$  = Resonanzfrequenz des unbelasteten Quarzes,  
 $\rho$  = Dichte von Quarz und Fremdschichten,  
 $F$  = Elektrodenfläche,  
 $\Delta m$  = Massenänderung des Systems durch alle Fremdschichten  
 $N_{AT}$  = Frequenzkonstante des Quarzes.

Die Massenzunahme des Systems durch das Aufbringen von Fremdschichten führt demnach zu einer Erniedrigung der Resonanzfrequenz um einen Betrag, der proportional zur Masse der Fremdschicht und dem Quadrat der Resonanzfrequenz des unbelasteten Quarzes steht.

Mit  $C = \frac{f_0^2}{N_{AT} \cdot \rho}$  und  $\varphi = \frac{\Delta m}{F}$  vereinfacht sich die Sauerbrey-Gleichung zu:

**Formel 2:** 
$$\Delta f = - C \cdot \varphi$$

Die Schichtwägemempfindlichkeit  $C$  kann demnach durch eine Erhöhung der Resonanzfrequenz verbessert werden.

Diese Gleichung gilt nur für starre, gleichmäßig bedeckende Fremdschichten, solange diese eine maximale Frequenzänderung von bis zu 2 % der Grundfrequenz bewirken [12, 13].

Die Schwingquarzmikrowaage ist also ein empfindlicher, massensensitiver Transducer, der auf geringe Massenänderungen reagiert. Eine Massenerhöhung durch Adsorption von Analyten führt zu einer Frequenzerniedrigung. Als Meßwert dient die resultierende Frequenzdifferenz in Hertz.

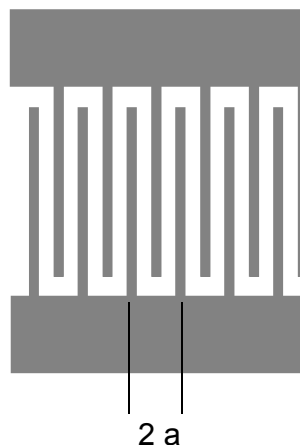
## **2.5. SAW-Bauelemente: Akustische Oberflächenwellenschwinger**

Akustische Oberflächenwellen sind ein Spezialfall der Grenzflächenwellen, die sich an der Grenzfläche zweier Medien unterschiedlicher Dichte ausbilden. An der Oberfläche weisen Festkörper kleinere Rückstellkräfte als in ihrem Inneren auf. Infolgedessen ist die Schallgeschwindigkeit an der Oberfläche langsamer als im Inneren. Dadurch werden die Oberflächenwellen an der Oberfläche geführt und konvertieren nicht zu einer Volumenwelle. Diese Oberflächenwellen werden auch Rayleigh-Wellen genannt. Sie können nur auf der freien Oberfläche elastischer isotroper Festkörper existieren. Die Eindringtiefe von Rayleigh-Wellen in das Innere des Festkörpers liegt nur etwa in der Größenordnung der halben Wellenlänge. Die Energiedichte der Rayleigh-Wellen an der Oberfläche ist größer als bei Volumenwellen oder anderen Wellentypen. Sie werden daher durch eine zusätzlich auf die Oberfläche des Festkörpers aufgebraute Beschichtung stark gedämpft [14].

Die Anregung dieser Oberflächenwellen gelingt wiederum am einfachsten durch piezoelektrische Einkopplung der Wellen auf piezoelektrischen Substraten. Bauelemente, die dieses Verfahren verwenden, sind aus der Hochfrequenz-Nachrichtentechnik bekannt, in der piezoelektrische Oberflächenwellen-(SAW)-Bauelemente als Filter und Stabilisatoren für Oszillatoren dienen.

Ein Vorteil dieser Transducer liegt in der Anordnung der anregenden Strukturen auf der gleichen Seite des piezoelektrischen Materials. Außerdem sind die SAW-Elemente wesentlich massenempfindlicher als die QMBs, da Oberflächenwellen bis zu 3 GHz angeregt werden können. Die Frequenzänderung und somit die Massenänderung hängt quadratisch von der Grundfrequenz ab (Formel 1). Eine höhere Grundfrequenz hat deswegen eine höhere Empfindlichkeit zur Folge.

Zur Anregung von Oberflächenwellen auf den piezoelektrischen Substraten von SAW-Bauelementen werden heute im allgemeinen interdigitale Transducer (IDT) verwendet. Sie bestehen aus dünnen Metallstreifen und werden auf der Oberfläche der piezoelektrischen Substrate aufgebracht. Ihre Struktur kann man sich als zwei gegenüberliegende, ineinandergreifende Kämmen vorstellen. So gehören Kammfinger, die nebeneinander liegen, jeweils verschiedenen Kämmen an. Wird eine Wechselspannung an die gegenüberliegenden Kämmen eines solchen IDT-Kammpaares angelegt, bilden sich zwischen seinen Fingern elektrische Felder aus, deren Richtung sich mit der Frequenz der angelegten Wechselspannung ändert. Diese Felder bewirken über die piezoelektrische Kopplung eine wechselnde mechanische Verzerrung der Substratoberfläche. Ihre Periodizität entspricht dem doppelten Abstand  $a$  zweier benachbarter Finger (Abb. 3).



**Abb. 3:** Schematischer Aufbau eines IDT. Dargestellt ist der zweifache Abstand zweier benachbarter IDT-Finger  $2a$ .

Stimmt das Produkt der Frequenz mit dem zweifachen Abstand  $2a$  ungefähr mit der Wellengeschwindigkeit  $v_{\text{SAW}}$  einer auf dem Substrat ausbreitungsfähigen Oberflächenwelle überein, kommt es zu einer Ausbildung dieser Oberflächenwelle. Sie breitet sich senkrecht zu den IDT-Fingern in beide Richtungen über das piezoelektrische Material aus. Die Wellenlänge einer entstehenden Welle  $\lambda_{\text{SAW}}$  wird dabei durch den zweifachen Abstand  $2a$  von zwei benachbarten IDT-Fingern vorgegeben. Ihre Frequenz  $f_{\text{SAW}}$  ist dieselbe wie die Anregungsfrequenz der Wechselspannung und ergibt sich nach Formel 3 zu:

**Formel 3:**

$$f_{\text{SAW}} = \frac{v_{\text{SAW}}}{2a} = \frac{v_{\text{SAW}}}{\lambda_{\text{SAW}}}$$

mit:  $f_{\text{SAW}}$  = Frequenz der Oberflächenwelle  
 $v_{\text{SAW}}$  = Wellengeschwindigkeit  
 $a$  = Abstand zweier Finger der IDT-Struktur  
 $\lambda_{\text{SAW}}$  = Wellenlänge

Wird in einem Abstand zum ersten IDT (Sender) ein zweiter mit denselben geometrischen Abmessungen (Empfänger) aufgebracht, so läuft die vom Sende-IDT abgestrahlte Welle in diesen hinein. Dort erzeugt sie Influenzladungen, die sich zu einer meßbaren Wechselspannung zwischen den beiden IDT-Kämmen des Empfangstransducers addieren [15].

Die IDT-Strukturen von SAW-Bauelementen bestehen meist aus Aluminium. Dieses hat wegen seiner geringen Dichte und seiner guten Haftung auf der Substratoberfläche die beste Eignung als Transducermaterial. Die Herstellung erfolgt photolithographisch, wobei die Dicke der gefertigten Transducerstrukturen üblicherweise im Bereich von 20 – 200 nm liegt.

Als piezoelektrische Materialien werden im allgemeinen speziell zugeschnittene Einkristallplättchen aus  $\alpha$ -Quarz, Lithiumtantalat oder Lithiumniobat verwendet. Durch die Wahl des Kristallschnittes, die Dicke des Einkristallplättchens und der Anordnung der IDTs werden die Wellengeschwindigkeit und die Wellenart der

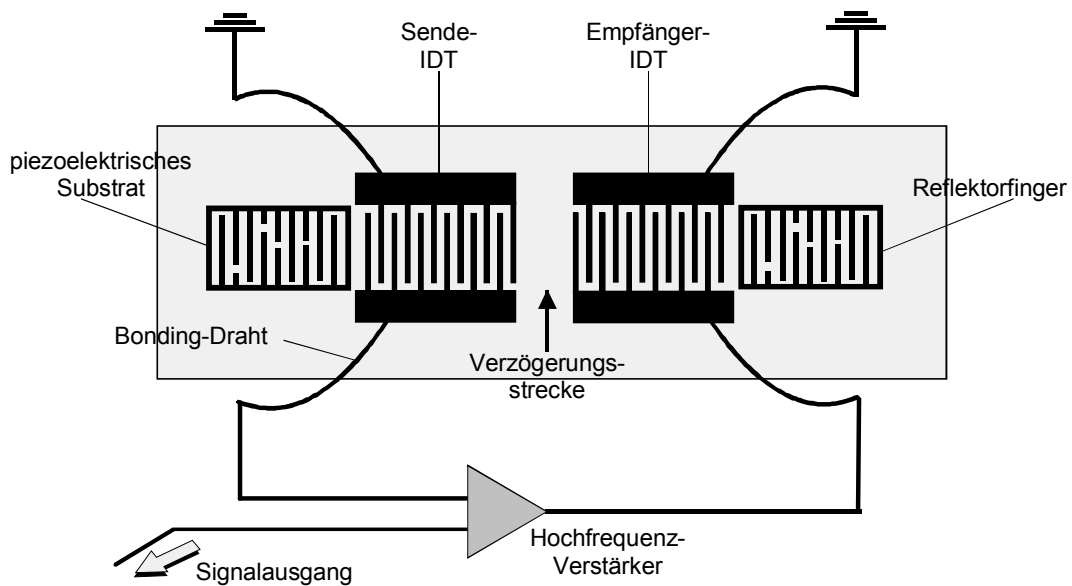
Oberflächenwelle festgelegt, die mit den IDTs auf diesem Substrat anregbar sind. Neben der Rayleigh-Welle gibt es hauptsächlich noch oberflächenstreifende Volumenwellen (SSBW = surface skimming bulk waves), transversale Oberflächenwellen (STW = surface transverse wave), Lamb-Wellen und Sezawa-Wellen (auch flexural plate waves = FPW genannt) [14].

Mit den derzeitigen Fertigungsmethoden für IDTs liegt die obere Grenze für SAW-Bauelemente bei etwa 3 GHz. Kommerziell erhältliche SAW-Elemente werden im allgemeinen bei einer Grundfrequenz von 80 – 500 MHz betrieben.

Der Aufbau der für diese Arbeit verwendeten SAW-Elemente wird im folgenden beschrieben:

Das SAW-Bauelement ist als Resonator aufgebaut (Abb. 4). Im mittleren Teil befinden sich der Sende- und der Empfänger-IDT, im Außenbereich daran schließen sich die Reflektorfinger an. Durch diese wird eine vom Sende-IDT beidseitig ausgesandte Oberflächenwelle reflektiert. Die entstehenden gegenläufigen Wellen gleicher Frequenz bilden stehende Wellen aus, die vom Empfänger-IDT dann empfangen werden. Durch die Vielzahl der Reflektorfinger, die Mehrfachdurchgänge der Oberflächenwelle in Resonanz und optimal impedanzangepaßte IDT haben Resonator-SAW-Bauelemente eine kleine relative Bandbreite und ein geringes Frequenzrauschen. Außerdem lassen sich bei den hier verwendeten SAW-Elementen größere Schichtdicken als bei anderen SAW-Elementen auftragen [16], da sie durch die Stabilität, der sich ausbildenden stehenden Welle, weniger gedämpft werden als Bauelemente ohne Resonatoren.





**Abb. 4:** Resonator-SAW-Bauelement als frequenzbestimmendes Glied in einem Oszillatorschaltkreis. Sende- und Empfänger-IDT werden von den Reflektorfingern begrenzt. In der Mitte die Verzögerungsstrecke [nach 14].

Diese SAW-Elemente werden als frequenzbestimmendes Glied in einen Oszillatorschaltkreis eingebaut, der bei einer von der Frequenz der Oberflächenwelle bestimmten Resonanzfrequenz schwingt. Eine Änderung der physikalischen Eigenschaften der wellenführenden Schicht des SAW-Bauelementes (z.B. in Masse, Viskosität, Leitfähigkeit, usw.) führt zu einer Änderung der Geschwindigkeit der Oberflächenwellen. So sinkt die Oberflächenwellengeschwindigkeit bereits, wenn sich flüchtige organische Stoffe auf das noch unbeschichtete SAW-Bauelement anlagern. Die Änderung der Resonanzfrequenz ist der Geschwindigkeitsänderung der Oberflächenwelle annähernd proportional (Formel 4) [17, 18].

**Formel 4:**

$$\frac{df}{f_0} \approx \frac{dv}{v_0}$$

mit  $df = f - f_0$ : Frequenzänderung des Oszillatorschaltkreises,  
 $f$ : Resonanzfrequenz des gestörten Oszillatorschaltkreises,  
 $f_0$ : Resonanzfrequenz des ungestörten Oszillatorschaltkreises,  
 $dv = v - v_0$ : Geschwindigkeitsänderung der Oberflächenwelle,  
 $v$ : Geschwindigkeit der gestörten Oberflächenwelle,  
 $v_0$ : Geschwindigkeit der ungestörten Oberflächenwelle.

Unter der Annahme, daß die aufgebrauchte Beschichtung und der sich darin anlagernde Analyt wie ein starrer, dünner Film verhält und sich die anderen physikalischen Eigenschaften der wellenführenden Schicht sich nicht ändern, erhält man für die Frequenzänderung  $\Delta f$  der Oszillatorschaltung durch eine aufgebrauchte Masse eine der Sauerbrey-Gleichung (Formel 1) sehr ähnliche Gleichung:

**Formel 5:**

$$\Delta f = \frac{k \cdot f_0^2}{F} \cdot \Delta m$$

mit  $\Delta f$ : Frequenzänderung,  
 $k$ : Proportionalitätskonstante abhängig vom Substrat,  
 $f_0$ : Resonanzfrequenz des SAW-Elementes,  
 $F$ : Fläche, die von der stehenden Oberflächenwelle eingenommen wird,  
 $\Delta m$ : Massenänderung.

Diese Anlagerung ist wie auch bei den Schwingquarzmikrowaagen in einem weiten Bereich der Konzentration der flüchtigen organischen Stoffe in der Gasphase proportional und wird als eigentliche Meßgröße erfaßt [14, 19, 20].

## 2.6. EPCOS-SAW-Bauelement

In dieser Arbeit wurden kommerziell erhältliche EPCOS-SAW-Bauelemente verwendet, die von der Arbeitsgruppe Dr. M. Rapp, Institut für Instrumentelle Analytik des Forschungszentrums Karlsruhe zur Verfügung gestellt und schon geöffnet wurden, da sie von EPCOS luftdicht in einem TO39-Gehäuse gekapselt geliefert werden.

Das EPCOS-SAW-Bauelement, Typ R 2632, hat eine Resonanzfrequenz  $f_0$  von 433,92 MHz. Das piezoelektrische Substrat dieses Bauelementes besteht aus einem im AT-Schnitt geschnittenen Quarzplättchen mit den Abmessungen 1,4 mm x 4 mm. Die Interdigitalstrukturen bestehen aus Aluminium. Bei den erzeugten Oberflächenwellen handelt es sich um Rayleigh-Wellen [21].

Abb. 5 zeigt die Oberfläche eines unbeschichteten EPCOS-SAW-Elementes:

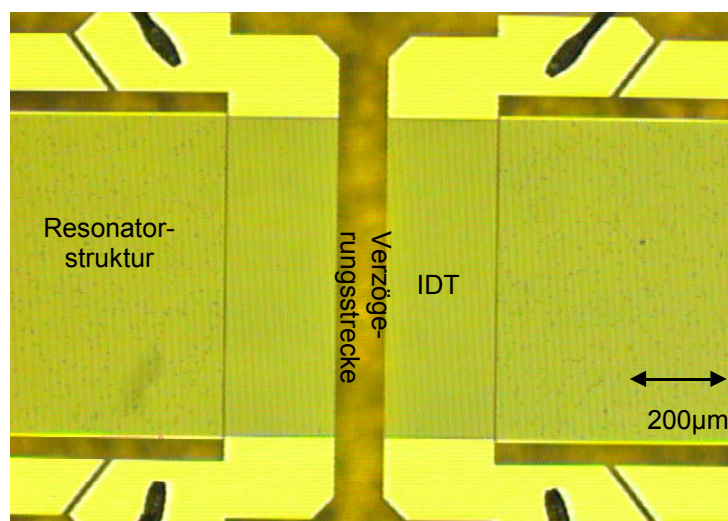
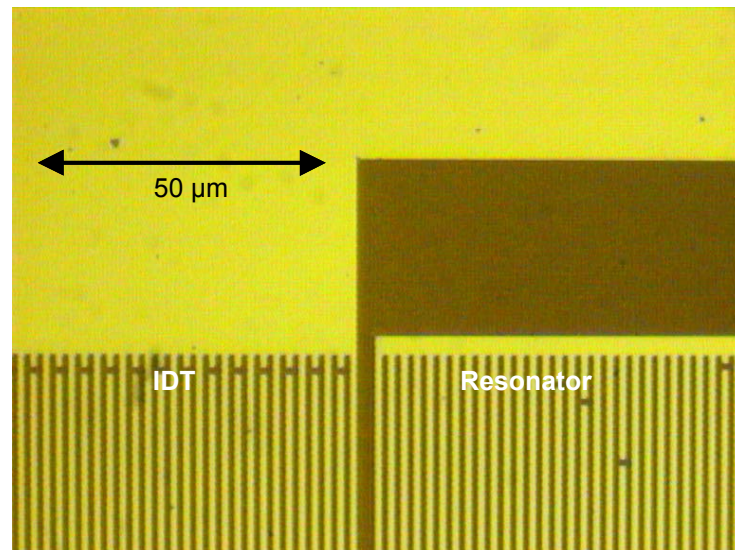


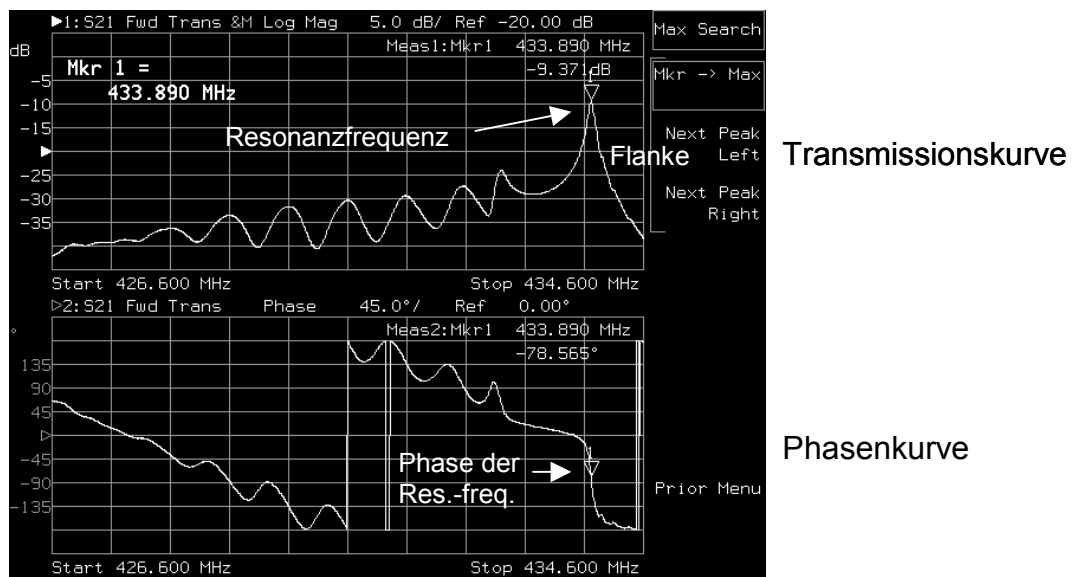
Abb. 5: Lichtmikroskopische Aufnahme eines unbeschichteten EPCOS-Bauelementes, 50-fache Vergrößerung.

Die Resonatorstruktur, die IDT-Strukturen und die Verzögerungsstrecke sind zu erkennen. Die Finger der Resonatoren und die Kämme der IDTs werden erst bei höherer Vergrößerung deutlich (Abb. 6).



**Abb. 6:** IDT-Struktur und Resonatorstruktur bei 400-facher Vergrößerung.

Der frequenzabhängige Verlauf der Dämpfung und der Phase für das unbeschichtete SAW-Bauelement (Übertragungskennlinie der EPCOS-Bauelemente) ist in Abb. 7 abgebildet. Die Transmissionskurve des SAW-Elementes hat laut Hersteller ein Maximum bei 433,92 MHz. Das bedeutet, daß bei dieser Frequenz die Dämpfung des SAW-Elementes am kleinsten ist. Diese Kennlinie wurde mit einem Netzwerkanalysator HP 85046A der Firma Hewlett-Packard aufgenommen.



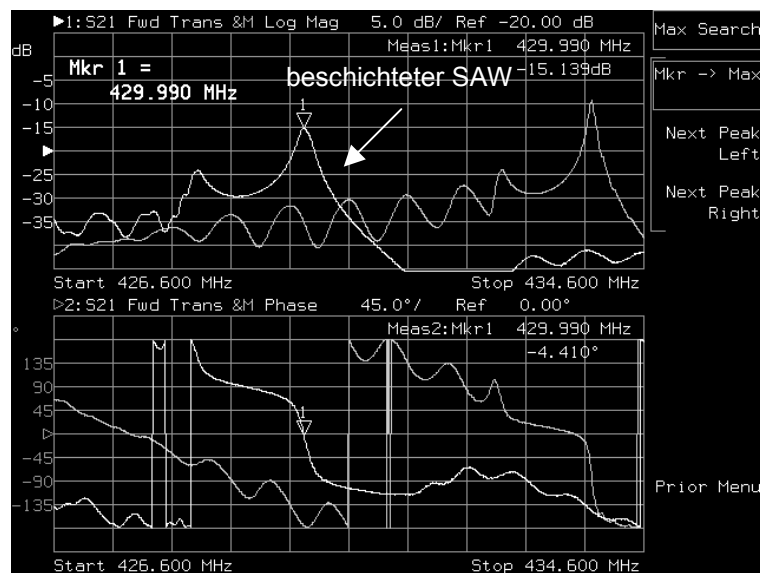
**Abb. 7:** Übertragungskennlinie des unbeschichteten EPCOS-SAW-Bauelementes. Diese Kennlinie wurde als Screen-Shot einer Messung eines geöffneten, unbeschichteten SAW-Sensors mit einem Netzwerkanalysator HP 85046A im Forschungszentrum Karlsruhe aufgenommen.

Die Resonanzfrequenz liegt bei dieser Messung nicht bei dem vom Hersteller angegebenen Wert, sondern etwas darunter bei 433,89 MHz, weil der SAW-Sensor nicht mehr gekapselt ist. Das SAW-Gehäuse wird zur Verwendung als Sensorelement zum Beschichten geöffnet. Mit der Auswertung der Kurvenverläufe der Transmissions- und Phasenkurve mit Hilfe des Netzwerkanalysators kann die Qualität der Beschichtung der SAW-Elemente überprüft werden. Bei Erhöhung der Massebelegung der SAW-Bauelemente durch die Beschichtung verschiebt sich die Transmissionskurve, auch Dämpfungskurve genannt, zu kleineren Frequenzen hin. Gleichzeitig tritt das Maximum der Dämpfungskurve bei kleineren Dezibel-Werten auf, d.h. die Dämpfung nimmt zu. Auch die Phasenkurve verschiebt sich zu kleineren Frequenzen. Dies ist typisch für SAW-Bauelement. Dabei ist zu beachten, daß der Wert der Dämpfung der Resonanzfrequenz nicht niedriger als  $-20$  dB sein darf, da der Hochfrequenzverstärker der Oszillatorelektronik eine Dämpfung nur bis zu dieser Größe ausgleichen kann.

Die Dämpfung erhöht sich mit steigender Beschichtung der Sensoren. Auch die Adsorption von Analytgas beim späteren Betrieb der SAW-Elemente hat diesen

Effekt, so daß man die SAW-Sensoren nicht bis zu einer Dämpfung von  $-20$  dB beschichtet, also bis zur Grenze bei der die Oszillatorschaltung gerade noch arbeitet. Es hat sich als günstig erwiesen, sie nur bis etwa  $-17$  dB zu beschichten. Dann ist der SAW-Sensor möglichst hoch beschichtet, kann aber durch die Einlagerung von Analytmolekülen noch weiter gedämpft werden, ohne daß der Schwingkreis zusammenbricht. Die Flanke der Transmissionskurve (Abb. 7) sollte möglichst glatt sein, denn dann kann von einer homogenen Beschichtung ausgegangen werden.

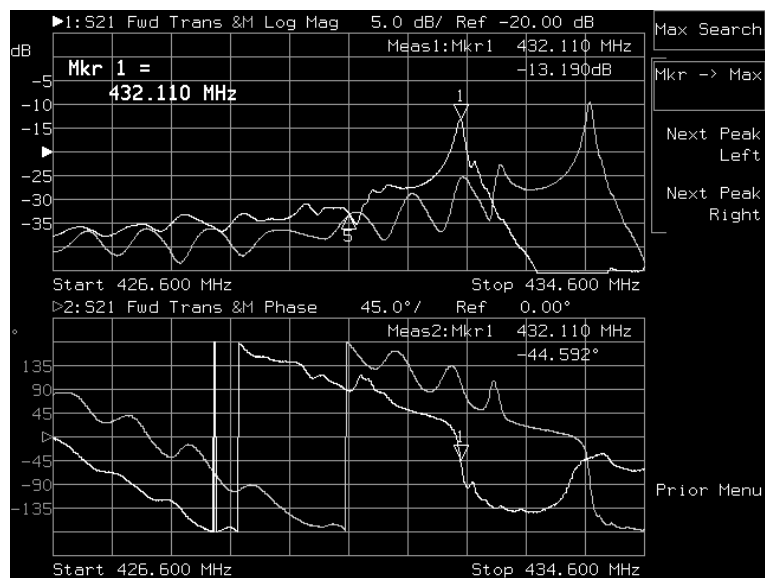
Die Phasenkurve verschiebt sich ebenfalls durch steigende Massebelegung zu niedrigeren Frequenzen, dies wird am Wendepunkt der Steigung bei der Resonanzfrequenz beobachtet. (Abb. 8: von  $433,890$  MHz zu  $429,990$  MHz). Gleichfalls ist die Steigung der Phasenkurve um den Wendepunkt für die Qualität der Beschichtung interessant. Je größer diese ist, desto kleiner ist, bedingt durch das Phasenrauschen, das Rauschen der Sensorsignale. Ist die Phasenkurve in diesem Bereich glatt, läßt auch das auf eine homogene Beschichtung schließen [14, 21, 22].



**Abb. 8:** Hoch beschichteter SAW-Sensor: Dämpfungszunahme von  $-9,37$  dB auf  $-15,14$  dB, Schichtdicke:  $3,9$  MHz. Die glatte Flanke der Transmissionskurve und die Form der Phasenkurve sprechen für eine homogene Schicht.

Zusätzlich sind in Abb. 8 und Abb. 9 noch die Kurvenverläufe der unbeschichteten SAW-Bauelemente zu erkennen.

In Abb. 9 werden die Dämpfungs- und die Phasenkurve eines schlecht beschichteten SAW-Elementes gezeigt. An den erwähnten Stellen ist der Kurvenverlauf unstet.



**Abb. 9:** Die Formen von Transmissionskurve und Phasenverlauf lassen auf eine schlechte Beschichtung schließen.

Bei der Beschichtung der SAW-Sensoren ist noch zu beachten, daß es nicht etwa reicht, nur z.B. die Verzögerungsstrecke oder die IDTs zu beschichten. Die stehende Rayleigh-Welle entsteht durch das Zusammenspiel von Sende- und Empfänger-IDT und den Resonatoren und läuft auch über die Verzögerungsstrecke. Das heißt, dieser ganze Bereich, wie er in Abb. 4 und Abb. 5 gezeigt wird, muß homogen beschichtet werden. Er ist etwa 1 mm x 3 mm groß.

### 3. Beschichtungsverfahren

Um SAW-Bauteile oder QMBs als spezifische Sensorelemente einsetzen zu können, müssen sie beschichtet werden, da das Sensorsignal, nämlich die Frequenzänderung, nur durch die Einlagerung von Analyt-Molekülen in die sensoraktive Wertschicht bewirkt wird. Das wichtigste Element des Sensors ist somit die sensoraktive Schicht. Sie stellt die Erkennungsebene des Sensors dar und entscheidet über seine Sensitivität und Selektivität. Die aufgetragene Fremdschicht soll dabei die Oberfläche homogen und gleichmäßig bedecken. Eine Verringerung der Güte der Resonanzschwingung eines Quarzes durch die Beschichtung lässt sich generell nicht verhindern. Durch eine gleichmäßige Beschichtung kann aber ein überproportionales Absinken der Resonanzschwingungsgüte, wie sie durch eine ungleichmäßige Beschichtung verursacht würde, verhindert werden.

Eine verringerte Güte bedeutet ein Rauschen in der Frequenzbestimmung des schwingenden Systems und damit ein schlechteres Signal-Rausch-Verhältnis. Im Extremfall bricht die Schwingung zusammen. Zudem ist die Sensorreaktion auf eine Exposition mit einem Analytgas wiederum von der Schichtdicke abhängig: Je größer die Beschichtung ist, desto mehr Analytmoleküle können nachgewiesen werden, und desto größer sollte die Sensorantwort ausfallen. Es ist deshalb wünschenswert, ein Beschichtungsverfahren zur Verfügung zu haben, das erlaubt, eine möglichst homogene und dicke Schicht eines Substrats reproduzierbar aufzubringen.



### **3.1. Bei Schwingquarzen übliche Beschichtungsverfahren**

#### **3.1.1. Drop-Coating-Verfahren**

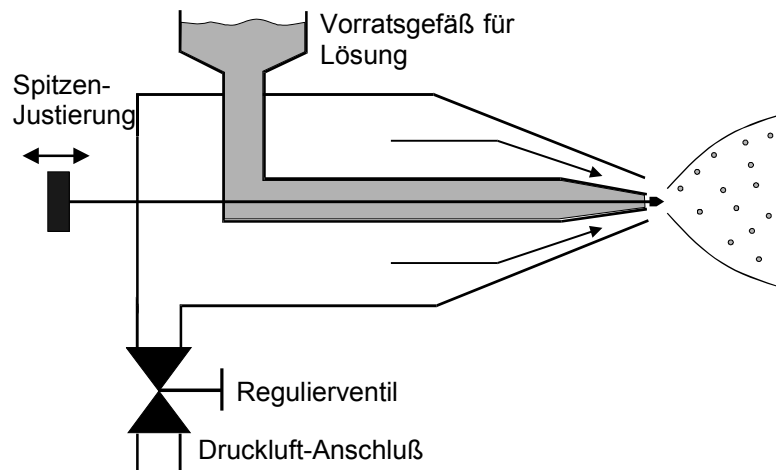
Dieses Verfahren ist das Beschichtungsverfahren mit dem geringsten technischen Aufwand. Eine gelöste Substanz wird mit einer  $\mu\text{L}$ -Spritze oder  $\mu\text{L}$ -Pipette auf die Elektrode des Schwingquarzes getropft. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels bildet die Substanz eine Schicht, die sehr inhomogen ist. Dies rührt vor allem daher, daß sich die Sensorsubstanz bei der Verdunstung des Tropfens hauptsächlich an den Rändern des Tropfens ablagert, was man beispielsweise auch sehr gut beim Trocknen von Kaffeeflecken beobachten kann. Es ist häufig nötig, das Verfahren mehrere Male zu wiederholen, bis eine hinreichende Beschichtung erreicht ist. Dies ist sehr zeitaufwendig.

#### **3.1.2. Spin-Coating-Verfahren**

Ein im Bereich der Photolithographie zur Beschichtung von Siliziumwafern mit Photolacken benutztes Verfahren ist das Spin-Coating-Verfahren. Es läßt sich auch für Schwingquarze anwenden. Hierbei wird die Oberfläche des QMB mit einer hochviskosen Lösung des aufzutragenden Stoffes benetzt, während sich der Quarz mit einer konstanten Winkelgeschwindigkeit von 1000 bis 10000 Umdrehungen pro Minute dreht. Es entstehen zwar sehr gleichmäßige Schichten, sie sind aber häufig zu dünn. Auch ist es oft nicht möglich, für diese Verfahren genügend viskose Lösungen von den gewünschten sensoraktiven Substanzen herzustellen [20] und die Geometrie der SAW-Bauelemente ist hierfür ungünstig.

### 3.1.3. Air-Brush-Verfahren

Das Air-Brush-Verfahren ist ein gängiges Verfahren zum Lackieren von Oberflächen. Abb. 10 zeigt den schematischen Aufbau einer Air-Brush-Pistole.



**Abb. 10:** Schematischer Aufbau der Air-Brush-Pistole [nach 23].

Die Lösung wird in das Vorratsgefäß der Air-Brush-Pistole eingefüllt. An der Austrittsöffnung wird die Lösung durch die vorbeiströmende Druckluft mitgerissen und zu einem Spray-Kegel zerstäubt. Da die Querschnittsfläche des Spray-Kegels schon in einem geringen Abstand vom Schwingquarz wesentlich größer ist als die Elektrodenfläche, ist dieses Beschichtungsverfahren mit einem großen Substanzverbrauch verbunden. Das Air-Brush-Verfahren sollte daher nur angewendet werden, wenn die Sensorsubstanz kostengünstig verfügbar ist bzw. synthetisiert werden kann.

Die Tröpfchengröße und die Form und Reichweite des Spray-Kegels lassen sich durch die Flußrate der Druckluft und die Position der Düsen Spitze einstellen. Weiterhin muß der Abstand zwischen Düsen Spitze und Schwingquarz optimiert werden. Je nach Flüchtigkeit der Lösung muß der Lösungszufluß zur Trocknung des abgeschiedenen Materials auf der Oberfläche zeitweise unterbrochen werden. Der Druckluftstrom unterstützt dabei den Verdunstungsprozeß [23].

### 3.1.4. Elektroprayverfahren

Zur Beschichtung von Schwingquarzen hat sich das Elektroprayverfahren etabliert. Dieses Verfahren wird z.B. in der Massenspektroskopie eingesetzt, in der es als elektrohydrodynamische Zerstäubungsmethode zur Probenaufgabe in den Massenseparator benutzt wird, um auf „sanfte“ Weise organische Makromoleküle zu ionisieren. Für die Verwendung als Beschichtungsverfahren wurde es modifiziert [20]. Als Oberflächenbeschichtungsverfahren ist das Elektroprayverfahren bereits in Form des elektrostatischen Lackierens von Metalloberflächen bekannt. In der Landwirtschaft wird es z.B. verwendet, um Pestizide möglichst sparsam auszubringen [24].

Der schematische Aufbau der Elektropray-Apparatur ist in Abb. 11 dargestellt:

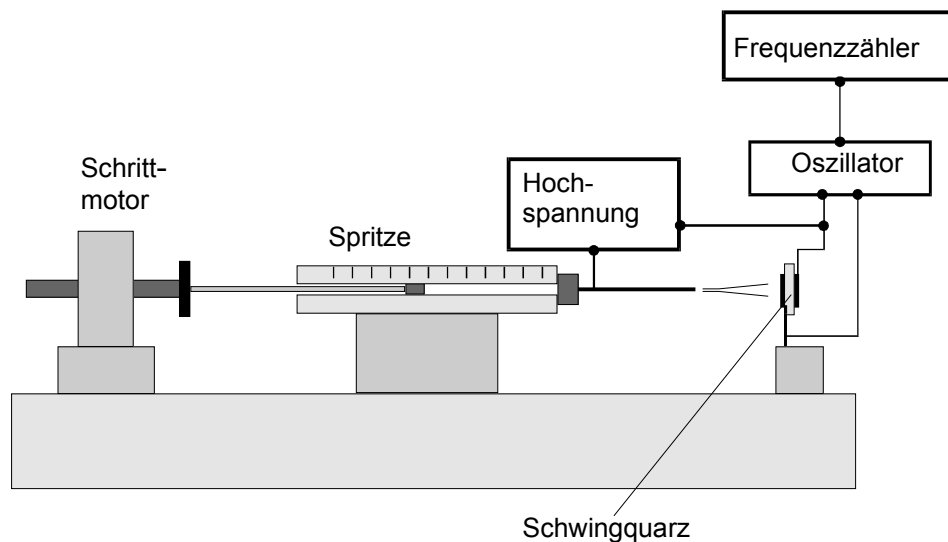


Abb. 11: Schematischer Aufbau der Elektropray-Apparatur für Schwingquarze [23].

Die Beschichtungslösung wird mittels eines Schrittmotors aus der Hamiltonspritze herausgedrückt und durch die zwischen Spritzenspitze und Elektrode des Schwingquarzes angelegte Hochspannung sehr fein zerstäubt.

Das Elektrosprayverfahren hat mehrere Vorteile gegenüber den anderen vorgestellten Methoden. Es liefert homogene Beschichtungen und ist reproduzierbar. Da die Tröpfchen des Elektrosprays den Feldlinien zwischen Spritze und Elektrode folgen und sich so fast vollständig auf dieser abscheiden, ist es auch sehr sparsam, d.h. man kann sehr teure oder auch solche Sensorsubstanzen verwenden, die nur in geringen Mengen vorliegen.

### **3.2. Bei SAW-Bauelementen übliche Beschichtungsverfahren**

SAW-Bauelemente stellen hohe Anforderungen an die Beschichtungstechnik. Es muß damit möglich sein, eine definierte Menge an Beschichtungsmaterial mit hoher Reproduzierbarkeit aufzubringen. Die Oberfläche der Beschichtung sollte möglichst glatt und homogen sein, da so der SAW-Sensor weniger gedämpft wird und somit höher („dicker“) beschichtet werden kann als ein Sensor mit unebenerer Oberfläche.

#### **3.2.1. Drop-Coating- und Spin-Coating-Verfahren**

Wie die Mikroschwingquarzwaagen können auch die SAW-Elemente mit dem Drop-Coating- und dem Spin-Coating-Verfahren beschichtet werden. Allerdings wirken sich die schon in den entsprechenden Kapiteln beschriebenen Nachteile bei den SAW-Sensoren noch viel stärker aus. Es gelingt nicht, mit diesen Verfahren genügend glatte Oberflächen auch noch reproduzierbar herzustellen. Sie werden deshalb im allgemeinen nicht für die SAW-Beschichtung verwendet.

### 3.2.2. Air-Brush-Verfahren

Das bisher beste Verfahren zur SAW-Beschichtung ist das Air-Brush-Verfahren, wie es von der Arbeitsgruppe Rapp am Institut für Instrumentelle Analytik, Forschungszentrum Karlsruhe, verwendet wird.

Prinzipiell funktioniert es wie das in Kapitel 3.1.3 beschriebene Air-Brush-Verfahren. Der von der Firma Biodot, Irvine, U.K. hergestellte Air-Brush-Dispenser besteht aus einem festmontierten Air-Brush, der über einem motorgetriebenen, verschiebbarem Tisch angebracht ist.

Auf diesen Tisch wird das SAW-Bauelement plaziert und mehrfach automatisch mit dem Air-Brush überfahren. Durch den Motorantrieb wird gewährleistet, daß die Überfahrt immer mit gleicher Geschwindigkeit ausgeführt wird.

Bei dieser Beschichtungstechnik müssen einige Parameter beachtet werden.

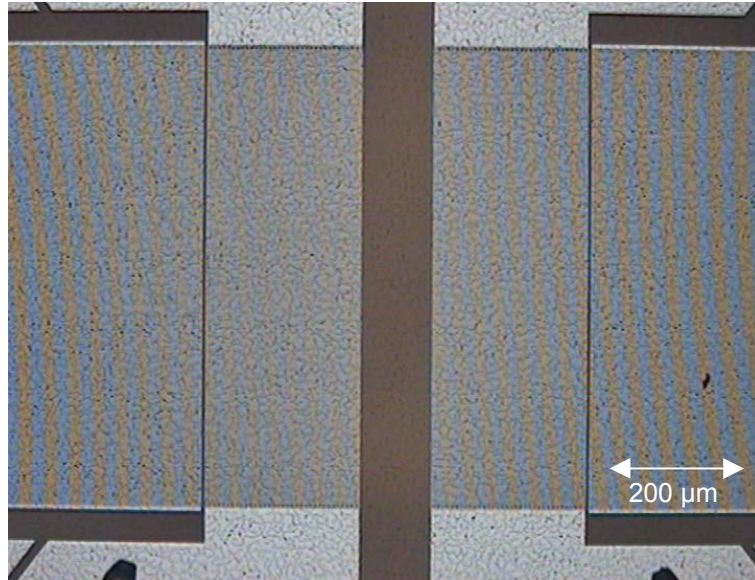
Das Lösungsmittel muß die Beschichtungssubstanz gut lösen und einen hohen Dampfdruck haben, d.h. schnell auf dem SAW-Sensor trocknen, da sonst bei der nächsten Überfahrt die schon bestehenden Schichten angelöst werden können und sich dann möglicherweise inhomogen wieder abscheiden.

Dasselbe gilt auch für die Fahrgeschwindigkeit des verschiebbaren Tisches: Ist sie zu langsam gewählt, wird die Beschichtung angelöst oder sogar heruntergewaschen. Ist sie zu schnell, fährt der Tisch nicht mehr gleichmäßig.

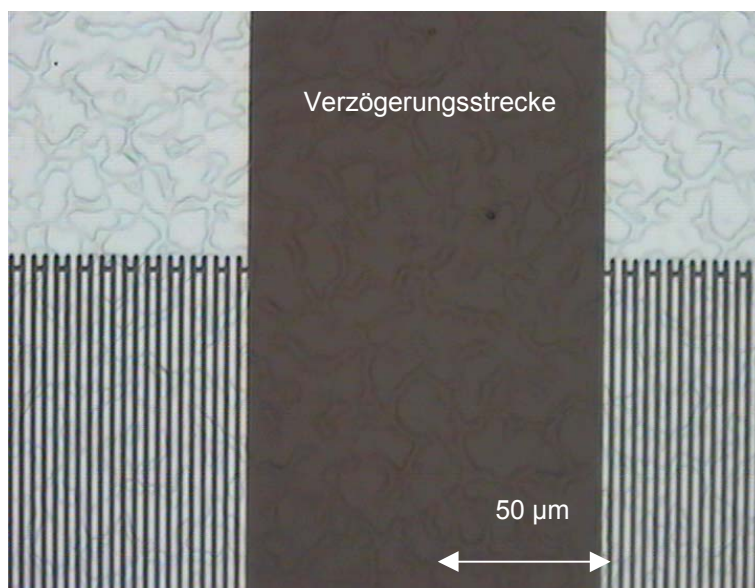
Der Sprühdruck der Air-Brush-Pistole sollte möglichst hoch eingestellt werden, da der Sprühnebel dann um so feiner wird. Allerdings kann es auch dazu kommen, daß man sich die gerade aufgebrauchte Schicht wie mit einer Druckluftpistole wieder vom SAW-Element bläst, wenn der Sprühdruck zu hoch gewählt wurde.

Daneben kann noch die Größe der Düsenöffnung des Air-Brush und die Konzentration des gelösten Beschichtungsmaterials variiert werden. Es ist also ein erfahrener Experimentator von Nöten, dem es gelingt, durch Anpassen aller Parameter möglichst homogene Beschichtungen herzustellen [14, 25].

Die nächsten Abbildungen illustrieren die mit diesem Verfahren erreichbaren Schichtqualitäten.



a) 50-fache Vergrößerung

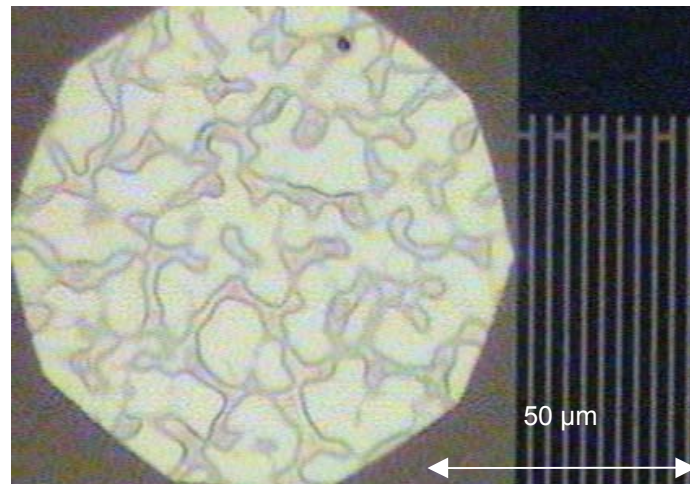


b) 500-fache Vergrößerung

**Abb. 12:** Mit PBMA nach dem Air-Brush/Biodot-Verfahren beschichteter SAW-Sensors.

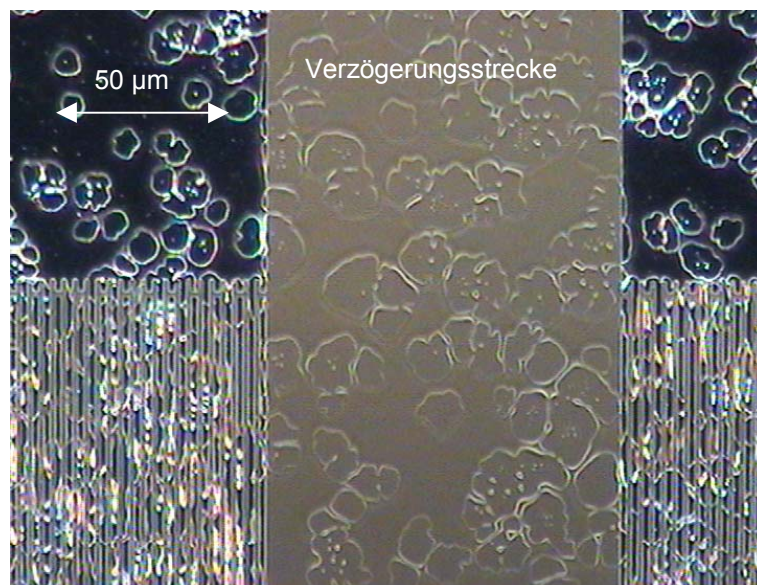
Bei PBMA handelt es sich um Polymethacrylsäurebutylester (Polybutylmethacry-lat), Gewichtsmittel des Molekulargewichtes  $M_w = 320.000 \text{ g/mol}$ .

In Abb. 13 ist ein Ausschnitt einer lichtmikroskopischen Aufnahme der Verzögerungsstrecke des SAW-Bauelementes bei einer 500-fachen Vergrößerung abgebildet.



**Abb. 13:** Ausschnitt Verzögerungsstrecke bei einer 500-fachen Vergrößerung, Beschichtung: PBMA.

Man kann hervorragend die reliefartig abgeschiedene PBMA-Beschichtung erkennen. Natürlich ist es wünschenswert, die Homogenität der Beschichtung zu erhöhen.



**Abb. 14:** PIB-beschichteter SAW-Sensor, 500-fache Vergrößerung.

Abb. 14 zeigt ein mit Polyisobutylene (PIB,  $M_w = 134.000 \text{ g/mol}$ ) beschichtetes SAW-Sensorelement. Es ist deutlich zu erkennen, daß PIB sich anders als PBMA bei der Beschichtung verhält; als homogen kann man diese Beschichtung aber auch nicht bezeichnen.

Die beiden gezeigten Biodot-Beschichtungen sind in ihrer Oberflächenstruktur typisch für dieses Verfahren.

Idealerweise sollte die Beschichtung so fein sein, daß die Größe der aufgetragenen Mikrokristallite oder sonstigen Abscheidungen in der Größenordnung der Wellenlänge der Oberflächenwelle oder darunter ist. Da der Abstand zwischen zwei Fingern der IDT-Kämme der halben Wellenlänge des SAW-Elementes entspricht (siehe Kapitel 2.5), sollte die Feinstruktur der Beschichtung maximal so groß sein. Das würde bedeuten, daß die sich ausbildende stehende Oberflächenwelle nur von der aufgetragenen zusätzlichen Masse gedämpft wird, ohne durch eine grobe Struktur der beschichteten Substanz (siehe Abb. 12b bis Abb. 14) darüber hinaus durch Reflektion, Auslöschung usw. zusätzlich gedämpft zu werden. Ist die Beschichtung fein genug, „sieht“ die Oberflächenwelle die zusätzliche Beschichtung nicht mehr, sondern läuft einfach über sie hinweg.

Wie die Abb. 12b bis Abb. 14 zeigen, ist diese Forderung für das Biodot-Verfahren nicht erfüllt.

Wünschenswert ist also ein Beschichtungsverfahren, mit dem die Beschichtung der SAW-Sensorelemente so homogen und fein gelingt, wie es schon mit der Elektropraybeschichtung bei der Schwingquarzwaage seit langem üblich ist.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte eine Anlage zur Elektropraybeschichtung von SAW-Bauelementen entwickelt werden. Dies war aus verschiedenen Gründen, die in Kapitel 5.2.1 näher erläutert werden, technisch bisher noch nicht gelungen.



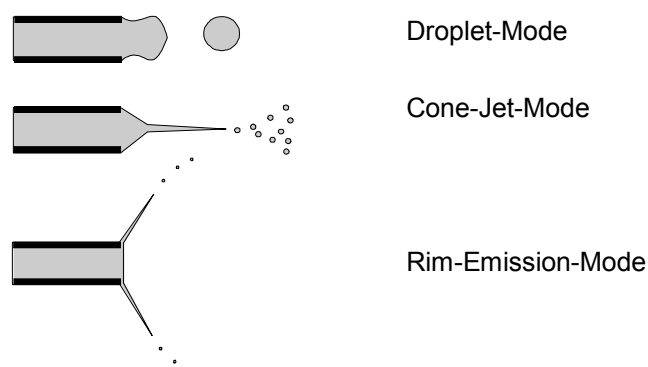
## 4. Elektro spray und Korona-Entladung

### 4.1. Elektro spray

Das Elektro sprayverfahren wird z.B. in der Massenspektroskopie als Aufgabemethode für Probelösungen in das Spektrometer benutzt.

Dabei wird eine leitfähige Flüssigkeit durch eine Kapillare gepumpt und auf hohes elektrisches Potential gegenüber einer Gegenelektrode gebracht. Hierdurch werden in der Flüssigkeit elektrochemische Umsetzungen induziert, die zu einer Aufladung der Flüssigkeit führen. Die so elektrochemisch aufgeladene Flüssigkeit zerstäubt bei Atmosphärendruck am offenen Ende der Kapillare elektrohydrodynamisch durch Ausbildung eines Jets in ein Aerosol kleiner geladener Tropfen. Ziel ist es, möglichst kleine Tropfen zu erzeugen, die schon während der Flugzeit weitgehend verdampfen.

Es kommt je nach angelegter Spannung zu unterschiedlich ausgeprägten Elektro spray-Formen (Abb. 15) [24].



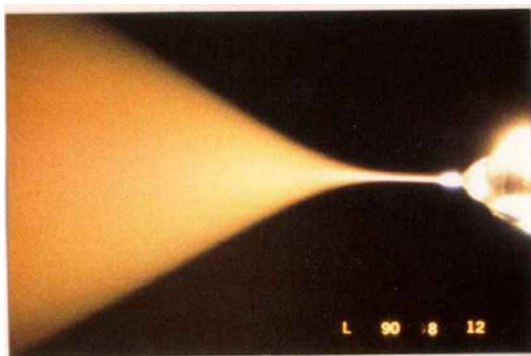
**Abb. 15:** Unterschiedliche Elektro spray-Formen, von oben nach unten nach steigender Spannung geordnet, immer bei gleicher Flußrate.

Solange keine Spannung an die Stahlkapillare angelegt ist, tritt die Flüssigkeit aus und bildet einen Tropfen an der Kapillarspitze, der größer wird und dann aufgrund seines zunehmenden Gewichtes herabfällt.

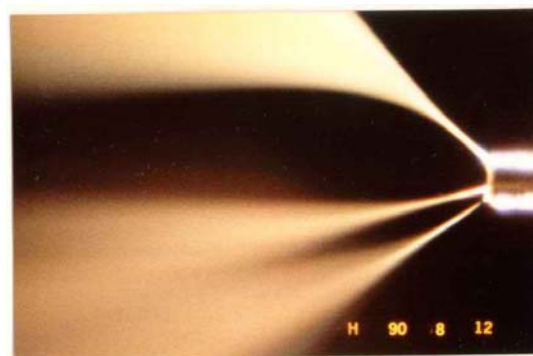
Wird ein Potential angelegt, richtet sich der Tropfen in Richtung Gegenelektrode aus, bevor er sich ablöst. Dies ist der Droplet-Mode. Erhöht man die Spannung, steigt auch die Frequenz der Tropfenemission. Dementsprechend werden die Tropfen zunehmend kleiner, ihr Durchmesser bleibt aber in der Größenordnung des Außendurchmessers der verwendeten Kapillare.

Da die sehr großen Tropfen innerhalb der Flugzeit nicht merklich verdampfen, kann dieser Modus nicht zur Beschichtung verwendet werden, da die neue Beschichtung immer wieder durch die auftreffenden großen Tropfen wieder angelöst würde.

Steigert man die Spannung weiter, kommt es zu einem spontanen Wechsel der Zerstäubungsbedingungen: ab einer gewissen Spannung findet eine kontinuierliche Emission kleinerer Tropfen statt. Am Kapillarenende ist ein kegelförmiger Konus sichtbar, der den gesamten Kapillarenrand vollständig benetzt, dessen Basis also dem Außendurchmesser der Kapillare entspricht. Dieser Flüssigkeitskegel ist instabil, am Scheitelpunkt bricht der Konus auf, und es wird über eine Flüssigkeitssäule, den Jet, Flüssigkeit kontinuierlich emittiert. Dieser Jet kann sich bei genügend hoher Spannung vollständig in kleine, geladene Tropfen zerlegen (Abb. 16a, Cone-Jet-Emission).



a) Cone-Jet-Emission

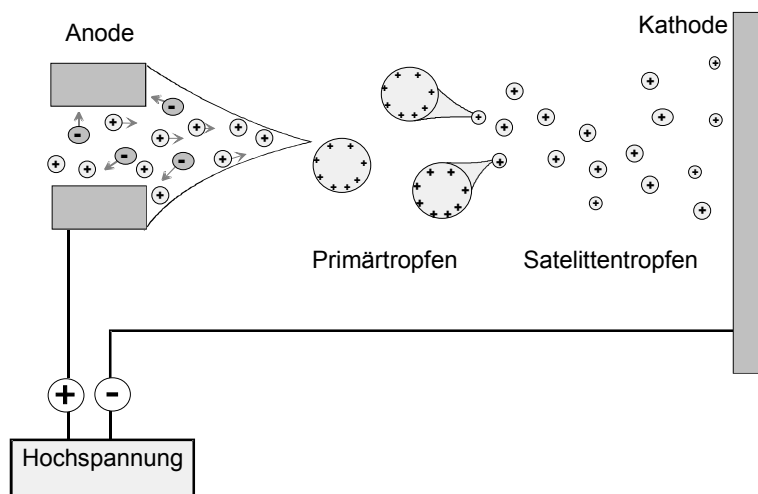


b) Rim-Emission

Abb. 16: Verschiedene Elektrospray-Formen [nach 26].

Wird die Spannung weiter erhöht, zieht sich der Konus zur Kapillarenspitze hin zurück, wobei es gelegentlich dazu kommt, daß der Jet aus der Mittelachse wegnickt, bevor die Emission nach noch weiterer Erhöhung des Potentials plötzlich vom Kapillarenrand über zwei bis drei Jets erfolgt (Abb. 16b, Rim-Emission-Mode). Auch bei der Rim-Emission wird die Flüssigkeit vollständig zerstäubt. Cone-Jet-Emission wie Rim-Emission sind also hervorragend für die Beschichtung geeignet, da bei beiden Sprayformen sehr kleine Tropfen entstehen, die in der Flugzeit weiter verdampfen.

Bei der Verdampfung des Lösungsmittels verkleinern sich die Tropfen, wobei sich die Oberflächenladung bis zu einer Grenzladung  $q_R$ , der sogenannten Rayleigh-Grenze, erhöht.



**Abb. 17:** Schematische Darstellung des Elektrosprayprozesses [nach 27].

Für einen Tropfen an der Rayleigh-Grenze herrscht Kräftegleichgewicht zwischen der elektrostatischen Abstoßung durch die aufgebrauchte elektrische Ladung und die Oberflächenspannung. Die Grenzladung beträgt [27]:

**Formel 6:** 
$$q_R = 8 \cdot \pi \cdot \sqrt{\epsilon_0 \cdot \sigma \cdot r^3}$$

mit  $q_R$  = Rayleigh-Grenzladung,  
 $\epsilon_0$  = Influenzkonstante =  $8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ASV}^{-1} \text{m}^{-1}$ ,  
 $\sigma$  = Oberflächenspannung der Lösung,  
 $r$  = Radius des Tropfens.

Übersteigt ein Tropfen die Rayleigh-Grenzladung, wird er instabil: Eine kleine Deformation der Tropfenoberfläche führt aufgrund der dominierenden elektrostatischen Abstoßung zur Abspaltung von geladenen Satellitentropfen (Abb. 17). Die Satellitentropfen führen solange Ladung ab, bis das Kräftegleichgewicht zwischen elektrostatischer Abstoßung und Oberflächenspannung wiederhergestellt ist. Nach Formel 6 führt eine niedrige Oberflächenspannung der Lösung zu einer niedrigeren Rayleigh-Grenze und damit bei gleicher Aufladung zu einer niedrigeren Tröpfchengröße. Die Tröpfchengröße läßt sich nach den Überlegungen von Rayleigh auch durch die Steigerung der elektrischen Feldstärke vermindern: Mit zunehmender elektrischer Feldstärke nimmt die Ladung der Tropfen zu. Wird dabei die Rayleigh-Grenze zunehmend überschritten, werden die primär entstandenen Tropfen elektrostatisch in immer kleinere Tropfen zerstäubt.

Es kommt also bei der Verdampfung des Lösungsmittels zu immer kleineren Tropfen und schließlich zur Freisetzung von Ionen und geladenen Nanopartikeln, dem sogenannten „Charged Residue“.

Für Anwendungen zur Beschichtung sind vor allem die Tropfen und die darin enthaltenen geladenen Nanopartikel von Interesse, da der Anteil der entstehenden Ionen pro Tropfen vergleichsweise gering ist [27].

Bei dem in dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten Lösungsmittelgemisch aus 90 % Tetrahydrofuran (THF), 10 % Methanol und bis zu 1% Ameisensäure als Additiv trat der Cone-Jet-Mode ab einer Spannung von etwa 2 kV auf und änderte sich je nach Versuchsaufbau ab etwa 4 kV in den Rim-Emission-Mode.

Die beim Elektrosprayverfahren entstehenden Primärtropfen und damit auch die Nanopartikel besitzen eine sehr enge Größenverteilung. Bei der pneumatischen

Zerstäubung von Flüssigkeiten werden dagegen Tropfengrößen mit einer sehr breiten Größenverteilung gebildet. Deren Maximum liegt bei bedeutend größeren Tropfendurchmessern, als dies beim Elektrospray aus vergleichbaren Kapillarengrößen der Fall ist.

Wie eng die Größenverteilung ist und wie klein die Tropfen sind, kann man bei optimalen Spraybedingungen und geeignetem Licht, z.B. im Gegenlicht einer Kaltlichtlampe, an einer rötlichen Verfärbung des Sprays erkennen.

An gleichförmigen Tropfen werden die Spektralfarben des weißen Lichtes in einem bestimmten Bereich von Tropfengröße und Brechungsindex in verschiedene Richtungen gestreut. Diese Farbdispersion nennt man „Higher Order Tyndall Spectra“ (HOTS) und kann zu einer Bestimmung der Tropfengröße benutzt werden. Dieses Phänomen weist auf eine hohe Monodispersie hin, also in etwa einheitliche Tropfengröße. Aus der rötlichen Verfärbung kann man auf eine Primärtropfengröße von 1  $\mu\text{m}$  Durchmesser schließen [26].

Aufgrund der Coulomb-Abstoßung zwischen den gleichnamig geladenen Tropfen bzw. Nanopartikeln im Elektrospraynebel strebt der Spray von der Kapillarenöffnung aus kegelförmig in Richtung Gegenelektrode und trifft dort auf. Bei der Gegenelektrode handelt es sich beispielsweise um ein Sprühtarget aus leitfähigem Material, das auf Erdpotential liegt. Dabei fließt die in den Tropfen/Nanopartikeln mitgeführte Ladung ab. Durch die auftreffenden Tropfen/Nanopartikel bleibt eine Beschichtung auf der Gegenelektrode zurück. Da die beim Elektrospray entstehenden Tropfen/Nanopartikel sehr klein und von annähernd gleicher Größe sind, ist auch die entstehende Beschichtung sehr gleichmäßig.

Der Kapillarenstrom, d.h. der Strom, der von der Spraykapillare abfließt, indem geladene Tropfen aus der Spraykapillare versprühen, liegt im nano-Ampère-Bereich. Er wird durch ein Ampèremeter bestimmt, da er ein Maß dafür ist, wie effizient der bestehende Elektrospray die Flüssigkeit zerstäubt.

Ist der Kapillarenstrom zu gering, werden nicht genügend Ladungsträger in der zu zerstäubenden Flüssigkeit erzeugt. Die erzeugten Tropfen sind dann vergleichs-

weise groß und/oder der Sprayvorgang ist instabil und ungleichmäßig. In diesem Fall muß das Potential am Sprayer erhöht werden, oder es müssen Additive zur Verbesserung der Leitfähigkeit und/oder der elektrochemischen Aufladbarkeit der Flüssigkeit zugegeben werden.

Ein Maß für einen stabilen Elektrospray ist die Leitfähigkeit der verwendeten Lösungen. Optimale Leitfähigkeiten, die einen feinen und stabilen Elektrospray ermöglichen, liegen bei etwa  $10^{-4}$ – $10^{-2}$  S/m. Wenn die zu versprühende Lösung eine bedeutend geringere Leitfähigkeit aufweist, entstehen nur relativ große Spraytropfen, und der Spraystrom liegt unter ca. 15 nA. Dies führt zu ungleichmäßigen Beschichtungen.

Die Additive, die zur Erhöhung der Leitfähigkeit eingesetzt werden können, sind Elektrolyte wie z.B. Salze, aber auch Säuren wie z.B. Essigsäure oder Ameisensäure oder Basen. Ebenso kommen Leitelektrolyte in Betracht, wie sie auch in der Elektrochemie verwendet werden. Wenn es sich um ein nicht-flüchtiges Additiv wie z.B. ein Salz handelt, muß dies so gewählt werden, daß es die Funktion der gebildeten Schicht nicht beeinträchtigt, denn es wird in der Schicht verbleiben. Wenn es sich um flüchtige Additive, wie z.B. Essigsäure oder Ameisensäure handelt, verbleiben diese zwar nicht vollständig in der Beschichtung, es muß jedoch darauf geachtet werden, daß es in der Lösung nicht zu unerwünschten chemischen Reaktionen zwischen Additiv und Beschichtungssubstanz kommt.

Auch die Wahl des Lösungsmittels für die Beschichtungssubstanz hat Einfluß auf die Leitfähigkeit und Spraybarkeit der Beschichtungslösung. Polare Lösungsmittel wie Alkohole (Methanol, Ethanol) oder Wasser haben eine höhere Leitfähigkeit als Ether (z.B. Tetrahydrofuran). Allerdings ist auch bei polaren Lösungsmitteln der Hauptanteil der Leitfähigkeit auf die üblicherweise darin enthaltenen Verunreinigungen zurückzuführen. Äußerst reine Lösungsmittel, wie sie z.B. in der Halbleitertechnik verwendet werden, haben, unabhängig davon ob polar oder unpolar, eine zu geringe Leitfähigkeit, um ohne Additive mit Elektrospray versprüht zu werden. Bei analysenreinem Methanol reicht dagegen die Leitfähigkeit der darin ent-

haltenen Salze (ca.  $10^{-5}$  mol/L NaCl) aus, um einen sehr feinen und effizienten Elektrospray zu erzeugen.

Durch Zugabe von Lösungsmitteln mit hoher Leitfähigkeit und/oder von Additiven kann eine Vielzahl von Beschichtungslösungen so eingestellt werden, daß sie sehr fein und effizient mittels Elektrospray zerstäubt werden können

Lösungsmittelreste und Reste von schlecht-flüchtigen Additiven können nach dem Beschichtungsvorgang aus der Beschichtung z.B. durch Erhitzen und/oder Lagerung im Vakuum entfernt werden.

Steigt der Kapillarenstrom beim Erhöhen des Potentials übermäßig an, liegt häufig zusätzlich zum Sprayvorgang eine Korona-Entladung am Kapillarenende vor, die hier unerwünscht ist. Die dabei entstehenden Korona-Produkte entladen die bereits entstandenen Tropfen und wirken so der Bildung sehr kleiner Tropfen entgegen. In diesem Fall muß das am Sprayer anliegende Potential reduziert werden.

Schwankt der Kapillarenstrom sehr stark, ist häufig die Flußrate nicht geeignet gewählt, der Elektrospray pulst. In diesem Fall ist das Gleichgewicht zwischen Abführung der Beschichtungslösung durch den Spray und der Zufuhr durch den Spritzenvorschub gestört: Es wird mehr abtransportiert, als durch den Zufluß nachgeliefert wird. Auch eine zu geringe Leitfähigkeit der Beschichtungslösung und unerwünschte Korona-Entladungen führen zum Schwanken des Kapillarenstroms.

## 4.2. Korona-Entladung

Eine Korona-Entladung, auch Büschel- oder Spitzenentladung genannt, tritt bei Atmosphärendruck an Spitzen und Kanten auf. Dies wird gelegentlich in der freien Natur als sogenanntes St.-Elms-Feuer beobachtet, wenn sich durch elektrisch geladene Wolken ein genügend starkes elektrisches Feld ausgebildet hat [29].

Eine Korona-Gasentladung besteht aus einer Hellzone und einer Dunkelzone. Die Hellzone befindet sich direkt um die auf Potential liegende Spitze herum und leuchtet. Die Dunkelzone befindet sich in einem Abstand von der Spitze. Eine Korona-Gasentladung startet, indem ein Ladungsträger (z.B. durch natürliche Radioaktivität oder UV-Strahlung entstandenes Ion) von einer Spitze, die auf hohem Potential entgegengesetzter Polarität liegt, angezogen wird. Unmittelbar um die Spitze ist die Feldstärke so hoch, daß der Ladungsträger stark zur Spitze hin beschleunigt wird und dabei auf Gasmoleküle aus der Umgebung stößt. Dabei entstehen weitere Ionen, Elektronen und elektromagnetische Strahlung. Die so entstandenen Ionen bewegen sich je nach Polarität von der Spitze weg oder auf sie zu (Abb. 18).

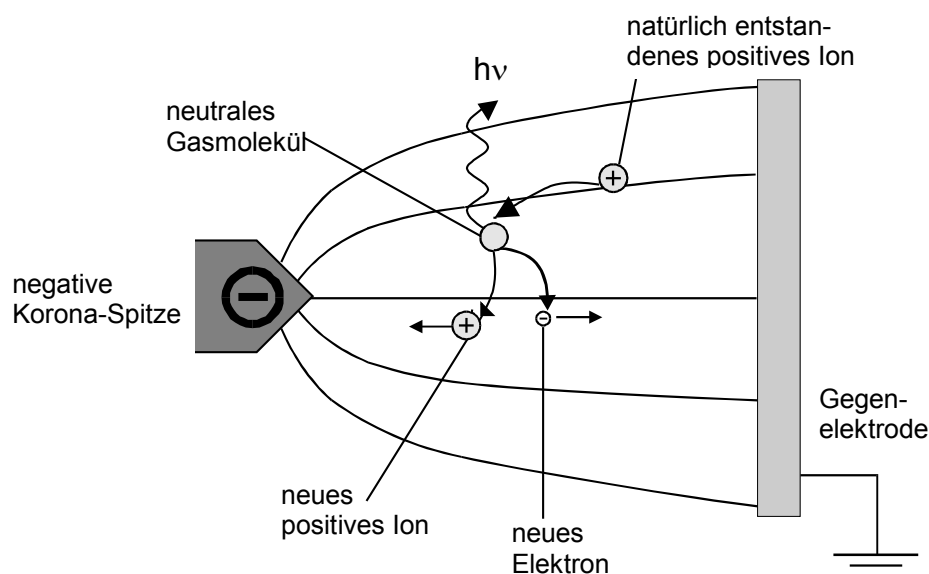


Abb. 18: Schema der Korona-Entladung [nach 23, 28].



Die zur Spitze hin beschleunigten Ionen erzeugen wiederum Ionenpaare und elektromagnetische Strahlung, so daß eine Stoßkaskade entsteht. Man geht davon aus, daß die erzeugte UV-Strahlung wieder Ladungsträger erzeugt, die auf die Spitze beschleunigt werden, so daß die Stoßkaskade aufrecht erhalten wird [29, 30, 31, 32].

Die Einsatzspannung für das Einsetzen einer Korona-Entladung hängt hauptsächlich von der Feldstärke, dem umgebenden Gas und dem Gasdruck ab. Im vorliegenden Fall wird die Korona-Entladung an Luft bei Normaldruck betrieben. Je spitzer eine Nadel ist, desto höher ist an ihrer Spitze bei gegebenem anliegendem Potential die Feldstärke. Bei sehr spitzen Nadeln setzt die Korona-Entladung schon bei mäßig hohen anliegenden Potentialen ein, da dann die Feldstärken in direkter Nähe der Spitze schon hoch genug sind, um Ladungsträger ausreichend zum Auslösen einer Stoßkaskade zu beschleunigen. Außerdem ist es möglich, sehr spitze Nadeln sehr nahe vor dem Target zu positionieren (bis ca. 2-3 mm), ohne daß es zu einem unerwünschten Funkenüberschlag statt der gewünschten Korona-Gasentladung kommt. Im vorliegenden Fall werden als Korona-Nadeln elektrochemisch geätzte Wolframspitzen verwendet, die einen Spitzenradius von weit unter 1  $\mu\text{m}$  besitzen. Die Einsatzspannung für die Korona-Entladung liegt für solche Spitzen unter Atmosphärenbedingungen bei Abständen von ca. 5 mm zur Gegenelektrode bei knapp 1000 V.

Eine detaillierte Beschreibung der Korona-Entladung in den in dieser Arbeit verwendeten Anlagen findet sich in Kapitel 5.2.1.5.

### **4.3.      Elektrospraybeschichtung und Ladungskompensation bei Isolatoroberflächen**

Während Elektrospraybeschichtungen von elektrisch leitfähigen Oberflächen häufig angewendet werden, ist bisher die Elektrospraybeschichtung nicht-leitfähiger Oberflächen wenig verbreitet. Werden nicht-leitfähige Oberflächen von geladenen Tropfen/Nanopartikeln aus einem Elektrospray getroffen, kann die mitgeführte Ladung nicht abfließen. Die Oberfläche lädt sich so lange elektrostatisch auf, bis weitere sich annähernde Tropfen/Nanopartikel abgestoßen werden.

Dies führt dazu, daß durch herkömmliche Elektrospraybeschichtung auf nicht-leitfähigen Oberflächen nur extrem dünne Schichten aufgebracht werden können.

Um auch nicht-leitfähige Oberflächen mit Elektrospray zu beschichten, muß die Ladung auf der zu beschichtenden Oberfläche schnell kompensiert bzw. überkompensiert werden, damit weitere geladene Tropfen/Nanopartikel wieder aufgebracht werden können.

Bei der Kompensation der Überschußladung bis zur elektrischen Neutralität erfolgt die Entladung der nicht-leitenden Oberfläche, indem ein „Überspringen“ der Überschußladung von der geladenen Oberfläche auf eine Vorrichtung mit geeignetem elektrischen Potential induziert wird. Um dieses „Überspringen“ der Überschußladung weg von der zu beschichtenden Oberfläche zu induzieren, wird eine Vorrichtung mit abweichendem elektrischen Potential sehr dicht vor die aufgeladene Oberfläche gebracht (z.B. ein entgegengesetzt geladener oder auf Erdpotential liegender Draht). Es kommt zu einer stillen Entladung (Dunkelentladung) oder bei einer geeigneten Geometrie der Spitze und einer entsprechend hohen Feldstärke zur Korona-Entladung.

Ein Beschichtungsaufbau, der auf diesem Prinzip beruht, ist aus der Literatur bekannt [1, 33].

#### **4.4. Zielsetzung dieser Arbeit**

Ziel dieser Arbeit war es, das Elektrosprayverfahren, das inzwischen standardmäßig als Beschichtungsverfahren für Schwingquarze verwendet wird, zu verbessern.

Dazu wird die Leitfähigkeit der Beschichtungslösung und die Verbesserung der Geometrie des Beschichtungsaufbaus untersucht und eine Optimierung angestrebt.

Als weiteres, wichtigeres Ziel der Arbeit sollte eine Anlage zur Beschichtung von SAW-Bauelementen entwickelt und aufgebaut werden.

Die Oberfläche von SAW-Bauelementen ist uneinheitlich aufgebaut. Teilbereiche sind mit Aluminium leitfähig beschichtet und z.B. geerdet, andere Bereiche sind zwar mit Aluminiumstrukturen beschichtet, diese sind aber nicht leitend verbunden. Ein dritter Bereich ist die restliche Quarzoberfläche, die von den Aluminiumstrukturen nicht bedeckt ist (Kapitel 2.6).

Will man SAW-Elemente als Sensoren in der Gasanalytik benutzen, müssen alle diese Bereiche gleichmäßig beschichtet werden.

Durch herkömmliche Elektrospraybeschichtung werden nur die Kammfinger der IDTs beschichtet. Die Resonatoren werden nicht beschichtet, da sie nicht elektrisch leitend mit den IDTs verbunden oder geerdet sind.

Um eine homogene Beschichtung der SAW-Sensorenoberfläche zu erreichen, werden sie insgesamt wie eine nicht-leitende Oberfläche behandelt.

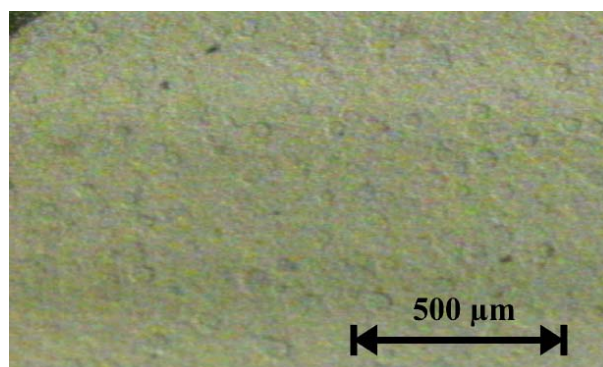
## 5. Ergebnisse und Diskussion

### 5.1. Optimierung der Elektrosprayparameter zur Schwingquarzmikrowaagen-Beschichtung

Das Elektrosprayverfahren hat sich zur Herstellung der sensoraktiven Schichten auf den Elektroden der Schwingquarzmikrowaagen bewährt. Allerdings wurde das Verfahren im Hinblick auf homogenere Beschichtungen auf den QMBs noch nicht optimiert.

Als wichtigster Parameter bei der Erzeugung eines feinen und stabilen Elektrosprays stellte sich die Leitfähigkeit der Beschichtungslösung heraus. Ist sie zu gering, entstehen nur relativ große Spraytropfen, und der Spraystrom liegt unter ca. 15 nA (siehe auch Kapitel 4.1).

Bisher wird als Beschichtungslösungsmittel hauptsächlich Tetrahydrofuran (THF) verwendet, da sich in ihm die meisten in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. J. Bargon benutzten sensoraktiven Substanzen lösen.

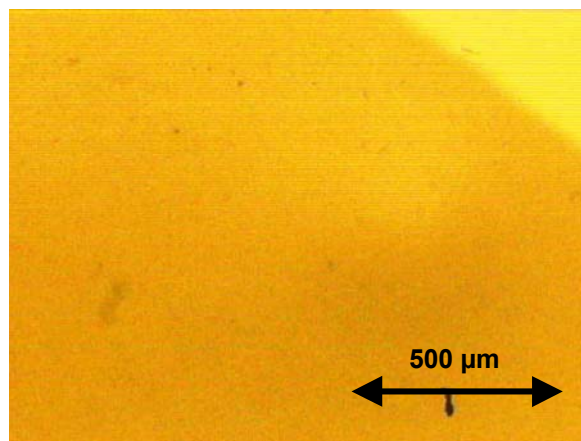


**Abb. 19:** Nur mit THF als Beschichtungslösungsmittel beschichteter QMB [9], 50-fache Vergrößerung.

In Abb. 19 ist gut zu erkennen, daß die unter diesen Spraybedingungen großen Tropfen noch nicht vollständig verdampft an der Elektrode der QMB ankommen und dort Krater beim Aufschlagen in die schon bestehende Beschichtung verursachen.

In dieser Arbeit zeigte sich, daß durch Zugabe von 10 – 20 % Methanol und bis zu 1 % Ameisensäure zum THF dessen Leitfähigkeit gesteigert werden konnte, ohne daß dies zum Ausfallen der zu beschichtenden Substanzen aus dieser Lösung geführt hätte.

Abb. 20 zeigt eine mit einem solchen Lösungsmittelgemisch beschichtete Oberfläche.



**Abb. 20:** Beschichtung mit einem Gemisch aus 90 % THF, 10 % Methanol und 1 % Ameisensäure, 50-fache Vergrößerung.

Beide Aufnahmen sind mit derselben Vergrößerung aufgenommen worden. Die durch die höhere Leitfähigkeit der Beschichtungslösung verbesserte Oberflächenqualität ist klar zu erkennen.

Gleichzeitig wurde bei der Beschichtung darauf geachtet, die Kapillarenspitze nicht direkt auf die Probenoberfläche zu richten; sie wurde in einem Winkel zwischen 30° und 90° dazu aufgestellt („off-axis“-Anordnung, siehe Kapitel 5.2.2).

## 5.2. Entwicklung, Aufbau und Evaluierung von unterschiedlichen Beschichtungsverfahren für Isolator- und gemischte Isolator-/Metall-Oberflächen

### 5.2.1. Elektrospraybeschichtung nicht-leitender Oberflächen

Im folgenden werden verschiedene Verfahren, die zur Elektrospraybeschichtung von Oberflächen mit leitfähigen sowie nicht-leitfähigen Teilbereichen entwickelt wurden, vorgestellt. Da die Schwierigkeit der Elektrospraybeschichtung darin liegt, den nicht-leitfähigen Teil der Oberfläche zu beschichten, werden stellvertretend für die teuren und unhandlichen, da sehr kleinen, SAW-Bauelemente zu Versuchszwecken kommerzielle, runde Abdeckgläser, wie sie in der Lichtmikroskopie verwendet werden, beschichtet. Es handelt sich um Silikatgläser; sie sollten sich also ähnlich nicht-leitend wie Quarz verhalten.

Außerdem kommt hinzu, daß man auf der vergleichsweise großen und gleichmäßigen Abdeckglasplatte die erreichte Beschichtungsqualität und ihre Charakteristik besser als auf der kleinen SAW-Oberfläche, die zudem zusätzlich inhomogen ist, erkennen kann.

Als Beschichtungssubstanz wurde 4-tert.-Butyl-calix[4]aren-tetraessigsäure-tetraethylester mit einer relativen Molekülmasse von  $M_r = 993,29$  g/mol verwendet. Zur Vereinfachung wird die Substanz in dieser Arbeit abgekürzt als Calixaren\* bezeichnet. Die Substanz wurde ausgewählt, weil diese Substanzklasse häufig in der Sensorik-Arbeitsgruppe von Prof. Dr. J. Bargon benutzt wird und somit ein Vergleich mit den üblicherweise verwendeten QMBs möglich ist. Das Calixaren\* ist gut löslich in Tetrahydrofuran (THF) und wird mit einer Konzentration  $c = 10^{-2}$  mol/L in einem Gemisch aus 90 % THF mit 10 % Methanol und 1 % Ameisensäure als Additive gelöst. Die Additive wirken sich nicht nachteilig auf die Löslichkeit des Calixaren\*s aus, verbessern aber deutlich die Elektrosprayeigenschaften des THF. Dies ist aus der Anwendung des Elektrosprayverfahrens als Probenaufgabesystem aus der Massenspektroskopie bekannt [34].

### 5.2.1.1. Periodische Entladung durch parallelen rotierenden Entladedraht

Bei diesem Aufbau (Abb. 21 ) rotiert ein 50  $\mu\text{m}$  dicker, geerdeter Entladedraht aus Wolfram parallel vor der nicht-leitenden Oberfläche. Der Entladedraht rotiert mit etwa 10000 Umdrehungen pro Minute und nimmt so die durch das Elektrospray aufgebrauchte überschüssige Ladung auf der nicht-leitenden Glasoberfläche während des Beschichtungsvorganges periodisch ab. Der rotierende, geerdete Draht verringert die Aufladung des Probenhalters, indem Durchschlag- oder Korona-Entladungen stattfinden, so daß weiterer Charged Residue aus dem Elektrospray auf die Probenoberfläche auftreten kann. Zusätzlich wurde ein Trennschirm angebracht, da ohne diesen das geladene Elektrospray den Entladedraht ständig als direktes Gegenpotential sieht und nur diesen Draht beschichten würde.

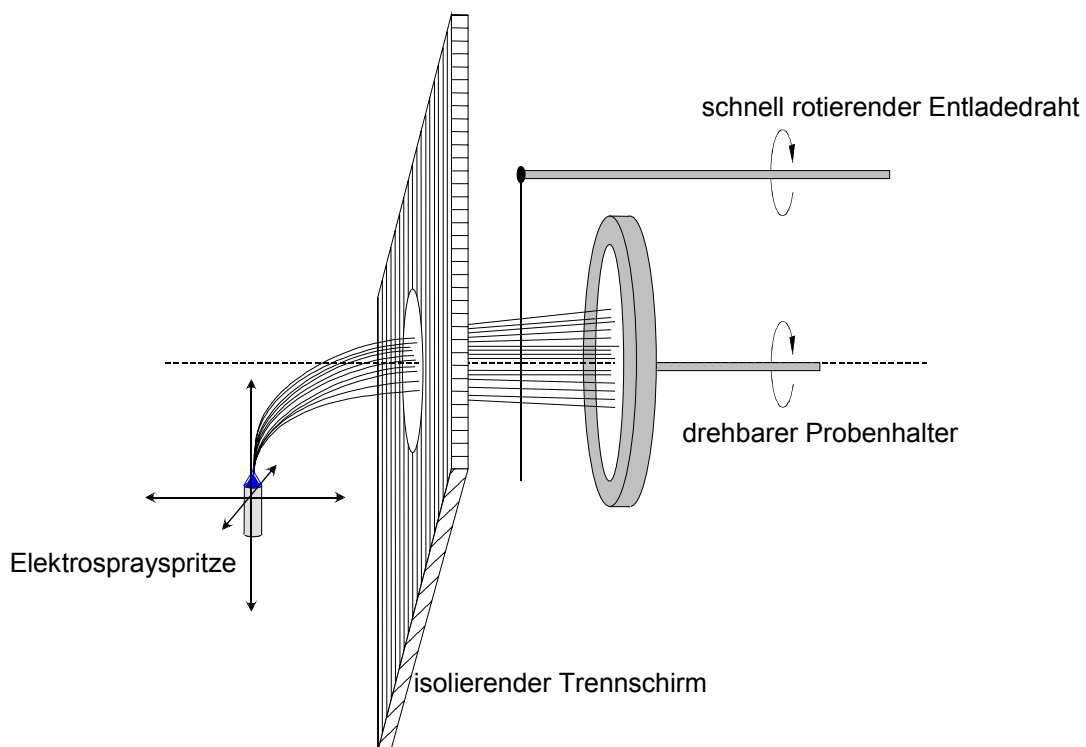
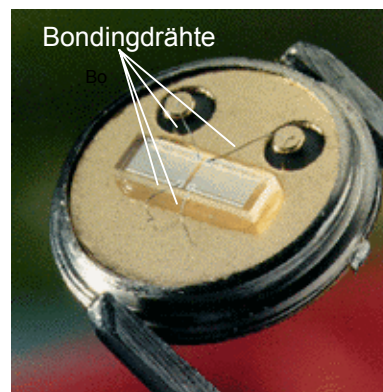


Abb. 21: Aufbau mit parallel zum Target rotierendem Entladedraht.

Dieser Aufbau hat Nachteile: Der Entladedraht muß sehr nah an die Oberfläche gebracht werden, d.h. in einen Abstand von 1-3 mm. Durch die hohe Rotationsgeschwindigkeit fängt der Draht an zu flattern, berührt die Oberfläche, so daß sich Kratzspuren auf ihr bilden. Läßt man den Probenhalter auch drehen, um eine gleichmäßigere Beschichtung zu erhalten, werden auch die Kratzer gleichmäßig verteilt. Dieses Verhalten ist gerade im Hinblick auf SAW-Elemente ungeeignet, weil die IDTs durch sehr dünne Bondingdrähte kontaktiert werden (Abb. 22), die mit dieser Methode oft abgerissen werden.



**Abb. 22: SAW-Bauelement mit Bondingdrähten [35].**

Gleichzeitig zeigte sich, daß die Entladung der Oberfläche durch den Draht nur an der Drahtspitze abzulaufen scheint. Eine Erklärung dafür liefert die Tatsache, daß die Feldliniendichte an der Drahtspitze am größten ist und der Ladungstransport somit in Richtung Drahtspitze erfolgt.

Um die Feldliniendichte weiter zu erhöhen, wurden noch dünnere Wolframdrähte (10 und 25  $\mu\text{m}$ ) verwendet. Sie neigen jedoch noch stärker zum Flattern und reißen bei den hohen Drehgeschwindigkeiten sehr schnell ab. Bei langsamen Rotationsgeschwindigkeiten ist die Verweildauer des Entladedrahtes unter dem Trennschirmfenster zu lange, zu viel von dem Elektropray lagert sich dann auf dem Draht ab. Das bewirkt, daß der Entladedraht sehr schnell durch die Beschich-



tungssubstanz bedeckt und somit isoliert wird, mit dem Resultat, daß die Beschichtung ganz zusammenbricht.

Umdrehungen des Entladedrahtes [1/min]	10.000
Umdrehungen der Probe [1/min]	1.400
Entfernung Entladedraht ↔ Probe [mm]	1 - 3
Beschichtungszeit [min]	30
Potential der Spraykapillare [kV]	4
Kapillarenstrom [nA]	20 - 30
Flußrate [ $\mu$ L/min]	1

**Tabelle 1: Beschichtungsparameter bei der periodischen Entladung durch einen parallelen Entladedraht.**

### 5.2.1.2. 2-Compartment-Methode

Aus der Literatur ist ein Verfahren zur Elektrospraybeschichtung von Polymerlösungen auf Glimmer-Platten (ein Schichtsilikat) bekannt [1, 33]. Dabei wird eine nicht-leitende Glimmerplatte auf einer rotierenden Scheibe plaziert und beschichtet. Beim Drehen des Probentellers gelangt die Probe unter ein zweites Compartment (engl.: Fach) mit Mikroelektroden, die so nah an der Oberfläche sind, daß sie wieder entladen wird.

Eine Beschichtungsanlage, die analog diesem Prinzip aufgebaut wurde, zeigt Abb. 23.

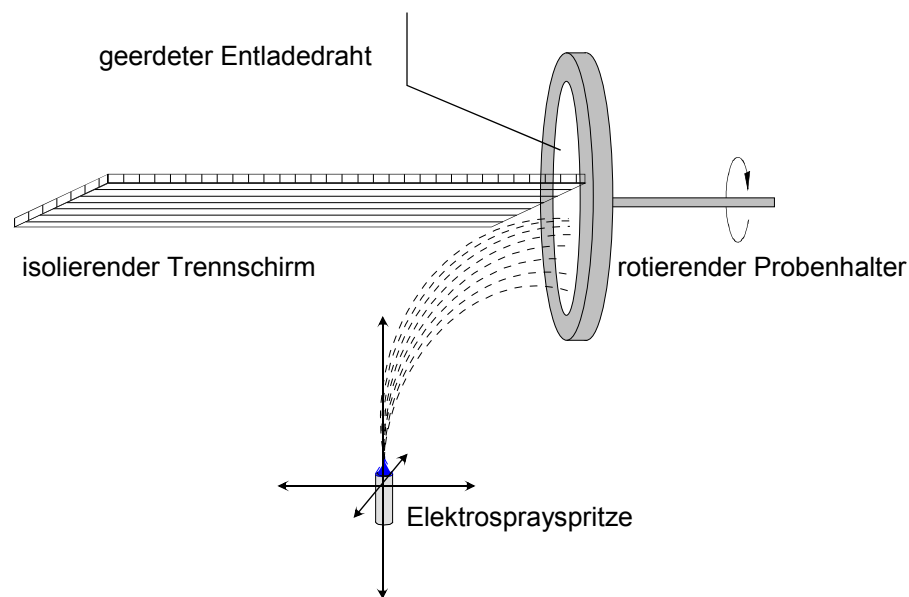
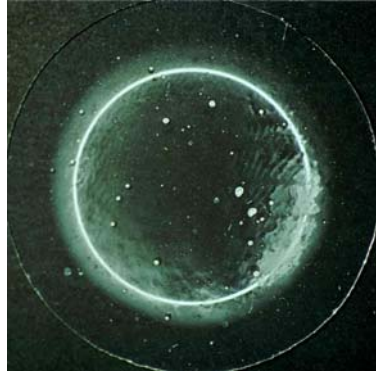


Abb. 23: 2-Compartment-Anlage.

Bei diesem Versuchsaufbau wechselt die Probenoberfläche von dem Compartment mit dem Elektrospray, in dem es positiv aufgeladen wird, periodisch in das andere Compartment. Dort wird die positive Ladung durch den in ca. 1mm vor der Probe angebrachten Entladedraht berührungslos abgeführt. Elektrosprayspritze und Entladedraht werden durch einen Plexiglasschirm (Trennschirm) elektrisch isolierend voneinander getrennt. Der Trennschirm steht senkrecht zur Probenoberfläche genau auf der Rotationsachse des Probenhalters.

Es gelingt eine Beschichtung, die aber nicht gleichmäßig erfolgt, wie aus Abb. 24 deutlich wird.



**Abb. 24:** Analog der 2-Compartment-Methode beschichtetes Abdeckglas.

Es bildet sich ein schmaler Ring sehr hoher Beschichtung (das ist der Bereich direkt vor dem Entladedraht), an den sich innen und außen Bereiche schwächerer Beschichtung anschließen. Mit diesem Verfahren ist es also nicht möglich, größere Bereiche homogen zu beschichten.

Umdrehungen der Probe [1/min]	1.400
Entfernung Entladedraht $\leftrightarrow$ Probe [mm]	1
Beschichtungszeit [min]	30
Potential der Spraykapillare [kV]	4
Kapillarenstrom [nA]	20-30
Flußrate [ $\mu$ L/min]	1

**Tabelle 2:** Beschichtungsparameter 2-Compartment-Methode.

Allerdings kann dieser Aufbau, daß der Ladungsausgleich wirklich über den Transport per Rotation erfolgt und auch nur die Probe so beschichtet wird. Läßt man den Probenteller nicht rotieren, beobachtet man auch nach längerer Zeit keine Belegung der Probenoberfläche. Auch das Elektrospray verändert sich im Gegensatz zur Rotation. Rotiert der Teller, wird der im Gegenlicht einer Kaltlichtlampe sichtbare Elektrospray-Nebel in Richtung des Probentellers gelenkt. Ohne Rotation ist das nicht der Fall, das Elektrospray verteilt sich in der Umgebung.

### 5.2.1.3. Entladung der Oberfläche durch einen U-förmigen Draht

Ziel ist es, den schmalen, ringförmigen homogen beschichteten Bereich auf der Probe des vorigen Versuchsaufbaus zu vergrößern. Dazu wird der Entladedraht aus dem vorigen Versuch durch einen U-förmigen Draht, dessen Schenkel isoliert wurden, ersetzt (Abb. 25).

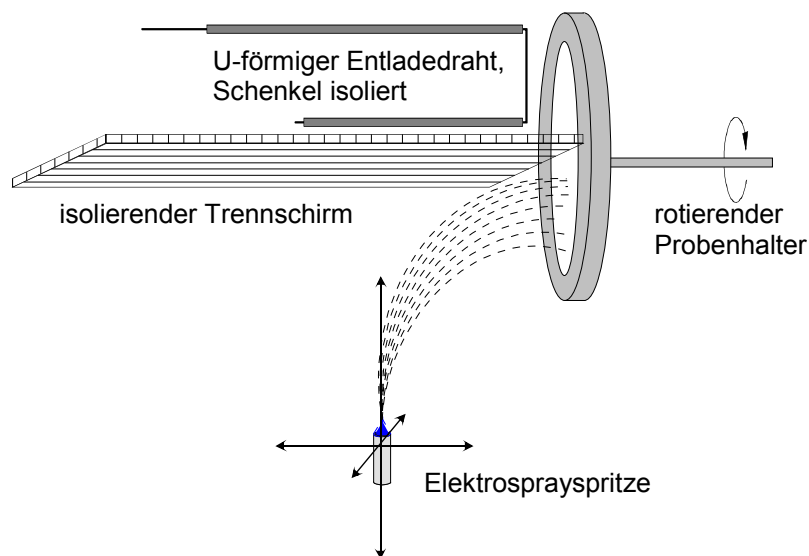
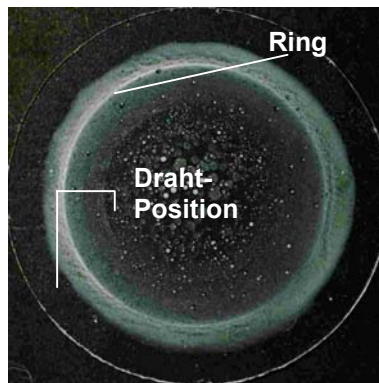


Abb. 25: U-förmiger Entladedraht.

Die Isolation der U-Schenkel bewirkt, daß der zur Probe parallele Drahtabschnitt zusammen mit der Probe einen Kondensator darstellt. Die Probenoberfläche sollte so durch eine selbständige Gasentladung (Dunkelentladung) entladen werden können [29, 36], was eine gleichmäßige homogene Beschichtung erwarten läßt. Die Durchschlagsfeldstärke für Luft liegt um  $10^6$  V/m. Wenn also der Entladedraht 1 mm von der Probenoberfläche entfernt ist, sollte eine Potentialdifferenz von 1000 V genügen, um die Dunkelentladung auszulösen. Durch die weitgehend starre Anordnung von U-Draht zu Probenhalter, ist es möglich, den Entladedraht so nahe an die Probenoberfläche zu bringen.

Abb. 26 zeigt die so erreichte Beschichtung. Auch hier ist deutlich zu erkennen, daß keine homogene Beschichtung erfolgte.



**Abb. 26:** Nach der Methode „U-förmiger Entladedraht“ beschichtetes Abdeckglas.

Es ist nicht möglich, den Entladedraht genau parallel zur Oberfläche auszurichten, daß die Feldliniendichte homogen ist. In Abb. 26 ist die Position des Entladedrahtes angegeben. Der Ring etwas stärkerer Beschichtung ist darauf zurückzuführen, daß die Feldliniendichte nicht über die gesamte Breite des Drahtes konstant ist, sondern an den Knicken des „U“ erhöht ist. Der Entladedraht war am inneren Knick etwas weiter von der Probe weg als am äußeren, was eine Entladung außen begünstigte.

Umdrehungen der Probe [1/min]	1.400
Entfernung Entladedraht ↔ Probe [mm]	1
Beschichtungszeit [min]	30
Potential der Spraykapillaren [kV]	4
Kapillarenstrom [nA]	20-30
Flußrate [ $\mu$ L/min]	1

**Tabelle 3:** Beschichtungsparameter U-förmiger Entladedraht.

#### 5.2.1.4. Gewinkelter Aufbau

Zur Verbesserung wurde der Versuchsaufbau mit dem rotierenden Entladedraht weiterentwickelt.

Um das Flattern des Entladedrahtes (Kapitel 0) zu verhindern, wurde der 50  $\mu\text{m}$  dünne Draht auf eine PEEK-Scheibe aufgeklebt, die den Draht bei der Rotation stabilisieren soll (Abb. 27, PEEK = Polyetheretherketon).

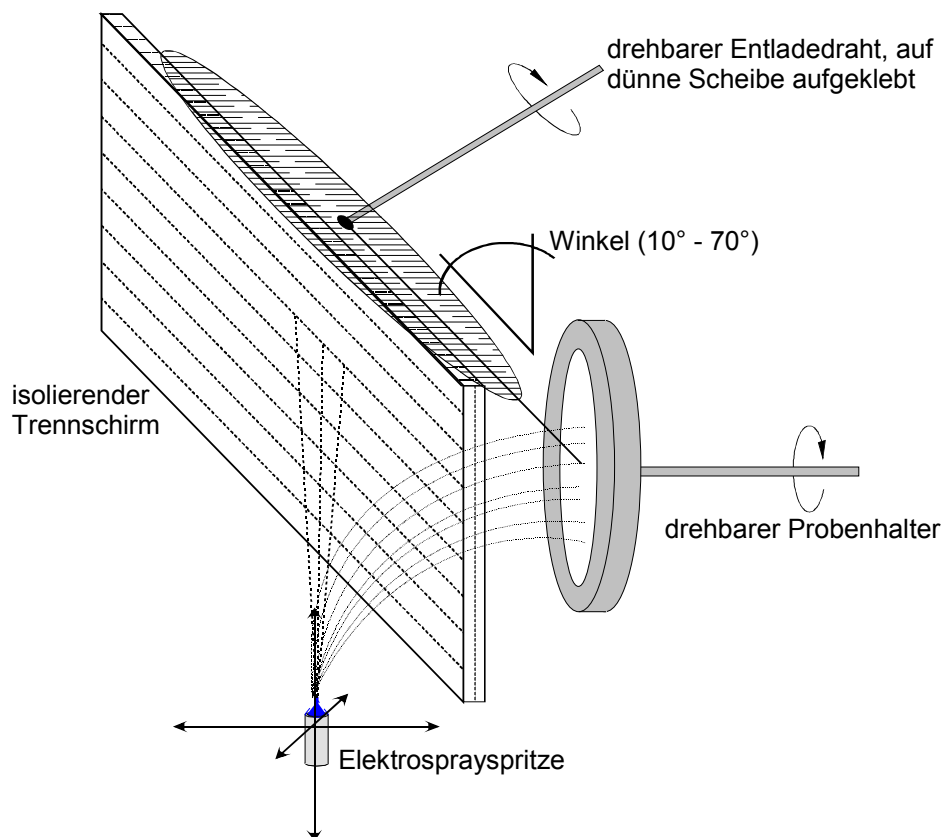


Abb. 27: Gewinkelter Aufbau.

Die Drehachsen von Probenhalter und Entladedraht befinden sich auf einer Höhe. Der Entladedraht wird so vor dem Probenhalter positioniert, daß die Drahtspitze in einem Abstand von 1 mm zur Probe genau auf den Mittelpunkt des Targets weist.

Von Probenhalter und Entladedraht wird ein Winkel zwischen  $0^\circ$  und  $70^\circ$  aufgespannt. Bei einem Winkel von  $0^\circ$  gleicht der Aufbau dem Grenzfall der parallelen Entladung wie in Kapitel 0, bei einem Winkel von  $70^\circ$ , dem der 2-Compartment-Methode aus Kapitel 5.2.1.2. Ein entscheidender Unterschied ist allerdings, daß hier der Entladedraht seitlich am Trennschirm hervorsteht und somit eine direkte räumliche Verbindung zwischen Elektrosprayspritze und Entladevorrichtung besteht. Es handelt sich also hier nicht mehr um einen Versuchsaufbau mit zwei voneinander getrennten Bereichen wie in Kapitel 5.2.1.2, sondern es existiert nur noch ein einziger Bereich mit gleichzeitiger Beschichtung und Entladung. Das funktioniert nur wegen der großen Rotationsfrequenz des Entladedrahtes von etwa 10.000 Umdrehungen/min. Das Elektrospray wird, während der Entladedraht nicht von der Trennscheibe verdeckt und isoliert wird, in diese Richtung gezogen. Durch die Massenträgheit der Elektrospraytröpfchen folgen sie nicht dem Entladedraht hinter die Trennscheibe, sondern bewegen sich geradeaus weiter und treffen auf die Probenoberfläche auf. Bei der nächsten Umdrehung des Entladedrahtes wird der Charged Residue aus dem Elektrospray wieder Richtung Target gezogen und gleichzeitig die Oberfläche entladen.

Durch diese Art der Versuchsführung entsteht ein charakteristisches Beschichtungsbild (Abb. 28):



**Abb. 28:** Abdeckglas mit gewinkeltem Aufbau beschichtet, Target nicht gedreht.

Umdrehungen des Entladedrahtes [1/min]	10.000
Umdrehungen der Probe [1/min]	---
Entfernung Entladedraht ↔ Probe [mm]	1
Winkel zwischen Entladedraht und Target [°]	60
Beschichtungszeit [min]	30
Potential der Spraykapillare [kV]	4
Kapillarenstrom [nA]	20 – 30
Flußrate [µL/min]	1

**Tabelle 4: Beschichtungsparameter gewinkelter Aufbau, Probe nicht gedreht.**

Diese Beschichtung ist schon recht gleichmäßig, allerdings scheint sie dort, wo der Entladedraht dem Target am nächsten kommt, am stärksten zu sein. Das erscheint logisch, denn dort sollte die Ladung auf der Probe auch am stärksten abgeführt werden.

Nun wurde der Entladedraht nicht gedreht, sondern etwas entfernt vom Mittelpunkt des sich nun drehenden Probenhalter in 1 mm Entfernung gebracht. Die zu beschichtende Oberfläche dreht sich jetzt auf einer Kreisbahn unter dem Entladedraht. Obwohl der Entladedraht als Gegenpotential für das Elektrospray die ganze Zeit sichtbar ist, wird die Oberfläche beschichtet. Allerdings wird auch der Entladedraht beschichtet und somit isoliert. Damit die Beschichtung nicht leidet, muß man dann Draht ab und zu vorsichtig reinigen.

Die so erhaltene Beschichtung ist in Abb. 29 zu sehen:



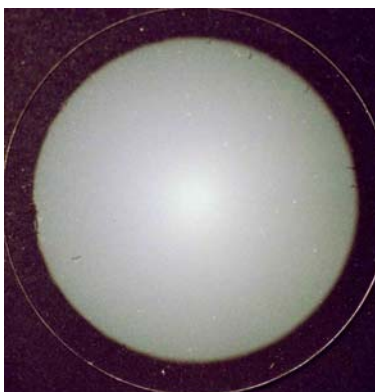
**Abb. 29: Abdeckglas mit gewinkelter Aufbau beschichtet, rotierende Probe, Entladedraht nicht gedreht.**



Umdrehungen des Entladedrahtes [1/min]	---
Umdrehungen der Probe [1/min]	1.400
Entfernung Entladedraht $\leftrightarrow$ Probe [mm]	1
Winkel zwischen Entladedraht und Target [°]	60
Beschichtungszeit [min]	30
Potential der Spraykapillare [kV]	4
Kapillarenstrom [nA]	20 - 30
Flußrate [ $\mu$ L/min]	1

**Tabelle 5: Beschichtungsparameter gewinkelter Aufbau, rotierende Probe, Entladedraht nicht gedreht.**

Die bis dahin besten Beschichtungsergebnisse erzielt man mit einer Kombination aus den bislang vorgestellten Methoden, d.h. Entladedraht und Probenhalter rotieren (Abb. 30):

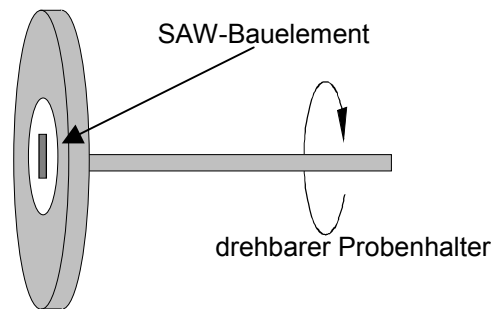


**Abb. 30: Abdeckglas mit gewinkelttem Aufbau beschichtet, Rotation von Entladedraht und Target.**

Umdrehungen des Entladedrahtes [1/min]	10.000
Umdrehungen der Probe [1/min]	1.400
Entfernung Entladedraht $\leftrightarrow$ Probe [mm]	1
Winkel zwischen Entladedraht und Target [°]	60
Beschichtungszeit [min]	30
Potential der Spraykapillare [kV]	4
Kapillarenstrom [nA]	20 - 30
Flußrate [ $\mu$ L/min]	1

**Tabelle 6: Beschichtungsparameter gewinkelter Aufbau, Rotation von Entladedraht und Target.**

Die Beschichtung nach dieser Methode sieht sehr homogen aus, auch wenn die Beschichtung kontinuierlich vom Rand zur Mitte hin dicker zu werden scheint. Bislang wurden „versuchshalber“ Abdeckgläser verwandt. Will man nun einen SAW-Sensor beschichten, sollte man ihn in der Mitte des Probenhalters plazieren (Abb. 31).



**Abb. 31:** Probenhalter für einen SAW-Sensor.

Nur bei gleichzeitiger Beschichtung mehrerer SAW-Bauteile ist es möglich, Sensoren mit exakt den gleichen Eigenschaften herzustellen, da die Beschichtungsparameter auch von äußeren Einflüssen wie der Raumtemperatur, der Luftfeuchte, usw. abhängig sind.

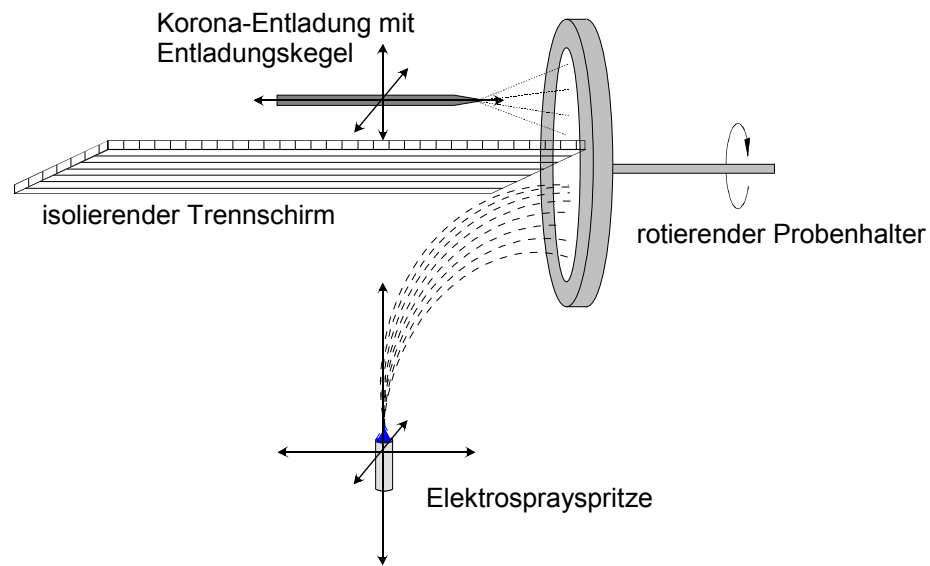
Sollen mehrere SAW-Bauelemente gleichzeitig beschichtet werden, kann man sie nicht mehr in der Mitte des Probenhalters anbringen. Sie befinden sich dann in Bereichen schwächerer, d.h. langsamerer Beschichtung. Die Beschichtungsdauer verlängert sich zum einen sehr, und durch die nach außen abnehmende Beschichtung ist auch eine gleichmäßige Beschichtungsdicke auf den SAW-Sensoren nicht gewährleistet.

### **5.2.1.5. 2-Compartment-Methode mit Korona-Entladung**

Es wird wieder der Versuchsaufbau, der in Kapitel 5.2.1.2 beschrieben wurde, verwendet. Dort wurde der zur Oberflächenentladung genutzte dünne Draht nur geerdet, d.h. auf Null-Potential gebracht. Damit es hier zu einer stillen Entladung (Dunkelentladung) kommt, muß die Drahtspitze sehr nah vor die Probenoberfläche gebracht werden. Dadurch erhält man, ohne Rotation des Entladedrahtes, auch nur einen sehr schmalen Bereich auf der Probenoberfläche, der entladen und somit beschichtet wird (Abb. 24). Die im vorigen Kapitel beschriebene Variante ist schon eine Verbesserung bei der Beschichtung der SAW-Sensoren, aber es läßt sich nur ein SAW-Element beschichten, das u.U. in seinem Zentrum auch stärker beschichtet ist als auf seinen Randbereichen (Kapitel 5.2.1.4, Schlußbemerkung).

Dieses Beschichtungsverhalten soll durch den folgenden Versuchsaufbau optimiert werden.

Nun liegt an dem nicht-rotierenden Entladedraht eine negative Spannung an, durch die ein Gegenfeld erzeugt wird. An der Drahtspitze kommt es zu einer Korona-Entladung, d.h. es entstehen negativ geladene Ionen. Der Entladedraht kann jetzt weiter von der Oberfläche positioniert werden, die negativen Ionen fliegen kegelförmig zur Probenoberfläche und entladen eine breite Zone (Abb. 32).



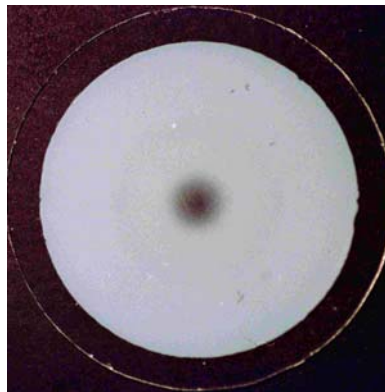
**Abb. 32: Aufbau Entladung mit negativer Korona.**

Die geladenen Korona-Produkte treffen auf die zu beschichtende Oberfläche, neutralisieren zunächst die dort befindliche Ladung und laden dann die Oberfläche entgegengesetzt zum Spray auf. Die so gegenläufig geladene Oberfläche gelangt anschließend durch eine Rotation des Probentellers wieder in die Beschichtungsregion. Die geladenen Tropfen aus dem Elektrospray werden nun von der Oberfläche mit jetzt entgegengesetzter Polarität angezogen, so daß das eigentlich auf den Trennschirm gerichtete Spray von geladenen Tropfen auf die zu beschichtende Oberfläche umgelenkt wird. Der aus nicht-leitfähigem Material bestehende Trennschirm lädt sich in der Startphase durch die ersten auftreffenden Tropfen mit gleicher Polarität wie das Spray auf, bis die gleichnamigen Ladungen von Spray und Trennschirm sich abstoßen. Ab diesem Zeitpunkt fliegen die geladenen Tropfen bevorzugt auf die zu beschichtende Probe. Lediglich sehr große Tropfen können aufgrund ihrer Trägheit diesem Richtungswechsel nicht folgen und treffen auf dem Trennschirm auf.

Bei rotierendem Targethalter entwickelt sich nun ein Wechselspiel zwischen positiver und negativer Aufladung der Oberfläche. Befindet sich die Oberfläche im „Elektrospray-Compartment“, so wird sie beschichtet und gleichzeitig positiv auf-

geladen. Im „Korona-Compartment“ wird diese positive Ladung nicht nur ausgeglichen, sondern überkompensiert, die Oberfläche lädt sich negativ auf. Dies führt dazu, daß das Elektrospray, wenn die Probe sich wieder weitergedreht hat, ein negatives Potential sieht und sich automatisch in diese Richtung fokussiert (siehe auch Kapitel 4.2).

Wie erwünscht, erhält man so einen sehr breiten und homogen beschichteten Bereich auf dem Target, hier ein Abdeckglas (Abb. 33).



**Abb. 33:** Durch Korona-Entladung beschichtetes Abdeckglas.

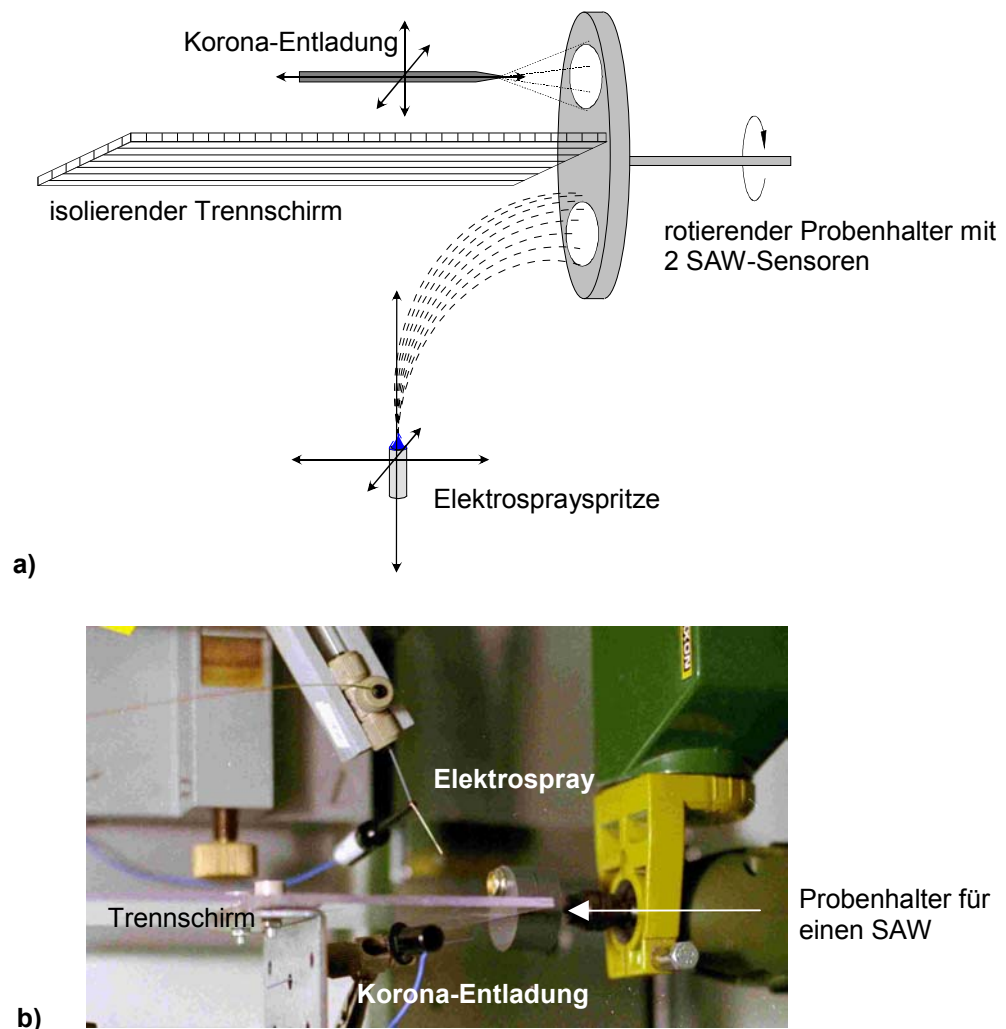
Die einzige unbeschichtete Zone ist die, die sich genau im Zentrum vor dem Trennschirm befindet. Sie dreht sich nie in eine der beiden Hälften unterschiedlichen Potentials hinein.

Korona-Spannung [kV]	- 1
Umdrehungen der Probe [1/min]	1.400
Entfernung Entladedraht ↔ Probe [mm]	10
Beschichtungszeit [min]	30
Potential der Spraykapillare [kV]	4
Kapillarenstrom [nA]	20 - 30
Flußrate [µL/min]	1

**Tabelle 7:** Beschichtungsparameter für 2-Compartment-Methode mit Korona-Entladung.

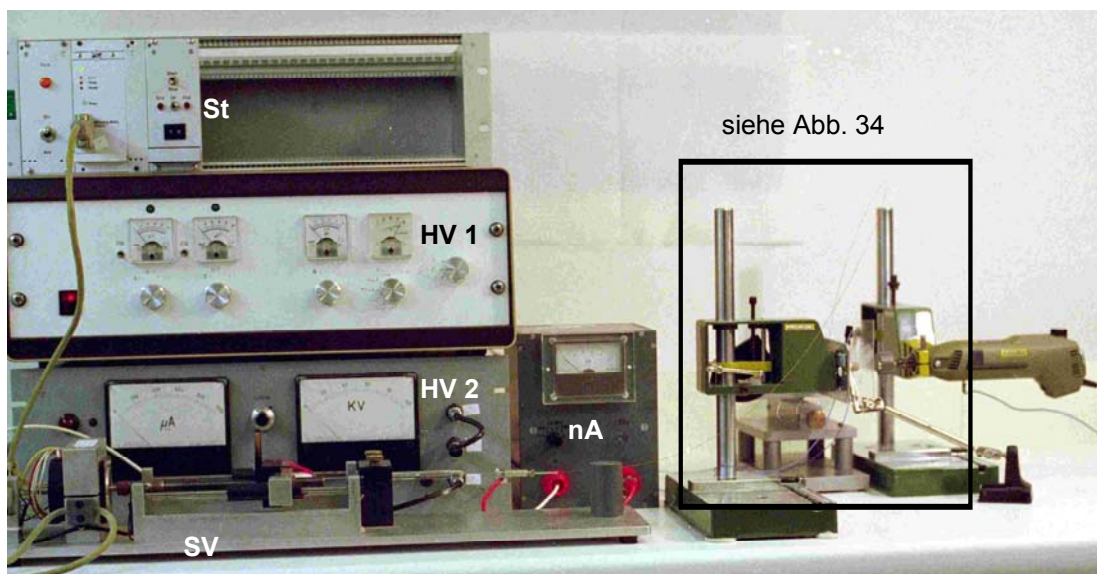
### 5.2.2. Beschichtung der EPCOS-SAW-Sensoren mit Hilfe der 2-Compartment-Methode mit Korona-Entladung

Mit der in Kapitel 5.2.1.5 beschriebenen Methode werden jetzt EPCOS-SAW-Bauteile beschichtet. Dazu wird ein Probenhalter verwendet, bei dem zwei SAW-Elemente sich gegenüberliegend am Rand angebracht werden (Abb. 34).



**Abb. 34:** Aufbau zur Beschichtung von SAW-Elementen durch Entladung mit negativer Korona,  
a) schematische Zeichnung,  
b) Foto der Elektrospraybeschichtungsanlage.

Die Gesamtanlage ist in Abb. 35 abgebildet. Sie enthält neben einer Hochspannungsversorgung (HV 1) für das Elektrospray auch eine für die Korona-Entladung (HV 2). Mit dem nano-Ampèremeter (nA) wird der Stromfluß durch das Elektrospray gemessen. Der Stellmotor des Spritzenvorschubes (SV) mit einer gasdichten 100  $\mu\text{L}$  Hamiltonspritze wird mit Hilfe der Steuerung (St) betrieben. Die Zufuhr der Flüssigkeit zur Sprayvorrichtung erfolgt von der Spritzenpumpe aus über eine Transferkapillare (fused silica mit Polyimid-Außenbeschichtung; Innendurchmesser: 100  $\mu\text{m}$ , Außendurchmesser: 360  $\mu\text{m}$ ) mit einer Flußrate von ca. 1  $\mu\text{L}/\text{min}$ . Die angegebenen Abmessungen der Komponenten für die Flüssigkeitszufuhr sind für die in dieser Arbeit verwendeten Flußraten von 1  $\mu\text{L}/\text{min}$  bis 5  $\mu\text{L}/\text{min}$  optimal geeignet. Bei kleineren oder größeren Flußraten müssen auch die anderen Abmessungen angepaßt werden.



**Abb. 35:** Gesamtansicht der Beschichtungsanlage mit Spritzenvorschub und Hochspannungsversorgung.

Die Dimensionierungen der verwendeten Spritze und der Transferkapillare sind so ausgelegt, daß die Flüssigkeit bei den verwendeten Flußraten möglichst gleichmäßig, d.h. pulsarm, aus der Sprayvorrichtung versprüht wird. Im Sinne einer möglichst feinen und homogenen Beschichtung sind die Flußraten so ausgewählt worden, daß die Tropfengrößen im Bereich von 1 – 2  $\mu\text{m}$  liegen (siehe Kapitel

4.1). Als Sprayvorrichtung dient eine Edelstahlkapillare mit einem Innendurchmesser von 110  $\mu\text{m}$  und einem Außendurchmesser von 240  $\mu\text{m}$ . Sie wird direkt kontaktiert und mit der Hochspannungsversorgung HV 1 auf ein elektrisches Potential von 2 – 5 kV gebracht. Dadurch entsteht ein leitfähiger Kontakt zur Flüssigkeit, die so aufgeladen und elektrohydrodynamisch zerstäubt wird

Der Kapillarenstrom wird mit Hilfe des Ampèremeters beim Einstellen des Elektrosprays und während der Beschichtung beobachtet, da dieser ein Maß dafür ist, wie effizient das bestehende Elektrospray die Flüssigkeit zerstäubt.

Sollte der Kapillarenstrom zu gering sein, werden nicht genügend Ladungsträger in der zu zerstäubenden Flüssigkeit erzeugt. Die erzeugten Tropfen sind dann vergleichsweise groß und/oder der Sprayvorgang ist instabil und ungleichmäßig. In diesem Fall muß das Potential am Sprayer erhöht werden, oder es wird Ameisensäure als Additiv zur Verbesserung der Leitfähigkeit zugegeben. Ameisensäure ist polar und dissoziiert schnell, erhöht so die Leitfähigkeit des Lösungsmittels. Außerdem ist Ameisensäure flüchtig und wird somit nicht in die Beschichtung eingelagert.

Für die verwendeten Kapillarenabmessungen, Flußraten und Beschichtungslösungen treten gleichmäßige Kapillarenströme von 20 nA – 80 nA auf. Bei optimalen Spraybedingungen liegt die Größe der erzeugten Flüssigkeitstropfen bei etwa 1  $\mu\text{m}$  Durchmesser. Die Größe der durch Verdampfen des Lösungsmittels aus den Tropfen entstehenden geladenen Nanopartikel ist proportional zur Größe des Primärtropfens und zur Konzentration der Beschichtungssubstanz in der Beschichtungslösung und liegt in einem Bereich von einigen Nanometern.

Zusätzlich zu der Beobachtung des Spraystroms wird das Elektrospray optisch kontrolliert. Dazu muß das Elektrospray geeignet beleuchtet sein. Dies geschieht von schräg unten mit Hilfe einer Kaltlichtlampe mit Schwanenhalslichtleiter. Durch optische Beobachtung des Sprays kann kontrolliert werden, ob das Spray gleichmäßig und fein vorliegt oder ob Instabilitäten oder zu große Tropfen auftreten.



Zum leichten Wechseln und Reinigen der Dichtungen, Spritze und Transferleitung werden in der Flüssigkeitschromatographie bewährte Komponenten der Firmen Upchurch und Valco verwendet.

Alle Bestandteile des Flüssigkeitstransfersystems bestehen aus möglichst inerten Materialien (Fused Silica, PEEK, Edelstahl). Insbesondere sollten keine Lösungsbestandteile, also hauptsächlich Beschichtungssubstanz, an den Teilen des Flüssigkeitstransfersystems adsorbieren, da diese sonst nach dem Wechsel der Beschichtungslösung „ausbluten“ und nachfolgende Beschichtungslösungen verunreinigen.

Die Flußrate, mit der die Beschichtungslösung der Spraykapillare zugeführt wird, hat Einfluß auf die Größe der gebildeten Tropfen, die Qualität des Sprays und damit auf die gebildete Beschichtung. Je geringer die Flußrate ist, desto kleiner kann die verwendete Spraykapillare sein. Je kleiner die Spraykapillare und die dadurch versprühte Flußrate ist, desto kleiner sind die entstehenden Tropfen/Nanopartikel und desto gleichmäßiger ist der Spraynebel und damit die entstehende Beschichtung.

Im Sinne einer möglichst gleichmäßigen und reproduzierbaren Beschichtung sollte die Flußrate so gering wie möglich gewählt werden. Da mit abnehmender Flußrate die Beschichtungsdauer zunimmt, muß je nach den jeweiligen Anforderungen ein Kompromiß zwischen Beschichtungsdauer und Qualität der Beschichtung gewählt werden. Aus der Massenspektroskopie, in der das Elektrosprayverfahren häufig als Probenaufgabesystem verwendet wird, ist bekannt, daß keine Kapillaren mit einem Innendurchmesser  $< 20 \mu\text{m}$  gewählt werden sollten, da kleinere Kapillareninnendurchmesser sehr häufig verstopfen. Kapillareninnendurchmesser von ca.  $100 \mu\text{m}$  haben sich in Bezug auf Robustheit und Feinheit des Sprays für diese Arbeit bewährt. Sie sind optimal geeignet für Flußraten von ca.  $1\text{-}5 \mu\text{L}/\text{min}$ .

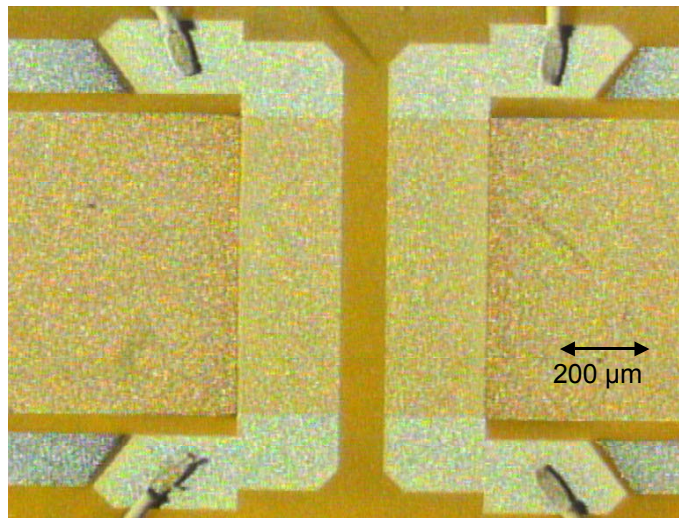
Bei geringeren Flußraten sollten kleinere Kapillareninnendurchmesser verwendet werden.

Zu Beginn des Sprayvorganges und beim Einstellen der optimalen Sprayparameter kann es zum vorübergehenden Abreißen von großen Flüssigkeitstropfen kommen. Damit diese nicht auf der zu beschichtenden Oberfläche aufschlagen, wird die Sprayvorrichtung nicht direkt auf die zu beschichtende Oberfläche gerichtet sondern in einem Winkel von ca. 30° bis 90°. Die Sprayvorrichtung ist somit auf den Trennschirm zwischen Beschichtungsregion und Entladungsregion gerichtet („off-axis“). Eventuell gebildete große Tropfen fliegen aufgrund ihrer Trägheit nicht auf die zu beschichtende Probe sondern auf den Trennschirm.

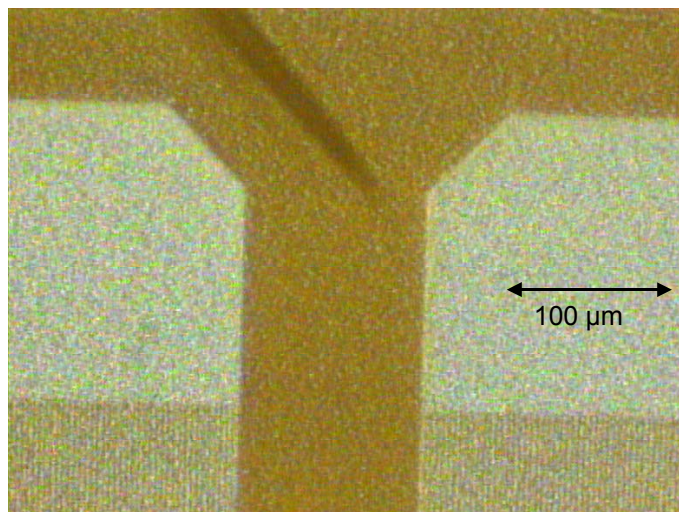
Je nachdem, wie weit entfernt das leitfähige Sprühtarget von der Spraykapillare entfernt ist und wie schnell die versprühte Flüssigkeit verdampft, treffen relativ trockene Nanopartikel oder kleine Tropfen auf. Beim Auftreffen eher trockener Nanopartikel erhält man feinporige, mikrokristalline Schichten, beim Auftreffen kleiner Tropfen, in denen eine Substanz gelöst ist, die schlecht kristallisiert, eher amorphe bzw. glasartige Schichten.

Die beschriebene 2-Compartment-Methode mit Korona-Entladung und alle anderen Varianten vorher wurden in einer Kooperation mit der Carbotec Gesellschaft für instrumentelle Analytik mbH, Bergisch Gladbach entwickelt und alle Komponenten von ihr zur Verfügung gestellt.

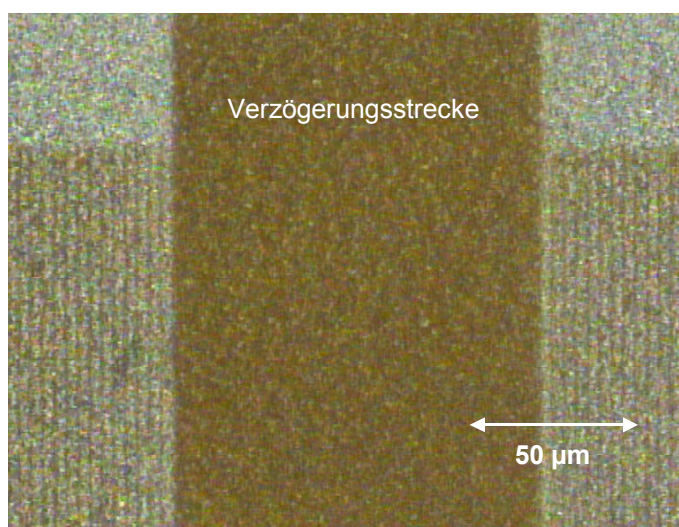
Mit dieser Beschichtungsanlage wurden SAW-Bauelemente beschichtet; lichtmikroskopische Aufnahmen zeigen die Beschichtungsqualität.



**Abb. 36:** Mit Calixaren\* beschichteter SAW-Sensor, 50-fache Vergrößerung.



**Abb. 37:** Randbereich mit Kratzer, 200-fache Vergrößerung, Calixaren\*-beschichtet.



**Abb. 38:** 400-fache Vergrößerung, Calixaren\*-beschichtet.

In Abb. 36 bis Abb. 38 ist im Vergleich mit den Aufnahmen der Biodot-Beschichtungen (Abb. 12 bis Abb. 14, Kapitel 3.2.2) zu erkennen, daß wie in Kapitel 2.6 gefordert, der gesamte SAW-Sensor gleichmäßig beschichtet ist. Am Kratzer in Abb. 37 oben, der beim Ausbau des Sensorelementes aus der Beschichtungsanlage versehentlich verursacht wurde, kann man gut am Kontrast zwischen beschichteter und unbeschichteter Oberfläche die Beschichtung erkennen. Bei 400-facher Vergrößerung (Abb. 38) ist die Kammstruktur der IDTs kaum noch unter der Calixaren\*schicht zu erkennen.

Korona-Spannung [kV]	- 1
Umdrehungen der Probe [1/min]	1.400
Entfernung Entladedraht ↔ Probe [mm]	10
Beschichtungszeit [min]	30
Potential der Spraykapillare [kV]	4
Kapillarenstrom [nA]	20 - 30
Flußrate [ $\mu$ L/min]	1

**Tabelle 8: Beschichtungsparameter für SAW-Elemente mit der 2-Compartment Methode mit negativer Korona.**

Die Prüfung der Schichtqualität mit einem Netzwerkanalysator (vergl. Kapitel 2.6) wurde in der Arbeitsgruppe Dr. M. Rapp, Institut für Instrumentelle Analytik (IFIA) des Forschungszentrums Karlsruhe, in Karlsruhe vorgenommen.

Diese Messungen wurden mit der in Bonn und Bergisch Gladbach entwickelten Anlage in Karlsruhe durchgeführt.

### **5.3. Untersuchung zur Beschichtung von SAW-Sensoren mit unterschiedlichen Polymeren**

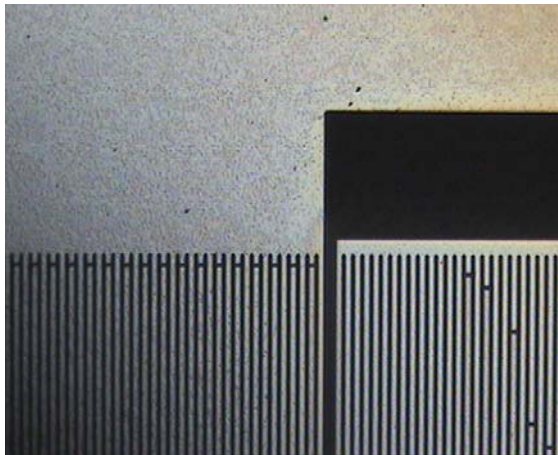
Zu diesem Zweck wurden SAW-Elemente mit verschiedenen sensoraktiven Substanzen beschichtet und die Qualität der Beschichtung lichtmikroskopisch und mit Hilfe eines Netzwerkanalysators von Hewlett-Packard HP 85046A untersucht.

Alle hier verwendeten Chemikalien wurden wie erhalten und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

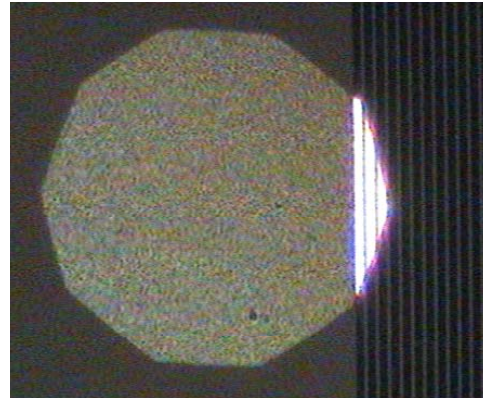
#### **5.3.1. Beschichtung mit PCFV**

PCFV ( Poly(chlorotrifluoro-ethylen-co-vinyliden-fluorid) ) wurde von der Firma Aldrich bezogen. Es ist als Wirtsubstanz für SAW-Bauelemente aus der Literatur bekannt [37, 38].

Die für dieses Material optimierten Elektrospraybedingungen sind am Ende dieses Unterkapitels aufgeführt. In Abb. 39a ist die Beschichtung auf den IDT-Kämmen und auf dem Resonator gut zu erkennen und in Abb. 39b in einem Ausschnitt der Verzögerungsstrecke zu sehen.



a) IDT-Struktur,  
500-fache Vergrößerung.



b) Ausschnitt Verzögerungsstrecke,  
500-fache Vergrößerung, im Auflicht  
mikroskopiert.

**Abb. 39:** Mit PCFV beschichteter SAW-Sensor.

Die Beschichtung ist sehr gleichmäßig und feinkörnig. Ein Vergleich mit den bisherigen Schichten, die mit dem Biodot-Verfahren (siehe Abb. 12, Abb. 13, Abb. 14) hergestellt wurden, zeigt eine deutliche Verbesserung, die durch den Einsatz des Elektrosprayverfahrens möglich ist.

PCFV läßt sich bis zu einer Schichtdicke entsprechend einer Frequenzänderung von über 5 MHz auftragen, ohne daß die Oszillatorschaltung zusammenbricht. Die höchste Schichtdicke, die mit dem Biodot-Verfahren bis dahin mit dieser Substanz erreicht wurde, lag bei einer dieser Schichtdicke entsprechenden Frequenzänderung von etwas mehr als 2 MHz [22].

Zur Messung der Frequenzverschiebung der Resonanzfrequenz der SAW-Elemente durch die Beschichtung wird ein Netzwerkanalysator verwendet (siehe Kapitel 2.6).

Nach Formel 5 (Kapitel 2.5) ist die Frequenzänderung der Resonanzfrequenz der Massenzunahme auf der SAW-Oberfläche durch die Beschichtung direkt proportional. Diese Frequenzänderung wird bei der Beschichtung verfolgt, daher ist es üblich, die aufgetragenen Schichtdicken in Hertz anzugeben.

Für eine Frequenzänderung von 2 MHz soll beispielhaft nach Formel 5 eine Schichtdicke abgeschätzt werden.

**Formel 5:**

$$\Delta f = \frac{k \cdot f_0^2}{F} \cdot \Delta m$$

mit  $\Delta f$ : Frequenzänderung,  
 $k$ : Proportionalitätskonstante abhängig vom Substrat,  
 $f_0$ : Resonanzfrequenz des SAW-Elementes,  
 $F$ : Fläche, die von der stehenden Oberflächenwelle eingenommen wird,  
 $\Delta m$ : Massenänderung.

Die Proportionalitätskonstante  $k$  beträgt bei einem SAW-Bauelement mit Quarzsubstrat im AT-Schnitt  $2,26 \cdot 10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{g} \cdot \text{Hz}}$ ,

die sensoraktive Fläche ist etwa  $0,1 \text{ cm} \cdot 0,3 \text{ cm} = 0,03 \text{ cm}^2$  groß.

Aus Formel 5 folgt bei Umformung nach  $\Delta m$ :

$$\begin{aligned} \Delta m &= \Delta f \cdot \frac{F}{k \cdot f_0^2} \\ &= 2 \text{ MHz} \cdot \frac{0,03 \text{ cm}^2}{2,26 \cdot 10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{g} \cdot \text{Hz}} \cdot (433,92 \text{ MHz})^2} \\ &= 1,41 \cdot 10^{-7} \text{ g} \end{aligned}$$

Bei einer angenommenen Dichte von  $\rho = 1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  für die aufgebrauchte Schicht erhält man für die Schichtdicke einen Wert von

$$\frac{\Delta m}{\rho \cdot F} = \frac{1,41 \cdot 10^{-7} \text{ g}}{1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot 0,03 \text{ cm}^2} = 4,7 \cdot 10^{-6} \text{ m} = 47 \text{ nm}$$

Eine Dichte ist für viele Wirtsubstanzen nicht bekannt, daher kann die „echte“ Schichtdicke in Metern nur abgeschätzt werden. Auch deswegen wird üblicherweise eine mit Hilfe des Netzwerkanalysators gemessene äquivalente Schichtdicke in Hertz angegeben.

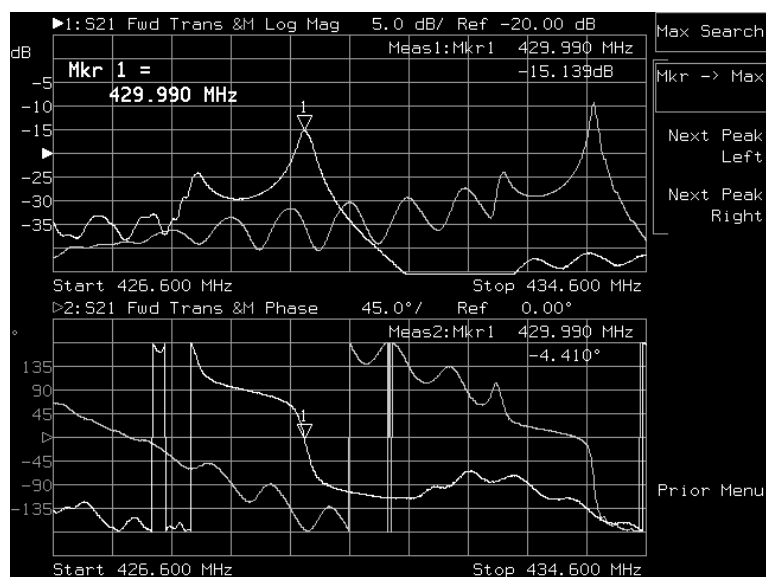
Im folgenden sind die Daten mehrerer PCFV-Beschichtungen mit optimierten Beschichtungsparametern aufgeführt:

Konzentration:	2 mg/mL
Lösungsmittel:	THF 80%, Methanol 20%
Additiv:	Ameisensäure 0,5%
Geschw. des Probenellers	2600 U/min
Entladung:	neg. Korona an Wolfram-Spitze, -1 kV
Abstand Koronaspitze/Probe:	5 mm
Abstand Spraykapillare/Probe:	25 mm; off-axis 30°
Flußrate:	1 µL/min
Potential Spraykapillare:	+ 2,4 kV
Kapillarenstrom:	50 nA
Beschichtungsdauer:	20 min
Frequenzänderung (äquivalent der aufgetragenen Schichtdicke):	1,4 MHz
Dämpfung:	- 8,2 dB
Beschichtungsdauer:	30 min
Frequenzänderung (äquivalent der aufgetragenen Schichtdicke):	2,4 MHz
Dämpfung:	- 8,5 dB
Beschichtungsdauer:	40 min
Frequenzänderung (äquivalent der aufgetragenen Schichtdicke):	3,9 MHz
Dämpfung:	- 12,8 dB



Beschichtungsdauer:	46 min
Frequenzänderung (äquivalent der aufgetragenen Schichtdicke):	5,17 MHz
Dämpfung:	- 17 dB

Beispielhaft sei auf Abb. 40 verwiesen. Wie in Kapitel 2.6 gefordert, zeigen die Flanken der Transmissions- und der Phasenkurve keine Unebenheiten. Trotz der hohen Beschichtung sind sie sehr homogen beschichtet. Auch ist die Steigung am Wendepunkt der Phasenkurve noch sehr steil, was auf ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis schließen läßt.



**Abb. 40:** Transmissions- und Phasenkurve eines mit einer Schichtdicke äquivalent einer Frequenzänderung von 3,9 MHz sehr hoch mit PCFV beschichteten SAW-Sensors.

### 5.3.2. Beschichtung mit PBMA

PBMA ( Poly(butylmethacrylat) = Poly(methacrylsäure-butylester) ) wird ebenfalls häufig zur Sensorbeschichtung von SAW-Bauelementen benutzt [39, 40]. Es wurde von der Firma Fluka bezogen,  $M_w = 84.000$  g/mol.

Die Beschichtungsparameter wurden optimiert zu:

Konzentration:	2 mg/mL
Lösungsmittel:	THF 80%, Methanol 20%
Additiv:	Ameisensäure 0,5%
Geschw. des Probentellers:	2600 U/min
Entladung:	neg. Korona an Wolfram-Spitze, -1 kV
Abstand Koronaspitze/Probe:	5 mm
Abstand Spraykapillare/Probe:	25 mm; off-axis 30°
Flußrate:	1 µL/min
Potential Spraykapillare:	+ 2,4 kV
Kapillarenstrom:	40 nA
Beschichtungsdauer:	5 min
Frequenzänderung (äquivalent der aufgetragenen Schichtdicke):	0,45 MHz
Dämpfung:	- 9,7 dB
Beschichtungsdauer:	10 min
Frequenzänderung (äquivalent der aufgetragenen Schichtdicke):	0,78 MHz
Dämpfung:	- 15,5 dB
Beschichtungsdauer:	12 min
Frequenzänderung (äquivalent der aufgetragenen Schichtdicke):	1,2 MHz
Dämpfung:	- 19 dB

Für diesen letzten SAW-Sensor sind exemplarisch die Dämpfungs- und Phasenkurven und ein Bild der Beschichtung gezeigt (Abb. 41a und b):

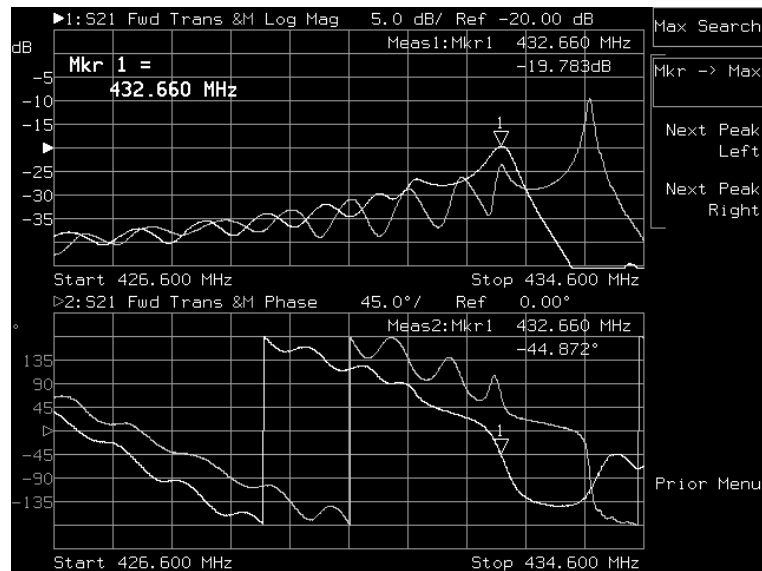


Abb. 41a: Transmission- und Phasenkurve des mit PBMA entsprechend einer Frequenzänderung von 1,2 MHz dick beschichteten SAW-Sensors.

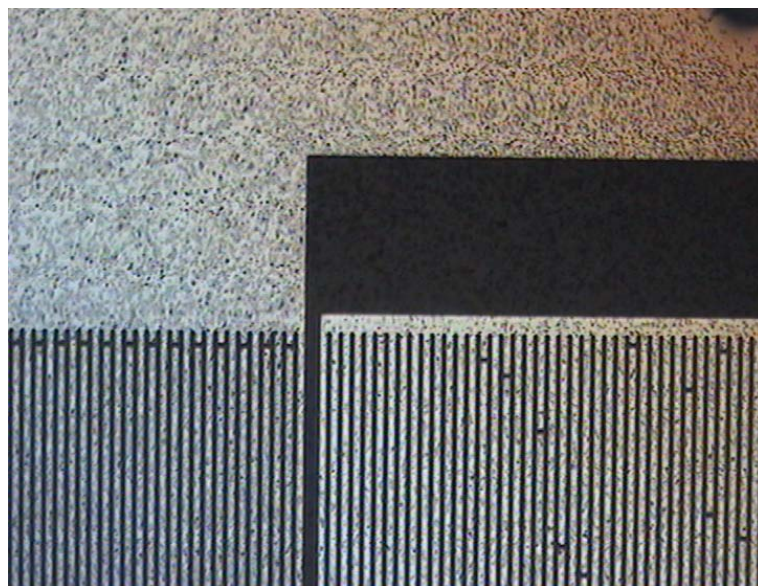
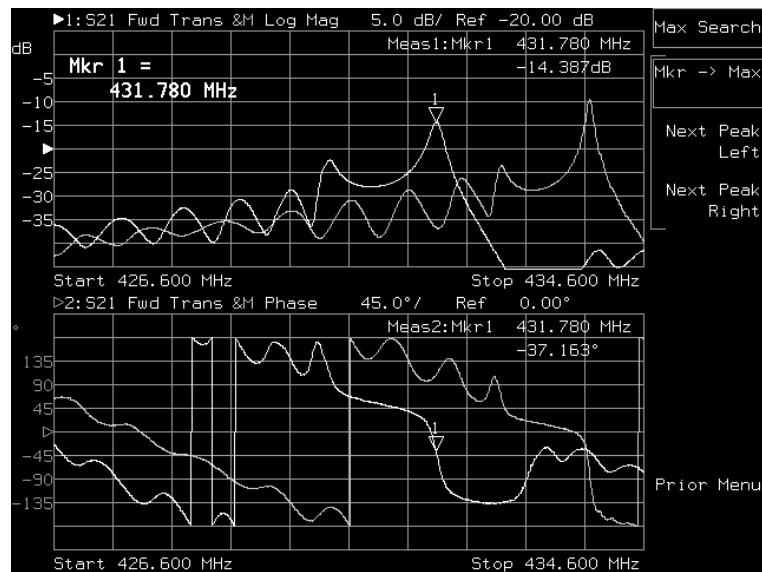


Abb. 41b: 500-fache Vergrößerung des mit PBMA entsprechend einer Frequenzänderung von 1,2 MHz dick beschichteten SAW-Elementes.

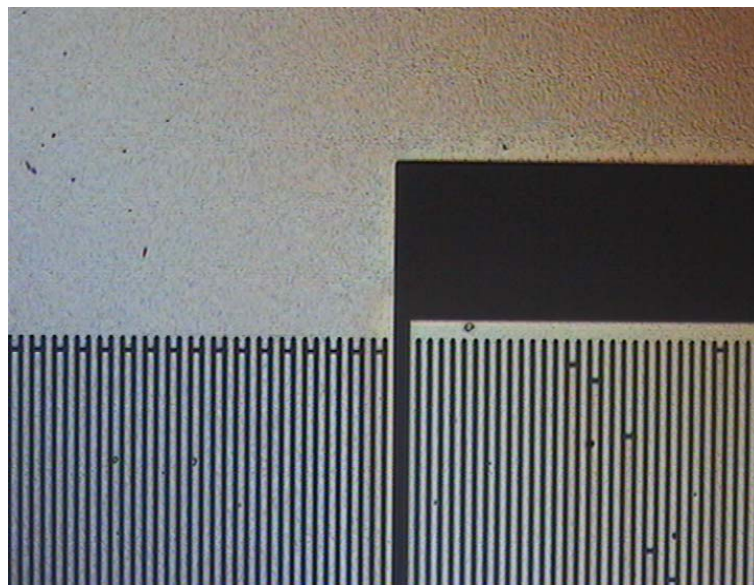
Es ist zu erkennen, daß die Beschichtung noch vergleichsweise grob ist. Auch die Transmissions- und Phasenkurve sind für die relativ geringe Beschichtung entsprechend 1,2 MHz schlecht. Daher wurde die Konzentration der Beschichtungslösung dann um den Faktor 10 verringert und die Beschichtungsdauer somit verlängert. Auf diese Weise wurden deutlich höhere Schichtdicken erreicht.

Konzentration:	0,2 mg/mL
Lösungsmittel:	THF 80%, Methanol 20%
Additiv:	Ameisensäure 0,5%
Geschw. des Probentellers:	2600 U/min
Entladung:	neg. Korona an Wolfram-Spitze, -1 kV
Abstand Koronaspitze/Probe:	5 mm
Abstand Spraykapillare/Probe:	25 mm; off-axis 30°
Flußrate:	1 µL/min
Potential Spraykapillare:	+ 2,4 kV
Kapillarenstrom:	40 nA
Beschichtungsdauer:	100 min
Frequenzänderung (äquivalent der aufgetragenen Schichtdicke):	2,1 MHz
Dämpfung:	- 14,4 dB

Wie in Abb. 42a zu sehen, sind die beiden Kurven wesentlich besser als die in Abb. 41a. Die Beschichtung ist nun viel feiner, was man auch an der steileren Steigung im Wendepunkt der Phasenkurve erkennen kann.



**Abb. 42a:** Transmissions- und Phasenkurve des mit geringer PBMA-Konzentration beschichteten SAW-Sensors. Die Frequenzänderung, die der aufgetragenen Schichtdicke entspricht, beträgt 2,1 MHz.



**Abb. 42b:** 500-fache Vergrößerung des mit geringer PBMA-Konzentration beschichteten SAW-Sensors. Die Frequenzänderung, die der aufgetragenen Schichtdicke entspricht, beträgt 2,1 MHz.

Auch der Vergleich der lichtmikroskopischen Aufnahmen (Abb. 41b und Abb. 42b) zeigt, daß durch die Verringerung der Konzentration der Beschichtungslösung die Beschichtung sehr viel feiner geworden ist.

### 5.3.3. Beschichtung mit PIB

PIB: Poly(isobutylene),  $M_W = 302.000$  g/mol, Firma Fluka.

Die Verwendung von PIB als Beschichtungsmaterial ist ebenfalls aus der Literatur bekannt [39, 40].

Das Elektrosprayen von PIB gestaltete sich sehr schwierig. An der Elektrospraykapillare bildeten sich lange Fäden des Materials aus, die entweder die Kapillare verstopften oder sich lösten und dann oft auf das SAW-Element auftrafen und so die Homogenität der Oberfläche beeinträchtigten. Dieses Verhalten ist allerdings von Polymeren aus der Literatur bekannt. Es wird als „Elektrospinnen“ bezeichnet und neuerdings in der Nanotechnik verwendet [41]. Erst bei sehr geringer Konzentration ( $\leq 0,4$  mg/mL) der Beschichtungslösung gelangen bessere Beschichtungen. Es wird angenommen, daß dieses Verhalten auf die ausgesprochen große Kettenlänge der einzelnen Moleküle zurückzuführen ist. Daher wird empfohlen, zu Poly(isobutylene)-Standards mit kurzen Kettenlängen (z.B. mit  $M_W = 10.000$  g/mol) überzugehen, da nicht anzunehmen ist, daß die Kettenlänge einen großen Einfluß auf die Sensorreaktivität hat.

Ebenso könnte ein Wechsel bei PBMA zu kürzeren Kettenlängen von Vorteil sein.

Beschichtungsparameter:

Konzentration:	0,4 mg/mL
Lösungsmittel:	THF 100%
Additiv:	Ameisensäure 0,5%
Geschw. des Probentellers:	2600 U/min
Entladung:	neg. Korona an Wolfram-Spitze, $-1$ kV
Abstand Koronaspitze/Probe:	5 mm
Abstand Spraykapillare/Probe:	35 mm; off-axis $30^\circ$
Flußrate:	1 $\mu$ L/min

Potential Spraykapillare:	3 kV
Kapillarenstrom:	20 nA
Beschichtungsdauer:	70 min
Frequenzänderung (äquivalent der aufgetragenen Schichtdicke):	1,14 MHz
Dämpfung:	- 14,4 dB

Bei der Beschichtung mit PIB konnten mit den vom Biodot-Verfahren bekannten und übernommenen Beschichtungsparametern direkt genauso gute oder sogar leicht bessere Ergebnisse erzielt werden, aber der zeitlich begrenzte Aufenthalt in Karlsruhe erlaubte keine Optimierung der Beschichtungsparameter für diese Substanz. Nur in Karlsruhe standen hierzu alle Komponenten zur Verfügung. Abb. 43 zeigt die ohne Optimierung erreichte Qualität der Beschichtung.

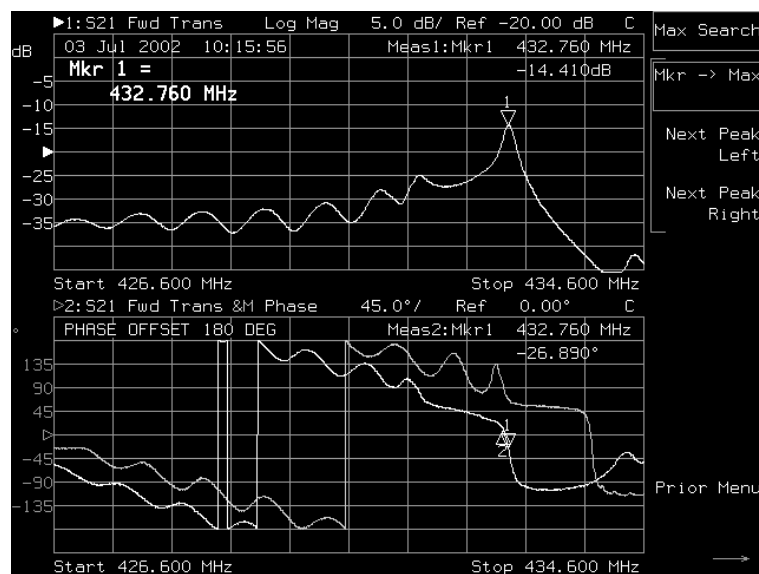


Abb. 43: Transmissions- und Phasenkurve des mit PIB beschichteten SAW-Sensors.

#### 5.3.4. Beschichtung mit PolyHema

PolyHema: Poly(hydroxymethacrylat) = Poly(2-hydroxymethacrylsäureethylester)

Diese Substanz wurde von der Arbeitsgruppe Reichert des IFIA zur Verfügung gestellt. Man erwartet bei polaren Analyten ein sehr gutes Einlagerungsverhalten [7].

Beschichtungsparameter:

Konzentration:	1 mg/mL
Lösungsmittel:	100% Methanol
Additive:	keine
Geschw. des Proben-tellers:	2600 U/min
Entladung	neg. Korona an Wolfram-Spitze, -1 kV
Abstand Koronaspitze/Probe:	5 mm
Abstand Spraykapillare/Probe:	35 mm; off-axis 30°
Flußrate:	0,67 µL/min
Potential Spraykapillare:	+ 3,2 kV
Kapillarenstrom:	50 nA
Frequenzänderung (äquivalent der aufgetragenen Schichtdicke):	1,19 MHz
Dämpfung:	- 14,33 dB

Auch hier wurden die Beschichtungsparameter des Biodot-Verfahrens übernommen und ähnliche Ergebnisse wie bei der Beschichtung mit PIB erhalten. Eine Optimierung der Parameter war in Karlsruhe nicht mehr zeitlich möglich. Es konnte aber gezeigt werden, daß auch die Beschichtung mit PolyHema mit dem Elektrosprayverfahren möglich ist. Nach einer Optimierung der Beschichtungsparameter ist zu erwarten, daß auch SAW-Sensoren mit dieser Substanz besser als mit dem Biodotverfahren beschichtet werden können.



### 5.3.5. Beschichtung weiterer Bauelemente

Es wurden noch weitere SAW-Bauelemente mit der Substanz PCFV beschichtet, da für sie die Beschichtungsparameter am besten optimiert worden sind. Diese Bauelemente sind Spezialentwicklungen für die SAW-Sensorik Gruppe Dr. M. Rapp, die ohne Gehäuse geliefert werden. Dadurch können Sensorarrays verkleinert werden, denn es hat sich gezeigt, daß die Ansprechzeit der SAW-Sensorbauelemente hauptsächlich vom zu durchströmenden Volumen im Sensorarray abhängt.

Bei dem ersten Bauelement handelt es sich um das bisher bekannte (EPCOS Typ R2632), hierfür nur ohne das Gehäuse TO39 geliefert.

Das zweite ist ein STW-Bauelement. Darin wird also eine andere Oberflächenwelle, eine Surface Transverse Wave = transversale Oberflächenwelle angeregt:

STW 433

Resonanzfrequenz: 433,0 MHz

Aluminiumstruktur

Größe: 4 mm x 6,3 mm

Für die Beschichtung dieser Elemente wurden entsprechende Probenhalter gebaut. Meßergebnisse aus gassensorischen Messungen mit diesen Sensoren aus Karlsruhe stehen noch aus.

#### 5.4. Untersuchungen zur Sensorempfindlichkeit von Elektropray-beschichteten SAW-Sensoren im Vergleich zum konventionellen Beschichtungsverfahren

Zum Vergleich des Einlagerungsverhaltens der neuen Elektropraybeschichtung mit dem herkömmlichen Biodot-Beschichtungsverfahren wurde das am IFIA entwickelte Sensorarray zur Verfügung gestellt. Verschiedene, mit dem Elektroprayverfahren beschichtete SAW-Sensoren wurden Methanol- oder Perchlorethylen-(PER) –Dämpfen ausgesetzt, und das Einlagerungsverhalten der Gase wurde mit den herkömmlichen, d.h. nach dem Biodot-Verfahren, beschichteten SAW-Sensoren untersucht.

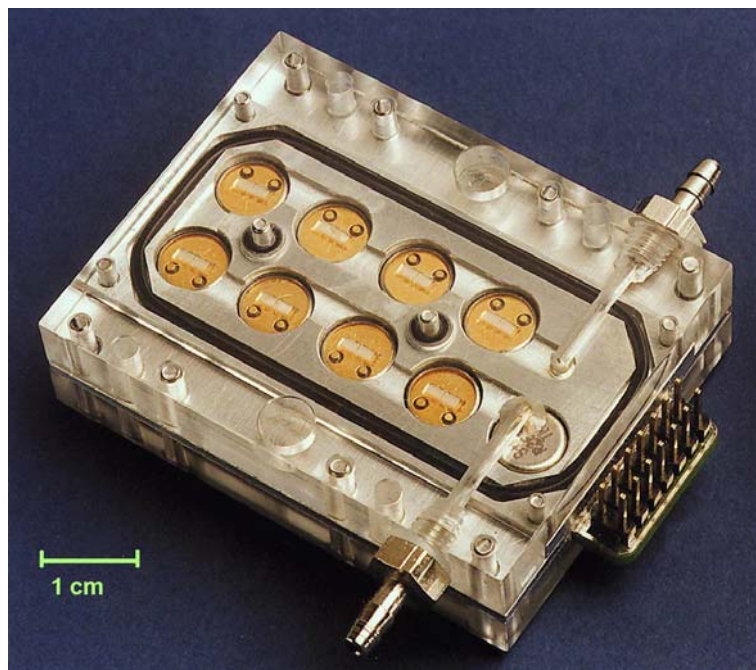


Abb. 44: SAW-Sensorarray [35].

Um bei Messungen Signale (Frequenzänderungen) des Sensors aufgrund äußerer Einflüsse (z.B. Temperaturschwankungen) unterscheiden und berücksichtigen zu können, wird neben dem Sensorarray ein neunter, unbeschichteter Referenzsensor betrieben (Abb. 44, untere Reihe, ganz rechts). Ein HF-Mischer erzeugt ein

Differenzfrequenzsignal, welches letztlich das Sensorsignal darstellt und eine einfache Auswertung und Weiterverarbeitung des transformierten Signals ermöglicht. Das Auslesen der einzelnen beschichteten Sensoren und die Mischung mit dem Referenz-Sensor erfolgt nach dem Multiplex-Verfahren. Diese Anordnung bietet den Vorteil, daß durch die Mischung der hochfrequenten Oszillatorfrequenzen jeweils zweier Sensoren eine vergleichsweise kleine Differenzfrequenz ( $< 10\text{MHz}$ ) erzeugt wird. Diese läßt sich elektronisch einfacher erfassen und weiterverarbeiten.

Die SAW-Sensorelemente wurden mit beiden Beschichtungsverfahren, Biodot und Elektro spray (ES), jeweils bis zu einer möglichst gleichen Dämpfung mit PolyHema, PBMA, PIB oder PCFV beschichtet.

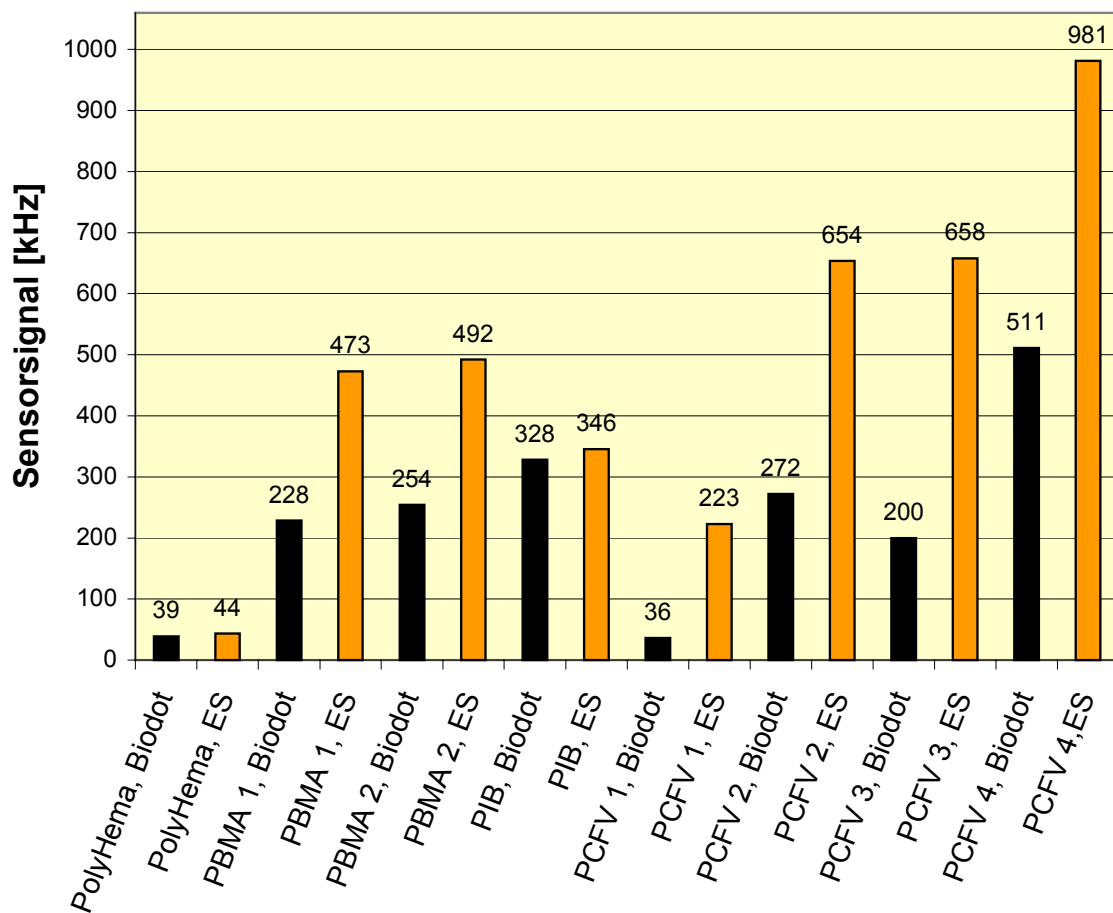


Abb. 45: Sensorsignale auf eine Exposition mit 400 ppm Methanol (PolyHema) und 400 ppm PER (PBMA, PIB, PCFV).

	Beschichtungs- verfahren	Schichtdicke [MHz]	Dämpfung [dB]
PolyHema	Biodot	0,9	- 13,97
	Elektrospray	1,19	- 14,33
PBMA 1	Biodot	1,03	- 11,09
	Elektrospray	2,09	- 11,45
PBMA 2	Biodot	1,06	- 11,51
	Elektrospray	2,15	- 11,61
PIB	Biodot	1,06	- 14,8
	Elektrospray	1,14	- 14,4
PCFV 1	Biodot	1,13	- 6,84
	Elektrospray	1,4	- 8,2
PCFV 2	Biodot	1,47	- 10,2
	Elektrospray	3,89	- 11
PCFV 3	Biodot	1,13	- 11,56
	Elektrospray	3,9	- 12,8
PCFV 4	Biodot	2,21	- 15
	Elektrospray	5,17	- 17

**Tabelle 9:** Für die Messung wurden SAW-Sensoren ausgewählt, die je Substanz mit annähernd gleicher Dämpfung beschichtet wurden. Die Schichtdicke beim Elektrosprayverfahren ist immer höher. (Weiteres siehe folgender Text).

Die Elektrosprayparameter für die Beschichtung mit PBMA und PCFV wurden optimiert. Dies zeigt sich in einer mindestens doppelt so hohen Schichtdicke bei gleicher Dämpfung verglichen mit dem Biodot-Verfahren. Die Elektrosprayparameter für PolyHema und PIB wurden noch nicht optimiert, trotzdem wurden sogar ohne Optimierung ungefähr gleich hohe Schichtdicken wie beim lange etablierten Biodot-Verfahren erreicht. Dies ist in Abb. 46 illustriert.

Als Analyten wurden Perchlorethylen (PER) und Methanol in einer Konzentration von je 400 ppm eingesetzt. PBMA, PIB bzw. PCFV lagern PER ein, PolyHema lagert Methanol ein.

Auch die Sensorantworten verhalten sich wie erwartet und gewünscht. Bei einer Verdoppelung der Schichtdicke bei annähernd gleicher Dämpfung verdoppeln sich auch die Sensorsignale (Abb. 45, z.B. PBMA1 und PBMA2).

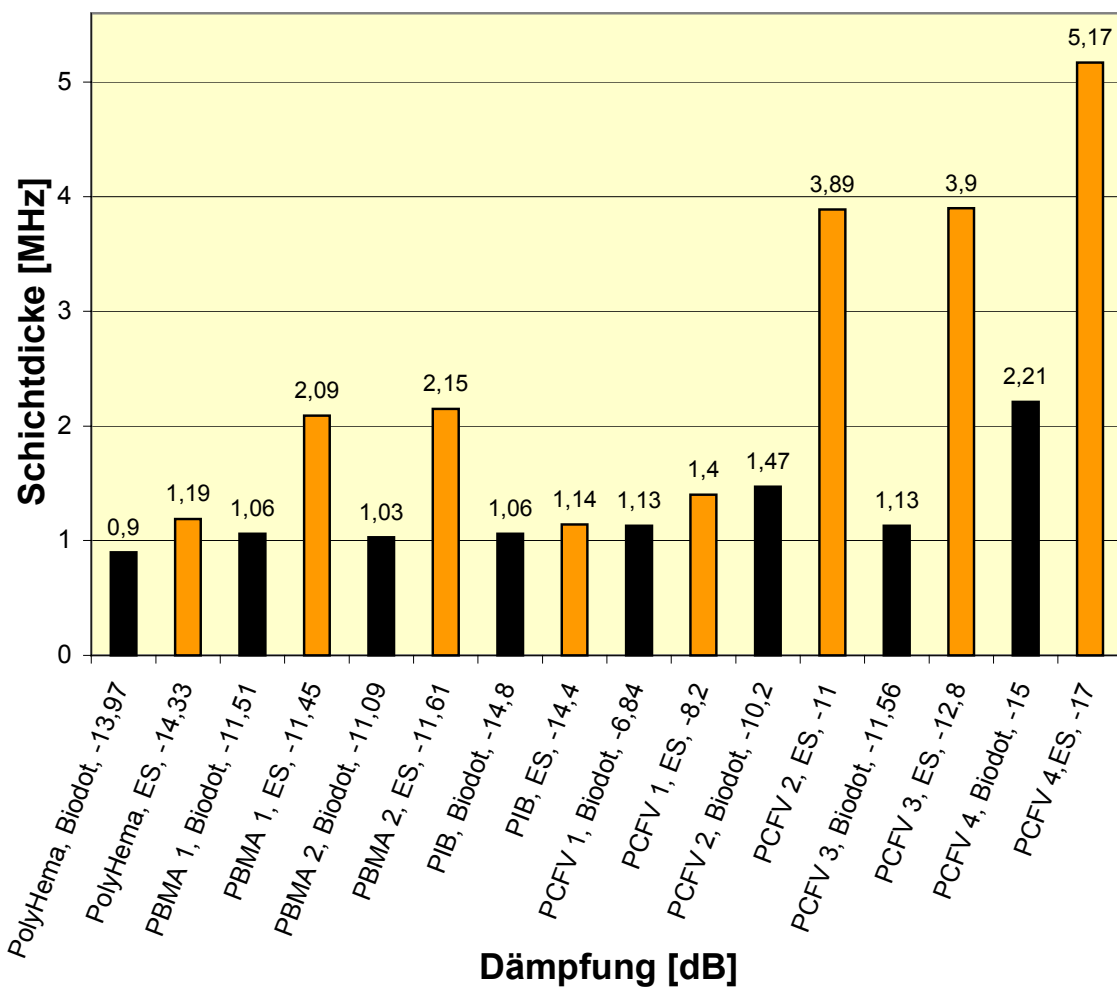


Abb. 46: Schichtdicken-Vergleich Biodot-/Elektrosprayverfahren bei jeweils annähernd gleicher Dämpfung.

In einem weiteren Versuch wurden vier Biodot-Beschichtungen (PCFV) mit unterschiedlichen Schichtdicken, d.h. Dämpfungen mit vier Elektrospraybeschichtungen des gleichen Materials und jeweils annähernd gleicher Dämpfung untersucht.

Auch mit PCFV wurden wesentlich höhere Schichtdicken mit dem Elektro sprayverfahren erhalten (Abb. 46).

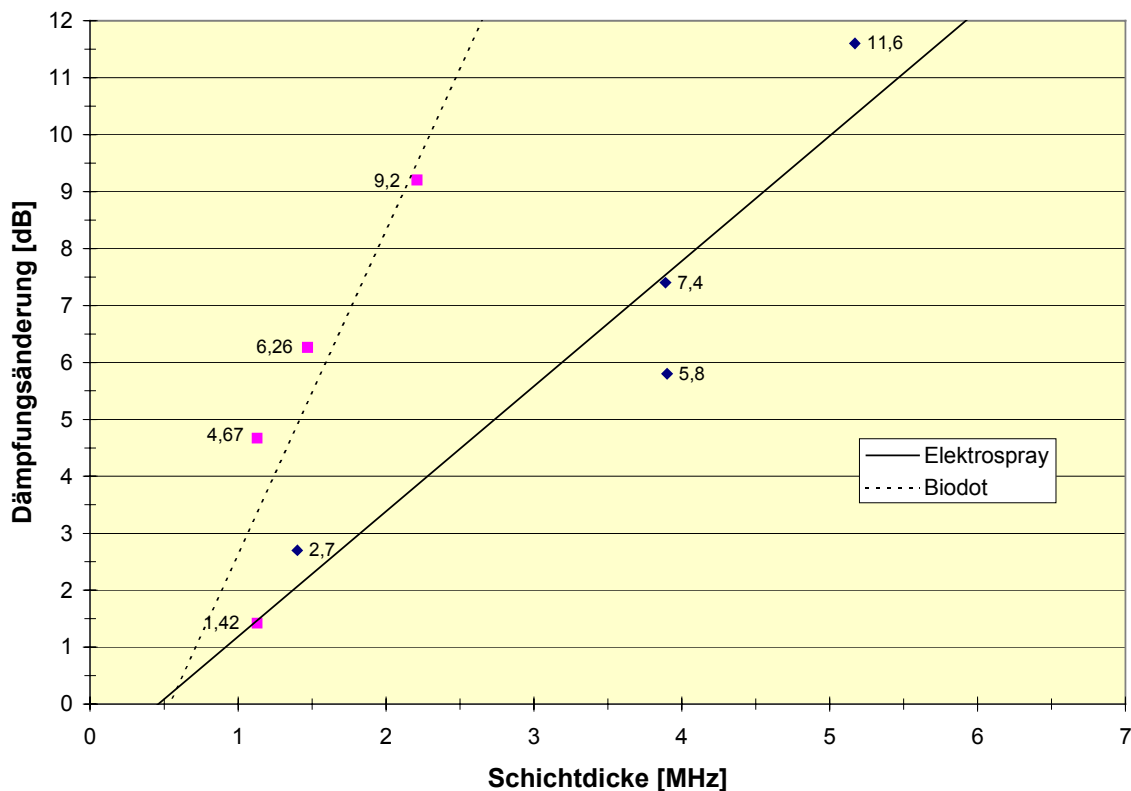
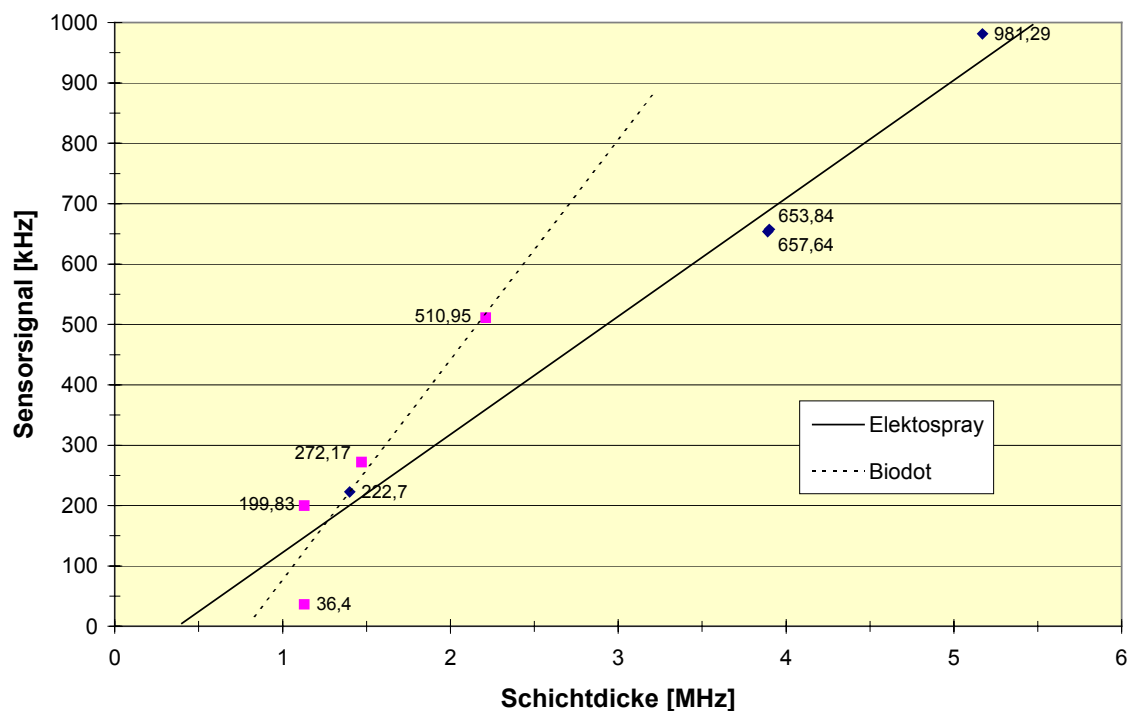


Abb. 47: Vergleich der Zunahme der Dämpfung beider Verfahren durch die PCFV-Wirtschaftschicht.

Für den Vergleich wurden in Abb. 47 jeweils vier SAW-Sensoren mit dem Biodot-Verfahren und dem Elektro sprayverfahren mit steigender Dämpfung aufgetragen. Die Sensorsubstanz ist PCFV. Durch die vier Werte der Biodot-Beschichtung und die vier Werte des Elektro spraybeschichtung wurde jeweils eine Ausgleichsgerade gelegt. Die Steigung der durch die Werte der per Elektro spray beschichteten SAW-Bauelemente gelegten Gerade ist wesentlich flacher als die mit dem Biodot-Verfahren beschichteten. Wie in Kapitel 3.2.2 gefordert, ist die Elektro spraybeschichtung so fein und homogen, daß das Sensorelement im wesentlichen von der Massenzunahme durch die beschichtete sensoraktive Substanz gedämpft wird und nicht mehr zusätzlich durch die grobe Struktur, die durch das herkömmliche Beschichtungsverfahren auf der Sensoroberfläche verursacht wird.

Das hat auch einen direkten Einfluß auf das Sensorsignal: Je dicker und homogener die Wirtsubstanz auf den SAW-Sensor aufgetragen ist, desto höher ist auch die Sensorantwort (Abb. 48). Die Sensorantwort ist durch die Verdoppelung der Schichtdicke von PCFV auf diesen SAW-Elementen durch eine Exposition mit 400 ppm Perchlorethylen (PER) fast verdoppelt worden. Das bedeutet aber auch, daß die Sensitivität der SAW-Sensoren durch die höhere Beschichtung erhöht wird, d.h., daß kleinere Konzentrationen als bisher durch die hohen Beschichtungen zu erfassen sind.

Dieses Verhalten läßt aber auch den Schluß zu, daß sich der Analyt in die Schicht einlagert und nicht nur auf der Schicht ablagert.



**Abb. 48:** Sensorsignal auf 400 ppm PER in Abhängigkeit von der Dicke der Wirtsubstanz PCFV.

Diese Verbesserung der Empfindlichkeit beruht allein auf einer homogeneren und feineren Beschichtung der Sensorsubstanz auf dem SAW-Bauelement mit Hilfe des Elektrosprays. Alle anderen Meßparameter wurden nicht verändert.

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

In der Sensorik werden häufig massensensitive Bauelemente verwendet, die in der Lage sind, geringste Massenänderungen zu detektieren. Als massensensitive Bauelemente werden z.B. Schwingquarzwaagen (QMB) oder SAW-Sensoren benutzt. Um eine geeignete Empfindlichkeit und Selektivität bezüglich der zu analysierenden gasförmigen Substanzen zu erreichen, ist es notwendig, eine sensoraktive Schicht (Wirtsubstanz) aufzubringen, die mit der zu analysierenden Substanz in Wechselwirkung treten kann.

Um diese sensoraktive Schicht auf das massensensitive Bauelement aufzubringen, können beispielsweise das Drop-Coating-Verfahren, das Air-Brush-Verfahren, das Spincoating-Verfahren oder das Elektrosprayverfahren benutzt werden.

Das Elektrosprayverfahren zeichnet sich dadurch aus, daß die erzeugten sensoraktiven Schichten sehr fein mikrokristallin und gleichmäßig sind. Außerdem sind für das Elektrosprayverfahren nur äußerst geringe Mengen der häufig teuren sensoraktiven Substanzen notwendig. Zum Aufbringen der sensoraktiven Substanz mittels Elektrospray muß sie in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst werden. Für viele typische sensoraktive Substanzen wie beispielsweise bestimmte Polymere ist z.B. THF ein geeignetes Lösungsmittel. Allerdings bieten THF-Lösungen keine optimalen Bedingungen zur Elektrosprayerstäubung, da die Leitfähigkeit der Lösungen nicht ausreichend hoch ist, um einen effizienten Elektrosprayprozeß zu ermöglichen. Es bilden sich dann häufig große Tropfen, die auf der zu beschichtenden Oberfläche auftreffen und die Qualität der erhaltenen Schicht verringern.

Ziel des ersten Teils dieser Arbeit war es, die Zerstäubungsbedingungen, auch für THF-Lösungen so zu verbessern, daß die Bildung großer Tropfen vermieden wird. Die Effizienz des Elektrosprayprozesses hängt im wesentlichen davon ab, daß die



Leitfähigkeit der zu versprühenden Lösung ausreichend hoch ist. Nur bei ausreichend hoher Leitfähigkeit der Lösung kann die elektrostatische Aufladung der Lösungsbestandteile in ausreichendem Maße stattfinden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden unterschiedliche Additive untersucht, die die Leitfähigkeit der zu versprühenden Lösung erhöhen sollen, ohne hinterher in der deponierten sensoraktiven Schicht zu stören. Als besonders vorteilhaft hat sich in diesem Zusammenhang der Zusatz von Methanol und/oder Ameisensäure erwiesen. Analysenreines Methanol erhält als Restverunreinigungen Kalium- und Natriumsalze, die zur Erhöhung der Leitfähigkeit führen. Diese vergleichsweise geringen Mengen an Kalium- und Natriumsalzen zeigten keine negativen Auswirkungen auf die Sensoreigenschaften der Beschichtung. Ameisensäure als Additiv ist leicht flüchtig und kann so aus der sensoraktiven Schicht verdampfen. Mit diesen Additiven werden aus THF-Lösungen wesentlich feinere Schichten erhalten.

Mit den durch die Zugabe von Additiven verbesserten Elektrosprayeigenschaften der THF-Lösung kann auch bei der Schwingquarzmikrowaagen eine homogenere und feinere Beschichtung als bisher möglich erreicht werden. Untersuchungen, ob dies auch zu einer Empfindlichkeitssteigerung in der Sensorantwort der QMBs führt, stehen noch aus.

Bislang wurde das Elektrosprayverfahren nur bei Schwingquarzwaagen zur Aufbringung sensoraktiver Schichten verwendet. Die leitfähige Oberfläche der Schwingquarzelektrode dient als anziehende Elektrode für die gegenläufig geladenen Spraytropfen. Bei SAW-Sensoren sind die sensoraktiven Bereiche jedoch zum Teil nicht leitfähig. Es müssen neben leitfähigen Bereichen, die z.B. Sender bzw. Empfänger darstellen, gleichermaßen auch nicht-leitfähige Bereiche, beschichtet werden. Beim Auftreffen geladener Elektrospraytropfen laden sich jedoch die nicht leitfähigen Bereiche sehr schnell elektrostatisch auf, und weitere geladene Tropfen werden abgestoßen. Eine gleichzeitige Beschichtung von leitfähigen und nicht-leitfähigen Bereichen der Oberfläche wird so verhindert.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem auch SAW-Elemente mit dem Elektrosprayverfahren beschichtet werden können, da mit

Elektrospray aufgebrauchte Schichten eine höhere Sensoraktivität sowie auch eine bessere Reproduzierbarkeit aufweisen als andere Beschichtungsmethoden.

Um ein SAW-Bauteil, das leitfähige und nicht-leitfähige Bereiche enthält, gleichmäßig mittels Elektrospray beschichten zu können, ist es notwendig, die auf den isolierenden Stellen des SAW-Bauteils befindliche Ladung aus den Elektrospraytropfen abzuführen. Ansonsten können keine weiteren geladenen Tropfen dort mehr auftreten. Für komplett nicht-leitfähige Biochips beispielsweise sind aus der Literatur [1] Methoden bekannt, diese mittels Elektrospray zu beschichten. Hierbei wird die durch den Elektrospray erzeugte Aufladung der isolierenden Schicht immer wieder kompensiert, um weiter geladene Tropfen abscheiden zu können.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, ob - und unter welchen Bedingungen - es möglich ist, auch Oberflächen auf denen sich sowohl leitfähige als auch nicht-leitfähige Bereiche befinden, mittels Elektrospray zu beschichten. Es wurden verschiedene Methoden entwickelt, aufgebaut und getestet, deren gemeinsames Prinzip es ist, die durch das Elektrospray erzeugte Aufladung der isolierenden Schicht immer wieder zu kompensieren, um weiter geladene Tropfen abzuschneiden.

Als erstes wurde eine Methode entwickelt, bei der die zu beschichtende Oberfläche durch einen parallel zu ihr schnell rotierenden Draht entladen wurde (Kapitel 5.2.1.1). Die Entladung der Oberfläche erfolgte hier durch stille Entladung (Durchschlag). Nachteilig bei dieser Methode war, daß der Entladedraht durch die schnelle Rotation flattert. Da er sehr nah vor der Oberfläche angebracht werden muß, um eine Durchschlagentladung überhaupt zu gewährleisten, berührt er wegen des Flatterns immer wieder die Oberfläche und zerkratzt die Beschichtung. Bei SAW-Sensoren würde somit nicht nur die Beschichtung beeinträchtigt, sondern der ganze SAW-Sensor zerstört.

Beim nächsten Aufbau (Kapitel 5.2.1.2, 2-Compartment-Methode mit Entladedraht) wurde eine aus der Literatur [1, 33] bekannte Elektrospraybeschichtungs-

technik modifiziert. Durch den hier verwendeten Entladedraht dicht vor der rotierenden Probenoberfläche kommt es zu einer Korona-Entladung. Der so beschichtete Bereich ist allerdings sehr schmal und kann zur SAW-Sensor-Beschichtung nicht benutzt werden.

Um den beschichteten Bereich zu vergrößern, wird die Spitze des Entladedrahtes durch die Basis eines U-förmigen Entladedrahtes ersetzt (Kapitel 5.2.1.3). Man erhofft sich, daß sich die Basis des Entladedrahtes und die Probenoberfläche wie ein Kondensator verhalten und somit den „Charged Residue“ auf der Probe in einer breiten Spur gleichmäßig entladen, damit weiter Beschichtungsmaterial aufgebracht werden kann.

Auch bei dieser Methode ist der beschichtete Bereich zu schmal und zu inhomogen.

In Kapitel 5.2.1.4 wird erstmals ein Aufbau beschrieben, mit dem es möglich ist, genügend große Bereiche auf der zu beschichtenden Oberfläche homogen zu bedecken. Zwischen Elektro spraykapillare und drehbarem Entladedraht, der in einem Abstand von 1 – 3 mm vor der Probe justiert wird, befindet sich ein Trennschirm, der allerdings den Entladedraht nicht vollständig verdeckt. Auch der Probenhalter ist drehbar. Bei gleichzeitiger Rotation von Entladedraht und Probenhalter erhält man die besten Beschichtungsergebnisse. Der beschichtete Bereich ist groß und homogen genug, um einen SAW-Sensor zu beschichten.

Allerdings ist es mit dieser Methode nicht gut möglich, mehr als einen SAW-Sensor gleichzeitig zu beschichten. Mehrere Sensoren gleichzeitig zu beschichten ist jedoch sinnvoll und erstrebenswert, da nur bei gleichzeitiger Beschichtung mehrerer SAW-Bauelemente gewährleistet ist, sie mit exakt den gleichen Beschichtungseigenschaften herzustellen.

Um dies zu ermöglichen, wird auf die 2-Compartment-Methode zurückgegriffen. Sie wird allerdings dahingehend modifiziert, daß nun nicht mehr nur durch stille Entladung an der Entladedrahtspitze die Probenoberfläche elektrisch neutralisiert

wird, sondern daß durch Anlegen einer negativen Korona-Entladungsspannung die Probenoberfläche negativ aufgeladen wird. Eine Überkompensation tritt dadurch auf, daß sich positiv geladene Elektrospraypartikel und die durch die negative Korona-Entladung verursachten negativ geladene Zone durch die Drehung des Probenhalters jeweils gegenseitig anziehen. Man erhält so in kurzer Zeit sehr homogene Beschichtungen über einen sehr großen Bereich auf der Probenoberfläche.

Mit diesem Verfahren wurden dann SAW-Bauelemente mit den Modellsensorstoffen PCFV, PBMA, PIB und PolyHema beschichtet und mit den Resultaten des für die SAW-Sensorbeschichtung herkömmlichen Verfahrens (Biodot-Verfahren) verglichen.

Dabei stellte sich heraus, daß die mit dem Elektrosprayverfahren erreichten Beschichtungen schon ohne Optimierung der Beschichtungsparameter genauso gut wie Beschichtungen mit dem bekannten Verfahren sind. Wurden die Beschichtungsparameter optimiert, waren, bei jeweils ähnlichen Dämpfungen der SAW-Sensoren, die Beschichtungen des Elektrosprayverfahrens doppelt so dick wie die des Biodot-Verfahrens. Untersuchungen zum Einfluß der optimierten Beschichtungsparameter auf die Sensorempfindlichkeit zeigten, daß eine optimierte, also doppelt so dicke, Beschichtung auch eine Verdoppelung der Sensitivität zur Folge hat (Kapitel 5.4). Die Prüfung der Schichtqualität erfolgte lichtmikroskopisch und mit einem Netzwerkanalysator. Mit Hilfe des im Institut für Instrumentelle Analytik (IFIA) des Forschungszentrums Karlsruhe entwickelten Sensorarrays (Abb. 44) wurde die Sensitivität der optimierten Beschichtungen überprüft.

Das in dieser Arbeit entwickelte Elektrospraybeschichtungsverfahren für SAW-Sensoren wurde inzwischen vom IFIA für die Routinebeschichtungen der dort verwendeten SAW-Elemente übernommen und ersetzt das bisher übliche Air-Brush-Beschichtungsverfahren.

Das entwickelte Verfahren soll vom IFIA zum Patent angemeldet werden.

Desweiteren können mit diesem Verfahren erstmals auch sehr teure sensoraktive Substanzen oder solche, die nur in geringen Mengen verfügbar sind, beschichtet werden, da das Elektrosprayverfahren im Gegensatz zum Biodot-Verfahren sehr sparsam im Substanzverbrauch ist.

Es ist zu erwarten, daß mit den nun zugänglichen SAW-Sensorsystemen die bisher möglichen Nachweisgrenzen von Analyten sehr weit erniedrigt werden können.

## 7. Literaturverzeichnis

- [1] V.N. Mozorov, T.Ya. Mozorova, N.R. Kallenbach, *Atomic force microscopy of structures produced by electrospraying polymer solutions*, International Journal of Mass Spectrometry , **1998**, 178, S. 143 – 159.
- [2] Römpf, *Chemie Lexikon*, CD-Version 2.0, Stuttgart/New York, Thieme Verlag, **2000**.
- [3] A. Hulanicki, S. Glab, F. Ingman, *IUPAC Discussion Paper*, Commission VI., **Juli 1989**.
- [4] D.A. Skoog, J.J. Leary, *Instrumentelle Analytik*, Springer Verlag, Berlin, **1996**, S. 534ff.
- [5] K. Cammann, U. Lemke, A. Rohen, J. Sander, H. Wilken, B. Winter; *Angewandte Chemie*, **1991**, 103, S. 519 - 541.
- [6] D.A. Skoog, J.J. Leary, *Instrumentelle Analytik*, Springer Verlag, Berlin, **1996**, S. 120ff, S. 202ff.
- [7] D. Radloff, C. Matern, M. Plaschke, D. Simon, J. Reichert, H.J. Ache, *Stability improvement of an optochemical heavy metal ion sensor by covalent receptor binding*, Sensors and Actuators B, **1996**, 35, S. 207-211.
- [8] F.L. Dickert, O. Schuster, *Piezoelektrische Chemosensoren – von der Adsorption zur molekularen Erkennung mit Wirt-Gast-Chemie*, Chemie in unserer Zeit, **1994**, 3, S. 147 - 152.
- [9] C. Heil, *Supramolekulare Wirt-Gast-Systeme zur Detektion von Carbonylverbindungen in der Gasphase*, Dissertation, Universität Bonn, **2000**.
- [10] Hollemann-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **1985**.
- [11] G. Sauerbrey; *Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung*, Z. Phys., **1959**, 155, S. 206 – 222.
- [12] J. Müller-Albrecht, *Dendrimere als neuartige Sensormaterialien zur Detektion gasförmiger Moleküle*, Dissertation, Universität Bonn, **2000**.
- [13] P. Hauptmann, R. Lucklum, J. Hartmann, J. Auge, B. Adler, *Using the Quartz Microbalance Principle for Sensing Mass Changes and Damping Properties*, Sensors and Actuators A, 37 – 38, **1993**, S. 309 – 316.
- [14] S. Stier, *Grundlegende Untersuchungen zum Verhalten von chemischen Sensoren auf der Basis akustischer Oberflächenwellen und Einsatz zur Detektion komplexer flüchtiger organischer Stoffgemische*, Wissenschaftliche Berichte, Forschungszentrum Karlsruhe, FZKA 5817, **1997**.

- 
- [15] A. Janshoff, H-J. Galla, C. Steinem, *Mikrogravimetrische Sensoren in der Bioanalytik – eine Alternative zu optischen Biosensoren?*, Angewandte Chemie, **2000**, 112, S. 4164 – 4195.
- [16] E. Benes, M. Groeschl, F. Seifert, *Comparison Between BAW and SAW Sensor Principles*, IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control UFFC , **1998**, 45, S. 1314 – 1330.
- [17] J.D.N. Cheeke, Z. Wang, *Acoustic wave gas sensors*, Sensors and Actuators B, **1999**, 59, S. 146 – 153.
- [18] D.S. Ballantine, H. Wohltjen, *Surface Acoustic Wave Devices for Chemical Analysis*, Analytical Chemistry, **1989**, 61, S. 704 – 715.
- [19] M. Fang, K. Vetelino, M. Rothery, *Detection of organic chemicals by SAW sensor array*, Sensors and Actuators Vol. B, **1999**, 56, S. 155 – 159.
- [20] U. Schramm, *Entwicklung von Prototypen zur Ammoniaküberwachung in feuchter Luft für den Einsatz innerhalb eines Multigassensors*, Dissertation, Universität Bonn, **1999**.
- [21] A. Voigt, Institut für Instrumentelle Analytik, Forschungszentrum Karlsruhe, persönliche Mitteilung, **2002**.
- [22] M. Rapp, Institut für Instrumentelle Analytik, Forschungszentrum Karlsruhe, persönliche Mitteilung, **2002**.
- [23] T. Rechenbach, *Grundlagen zur Entwicklung eines Sensor-Arrays auf Schwingquarzbasis für biogene Gase*, Dissertation, Universität Bonn, **2000**.
- [24] A.G. Bailey, *Electrostatic Spraying of Liquids*, Research Studies Press, **1988**, S. 135ff.
- [25] M. Dirschka, persönliche Mitteilung, Institut für instrumentelle Analytik, Forschungszentrum Karlsruhe, **2002**.
- [26] U. Lüttgens, *Elektrodynamische Zerstäubung und Ionenfreisetzung aus geladenen Tropfen in der Elektrospray-Massenspektrometrie*, Dissertation, Universität Bonn, **1994**.
- [27] R.B. Cole, *Electrospray Ionization Mass Spectrometry, Fundamentals, Instrumentation and Application*, Wiley, New York, **1997**.
- [28] W. Demtröder, *Experimentalphysik 2, Elektrizität und Optik*, Springer-Verlag, Berlin, **1999**.
- [29] Bergmann-Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band II, Elektrizität und Magnetismus*, **1987**, S. 521ff.
- [30] N.A. Kapzov, *Elektrische Vorgänge in Gasen und im Vakuum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1955**, S. 483 – 520.

- 
- [31] J.M. Meek, J.D. Craggs, *Electrical Breakdown of Gases*, Wiley, New York, **1978**, S. 319 – 378.
- [32] L.B. Loeb, *Electrical Coronas – Their Basic Physical Mechanism*, University of California Press, Los Angeles, **1965**, S. 1 – 14.
- [33] V.N. Mozorov, T.Ya. Mozorova, *Electrospraying Solutions of Substances for Mass Fabrication of Chips and Libraries*, Internationales Patent, WO 98/58745.
- [34] G. Klesper, Carbotec Gesellschaft für instrumentelle Analytik mbH, persönliche Mitteilung, **2002**.
- [35] Homepage des Institutes für instrumentelle Analytik, Forschungszentrum Karlsruhe, <http://www-ifa.fzk.de/Rapp/Index.html>, angezeigt am 15.01.2003.
- [36] C. Gerthsen, H.O. Kneser, H. Vogel, *Physik*, Springer-Verlag, Berlin, **1992**, S. 440ff.
- [37] E. Dalcanale, J. Greenblatt, *SAW supramolecular sensors based on cavitands*, Proceedings of the 1<sup>st</sup> Italian Conference, Sensors and Microsystems, **1996**, 18, S. 30 – 34.
- [38] J. Greenblatt, N. Kaushansky, Z. Liron, E. Dalcanale, *On the origin of selectivity and sensitivity in SAW chemosensors based on cavitands*, Proceedings of the Symposium on Chemical and Biological Sensors and Analytical Electrochemical Methods, **1997**, 17, S. 141 – 148.
- [39] Z. Liron, N. Kaushansky, G. Frishman, D. Kaplan, J. Greenblatt, *The Polymer-Coated SAW Sensor as a Gravimetric Sensor*, Analytical Chemistry, **1997**, 69, S. 2848 – 2854.
- [40] Z. Liron, J. Greenblatt, G. Frishman, N. Gratziani, *Temperature effect and chemical response of surface acoustic wave (SAW) single delay line chemosensors*, Sensors and Actuators B, **1993**, 12, S. 115 – 122.
- [41] A. Reuning, *Vergessenes Verfahren für die Nanotechnik*, Frankfurter Allgemeine Zeitung, Nr. 171, 26.07.2000.